

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**

**THESE DE DOCTORAT**

en physique

Spécialité : Physique des Semi-conducteurs

**ETUDE DE L'ELABORATION ET CARACTERISATION DE  
COUCHES MINCES DE CHALCOGENURES DE CUIVRE POUR LA  
FABRICATION DE CAPTEURS ELECTROCHIMIQUES POUR LA  
DETECTION DE POLLUANTS DANS L'EAU**

Par

**Hassane BOUDOUH**

Devant le jury composé de :

M.E.A. BENAMER	Professeur, USD Blida	Président
E.D. BELBACHA	Professeur, UHLB-BATNA	Examineur
M. FETHI	Directeur de recherche, UDES-Bousmail	Examineur
M. MERZOUG	Maitre de conférences A, USD-Blida	Examineur
N. TABTI	Maitre de conférences A, UMB-Boumerdès	Examineur
A. AISSAT	Maître de conférences A, USD-Blida	Promoteur

Blida, 27 Mai 2012

## ملخص

تعتبر المعادن الثقيلة جد سامة وخطيرة بالنسبة للإنسان وكذا الطبيعة يمكن الكشف عنها بسهولة في الأوساط المائية وهذا باستعمال القطب الانتقائي حيث تمكن العلم حديثا من الوصول الى درجة كشف تصل الى جزء من البليون. إن الهدف من هذا العمل هو صنع جهاز استشعار مبنية على مبدأ الكهرو كيمياء وهذا من خلال استعمال أفلام رقيقة من كبريتيد النحاس  $SuC$  للكشف عن أيونات النحاس  $Cu^{+2}$  في الوسط المائي. تم استعمال طريقتين مختلفتين لترسيب الأفلام الرقيقة و التي تتمثل في الترسيب باستعمال حمام كيميائي ( BD Chemical Bath Deposition C ) وترسيب باستعمال الطريقة الكهربية. لقد تم من خلال هذا البحث كذلك دراسة خصائص هذه الأفلام باستعمال عدة طرق طيفية مثل (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح مقرونا بالتشتت الطاقى للأشعة السينية (MEB/EDX). لقد تم دراسة السلوك الكهروكيميائي لهذه الأقطاب الانتقائية باستعمالها في الكشف عن أيونات النحاس ( $Cu^{+2}$ ) الموجودة في الوسط المائي. تم استخدام حمام يحتوي على  $Cu(NO_3)_2$  مع مخلوط مع ماء مقطر النتائج المتحصل عليها تمثلت في استجابة شبه نورستينية مع ميل يتراوح بين 30-24 mV وهذا في تركيز أيونات النحاس  $uC^{+2}$  يتراوح ما بين  $10^{-6} \text{ mol/l}$  و  $10^{-1} \text{ mol/l}$ . تم كذلك دراسة انحلال هذا القطب من خلال متابعة تغير تركيز شوارد النحاس الموجودة في الوسط المائي. القياسات المتحصل عليها تمت باستخدام شعلة البلازما مقرونة بالمطياف الكتلي (ICP/MS). نسبة النحاس المنحلة قدرت ب 0.04% مع  $Ph=5.8$ . الدراسة الرقمية التي تم القيام بها في هذا العمل تركز اساسا على طريقة محاكات المسلمات مونتي كارلوا وهذا لدراسة الاستجابة الكهروكيميائية لهذا الكاشف وكذا دراسة ظاهرة انحلال شوارد النحاس. ان هذه الدراسة الرقمية تعتمد على التبادل الايوني لشوارد النحاس بين الوسط المائي و الافلام الرقيقة (CuS) للكاشف. ان هذا التبادل هو ظاهرة تعتمد على مبدا الاحتمالات والتي تتعلق بعدد ايونات النحاس في الوسط المائي وكذا الموجودة في الافلام الرقيقة (CuS) للكاشف. تم التحقق من صحة النموذجين من خلال مقارنة النتائج الرقمية و التجريبية المتحصل عليها الفرق بين النتيجتين جد مقبول.

## RESUME

L'objectif de ce travail, est de développer des capteurs électrochimiques à base de couches minces de sulfure de cuivre (CuS) pour la détection des ions de cuivre  $\text{Cu}^{+2}$  dans l'eau. Les deux procédés adaptés pour la réalisation de ces couches minces sont la déposition à partir d'un bain chimique connu sous l'abréviation CBD (Chemical Bath Deposition) ainsi que la déposition par la méthode électrochimique connue sous le nom de l'électrodéposition. Les films développés sont caractérisés par le spectromètre à diffraction des rayons X (XRD) et le microscope électronique à balayage couplé avec un spectromètre à dispersion énergétique des rayons X (MEB/EDX). La caractérisation électrochimique du capteur est effectuée en étudiant sa réponse aux ions de cuivre  $\text{Cu}^{+2}$  présent dans l'eau. Les résultats obtenus donnent toujours des réponses quasi Nernstiennes avec des pentes qui varient entre 24 et 30 mV et ceci dans une gamme de concentrations des ions  $\text{Cu}^{+2}$  de  $10^{-6}$  mol/l à  $10^{-1}$  mol/l. La dissolution de l'électrode, dont la couche mince est déposée par le procédé électrochimique, a été étudiée en suivant la concentration des ions de cuivre dans la solution étudiée. Le faible taux de dissolution obtenu est dû spécialement au processus de dépôt utilisé qui est l'électrodéposition. Il est d'environ 0.04% dans une solution ayant un pH=5.8.

La modélisation du comportement électrochimique ainsi que la dissolution des ions du cuivre, est ainsi développée dans ce travail. La partie numérique développée dans ce travail est basée essentiellement sur la simulation Monté Carlo. Les deux modèles numériques développés sont basés sur l'échange ionique du  $\text{Cu}^{+2}$  entre la solution et la couche mince du capteur en CuS. Cet échange, est un phénomène qui est géré par une probabilité qui dépend du nombre d'ions  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution ainsi que dans la couche du CuS. La validation des deux modèles développés a été effectuée par la comparaison entre les résultats numériques obtenus et les résultats expérimentaux.

## ABSTRACT

The present work aims at studying the potentiometric response and copper dissolution of a  $\text{Cu}^{+2}$  ion-selective electrode. The target material is a copper sulphide ( $\text{CuS}$ ) thin film designed for the detection of  $\text{Cu}^{+2}$  ions in solutions. The electrode is prepared by mean of two processes: the Chemical Bath Deposition (CBD) and the electrochemical deposition of copper sulphide on a silicon substrate. The films developed have been analysed by mean of an X ray diffraction spectrometer XRD and the scanning electron microscope coupled with an energy dispersive of X- rays spectrometer SEM/EDX. The  $\text{Cu}^{+2}$  response is then studied and a near Nernstian behaviour of this electrode is observed in the range of the  $\text{Cu}^{+2}$  concentration from  $10^{-6}$  mol/l to  $10^{-1}$  mol/l with a sensitivity varying from 24 to 30mV. The  $\text{Cu}^{+2}$  dissolution is experimentally studied by following the  $\text{Cu}^{+2}$  concentration in the solution. The low dissolution rate is due mainly to the used deposition process which is the electrodeposition.

In order to quantitatively explain the potentiometric response and the copper mass dissolution of this electrode, a new computational method is established. The numerical scheme is based on Monte Carlo simulation of ion exchange between the solution and the  $\text{CuS}$  membrane surface. The probability of this  $\text{Cu}^{+2}$  -ion exchange is implemented as the main factor, which governs the variation of the electrode potential vs. the  $\text{Cu}^{+2}$  concentration in the solution. The model validation is achieved by comparing the obtained results with data from the literature dealing with  $\text{Cu}^{+2}$  detection.

## REMERCIEMENTS

Ce travail est dédié à mes parents, ma femme et mes enfants qui m'ont toujours encouragé et supporté durant toutes ces années.

Ce fut pour moi un grand plaisir de pouvoir terminer mon travail de thèse après six années de labeurs et de persévérance, et comme aucun exploit ne peut être réalisé sans la conjugaison de plusieurs efforts, je tiens à remercier certaines personnes, qui sans elles, j'aurais jamais atteint ma position actuelle ;

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance au Dr. AISSAT Abdelkader, Professeur à l'université de Blida, d'avoir accepté de diriger ma thèse de doctorat. C'est un grand monsieur qui a toujours été disponible et ouvert à toutes les discussions.

Je remercie également M. le président de jury ainsi que tous les membres de jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

J'exprime ma gratitude et ma reconnaissance à M. le directeur du Centre de Recherche-développement (CRD), Blida, pour m'avoir permis de poursuivre mes études, et ceci dans le cadre de la formation continue. Je le remercie aussi de m'avoir permis d'effectuer un stage de formation à l'INRA (Institut Nationale de Recherche Agronomique) de Nantes, France. Ma reconnaissance aussi à mon chef de département au CRD, pour ses efforts fournis pour instaurer un climat de travail sain et adéquat.

Je tiens à remercier aussi le Dr. GUESSASMA Sofiane de l'INRA, Nantes, France, pour son appui et son aide démesurée. Sofiane, qui est un ami d'enfance, ne sait jamais faire semblant, il m'a permis avec son hauteur de vue et sa franchise exceptionnelle d'entamer mon travail de thèse avec un esprit confiant et rassuré. Je le remercie également pour m'avoir reçu au niveau de l'INRA Nantes.

Je dois remercier également le Dr. NOUAOURA Mohamed, dont les conseils et les motivations sont à l'origine de mon inscription en thèse de doctorat. Je le

remercie pour son amitié et sa disponibilité malgré qu'il réside en France. Ses conseils et ses orientations scientifiques ainsi que son appui moral, m'ont toujours permis d'avoir la vision claire.

Mes remerciements aussi au Dr. ESSEHLI Rachid de l'école des mines de Nantes d'avoir accepté de travailler en partenariat sur le développement des capteurs électrochimiques et de m'avoir aussi permis l'accès aux différentes techniques spectroscopiques utilisées dans le cadre de ce travail.

Je remercié également le Pr. AIDA M.S. et le Dr. BOUMAOUR M. pour leurs encouragement, disponibilité et appui. C'est grâce à eux que j'ai pu vaincre mon hésitation concernant l'attaque de la partie expérimentale de mon travail.

Ma gratitude et ma reconnaissance aussi à M. HEDJAZI Lotfi de l'INRA Nantes, pour sa sympathie et son soutien et pour qui je souhaite une bonne continuité dans ses travaux.

Mes remerciements aussi à tous mes collègues de travail pour leur compagnie et support moral. Je remercié à cette occasion Mrs. Hamoud, Krim, Billal, Hichem, Farid, ainsi que l'ensemble des chercheurs du CRD, pour leur soutien durant toute la période qu'on a travaillé ensemble. Je leurs souhaite une bonne continuité, plus de réussite et de progrès.

# TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	6
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	8
INTRODUCTION	11
1. CAPTEURS POTENTIOMETRIQUES : CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE	15
1.1. Introduction	15
1.2. Techniques de calcul de la concentration des ions métalliques	16
1.3. La source des métaux lourds et leurs effets sanitaires et Environnementaux	17
1.3.1. Introduction	17
1.3.2. Sources de métaux lourds dans l'environnement	17
1.3.3. Cas du cuivre	18
1.4. Le sulfure de cuivre, $Cu_xS$	20
1.4.1. Structure cristalline	21
1.4.2. Techniques de déposition d'une couche mince de $Cu_xS$	23
1.4.3. La technique de déposition par un bain chimique CBD	24
1.4.4. Procédé d'électrodéposition	29
1.4.5. Dépôt de sulfure de cuivre $CuS$ par CBD	32
1.5. Les capteurs potentiométriques	35
1.5.1. Définition d'un capteur	35
1.5.2. Processus de fabrication des capteurs en couches minces	38
1.5.3. Loi de Nernst	38
1.6. Les techniques d'analyse	41
1.6.1. Le microscope électronique à balayage	41
1.6.2. La spectrométrie RAMAN	44
1.6.3. La diffraction des rayons X	45
1.6.4. La microscopie à force atomique AFM	48
1.6.5. Microscope électronique à transmission TEM	49
1.6.6. Spectromètre de masse couplé à une torche à plasma inductive (ICP-MS)	50
1.7. La technique de simulation Monte Carlo	53
1.7.1. Le temps dans la méthode simulation Monte Carlo	54
1.7.2. Générateur de nombres aléatoires	55

Conclusion	56
2. ETUDE EXPERIMENTALE	57
2.1. Synthèse du CuS par CBD	57
2.2. Produits chimiques utilisés	58
2.3. Synthèse du CuS par électrodéposition	60
2.4. Procédés expérimentaux	61
2.4.1. Caractérisation de la couche mince	61
2.4.2. Réponse électrochimique	61
2.4.3. Dissolution de l'électrode	62
2.5. Résultats et discussion	63
2.5.1. Caractérisation de la couche mince	63
2.5.2. Réponse électrochimique	65
2.5.3. Dissolution de l'électrode	66
Conclusion	68
3. MODELISATION DE LA REPONSE POTENTIOMETRIQUE PAR LA METHODE MONTE CARLO	69
3.1. Introduction	69
3.2. Description du modèle	71
3.3. Résultats et discussion	74
3.4. Validation du modèle	80
Conclusion	84
4. MODELISATION DE LA DISSOLUTION DES IONS DE CUIVRE PAR LA METHODE MONTE CARLO	85
4.1. Introduction	85
4.2. Description du modèle	86
4.3. Résultats et discussion	90
4.4. Validation du modèle	97
Conclusion	100
CONCLUSION GENERALE	101
APPENDICE A: LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	104
REFERENCES	107

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

<b>Figure 1.1</b>	Schématisation de la structure cristalline du chalcocite et du djurleite selon HOWARD et EVANS [45]	21
<b>Figure 1.2</b>	Représentation de la maille élémentaire du CuS selon SATO et al. [51]	23
<b>Figure 1.3</b>	Schéma illustratif d'une cellule d'électrodéposition	32
<b>Figure 1.4</b>	Schéma synoptique d'un capteur potentiométrique	37
<b>Figure 1.5</b>	Contact électrique d'un capteur chimique	38
<b>Figure 1.6</b>	Montage pour la caractérisation électrochimique	39
<b>Figure 1.7</b>	Réponse d'un capteur chimique au cuivre	40
<b>Figure 1.8</b>	Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman	44
<b>Figure 1.9</b>	Schéma illustratif de la diffraction des rayons X [124]	46
<b>Figure 1.10</b>	Schéma de principe de l'AFM	48
<b>Figure 1.11</b>	L'ICP-MS de marque PQ ExCell	52
<b>Figure 2.1</b>	Schéma illustratif du montage expérimental utilisé	57
<b>Figure 2.2</b>	Découpe du Substrat	59
<b>Figure 2.3</b>	Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince électrodéposée	63
<b>Figure 2.4</b>	Micrographes du microscope électronique à balayage de la couche du CuS déposée	64
<b>Figure 2.5</b>	Spectre EDX de la couche du CuS déposée	65
<b>Figure 2.6</b>	Réponse Potentiométrique de l'électrode réalisée par le procédé de déposition électrochimique	65
<b>Figure 2.7</b>	Réponse Potentiométrique de l'électrode réalisée par le procédé de déposition CBD	66
<b>Figure 2.8</b>	Cinétique de la dissolution des ions $\text{Cu}^{+2}$ à partir de la couche du CuS dans 25 ml d'eau bi-distillée à $T=25^{\circ}\text{C}$ pour (a) $\text{pH}=5.8$ et (b) $\text{pH}$ variable	67
<b>Figure 3.1</b>	Echange d'ions de $\text{Cu}^{+2}$ entre la solution et la couche mince du capteur de détection des ions de $\text{Cu}^{+2}$	70

<b>Figure 3.2</b>	Algorithme Monte Carlo pour le calcul d'échange des ions	73
<b>Figure 3.3</b>	(a) Evolution de la probabilité d'échange, (b) le nombre de sites vacants (c) le potentiel en fonction du temps de simulation	75
<b>Figure 3.4</b>	Reproductibilité des résultats avec un temps égal à 25 MCS	76
<b>Figure 3.5</b>	Réponse potentiométrique d'une électrode sélective aux ions de $\text{Cu}^{+2}$ basée sur une couche mince de CuS. (a) Réponse en fonction du taux initial des sites vacants. (b) réponse en fonction de $\chi$	78
<b>Figure 3.6</b>	Variation de la limite de détection, la concentration de saturation et de la pente en fonction de l'exposant $\chi$	79
<b>Figure 3.7</b>	Variation de l'exposant $\chi$ en fonction du taux initial des sites vacants pour avoir une pente de la réponse potentiométrique égale à 30mV	81
<b>Figure 3.8</b>	Réponses potentiométriques des capteurs développés dans la littérature (a) la référence [31], (b) la référence [32], la référence [33] et la référence [34]	82
<b>Figure 4.1</b>	Illustration schématique de la représentation en grille de la surface	87
<b>Figure 4.2</b>	Algorithme Monte Carlo de la dissolution des ions $\text{Cu}^{+2}$	89
<b>Figure 4.3</b>	Effet de la dimension de la grille de simulation sur le taux de la masse dissoute des ions $\text{Cu}^{+2}$ ( $P_0= 0.5$ )	90
<b>Figure 4.4</b>	Effet de la probabilité de dissolution sur (a) taux de la masse dissoute du $\text{Cu}^{+2}$ (b) topographie de l'échantillon	91
<b>Figure 4.5</b>	Evolution de la topographie de l'échantillon en fonction du temps de simulation pour une grille contenant 200 x 200 sites	93
<b>Figure 4.6</b>	Effet de la forme linéaire de la probabilité en considérant (a) $P_i$ constante et (b) $P_i$ et $P_f$ variables	94
<b>Figure 4.7</b>	Effet de la forme exponentielle de la probabilité de dissolution sur la masse des ions $\text{Cu}^{+2}$ dissoute. (a) $P_i$ constante et $P_f$ variable (b) $P_i$ et $P_f$ sont variables	96
<b>Figure 4.8</b>	Evolution de la topographie de l'échantillon pour une grille contenant 100 x 100 sites et ceci pour différentes formes et gammes de la probabilité de dissolution	97
<b>Figure 4.9</b>	(a) Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux (pH=5.8) pour une forme de probabilité exponentielle.	

(b) évolution de la gamme de la probabilité de dissolution sous forme exponentielle en fonction du pH	99
<b>Tableau 1.1</b> Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [1].	18
<b>Tableau 1.2</b> Propriétés physico-chimiques des composés du cuivre [39]	19
<b>Tableau 1.3</b> Cordonnées fractionnelles des atomes du cuivre et du soufre dans la maille élémentaire du CuS	22
<b>Tableau 1.4</b> Les quatre réactions possibles proposées par OBRIEN [74] pour la réalisation d'un dépôt de couche mince	27
<b>Tableau 1.5</b> Résumé des différents procédés reportés dans la littérature pour la déposition d'une couche de CuS	34
<b>Tableau 2.1</b> Produits chimiques utilisés pour la réalisation d'une couche mince de CuS par CBD	58
<b>Tableau 3.1</b> Relations entre les paramètres du modèle pour la prédiction d'un comportement Nernstien	80
<b>Tableau 3.2</b> Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux	83
<b>Tableau 3.3</b> Calcul de la pente et de la limite de détection pour différentes valeurs de l'exposant avec un taux des sites vacants égale à 0.3%	83

## INTRODUCTION

L'eau a été longtemps considérée comme un bien naturel inépuisable, mais la dégradation des ressources en eau potable causée par la pollution humaine est à l'origine dans de nombreux pays du problème de l'eau [1, 2], du point de vue de sa quantité, car sa consommation ne cesse d'augmenter, mais aussi de sa qualité. Les eaux naturelles sont de plus en plus exposées à la pollution, sous forme de rejets d'effluents industriels ou domestiques [3-5]. Elles deviennent progressivement impropres à la consommation et à l'utilisation industrielle. Il faut donc éviter que les eaux « dites usées » ne contaminent les eaux naturelles des rivières, lacs et nappes phréatiques. Le contrôle in situ et en continu des polluants en milieux naturels est nécessaire pour éviter les prélèvements avant chaque analyse, mais surtout pour suivre et réagir rapidement en cas d'élévation de la teneur en polluants dans les eaux naturelles. Les métaux lourds, connus par leur grande toxicité, présentent une source de pollution très répandue, suite à leur utilisation dans les différents produits chimiques à usage industriel.

Dans le cadre de ce contexte, qui sera développé davantage au premier chapitre, il s'avère donc de plus en plus nécessaire de développer des capteurs potentiométriques de mesures in situ pour la détection de la teneur en ions de métaux lourds (Cu, Cd, Pb et Hg) dans les rejets, pour prévenir en cas de dépassements des seuils ou en cas de pollution accidentelle [6, 7]. Les capteurs potentiométriques sont des moyens de mesures qui permettent la traduction directe de la concentration d'une espèce chimique dans une solution en un signal électrique [8, 9]. Ce type de capteur est constitué d'une partie de reconnaissance couplée à un système de transduction. La conception d'un capteur consiste à élaborer la partie de reconnaissance spécifique aux ions à détecter et à lui associer l'effet transducteur permettant de traduire le processus de reconnaissance en effet électrique. Le capteur à lui seul ne délivre qu'un signal électrique spécifique, proportionnel à la concentration de l'espèce à mesurer [10, 11].

Les chalcogénures des métaux de transition, sous formes de sulfures, séléniures ou tellures sont des matériaux qui suscitent un très grand intérêt technologique. Ils sont largement étudiés ces dernières années au vu de leurs propriétés électriques et chimiques prometteuses [12-14]. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines tels que ; l'énergie solaire, la microélectronique, catalyseurs, capteurs, filtres optiques et sources laser [13, 15-21].

Les chalcogénures de cuivre, sous forme massive ou en couches minces, sont des matériaux de choix pour le développement de capteurs électrochimiques [22-25]. Les capteurs réalisés à base de ces matériaux permettent à la fois une détection stable et fiable de polluants avec des concentrations qui peuvent même aller jusqu'à l'état de traces [26-28]. Ces derniers, résistant en milieu liquide, répondent parfaitement au besoin de réaliser des capteurs autonomes pour la détection des polluants *in situ* ; ils ne nécessitent aucun entretien sur une longue période de temps [6, 29].

L'utilisation du sulfure de cuivre (CuS) sous forme d'une pastille ou d'une couche mince pour la réalisation des capteurs sélectifs pour la détection des ions de cuivre a déjà été rapportée dans la littérature [30-34]. Les capteurs à base de CuS ont acquis une importance croissante en raison de leur sensibilité, sélectivité et leur stabilité en solution [33-36]. La limite de détection des capteurs conçus à base du CuS peut atteindre de faibles concentrations dans la gamme de ppm [31, 34].

Le premier chapitre de cette thèse consiste à proposer une étude pour l'élaboration ainsi que la caractérisation de couches minces de sulfure de cuivre, pour la fabrication de capteurs électrochimiques, destinés à la détection de polluants dans l'eau. Ceci nous a mené de donner un aperçu général sur la source des métaux lourds et leur effets sanitaires et environnementaux. Le cas du cuivre a été entrepris spécialement puisque les capteurs chimiques développés dans le cadre de ce projet sont destinés pour la détection d'une seule espèce ionique polluante, dangereuse pour la santé, qui est celle du cuivre  $\text{Cu}^{+2}$ .

Dans le deuxième chapitre, un descriptif détaillé, des réactifs et des méthodes de déposition utilisées pour la réalisation de la couche mince de CuS, a

été établi. Les deux méthodes de déposition adaptées dans ce travail sont la déposition à partir d'un bain chimique (CBD, Chemical Bath Deposition) est le procédé d'électrodéposition à partir d'un bain chimique contenant la source des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  et du  $\text{S}^{-2}$ .

Dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées, à savoir ;

- Le spectromètre à diffraction des rayons X (XRD, X-ray diffraction) ;
- Le microscope électronique à balayage (SEM, Scanning electron microscop) ;
- La spectroscopie à dispersion énergétique des rayons X (EDX Energy Dispersive X-ray).
- Caractérisation électrochimique.

Ceci nous a permis par la suite de mettre au point un système analytique basé sur un capteur qui peut mesurer la teneur d'une solution en ions de cuivre  $\text{Cu}^{+2}$ . Ce capteur doit répondre aux critères suivants :

- ❖ **La sensibilité** – Il est indispensable de pouvoir détecter les ions de  $\text{Cu}^{+2}$  jusqu'à des concentrations très faibles. La limite de détection doit être de l'ordre du ppm.
- ❖ **La sélectivité** – Les capteurs réalisés ne doivent être sensibles qu'aux ions de  $\text{Cu}^{+2}$  malgré la présence dans la solution analysée de nombreuses espèces ioniques ou molécules organiques et inorganiques. La présence de ces éléments chimiques ne doit pas interférer et modifier la réponse du capteur.
- ❖ **La stabilité et la fiabilité** – Les mesures effectuées par ces capteurs doivent être fiables et stables dans le temps au vu de la possibilité d'utilisation de ces capteurs pour la détection en continu sur une longue période de temps.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré à la modélisation de la réponse potentiométrique du capteur ainsi développé par la méthode Monte Carlo. Ce modèle est basé sur l'échange ionique ( $\text{Cu}^{+2}$ ) entre la solution et la couche mince du capteur, sensible aux ions de cuivre. Cet échange est un phénomène aléatoire, géré par une probabilité qui dépend du nombre d'ions de  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution ainsi que dans la membrane du capteur sensible à ces ions.

Un modèle numérique, basé aussi sur la méthode de simulation Monte Carlo, est développé au chapitre quatre pour décrire le phénomène de la dissolution des ions de cuivre, à partir de la couche mince de  $\text{CuS}$  du capteur. Ce processus de dissolution, est lié directement à l'utilisation du capteur en contact permanent avec l'eau, et ceci pour répondre au besoin incessant d'une détection *in situ* et en continu. Il représente l'une des causes principales de la dégradation du capteur avec le temps. Or, l'épuisement de la couche sensible aux ions de cuivre, réduit considérablement la durée de vie d'un capteur.

# CHAPITRE 1

## CAPTEURS POTENTIOMETRIQUES : CONTEXTE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE.

### 1.1. Introduction :

L'adaptation des capteurs potentiométriques pour l'environnement a des avantages considérables. Ceci permet en premier lieu de se passer des techniques de prélèvement, de dosage et d'échantillonnage. Ceci aura comme conséquence un gain considérable en terme de temps de mesure. Ainsi, il serait possible de :

- Réduire le coût des campagnes de mesures, ce qui permet d'étendre les opérations de contrôle des polluants sur un large périmètre.
- Le suivi en continu et en temps réel de la teneur en espèces ioniques dangereuses des effluents industriels. Ceci permet de déclencher une alarme en cas de dépassement des seuils prédéfinis.
- Le suivi en continu et en temps réel de grandes étendues d'eaux. Ce qui permet de suivre l'évolution, en fonction du temps, d'une contamination accidentelle ou criminelle. Ceci est d'un apport précieux surtout lors de la gestion d'une situation de crise.
- L'enregistrement des données relatives aux endroits, au temps et au type de pollution permet aux autorités de réaliser des modélisations permettant de tracer une stratégie de surveillance et d'intervention sur le terrain.
- L'implantation de ces capteurs ioniques sur une grande étendue permet de distinguer entre une contamination naturelle et anthropique.

L'adaptation de ces capteur permet aussi de mettre fin aux campagnes de contrôle de polluants, spontanées et aléatoires. De ce fait, les autorités chargées du contrôle de la pollution peuvent suivre l'état de pollution ou de dépollutions des potentiels pollueurs industriels.

- Possibilité de distinction entre une pollution directe issue de rejets industriels ou indirecte via le ruissellement des eaux pluviales sur les toitures rouillées, les voies publiques ou sur les sites pollués.
- Le recours à ce type de capteurs au niveau des stations de traitement des eaux potables permet d'éviter l'endommagement de ces installations ou la pollution du circuit de distribution d'eau qui peut avoir lieu si le traitement est insuffisant. Ce qui permet d'éviter un empoisonnement pour les consommateurs.

### 1.2. Techniques de calcul de la concentration des ions métalliques :

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de calculer la concentration des ions de métaux lourds dans une solution. Ces techniques sont mal adaptées aux mesures en milieu naturel et sont surtout très coûteuses.

- Les méthodes les plus couramment utilisées pour l'analyse des métaux lourds en solution sont essentiellement des méthodes de laboratoire, telles que la spectrométrie de masse couplée à la torche à plasma (ICP-MS) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Ces méthodes sont très coûteuses et très lourdes à mettre en œuvre, puisqu'elles nécessitent la préparation de l'échantillon avant son analyse. Ainsi, ils existent des variantes portables pour ces techniques qui sont destinées à être utilisées sur terrains ; ces techniques restent néanmoins très compliquées et nécessitent une formation adéquate.
- Il existe également la méthode dite « kits chimiques » dont le principe consiste à provoquer une coloration par réaction chimique sur le liquide prélevé. La mesure de la concentration s'effectuera soit par comparaison visuelle, soit par photométrie. Ce type de dosage permet la détection de tous les métaux lourds (Cu, Pb, Zn, Hg, Cd...). Cependant, cette technique est considérée comme un test préliminaire, elle ne pourra en aucun cas remplacer les techniques dites de laboratoires. Ce sont des méthodes rapides, pas chères, mais peu sensibles.

Ces méthodes réalisent des mesures de concentration de polluants, mais elles ne permettent pas le contrôle en continu d'un site puisqu'il faut nécessairement prélever des échantillons avant de les analyser.

### 1.3. La source des métaux lourds et leurs effets sanitaires et environnementaux :

#### 1.3.1. Introduction :

Dans la convention de Genève, adoptée le 13 Novembre 1979, le protocole relatif aux métaux lourds désigne par le terme "métaux lourds" tous les métaux qui ont une masse volumique supérieure à  $4,5 \text{ g/cm}^3$  [37] tel que le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le nickel (Ni), etc. Ces métaux sont dits toxiques, du fait de leurs effets néfastes sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement [38].

Certains métaux lourds tels que le mercure et l'arsenic sont considérés comme des poisons pour l'être humain à n'importe quelle dose. D'autres métaux lourds, sont nécessaires pour le bien être du corps humain mais à de faibles quantités ; ils sont toxiques au-delà de certains seuils [38].

#### 1.3.2. Sources de métaux lourds dans l'environnement :

Les métaux lourds peuvent exister dans l'environnement soit à travers des sources naturelles ou via l'activité humaine (source anthropique), sous forme de produits de rejets industriels. L'industrie pétrochimique, agroalimentaire, minière, etc. sont autant d'activités qui contribuent à l'augmentation des taux de métaux lourds dans les sols, les milieux atmosphériques et aquatiques [1]. Le Tableau 1.1 résume les différentes sources industrielles et agricoles des métaux lourds dans l'environnement.

### 1.3.3. Cas du cuivre :

#### 1.3.3.1. Propriétés physico-chimiques :

Le cuivre est un métal de transition qui appartient au groupe IB du tableau périodique. C'est un métal ductile et malléable de couleur rouge-marron. Le cuivre peut exister dans un état de valence de +1, +2 ou +3, sous forme de plusieurs composés (voir Tableau 1.2).

Tableau 1.1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [1].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

Tableau 1.2: Propriétés physico-chimiques des composés du cuivre [39]

Composé de cuivre	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilité dans l'eau (g/litre)
Acétate de cuivre (II) monohydrate (Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O)	1.88	72
Chlorure de cuivre (II) (CuCl <sub>2</sub> )	3.39	706
Nitrate de cuivre (II) trihydraté (Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O)	2.32	1378
Oxyde de cuivre (II) (CuO)	6.32	insoluble
Sulfate de cuivre (II) pentahydraté (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O)	2.28	316

#### 1.3.3.2. Source naturelle et anthropique du cuivre :

Le cuivre est une substance qui est naturellement présente dans l'environnement, du fait que 1kg de la croûte terrestre contient 60 mg de cuivre, ainsi que  $2.5 \cdot 10^{-4}$  mg dans 1l d'eau de mer [40] et de 5 à 50ng dans 1m<sup>3</sup> d'air. Il existe sous forme de plusieurs minerais tels que la cuprite (Cu<sub>2</sub>O), la malachite (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>), l'azurite (2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>), la chalcopryrite (CuFeS<sub>2</sub>), le chalcocite (Cu<sub>2</sub>S) et la bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>).

L'être humain assume la plus grande responsabilité dans la création de grandes quantités de cuivre dans l'environnement. Le cuivre est très utilisé dans la fabrication des fils électriques, des conduites d'eau, des valves, des ustensiles de cuisines ainsi que dans la constitution des pièces de monnaies. Les composés de cuivre trouvent aussi leurs applications dans l'industrie des insecticides et de la pétrochimie. Ils sont aussi utilisés comme des additifs dans les engrais et les colorants alimentaires [39]. Le cuivre issu de toutes ces activités ainsi que celui de l'activité minière, la combustion du charbon et de l'incinération des déchets ménagers, constitue une grande menace pour l'environnement.

#### 1.3.3.3. Effets sur la santé :

Du fait de sa présence dans l'air, dans l'eau et dans plusieurs types de produits alimentaires, le corps humain reçoit des quantités énormes de cuivre que ce soit par inhalation ou par digestion. Malgré que le corps de l'être humain puisse gérer la quantité de cuivre nécessaire pour son développement, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

Une contamination légère au cuivre provoque une maladie qui a les mêmes symptômes de la grippe saisonnière qui disparaissent après deux jours. Une contamination plus aiguë suite à une longue exposition, produit des effets semblables à ceux d'une intoxication alimentaire. Elle est caractérisée par des maux de tête et d'estomac associés à des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Elle peut provoquer des irritations au niveau du nez, des yeux et de la bouche [39]. Les fortes doses de cuivre peuvent provoquer un dysfonctionnement des reins et du foie, elles peuvent même être létales [40]. La dose létale varie entre 4 et 400mg par kg du poids du corps humain.

#### 1.3.3.4. Impact sur l'environnement :

L'environnement peut aussi être atteint par les fortes doses de cuivre dans la nature. Le cuivre a des effets indésirables sur la faune et la flore. Il s'accumule dans les plantes et sur les animaux. De ce fait, peu de plantes résistent et poussent dans des sols avec une forte dose de cuivre. Ceci est la cause directe du manque de la diversité de la flore au niveau des sites industriels faisant d'énormes rejets de cuivre. Les terres agricoles sont aussi menacées par la pollution au cuivre, du fait qu'il agit sur la fertilité du sol suite à son action sur l'activité des vers et des microorganismes, ce qui ralentit la décomposition de la matière organique [39, 40].

#### 1.4. Le sulfure de cuivre, $Cu_xS$ :

Le sulfure de cuivre  $Cu_xS$  est un système très compliqué, qui existe dans la nature sous forme de cinq phases stables; le covellite ( $CuS$ ), l'anilite ( $Cu_{1.75}S$ ), le digenite ( $Cu_{1.80}S$ ), le djurleite ( $Cu_{1.97}S$ ), le chalcocite ( $Cu_2S$ ). DJURLE a utilisé les rayons X pour l'identification de ces différentes

phases en 1958 [41, 42]. Deux autres phases qui sont ; le yarrowite ( $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$ ) et le spionkopite ( $\text{Cu}_{1.40}\text{S}$ ) dont le rapport stœchiométrique est proche de celui du covellite, ont été identifiés par GOBLE [43]. Ainsi, une autre phase qui est nommée le geerite a été identifiée par GOBLE et ROBINSON [44].

Dans la nature on peut aussi trouver le chalcocite avec un rapport stœchiométrique variant entre  $x=1.997 - 2$  ainsi que pour le djurleite avec  $x=1.94 - 1.97$ .

#### 1.4.1. Structure cristalline :

Les structures cristallines du chalcocite et du djurleite sont similaires. Les unités élémentaires de ces deux sulfures de cuivre sont monoclinique [41]. La Figure 1.1 représente leur structure cristalline d'après EVANS [45] ; c'est des couches d'anneaux hexagonales formées d'ions de Cu et de S avec des positions intermittentes.

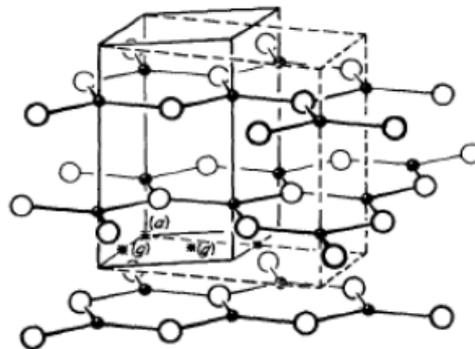


Figure 1.1 : Schématisation de la structure cristalline du chalcocite et du djurleite selon HOWARD et EVANS [45].

Le covellite, avec la formule chimique  $\text{CuS}$ , possède une structure cristalline très compliquée [46] malgré sa stœchiométrie simple. Sa cellule élémentaire forme une structure qui appartient au système cristallin hexagonal avec un groupe d'espace  $P63/mmc$  [47, 48]. Le covellite contient six unités  $\text{CuS}$  dans chaque maille élémentaire. Quatre atomes de Cu possèdent des liaisons tétraédriques et les deux restants forment

des liaisons triangulaires (Figure 1.2). Les atomes de soufre forment deux groupes ; le premier groupe est formé de quatre atomes avec une liaison entre deux atomes de soufre ( $S_2$ ), et les deux autres atomes restants sont singuliers sans liaison chimique (S) [47]. Les paramètres de la maille élémentaire sont donnés par :  $a=3.8\text{\AA}$ ,  $c=16.4\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta= 90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$  et ceci selon HOWARD et al. [47], avec les positions des atomes du cuivre et du soufre comme indiqué sur le Tableau 1.3 en utilisant les coordonnées fractionnelles.

Tableau 1.3 : Coordonnées fractionnelles des atomes du cuivre et du soufre dans la maille élémentaire du CuS.

<b>Atome</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
Cu1	1/3	2/3	0.75
Cu2	1/3	2/3	0.107
S1	1/3	2/3	0.25
S2	0	0	0.064

L'état d'oxydation des ions de cuivre au sein du covellite a toujours été supposé être Cu(II), à cause de la stœchiométrie du CuS. Cependant, Vaughan et Taussel ont proposé une structure avec deux états Cu(I) et Cu(II) [49] ; le Cu(II) occupe les positions tétraédriques et le Cu(I) occupe les positions triangulaires (Figure 1.2). GOH et. al ont démontré, en utilisant la spectrométrie à photoélectrons induits par rayons X (XPS) , que tous les ions de cuivre du covellite sont dans un état d'oxydation Cu(I) [50] ; c'est l'état qui est généralement accepté.

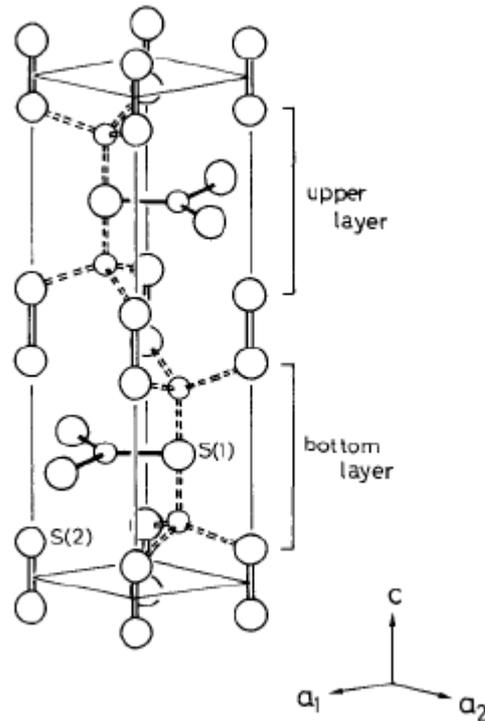


Figure 1.2 : Représentation de la maille élémentaire du CuS selon SATO et al. [51].

#### 1.4.2. Techniques de déposition d'une couche mince de $\text{Cu}_x\text{S}$ :

La déposition du CuS peut être effectuée par une multitude de techniques. Le procédé de réalisation à partir des éléments purs de cuivre et de soufre en état solide nécessite l'utilisation de hautes températures pour assurer la fonte des éléments solides [52, 53]. Les techniques de déposition par le procédé spray SPD (Spray Pyrolyses Deposition) [54-57], la déposition chimique en phase vapeur CVD (Chemical vapor deposition) [58] ainsi que la déposition cathodique (sputtering) [59, 60] nécessitent aussi le recours à des températures qui peuvent être élevées, pour assurer la formation de la couche de CuS voulue. L'échauffement peut être appliqué directement sur les réactifs ou indirectement sur le substrat.

La CBD (Chemical Bath Deposition) est une technique simple, facile à réaliser et qui ne nécessite pas l'application de température élevée pour réussir le procédé de déposition [61-63] ; elle est généralement effectuée sous les conditions ambiantes. C'est une technique qui est accommodée pour réaliser des dépôts à

l'échelle industrielle. Elle peut même être utilisée pour effectuer des dépôts sur des substrats en polymères [64]. Cette technique possède le potentiel de remplacer les techniques complexes, coûteuses et qui nécessitent beaucoup d'énergie.

L'utilisation du même procédé que celui de la CBD avec l'application d'une tension cathodique sur le substrat permet aussi de déposer des couches de haute qualité, c'est le procédé de l'électrodéposition.

#### 1.4.3. La technique de déposition par un bain chimique CBD :

##### 1.4.3.1. Historique :

La technique de déposition par bain chimique, dite CBD (Chemical Bath Deposition), est une technique très ancienne qui a vu le jour en 1835 après avoir déposé une couche d'argent par LIEBIG [65]. En 1884, EMERSON et REYNOLDS ont rapporté la déposition d'une couche de PbS par une réaction entre la thiourée et le tartrate de plomb alcalin [66]. Durant la deuxième guerre mondiale, cette technique a été utilisée pour la déposition du séléniure de plomb ainsi que du sulfure de plomb [67]. Plusieurs types de chalcogénure peuvent être déposés sous forme de couches minces par le biais de cette technique. Les composés binaires sont les matériaux qui sont souvent réalisés par cette technique [68, 69]. Cependant plusieurs types de chalcogénures de compositions ternaires peuvent aussi être déposés par la CBD [65]. La CBD est une technique qui suscite l'intérêt des chercheurs puisqu'elle permet de travailler avec une multitude de substrats et ceci avec un prix faible.

##### 1.4.3.2. Description générale de la technique :

La CBD est une technique qui est basé sur le même principe que celui du phénomène de la précipitation suite aux réactions qui se produisent dans une solution aqueuse. Le bain chimique utilisé pour la déposition doit contenir une solution diluée, généralement alcaline, d'ions métalliques mélangés avec une source des ions de chalcogène. Le substrat est immergé dans la solution en position verticale [63].

Lors de la réaction chimique, les éléments chalcogènes se dégagent lentement et commencent à se complexer avec les ions métalliques en suspension dans la solution. Ceci nécessite l'introduction dans la solution d'un agent complexant qui permet aussi de diminuer la précipitation des hydroxydes des ions métalliques dans la solution du bain. De ce fait des composés de chalcogénures de l'élément métallique utilisé vont se déposer instantanément sur le substrat. Le contrôle de la vitesse de dégagement des ions chalcogènes permet de contrôler la réaction de déposition. Le taux de réaction doit être maintenu très faible pour permettre une meilleure adhésion sur le substrat. Dans le cas contraire, où le taux de réaction est important, les composés résultants vont être agglomérés et donneront naissance à de grands clusters qui n'adhèrent pas bien au substrat [65]. La température du bain, le pH et la concentration du précurseur chalcogène, sont autant de facteurs qui peuvent influencer sur le taux de la réaction [70].

La technique de déposition à partir d'un bain chimique ne peut réussir que si le composé à déposer remplit les conditions de base suivantes [65]:

- Insolubilité dans la solution utilisée.
- Stabilité chimique dans la solution.
- Le composé peut être le résultat d'une simple précipitation (i.e. formation d'un composé stœchiométrique par une réaction ionique)
- Le composé doit être issu d'une réaction très lente.

Dans la CBD le processus de précipitation est éliminé ou réduit par deux mécanismes :

- 1- le contrôle de la réaction est effectué par la complexation des ions du métal dans la solution. Lors de la dissociation du complexe, la réaction peut être écrite (pour un métal de valence +2) :



La concentration des ions métalliques libres peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$K_i = \frac{[M^{2+}][A]}{[M(A)^{2+}]} \quad (1.2)$$

L'utilisation d'un agent complexant avec une petite valeur de  $K_i$  permet d'avoir de faibles valeurs d'ions métalliques libres dans la solution, ce qui permet de réduire la précipitation des ions métalliques sous forme d'hydroxydes.

2- La deuxième méthode consiste à diminuer le taux de génération des ions du chalcogène à partir de leur précurseur dans la solution. Dans le cas de sulfures, la source des ions  $S^{2-}$  qui est généralement utilisée dans les bains chimiques pour la déposition d'un sulfure de métal est la thiourée, sa décomposition en solution est illustrée par cette équation :



Avec une constante de dissociation  $K_s$  égale à  $10^{-17.3}$

La dernière équation peut être réécrite :



Avec,  $K_s = 10^{-3.3}$

Dans une solution alcaline, qui est le cas souvent de la CBD, la concentration des ions de  $S^{2-}$  peut être écrite :

$$[S^{2-}] = 10^{-4.3} [HS^-] \quad (1.6)$$

Ceci illustre que la majorité des ions de soufre sont sous forme de  $HS^-$  au lieu de  $S^{2-}$  [65].

#### 1.4.3.3. Mécanismes de dépôt :

Le processus de dépôt par CBD peut être accompli par deux mécanismes de croissance différents [65, 71-73]:

- 1- Croissance ion par ion.
- 2- Croissance cluster par cluster.

Ces deux mécanismes peuvent être présents ensembles, lors de la réalisation d'un dépôt sur un substrat donné [74].

Le premier mécanisme de dépôt implique la croissance sur la surface du substrat à partir de l'interaction entre les ions métalliques et les chalcogènes libres dans la solution. Le deuxième mécanisme est lié à la formation de colloïdes en suspension (complexe hydroxyde) dans la solution qui s'adsorbent par la suite sur la surface du substrat et coagulent pour former une couche mince [71, 72].

OBRIEN et MCALEESE [74] ont suggéré la possibilité d'une croissance avec les deux mécanismes simultanément, ce qui donne lieu à quatre possibilités différentes. Ils ont schématisé ces différents processus, dans le cas de sulfures avec l'utilisation de la thiourée, dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Les quatre possibles réactions, proposées par OBRIEN et MCALEESE [74] pour la réalisation d'un dépôt de couche mince.

$M^{2+} + S^{2-} \rightarrow 'MS' \text{ particule}$	Croissance ion par ion, nucléation et croissance.
$M^{2+} + OH^{-} \rightarrow 'M(OH)_2' \text{ particule}$	Croissance ion par ion dans une solution, nucléation et croissance d'hydroxyde.
$'M(OH)_2' \text{ nuclei} + (NH_2)_2CS \rightarrow 'MS' \text{ particule}$	croissance de la thiourée sur la surface de l'hydroxyde
$'MS' + (NH_2)_2CS + M^{2+} \rightarrow MS \text{ particule}$	croissance de la thiourée sur la surface du sulfure

Les deux premiers mécanismes impliquent les ions libres de chalcogène (ion de soufre  $S^{-2}$  dans cet exemple) alors que les deux autres mécanismes sont basés sur la génération des ions  $S^{-2}$  à partir d'un précurseur (la thiourée dans cet exemple).

#### 1.4.3.4. Préparation du substrat :

L'un des avantages de la technique CBD est la possibilité de travailler avec une large gamme de substrat. Le substrat utilisé ne doit pas être soluble dans la solution. Le silicium et les lames de verre sont généralement les substrats les plus utilisés, ils sont immergés dans la solution du bain en position verticale par le biais des parois du Becher ou par un support métallique ou en verre. Dans le cas d'utilisation de plusieurs substrats à la fois, il faut toujours éviter le contact entre eux.

La préparation du substrat est une phase critique pour la bonne adhérence du dépôt. Les substrats en verre sont généralement nettoyés par un détergent, l'acide chromique puis rincés avec une eau distillée et laissés se sécher [63]. Le substrat peut être aussi nettoyé par le procédé ultrasonique [75] ou traité par une solution de chlorure d'étain(II) [76].

#### 1.4.3.5. Avantages et inconvénients de la technique :

La CBD est une technique très économique qui a prouvé ses capacités par la déposition de différents types de chalcogène de métaux de transition tels que CdS, AgS, CuS, ZnS, PbS, etc. [77-81]. C'est une technique qui permet de déposer des films de très bonne qualité sur une multitude de substrats. Les couches minces réalisées sont homogènes et adhèrent bien sur le substrat [82]. Néanmoins, cette technique connaît certaines limites à savoir [67] :

- Dans le cas de dépôt du CdS, 2% seulement de la concentration initiale du Cd est utilisé dans la formation de la couche mince. La concentration du cadmium sous forme de résidus est assez énorme dans la solution [83, 84].
- L'ammoniaque qui est généralement utilisé dans la CBD est très volatile. Ceci représente un potentiel danger environnemental [83-85].

- La déposition du chalcogénure d'un métal de transition sur les parois du conteneur du bain chimique réduit l'épaisseur et la qualité du film de dépôt sur le substrat [84, 86].
- La présence d'éléments contaminants dans la solution réduit aussi la qualité du dépôt [85].

#### 1.4.4. Procédé d'électrodéposition :

La déposition électrolytique est une méthode qui implique l'utilisation du substrat sous forme d'une électrode électrique pour réaliser la couche de dépôt envisagée. Le recours à cette méthode impose une polarisation de cette électrode par rapport à une électrode de référence. Selon CAMPBELL [87, 88], 33 éléments métalliques parmi les 70 présents peuvent être déposés par cette technique. 14 éléments seulement sont actuellement déposés pour divers besoins industriels. L'épaisseur du film déposé sur la cathode est déterminée selon les deux lois suivantes :

- Le poids de la couche déposée est proportionnel à la quantité d'électricité qui passe à travers les deux électrodes.
- La masse du matériau déposé avec la même quantité d'électricité est proportionnelle au potentiel électrochimique équivalent  $E$ , défini par :

$$\frac{m}{S} = J t E \alpha \quad (1.7)$$

avec :

$m$  est la masse déposée sur la surface de la cathode.

$S$  est la surface de la cathode.

$J$  est la densité de courant établi.

$t$  est le temps de déposition.

$\alpha$  est le taux d'efficacité, il est égal au rapport entre la masse pratique et la masse théorique déposée. Sa valeur est généralement comprise entre 0.5 et 1.

Cette dernière expression peut être réécrite en introduisant le taux de déposition  $R$ , qui représente le rapport entre l'épaisseur du film  $d$  et le temps de déposition  $t$  :

$$R = \frac{d}{t} = \frac{J E \alpha}{\rho} \quad (1.8)$$

avec

$\rho$  est la densité du film électrodéposé, elle est égale à :

$$\rho = \frac{m}{S d} \quad (1.9)$$

Lorsqu'un courant passe à travers la solution électrolytique, les ions métalliques migrent vers la cathode sous l'influence de la tension électrique appliquée. La masse du dépôt réalisé ainsi que le taux de déposition peuvent facilement être calculés à partir des équations (1.7) et (1.8) une fois que la densité du matériau déposé et la tension électrochimique sont connues. Ceci a déjà été établi pour les 14 éléments métalliques qui sont souvent déposés dans l'industrie [87]. Le taux de déposition peut être important selon l'intensité du courant appliqué sur l'électrolyte. L'argent (Ag), par exemple, est déposé avec un taux de 1nm/s pour une densité de courant de 10A/m<sup>2</sup> ou 1µm/s avec une densité de courant de 10000 A/m<sup>2</sup> [87]. Les données relatives à la déposition de différents métaux sont rapportées dans la littérature [89]. La structure et la croissance des couches électrodéposées sont décrites par LAWLESS [90].

La deuxième technique, qui est généralement utilisée pour la déposition des oxydes, est l'anodisation. Comme son nom l'indique, la couche est déposée sur l'anode selon une réaction chimique bien précise [87]. Cette équation est écrite par :

au niveau de l'anode



au niveau de la cathode



avec :

$M$  est le métal à déposer.

L'oxyde sera alors formé au niveau de l'anode sous une forme amorphe, alors que l'hydrogène est dégagé près de la cathode.

D'une manière générale, un courant constant passe à travers la cellule. L'épaisseur de la couche déposée est proportionnelle au temps de déposition. Les films déposés sous une tension électrique constante présentent un taux de déposition décroissant avec le temps. La déposition de l'aluminium et du tantale par cette technique donne des taux de croissance de 1nm/s avec une densité de courant de 20A/m<sup>2</sup> [88]. Plusieurs travaux concernant la déposition anodique sont rapportés dans la littérature [91, 92], ceci concerne la technique de déposition ainsi que la structure et la morphologie des films réalisés.

Afin de déposer une couche par le procédé d'électrodéposition, Les réactions ont lieu dans une cellule électrochimique principalement composée de 3 électrodes (voir figure 1.3) :

- L'électrode de travail ; c'est l'endroit où se déroule la réaction électrochimique. En courant négatif, elle représente le lieu de la réduction. Elle est en silicium cristallin qui forme le substrat.
- L'électrode auxiliaire ; elle permet le passage du courant. C'est le lieu de l'oxydation, lors de l'application d'un courant négatif. Elle est en platine.
- L'électrode de référence ; elle possède un potentiel spécifique et constant. Elle peut être par exemple une électrode calomel ou une électrode au chlorure d'argent saturé. La valeur du potentiel mesurée lors de la réaction électrochimique est définie par rapport au potentiel de l'électrode de référence.

Un barbotage avec l'argon ou le N<sub>2</sub>, est appliqué dans la cellule pour empêcher toute présence d'oxygène lors de la réaction. Le gaz est, au préalable, hydraté afin d'éviter l'assèchement de la solution. Le schéma simplifié de la cellule électrochimique est présenté en Figure 1.3.

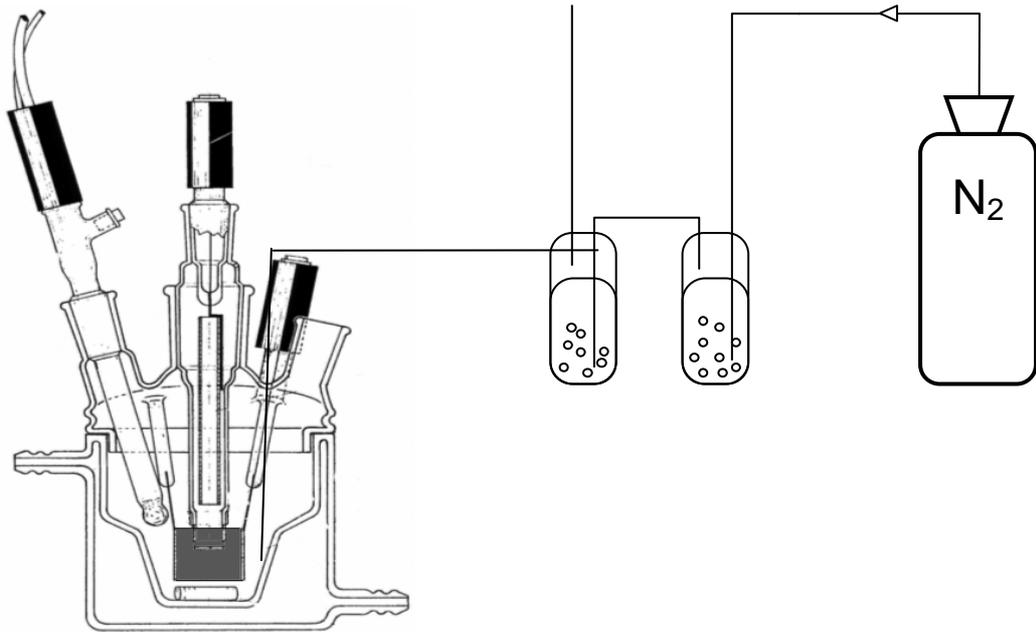


Figure 1.3 : Schéma illustratif d'une cellule d'électrodéposition.

#### 1.4.5. Dépôt de sulfure de cuivre CuS par CBD :

Le Tableau 1.5 illustre les différents travaux qui ont été effectués dans le cadre de la réalisation d'une couche mince de CuS ainsi que les précurseurs des ions de cuivre et du soufre utilisés, les agents complexant, la température et le pH du bain, ainsi que le temps de déposition.

L'ajout d'un agent de complexation des ions métalliques dans la solution est très important, il permet de contrôler la réaction chimique et d'éviter ainsi la précipitation métallique d'hydroxyde de cuivre. Plusieurs types de réactifs complexant ont été rapportés dans la littérature. Le mélange d'ammoniaque et de la triéthanolamine (TEA) est l'agent de complexation qui est souvent utilisé [93-95]. L'utilisation du citrate de sodium (CS) [96], l'acide ethylenediaminetetraacétique (EDTA) [97] et l'ethylenediamine (EN) [98] a été aussi cité dans plusieurs travaux de recherche. Généralement le complexe de cuivre est formé dans la solution avant l'ajout du précurseur des ions de soufre. Dans le cas d'utilisation de l'ethylenediamine, le précurseur métallique est utilisé déjà sous une forme complexée [98].

La source des ions  $S^{2-}$  utilisés dans le bain détermine à elle seule si le bain chimique doit être acide ou alcalin. L'utilisation du thiosulfate est le seul cas rapporté dans la littérature où le bain chimique est acide [76, 81, 102-104]. Dans le cas d'un bain chimique alcalin, la source des ions de soufre qui est généralement utilisée est la thiourée (TU) [93, 97]. Plusieurs autres types de sources de soufre ont été rapportés dans la littérature tels que le dimethylthiourée (DiTu) [100, 105] ou la thioacetamide [96].

La source des ions métalliques, généralement utilisée, est un simple sel organique comme le chlorure de cuivre (II) ou le sulfate de cuivre (II).

La vitesse de croissance d'un dépôt avec CBD est directement contrôlée par plusieurs paramètres dont le temps de déposition et la température du bain. L'épaisseur du film déposé est ainsi liée à la nature du bain et du substrat utilisé (voir Tableau 1.5).

Tableau 1.5 : Résumé des différents procédés rapportés dans la littérature pour la déposition d'une couche de CuS. EDTA = acide ethylenediaminetetraacetic, TEA = triéthanolamine, Tu = thiourée, DiTu = dimethylthiourée, TA = thioacétamide, CS = citrate de sodium, EN = ethylenediamine, Oac<sup>-</sup> = acétate, N.C. = Non cité, PET = polyéthylène téréphtalique, PZT = transducteur piézoélectrique.

Sel de cuivre	Réactif de complexation	Source du soufre	substrat	Epaisseur (nm)	Température de déposition(K)	Temps de déposition	pH	Réf.
Cu <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>	EDTA-2Na	TA	verre	450	293	40min	-	[97]
CuCl <sub>2</sub>	TEA + ammoniacque	Tu	verre		323		-	[93]
CuCl <sub>2</sub>	TEA+ ammoniacque	Tu	verre	100	300	15min	9.8	[94]
CuCl <sub>2</sub>	TEA+ ammoniacque	Tu	verre, Si	30-40	298	4h	8	[99]
CuSO <sub>4</sub>	TEA	Tu	verre	200	298	5-6h	11	[75]
CuSO <sub>4</sub>	TEA+ ammoniacque	Tu	verre	50	313	1h	9.4	[95]
Cu(en) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	Tu	polymère	-	283-313	2-3h	-	[98]
CuCl <sub>2</sub>	CS	TA	polymère	75-100	300	4-8h	-	[96]
CuCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DiTu	verre	200	343	3-5h	2.3	[100]
CuSO <sub>4</sub> / Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	feuille de polyester + film PZT	180	323	1h	5	[101]
CuSO <sub>4</sub> / Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	feuille de polyester + film PZT	50-200	313-323	-	5	[102]
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	polyethylene	-	353	2h	2.5	[76]
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	verre, Ti	100-150	300	24h	2.2	[103]
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	verre	370	333	40min	0.5	[81]
CuSO <sub>4</sub>	-	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PET	200-400	343	0.5-2h	2	[104]

#### 1.4.5.1. Changement de phase :

Le recuit thermique, sous atmosphère ambiante ou inerte, est la méthode qui est généralement utilisée pour le changement de phase de la couche formée par CBD. La température de recuit détermine à elle seule la nature de la phase présente. Un recuit jusqu'à une température de 200°C permet d'obtenir un monosulfure de cuivre CuS. Si la température de recuit dépasse 200°C le CuS formé se décompose en sulfates, oxosulfates etc.[96]. Lors de l'utilisation d'un gaz inerte plusieurs phases tels que le digenite  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  et le djurleite  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  sont observées pour des températures de 300°C et 400°C respectivement.

Parmi les moyens de caractérisation utilisés dans la littérature pour l'étude des films déposés, le microscope électronique à balayage SEM, couplé avec un spectromètre à dispersion énergétique des rayons X (EDX), permet de visualiser la topographie du film et d'identifier les éléments chimiques présents sur la couche ainsi que de donner une estimation des dimensions des grains [95]. D'autres moyens sont encore utilisés pour l'identification des phases présentes sur la couche mince tels que le spectromètre à diffraction des rayons X (XRD) [101], la transmission optique [96, 101], la spectroscopie Raman [106] et Rutherford [101, 102].

#### 1.5. Les capteurs potentiométriques :

##### 1.5.1. Définition d'un capteur :

Un capteur est une unité technologique qui permet de transformer la grandeur d'un phénomène physique observé en une grandeur mesurable comme par exemple une tension ou un courant électrique via un transducteur.

Les capteurs doivent répondre aux exigences suivantes [8]:

- Etre en contact direct avec l'objet, sujet d'investigation.
- Capacité de transformer une information non électrique en un signal électrique.
- Rapidité de réponse.
- Possibilité d'utilisation en continu.

- Faibles dimensions.
- Faible coût de réalisation.

Le terme capteur a commencé à être largement utilisé au courant des années 1970. Ceci a été le résultat de l'essor technologique qu'a connu le développement de plusieurs moyens techniques [8].

La classification des capteurs est accomplie selon plusieurs critères. La classification la plus utilisée est celle qui a été donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en 1991 [107], et selon laquelle on peut distinguer deux types de capteurs : physiques et chimiques.

Le capteur physique est un dispositif qui permet de donner une information concernant une propriété physique d'un système donné.

Le capteur chimique est un dispositif qui permet de transformer une information chimique, comme la concentration des constituants et la composition d'un système donné, en un signal analytique significatif [108].

Les différentes variétés de capteurs chimiques sont [107]:

- Les capteurs optiques.
- Les capteurs électrochimiques.
- Les capteurs électriques.
- Les capteurs de changement de masse.
- Les capteurs magnétiques.
- Les capteurs thermométriques.
- Autres capteurs basés sur l'absorption ou l'émission de radiations.

Dans le cadre de ce travail, on ne s'intéresse qu'aux capteurs de type électrochimique et plus précisément aux capteurs potentiométriques. Les capteurs électrochimiques permettent de transformer l'interaction électrochimique entre l'électrode et la solution analytique en un signal électrique.

Le capteur potentiométrique traduit la concentration d'une espèce chimique, dans une solution aqueuse, en une tension électrique qui est mesurée par rapport à une électrode de référence. Le capteur potentiométrique est constitué du couplage entre deux parties. La première partie est dédiée à la reconnaissance, elle est sensible aux ions à détecter. La deuxième partie est celle de la transduction, qui est responsable de la traduction du processus de reconnaissance en un effet électrique. De ce fait, un capteur à lui seul ne délivre qu'un signal électrique spécifique, qui est une fonction de la concentration de l'espèce à mesurer. La Figure 1.4 représente le schéma général d'un capteur chimique, auquel il faut ajouter un système de mesure qui permet la mesure ou le traitement du signal.

La conception d'un capteur potentiométrique fait généralement appel aux techniques de réalisation de couches minces avec une panoplie de matériaux sous forme cristalline ou amorphe tels que les verres, les céramiques, les matériaux organiques, etc. [109]. Cette partie doit être sensible aux ions à détecter.

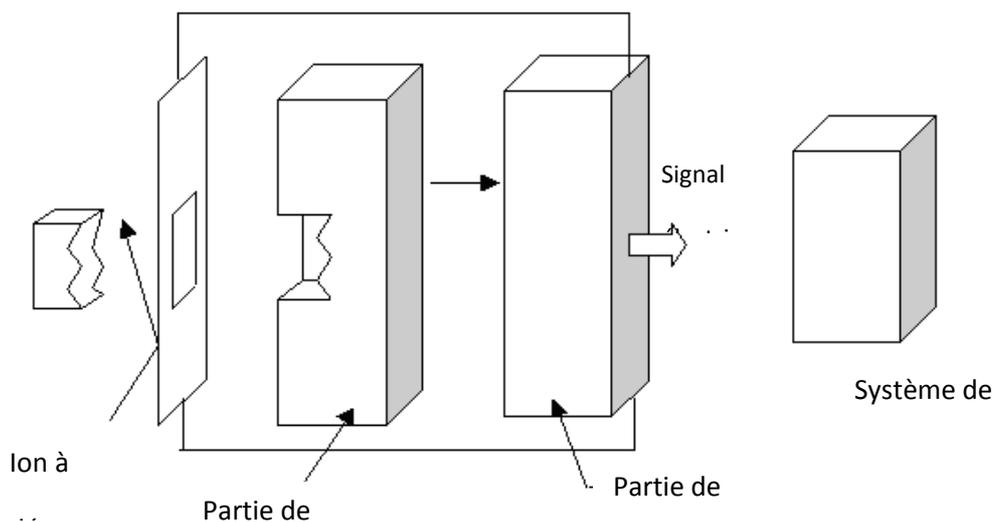


Figure 1.4 : Schéma synoptique d'un capteur potentiométrique.

Pour assurer la reconnaissance de l'espèce ionique à mesurer, le capteur doit être plongé dans le milieu de façon à ce que sa partie sensible soit en contact direct avec l'espèce à détecter présente dans le milieu liquide. Le système de

transduction du capteur assure ensuite la conversion du mesurande en un signal électrique.

### 1.5.2. Processus de fabrication des capteurs en couches minces

Après avoir déposé une couche mince du matériau sensible aux ions à détecter, la réalisation du capteur est presque finie, il ne reste plus qu'à recueillir le signal créé par le capteur pour le mesurer ou l'analyser. Pour cela un fil électrique est collé sur la face arrière du capteur à l'aide d'une colle spéciale (exemple ; colle d'argent) qui a la propriété d'être conductrice. Ce capteur doit être plongé dans un milieu liquide pour détecter les métaux lourds. Pour éviter que le contact électrique du capteur soit en contact direct avec le liquide, ce qui altérerait son fonctionnement, il est recouvert à l'aide d'une colle isolante ou une résine époxy [26, 110, 111]. La Figure 1.5 représente le schéma d'un capteur chimique au cuivre.

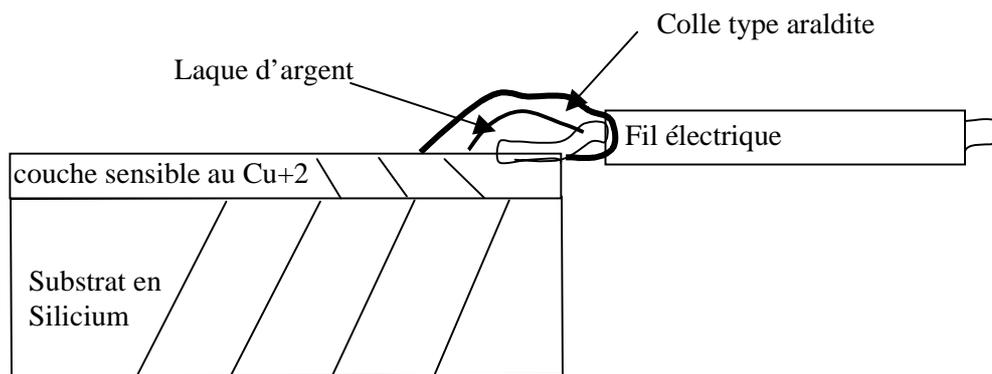


Figure 1.5 : Contact électrique d'un capteur chimique.

### 1.5.3. Loi de Nernst

Le capteur ainsi réalisé représente une électrode de mesure de la concentration des ions à détecter dans la solution. Ceci ne peut être effectué qu'après lui avoir associé une électrode de référence pour la mesure de la différence de potentiel résultante (voir Figure 1.6). De ce fait la mesure qui s'établit entre l'électrode du capteur et l'électrode de référence variera avec la concentration de l'ion à détecter, présent dans la solution.

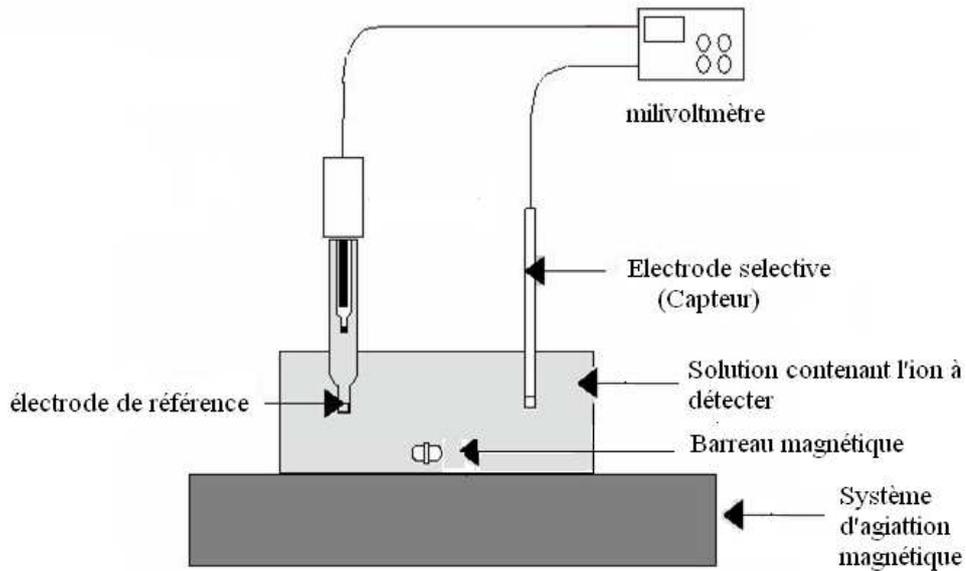


Figure 1.6 : Montage pour la caractérisation électrochimique.

L'électrode de référence peut être de type Ag/AgCl. Ainsi, un Potentiostat, ou un simple pH mètre de marque, peuvent être utilisés pour le calcul de la différence de potentiel résultante entre l'électrode de référence et celle de mesure. Le pH-mètre est un très bon moyen de calcul de la différence de potentiel du fait qu'il possède une grande impédance d'entrée qui est de l'ordre du Gigaohm [112].

La différence de potentiel mesurée dans une solution est exprimée par la relation de Nernst [113, 114]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_i) \quad (1.12)$$

avec :

$a_i$  est l'activité des ions ( $i$ ) dans la solution.

$E$  est la différence de potentiel mesurée.

$E^0$  est le potentiel redox standard propre au couple Ox/Red.

$R$  est la constante des gaz parfaits

$F$  est le nombre de Faraday

$T$  est la température de la solution.

$n$  est la charge d'électrons mise en jeu lors de la réaction.

Dans le cas d'une solution avec une faible concentration d'ions à détecter, l'activité  $a_i$  de ces ions est égale à leur concentration  $C_i$  [115]. A la température ambiante, la relation de Nernst peut être réécrite selon l'expression suivante :

$$E = E^{\circ} + p \log(C_i) \quad (1.13)$$

avec :

$$\ln(X) = 2.3 \log(X)$$

$$p = \frac{0.06}{n}$$

$P$  représente la pente de la partie linéaire de la variation de la différence de potentiel mesurée en fonction de  $\log(C_i)$  (voir Figure 1.7).

Dans le cas du capteur au cuivre, les ions à détecter  $\text{Cu}^{+2}$  sont des ions bivalents. La relation de Nernst est donnée par :

$$E = E^{\circ} + 30 \log[\text{Cu}^{+2}] \quad (1.14)$$

De ce fait, la pente théorique caractéristique d'un capteur de  $\text{Cu}^{+2}$  est égale à 30mV.

Si l'on idéalise la loi de Nernst (capteur idéal), ce qui signifie que le capteur n'a pas de limite de détection, la réponse du capteur serait linéaire quelque soit la concentration à détecter. Dans la réalité, les capteurs ont une limite de détection ; la réponse de ce type de capteur est représentée dans la Figure 1.7. Cette limite de détection se déduit de la courbe de réponse du capteur, car elle correspond à l'intersection de la demi-droite de la zone 1 avec celle de la zone 2 [116, 117].

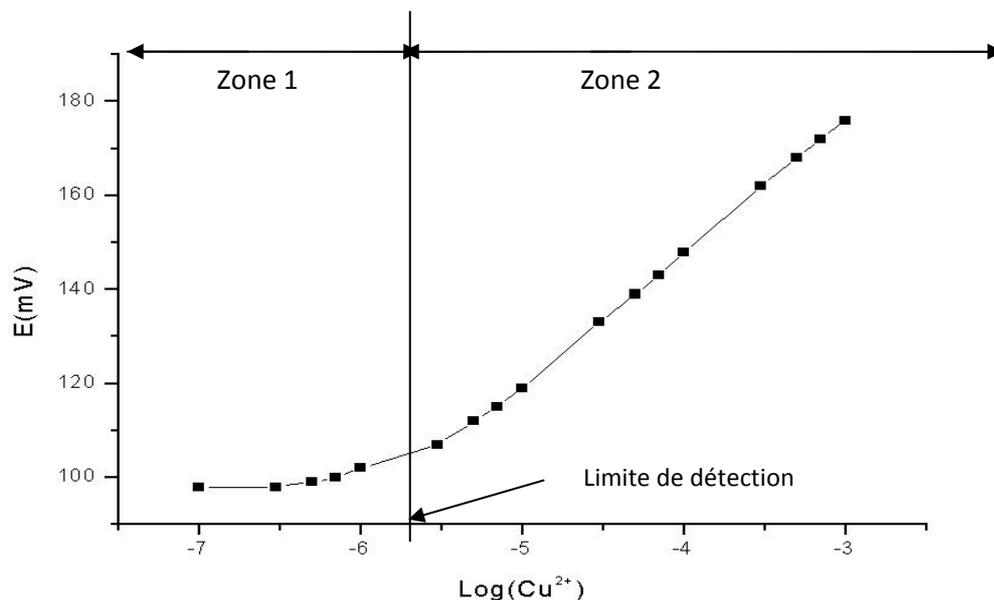


Figure 1.7 : Réponse d'un capteur chimique au cuivre.

On constate que la courbe présente deux zones distinctes de fonctionnement :

- Dans la première zone, la réponse du capteur est toujours la même lorsque la concentration de l'ion à détecter varie. Cette zone correspond à la zone d'insensibilité du capteur.
- La seconde zone correspond au domaine de linéarité du capteur, c'est dans cette zone que le capteur est sensible aux ions à détecter. On observe alors une pente théorique dite de Nernst qui a pour valeur 30 mV à 25°C.

Ces deux zones sont très importantes, elles doivent être délimitées avec précision, car ce sont elles qui déterminent la zone d'utilisation du capteur. De ce fait, elles déterminent la concentration minimale que le capteur est capable de détecter.

L'allure de la réponse du capteur a toujours la même forme, elle ne dépend que de l'électrode de référence choisie. Si l'on réalise deux mesures de concentration (dans les mêmes conditions) avec deux électrodes de référence différentes, on obtiendra des courbes qui auront la même allure, mais celles-ci seront décalées l'une par rapport à l'autre suivant l'axe du potentiel E (mV).

## 1.6. Les techniques d'analyse

### 1.6.1. Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est un dispositif qui permet de produire des images sur la surface d'un échantillon. Son principe de fonctionnement repose sur le balayage de la surface à inspecter par un faisceau très fin d'électrons monoénergétiques. De son côté, cette surface réémet d'autres électrons qui permettent, suite à leur détection, de reconstruire une image en trois dimensions de la surface analysée. Les électrons réémis peuvent être des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires résultent de l'interaction inélastique entre les électrons incidents et les électrons de surface de l'échantillon. Ceci permet d'éjecter quelques électrons de la surface qui ont une faible liaison. Ces électrons, ainsi créés, sont de faibles énergies. Ils permettent de fournir une image de haute résolution de la morphologie de la surface de l'échantillon étudié.

Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction élastique entre les électrons primaires et les électrons de l'échantillon. Ces électrons ont une énergie élevée, beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires, ils peuvent être émis depuis une plus grande profondeur. Le nombre de ces électrons dépend aussi du nombre atomique de l'échantillon, ce qui permet de renseigner sur la nature des différents éléments chimiques constituant l'échantillon analysé ainsi que de sa topographie.

La tension d'accélération usuelle est de 15 kV, mais suivant les usages, des tensions de 7 kV ou de 20 kV peuvent aussi s'avérer plus pertinentes. En effet, plus la tension d'accélération est élevée, plus les électrons arrachés à la matière (les électrons secondaires) proviennent d'une grande profondeur. Pour l'analyse d'éléments lourds et de matériaux "épais", une forte tension est appliquée. Pour les éléments légers comme le carbone et les petits objets de surface (comme les précipités sur le verre altéré), une tension plus faible est recherchée. Typiquement, pour faire de l'imagerie en haute résolution, on appliquera une tension élevée (20 kV) et on placera l'échantillon proche de la sonde. Si l'échantillon n'est pas un conducteur ou un mauvais conducteur, il est souvent métallisé par du platine ou de l'or. La qualité d'image à 20 kV sera optimale mais les analyses ne le seront pas ; elles sont polluées par le métallisant. Dans le cas de l'analyse élémentaire, l'échantillon peut être métallisé par du carbone et la tension d'accélération est réglée sur 15 kV.

#### 1.6.1.1. Investigation du CuS

- RAMPHAL et al. ont étudié la morphologie de la surface d'une couche mince de CuS formée par CBD sur un substrat en verre [75]. Le pH du bain utilisé est égal à 11 ainsi qu'une durée de déposition de 5 à 6 h. Ils ont constaté que les couches minces formées sont denses, lisses et homogènes sans la présence

de pores visibles. La surface de la couche formée consiste en des nanoparticules de CuS et de Cu<sub>1,4</sub>S avec des dimensions respectives de 60 nm et de 90 nm, ainsi que des nanodisques de Cu<sub>2</sub>S avec une dimension de 120 nm.

- GROZDANOV et al. ont étudié la formation de plusieurs phases de sulfure de cuivre à partir d'un bain chimique de différentes compositions [118]. Le pH du bain est ajusté à 5 et la température à 50 °C. Ils ont constaté que les différents substrats utilisés ont été bien couverts avec le matériau déposé. Ainsi, les dimensions des grains de Cu<sub>2</sub>S sont plus petites en comparaison avec celles du CuS.
- Le microscope électronique à balayage a été utilisé par KUNITA et al. pour l'investigation des films déposés sur un substrat de polyéthylène de faible densité à partir d'un bain chimique acide [76]. Il a été conclu que les couches minces sont formées par une agglomération de particules avec des dendrites tout autour de ces agglomérations.
- Les images fournies par GRIJALVA et INOUE de la surface d'une couche mince de sulfure de cuivre déposée à partir de deux températures de bains chimiques (10 et 30 °C) [98] montrent la déposition de films uniformes avec des particules larges sur la surface. Ils ont observé encore que les dimensions des particules déposées à faibles températures sont plus faibles que celles déposées aux températures élevées. Cependant après recuit à 100 °C, les deux films apparaissent avec la même structure. L'analyse de ces couches minces avec un spectromètre à dispersion énergétique des rayons X a révélé que les compositions des deux films déposés sont similaires avec un rapport Cu:S égal à 0.7 :1. Ils ont conclu que les films les plus uniformes sont ceux qui ont été déposés à 10 °C et subit un recuit à 100 °C.
- FATAS et al. ont utilisé un MEB pour la comparaison des films déposés à partir d'un bain chimique avec ceux déposés par évaporation chimique sur un substrat en verre [95]. Ils ont observés une légère différence entre les deux films.

- GADAVE et LOKHANDE ont montré en utilisant un MEB que les films déposés en utilisant un substrat en verre à partir d'un bain chimique acide ( $T= 60^{\circ}\text{C}$ ) sont formés de grains avec des dimensions variant entre  $0.06$  et  $0.08 \mu\text{m}$  [81].

### 1.6.2. La spectrométrie RAMAN

La spectrométrie RAMAN est une méthode de caractérisation non-destructive qui est basée sur la diffusion inélastique de rayons Laser par l'échantillon étudié. Cette technique permet de renseigner sur la structure moléculaire du matériau étudié.

Le principe de fonctionnement de cette technique repose sur le changement de la fréquence de quelques photons du Laser utilisé (1 photon parmi  $10^{10}$  photons) suite à l'échange énergétique entre le milieu étudié et le faisceau de rayonnement incident, sous forme de vibration des atomes constituant l'échantillon étudié [119]. La Figure 1.8 illustre les trois mécanismes de diffusion possibles pour deux niveaux séparés par une énergie  $h\nu$ .

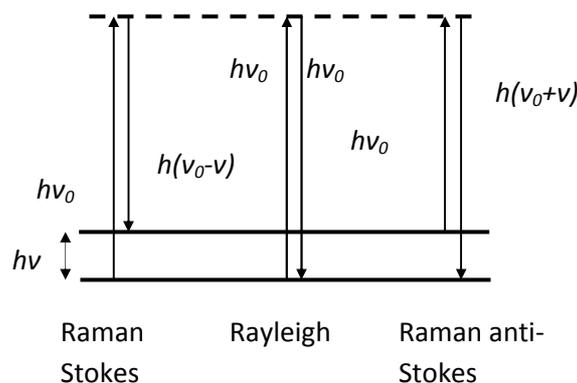


Figure 1.8 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman.

Lorsque la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident, ce qui présente une perte d'énergie pour le photon, on parle alors de diffusion Raman avec un processus Stokes. Dans le cas contraire où la fréquence du photon diffusé est supérieure à celle du photon incident, on parle de diffusion Raman avec un processus anti-Stokes. Ainsi, lorsque la fréquence du photon incident est égale à celle du photon diffusé on parle alors de la diffusion Rayleigh.

Généralement, dans la diffusion Raman, on ne considère que les raies Stokes les plus intenses parce que la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque  $\nu$  augmente. Les raies anti-Stokes sont 0.001 fois moins intenses que les raies Stokes à 298 K.

Le spectre de la diffusion Raman est présenté sous forme de l'intensité diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. Cette différence de fréquence est positive pour les raies Stokes et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh.

#### 1.6.2.1. Investigation du CuS

La spectroscopie Raman est une technique qui est très utilisée pour l'identification minérale [120]. Dans le cas des minéraux de sulfure de cuivre, les pics du spectre Raman, facilement identifiables, ont été observés pour le covellite [121, 122]. De son côté, le chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$  ne présente aucun pic Raman spécifique [122].

Le covellite possède une structure très complexe (voir chapitre 1). L'interaction entre les paires S-S est à l'origine de l'apparition de pics dans l'intervalle du nombre d'onde 480-440  $\text{Cm}^{-1}$  [121]. Les pics observés dans l'intervalle 150-300  $\text{Cm}^{-1}$  sont attribués au mode de flexion de la molécule et ceux au dessous de 150  $\text{Cm}^{-1}$  au mode de torsion. MOTOHIKO et al. ont attribué le pic de 10  $\text{Cm}^{-1}$  à l'interaction Cu-S [121].

Les spectres Raman effectués pour plusieurs couches minces de sulfure de cuivre, issues de plusieurs techniques de préparation, donnent toujours le même spectre que celui d'un covellite à l'état minéral, avec un pic très intense à 474  $\text{Cm}^{-1}$  [56, 106, 123].

#### 1.6.3. La diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer d'une part la nature des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa microstructure. De manière générale, le principe de l'analyse est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallin, il émet alors des ondes diffractées, dont la distribution spatiale

d'intensité est discontinue, ce qui renseigne sur la structure du matériau étudié (Figure 1.9). Dans le cas contraire où l'échantillon est amorphe, son comportement vis-à-vis des rayons X est décrit par un spectre de diffraction continu.

Les rayons X diffractés sont le résultat de l'interaction entre les rayons X incidents et les électrons des atomes constituant l'échantillon étudié. De ce fait, chaque atome est considéré comme une source de rayons X de même longueur d'onde que les rayons X incidents.

Le phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg, donnée par [124] :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (1.15)$$

avec :

$\lambda$ , est la longueur d'onde du rayon incident.

$n$ , est l'ordre de réflexion.

$d_{hkl}$ , est la distance interréticulaire de la famille des plans ( $hkl$ ).

$\theta$ , est la moitié de l'angle entre la direction d'incidence et celle de diffraction.

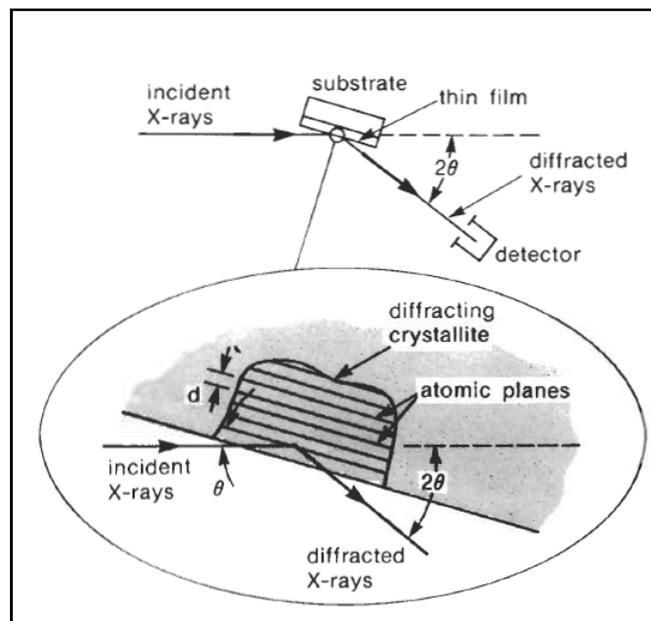


Figure 1.9 : Schéma illustratif de la diffraction des rayons X [124].

L'étude de l'intensité des rayons X diffractés en fonction de l'angle  $2\theta$  permet d'avoir beaucoup d'informations sur l'échantillon étudié, telles que la phase et la structure cristalline [124, 125].

### 1.6.3.1. Investigation du CuS

La diffraction des rayons X a été largement utilisée dans la littérature pour étudier l'effet de plusieurs paramètres sur les couches déposées, tels que la température et la composition du bain chimique ainsi que les conditions de recuit thermique :

- La température du bain chimique affecte la cristallinité des films déposés. GRIJALVA et al. n'ont pas réussi à obtenir un spectre XRD d'une couche mince déposée de sulfure de cuivre à 10 °C [126]. Cependant lorsque la température du bain a été élevée à 30 °C, les films déposés ont donné un spectre XRD raisonnable. Après avoir subi un recuit thermique de 150 °C, le spectre XRD des deux couches minces a montré la formation du covellite dans les deux cas. De ce fait, ils ont montré que les films qui ont subi un recuit thermique après avoir été déposés à faibles températures, possèdent un degré de cristallinité beaucoup plus élevé que ceux qui ont subi un recuit thermique après avoir été déposé aux températures élevées.
- KUNITA et al. ont utilisé le XRD pour l'investigation des couches minces de sulfure de cuivre déposées sur un substrat en polyéthylène de faible densité [76]. Ils ont ainsi utilisé la formule de SCHERRER pour le calcul de la dimension moyenne des grains qui forment les particules d'un film. Ils ont trouvé que la dimension moyenne des grains augmente avec des immersions répétées du substrat dans le bain chimique (2 h pour chaque immersion).
- Les précipités formés d'une manière homogène lors d'une déposition avec un bain chimique ont un degré de cristallinité plus élevé que les particules qui forment la couche mince et ceci même avant de subir un recuit thermique. Le spectre XRD des précipités possède une signature propre au covellite, alors que celui des particules de la couche mince ne donne aucun spectre [93]. Après un recuit thermique à 125 °C, aucun changement n'a été observé pour le spectre des particules de la couche mince, mais celui des précipités a montré la présence de  $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ . Pour des températures plus élevées, la présence du covellite et du sulfate de cuivre a été observée pour les précipités ainsi que pour la couche mince.

#### 1.6.4. La microscopie à force atomique AFM

La microscopie à force atomique (AFM) est l'une des nouvelles microscopies dites à sondes locales, basées sur l'interaction entre la sonde, qui est sous forme d'une pointe montée sur un levier et la surface d'un échantillon. Son principe de fonctionnement est basé sur la détection des forces interatomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie d'une surface de très haute résolution. Cette technique peut aussi nous renseigner sur plusieurs propriétés physiques, mécaniques (élasticité, viscosité), tribologiques (friction, adhésion), magnétiques et électriques avec une résolution dans le domaine nanométrique, jusqu'ici inaccessible par d'autres techniques [124].

En mode topographique, l'équilibre de trois forces différentes, à savoir : Force de Van der Waals attractive, force coulombienne répulsive et force exercée par la pointe de la sonde, permet à la pointe de se promener librement sur les dénivellations de la surface de l'échantillon. Les mouvements verticaux, amplifiés par un ressort très sensible, sont détectés par un dispositif optique. Ils dessinent une carte du relief à l'échelle nanométrique [124]. La Figure 1.10 représente le schéma de principe du microscope à force atomique.

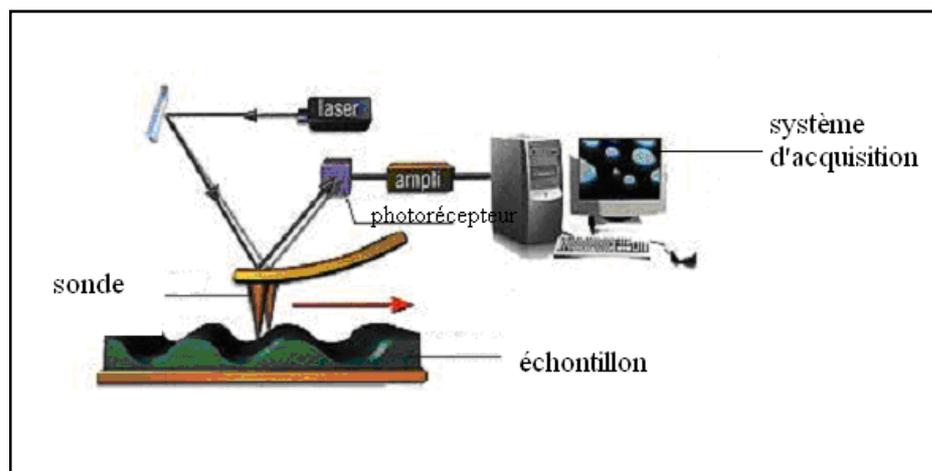


Figure 1.10 : Schéma de principe de l'AFM.

#### 1.6.4.1. Investigation du CuS

- RAMPHAL et al. ont établi la morphologie de trois différents types de phases de CuS formés avec un procédé CBD sur un substrat en verre [75]. L'étude en 2D de  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$  du substrat a révélé que les couches minces formées pour les trois différentes phases consistent en des nanoparticules de forme sphérique, bien coordonnées et qui adhèrent bien au substrat. La rugosité des films de CuS,  $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$  et  $\text{Cu}_2\text{S}$  est de 2, 5.2 et 3.4nm respectivement.
- KUNITA et al. ont utilisé l'AFM pour l'investigation de la structure topographique de couches minces de sulfure de cuivre déposés sur une surface prétraitée de polyéthylène de faible densité [76]. Ils ont montré qu'en augmentant le nombre d'immersions dans le bain chimique (2h chacune), l'agglomération des particules augmente.

#### 1.6.5. Microscope électronique à transmission TEM

La microscopie électronique à transmission est une technique qui est similaire à celle de la microscopie optique, à l'exception que cette technique utilise l'imagerie des électrons au lieu de la lumière, ainsi que des lentilles électromagnétiques au lieu de lentilles en verre. Cette technique permet d'obtenir plusieurs informations selon le mode d'utilisation : mode image ou mode diffraction [124].

En mode image, les électrons primaires interagissent avec les atomes de l'échantillon. L'épaisseur de l'échantillon, sa densité ainsi que sa nature chimique jouent un rôle important dans ce mode d'interaction ; des électrons sont plus au moins absorbés. De ce fait, une image contrastée de la zone observée est constituée.

En mode diffraction, ce microscope travaille de la même façon que le XRD, à l'exception que celui ci exploite les propriétés ondulatoires, des électrons au lieu des rayons X. La composition chimique ainsi que la structure cristalline peuvent alors être déduites, à partir du cliché de diffraction.

#### 1.6.5.1. Investigation du CuS :

- SILVESTER et al. ont préparé une solution colloïdale de sulfure de cuivre qui a été analysée par le TEM pour déterminer sa morphologie ainsi que les dimensions des particules [127]. Ils ont établis que les dimensions des particules vertes et marrons varient dans l'intervalle 80-120Å. L'analyse des résultats obtenus à permet de statuer que les particules marrons sont du covellite de faible cristallinité alors que les particules vertes sont du covellite cristallin.
- HOPE et al. ont étudié le degré de cristallinité d'une couche mince déposée à partir d'un bain chimique à une température de 30 °C pendant 30 minutes [63]. Ils ont trouvé que le film déposé manque de contraste avec une composition uniforme ; il est de nature polycristalline. Le recuit thermique de ce film sous une température de 150 °C pendant 10 minutes a permis d'obtenir des micrographes caractérisées par une grande variation de contraste avec l'apparition de larges particules ; le cliché de diffraction a montré que cette couche est beaucoup plus cristalline que celle qui n'a pas subit de traitement thermique.

#### 1.6.6. Spectromètre de masse couplé à une torche à plasma inductive (ICP-MS) :

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) est un instrument qui sert à mesurer la teneur d'éléments qui existent en état de trace dans des solutions aqueuses. Son principe de fonctionnement est basé sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse qui sépare ces ions en masse.

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse et détection.

L'échantillon, mis en solution, est introduit dans une chambre de vaporisation à l'aide d'un passeur automatique d'échantillons (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique. Le nébuliseur transforme cette solution en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  à l'aide de l'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute

température (entre 6 000 et 10 000 °C) qui est suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.

Une partie de ce plasma (10%) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine, puis se détend sous l'effet du vide modéré (1-2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. Les quatre barres cylindriques qui composent le spectromètre sont séparées en deux paires opposées et soumises à un courant continu (DC) et un autre alternatif (RF). Les deux paires ont des tensions continues opposées et des tensions alternatives de même amplitude et de signes opposés. Dans le plan formé par la paire positive les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres. L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan, le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport  $m/z$  (masse/charge) désiré seront transmis au détecteur.

La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. Pour la détection des ions positifs, une série de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de Volts. L'extrémité de la série de dynodes est reliée à la terre. A la sortie du quadripôle, un ion positif, attiré par la tension négative, heurte la surface semi-conductrice de la première dynode. Cet ion positif provoque l'émission d'un ou de plusieurs électrons secondaires qui heurtent à nouveau la paroi de la deuxième dynode : un effet « boule de neige » se produit. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesurés permet de calculer

directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalons) et interne (spikes). Pour les matrices complexes telles que les roches, un traitement supplémentaire des données est nécessaire.

L'ICP-MS est devenue incontournable pour l'analyse simultanée des éléments en état de traces et « ultra-traces ». Cet appareil permet d'analyser en quelques minutes 20 à 30 éléments différents parmi une variété très large de matériaux. Il possède ainsi une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt dans une solution de l'eau contenant l'échantillon à analyser. Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en état de traces au niveau du ppb ( $10^{-9}$ g/g). La précision varie d'un élément à un autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées, l'incertitude moyenne est généralement inférieure à 3 %.



Figure 1.11 : L'ICP-MS de marque PQ ExCell.

### 1.7. La technique de simulation Monte Carlo :

L'étude d'un phénomène physique quelconque exige la recherche de la relation qui existe entre les différents paramètres régissant ce phénomène avec l'espace réel. Cette étude est dite : approche déterministe. Il s'agit dans notre cas de décrire le transfert d'ions de cuivre à travers l'interface eau-couche mince de CuS. Ce phénomène est géré par les lois d'interactions qui poussent les ions à migrer d'un côté à l'autre à travers l'interface, en cherchant toujours à atteindre les états énergétiques les plus stables. Ceci nécessite d'avoir une idée sur l'ensemble des équations mathématiques très compliquées, et dont la solution nécessite souvent de faire recours à des hypothèses restrictives. L'avantage de la technique de simulation dite Monte Carlo (MC) est l'utilisation de relations simples ainsi que de critères simples pour la description des changements d'états dans une gamme de faibles dimensions. Elle est basée sur une probabilité, qui doit être soigneusement choisie. L'autre avantage de la technique de simulation MC est la prédiction de la modification de l'état de la surface de l'échantillon étudié, ce qui permet d'étudier la dynamique de l'état de la surface.

La technique de simulation Monte-Carlo est une méthode qui est destinée à résoudre des problèmes complexes qui sont de nature déterministes et ceci par l'introduction d'échantillonnages aléatoires. Le recours à cette méthode de calcul est justifié dans la mesure où :

- Le problème à résoudre est très complexe. Le recours aux formulations mathématiques pures n'est pas suffisant pour la résolution de tels problèmes.
- Le système étudié contient un très grand nombre de variables. Dans ce cas, les résultats numériques peuvent donner des résultats précis en un temps de calcul acceptable.

La technique de simulation Monte-Carlo est très utilisée dans les domaines suivant :

- Systèmes quantiques.
- Matériaux.
- Physique des hautes énergies.
- Physique statistique.

- Polymères, liquides.
- Maths, géosciences, bio, sciences sociales, . . .

Le principe fondamental de cette technique repose sur le fait que la probabilité  $p$  de réaliser un phénomène quelconque est équivalente à la probabilité de générer un nombre aléatoire  $r$ , uniformément distribuée entre 0 et 1, et inférieure ou égale à  $p$ . Ceci peut être expliqué par le fait que la densité de probabilité  $f(x)$  dans ce cas précis, de distribution uniforme, est égale à l'unité :

$$\text{Probabilité } (r \leq p) = \int_0^p f(x) dx = p \quad (1.16)$$

avec

$$0 < r < 1$$

$$0 < p < 1$$

Dans le cadre de notre étude, les programmes de calculs ont été élaborés en faisant recours au compilateur du langage de programmation FORTRAN PowerStation version 4.0. Les algorithmes proposés s'inspirent directement de la technique de simulation Monte Carlo. Ils permettent de générer des calculs très puissants et ceci pour le calcul de certains paramètres régissant le phénomène électrochimique étudié.

L'approche statistique développée ici repose sur le fait que l'évolution du nombre des ions de cuivre qui transitent entre la solution aqueuse et la couche mince en CuS est fidèlement suivi par un modèle adéquat, sans spécifier les lois microscopiques durant chaque pas de calcul. On peut évaluer la probabilité de chaque transition en connaissant le poids statistique de chaque état.

#### 1.7.1. Le temps dans la méthode simulation Monte Carlo :

La notion du temps dans la méthode de simulation Monte Carlo a un sens beaucoup plus statistique qu'un temps au sens d'évolution réel. Il est défini par l'ensemble des nombres de tentatives possibles sur toute la grille simulée. Cette unité de temps est appelée un pas Monte Carlo ou Monte Carlo Step (MCS). La correspondance entre le temps de calcul en MCS et le temps réel peut être estimée en comparant les résultats numériques obtenus avec ceux de l'expérimentale. Cependant, il faut toujours avoir en tête que la méthode de simulation Monte Carlo est basée sur le changement successif d'états probable et non pas de changement successif d'états déterministe. Ceci implique deux notions de temps complètement différentes.

### 1.7.2. Générateur de nombres aléatoires :

L'ensemble des variables aléatoire dans n'importe quel travail de simulation est générées par un générateur de variables aléatoire. C'est un outil mathématique pour la génération de nombres au hasard. Il est choisi de telle façon que les tirages effectués ne doivent pas être corrélés. Ceci mène au fait que chaque nombre est tiré avec la même probabilité dans un ensemble de tirage donné. Pour le cas de notre travail de calcul, nous avons opté pour la fonction RANDOM du compilateur du logiciel de programmation utilisé. Cette fonction a été utilisée pour la génération de nombres dits pseudo-aléatoire variant dans l'intervalle [0,1].

### Conclusion :

Les métaux lourds sont des éléments toxiques dont l'accumulation de grandes concentrations peut engendrer des effets néfastes sur le corps humain, ainsi que sur l'environnement. Ils sont présents dans la nature à travers des sources naturelles ou anthropiques via l'activité humaine sous forme de rejets industriels dans différents secteurs. Le cuivre, par exemple, est très abondant dans les effluents des secteurs industriels relatifs à l'activité agroalimentaire, minière, pétrochimique, etc. Le choix de capteurs potentiométriques pour le contrôle *in-situ* de ces polluants s'avère la meilleure solution suite à la non adaptation des autres techniques, dite de laboratoire, à cette tâche. Ce sont des techniques lourdes, chères et qui nécessitent une formation adéquate de l'opérateur.

Dans notre travail, le matériau choisi pour la réalisation de ces capteurs est le sulfure de cuivre. Ce matériau peut être déposé par plusieurs techniques telles que la déposition à partir d'un bain chimique ainsi que l'électrodéposition. Le recours à ces techniques nécessite l'introduction dans le bain chimique des précurseurs des ions de soufre ainsi que ceux du cuivre. L'ajout d'un réactif complexant s'avère aussi très utile et ceci pour la diminution des produits de précipitation. Le contrôle de la température de déposition, du pH de la solution ainsi que du temps de déposition est très important pour le suivi de l'épaisseur de la couche déposée. Cette couche mince de CuS représente la partie de reconnaissance pour un capteur potentiométrique ; elle a une affinité particulière pour les ions de cuivre à détecter. Cette sensibilité est traduite, par l'intermédiaire d'une partie de transduction, en un signal électrique qui peut être calculé par un système de mesure ayant une impédance d'entrée très élevée. Ceci est expliqué par la faible grandeur du potentiel résultant.

D'une manière générale, tout capteur potentiométrique présente trois paramètres importants qui sont ; la sensibilité, la limite de détection et le seuil de la saturation. Le potentiel mesuré par ce capteur est géré par la formule de Nernst qui donne la relation entre ce potentiel et la concentration des ions à détecter.

## CHAPITRE 2

### ETUDE EXPERIMENTALE

#### 2.1. Synthèse du CuS par CBD:

Le montage expérimental (Figure 2.1) utilisé pour le dépôt d'une couche de sulfure de cuivre par CBD est composé des éléments suivants :

- 1- Une plaque chauffante électrique munie d'un agitateur magnétique de marque Heidolph MR 3001K ;
- 2- Un bécher ;
- 3- Un thermomètre ;

Les différents dépôts réalisés ont été menés sous une hotte électrique de marque Crumair pour absorber les gaz dégagés.

Les substrats sont immergés dans le bain chimique à l'aide d'un socle pour les maintenir en position verticale, ou par une simple tige métallique ou en verre.

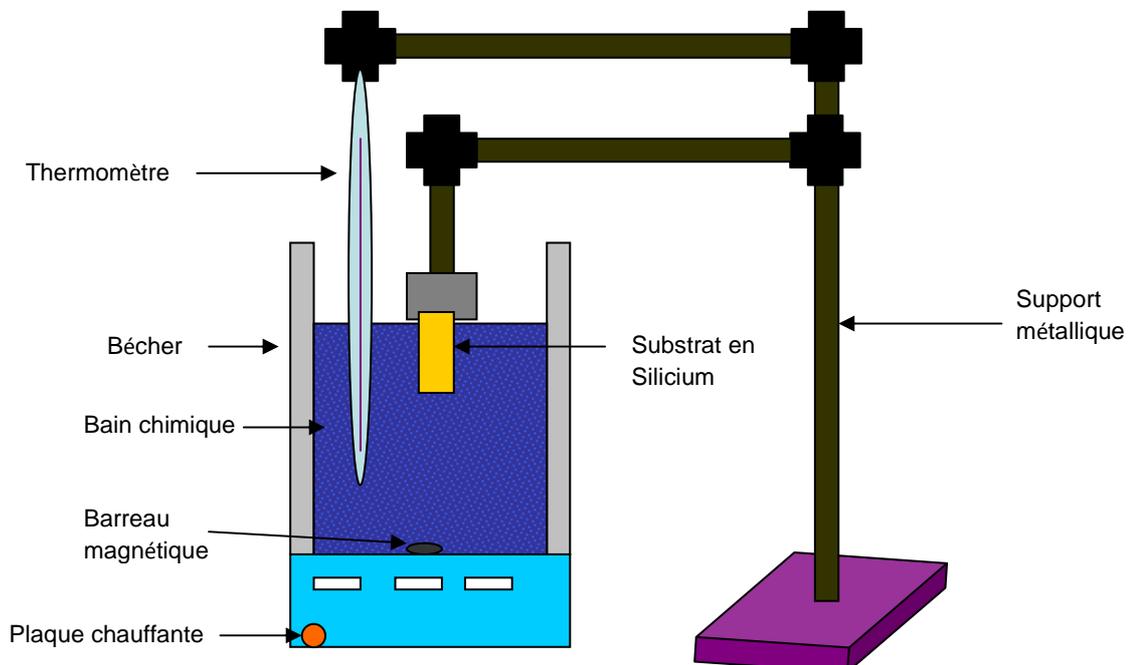


Figure 2.1 : Schéma illustratif du montage expérimental utilisé.

## 2.2. Produit chimiques utilisés :

Tous les produits chimiques (Tableau 2.1) utilisés pour la préparation des bains ont une grande pureté. Ce sont des réactifs de qualité analytique qui ont été achetés de la compagnie Merck, Darmstadt, Allemagne.

Les deux solutions préparées pour ce dépôt sont ; le chlorure de cuivre bi-hydraté qui est une source de cuivre et la thiourée qui est utilisée comme une source du soufre. La préparation de ces deux solutions a été faite à partir de réactifs sous une forme solide, dissouts dans l'eau bi-distillée, qui est utilisée comme un dissolvant. Le mélange eau bi-distillée éthanol a été aussi utilisé comme un dissolvant pour pouvoir accélérer la croissance de la déposition de la couche mince de sulfure de cuivre. Les différentes pesées ont été réalisées par une microbalance de type Sartorius BP 221S.

Tableau 2.1 : Produits chimiques utilisés pour la réalisation d'une couche mince de CuS par CBD.

Nom	Formule	Rôle
Chlorure de cuivre bi-hydraté	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Source du $Cu^{+2}$
Triéthanolamine, TEA 50%	$(HOCH_2CH_2)_3N$	Complexant des ions de $Cu^{+2}$
Ammoniaque, 30%	$NH_4OH$	Complexant des ions de $Cu^{+2}$
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Régulation du pH
Thiourée (Tu)	$(NH_2)_2CS$	Source du $S^{-2}$
Eau oxygénée	$H_2O_2$	Nettoyant
Acide nitrique	$HNO_3$	Nettoyant
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Nettoyant
Eau bi-distillée	$H_2O$	Electrolyte

Les bains utilisés dans le cadre de ce projet sont similaires à ceux décrits par NAIR et al. [61] ainsi que par HOPE et al. [63]. Ceci implique le mélange des solutions suivantes, dans l'ordre:

- 10 ml de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  avec une concentration de 0.5M.
- 5-8 ml de Triéthanolamine (TEA) ( $(HOCH_2CH_2)_3N$ ) à 50% de concentration.
- 8 ml d'ammoniaque ( $NH_4OH$ ) à 30% de concentration.
- 10 ml d'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) avec une concentration de 1 M.
- 6 ml de thiourée ( $(NH_2)_2CS$ ) avec une concentration de 1M.

Le bain chimique résultant est complété par l'eau bi-distillée jusqu'à avoir un volume de 100 ml. La température des bains chimiques utilisés est fixée dans la gamme 25 –40 °C.

L'agitateur magnétique est éteint juste après quelques secondes. Son rôle est de bien homogénéiser la solution avant d'entamer le procédé de déposition.

Les substrats utilisés pour ce dépôt sont des plaquettes rondes de silicium cristallin avec une orientation (100) de type P, dopés au bore ayant un rayon de 10cm et une épaisseur de 0.37mm. Elles sont coupées en petits morceaux de 1 x 1cm<sup>2</sup>. Des lamelles de verres sont ainsi utilisées comme substrat lors de cette déposition. La préparation des différents substrats est cruciale pour l'obtention de dépôts de bonne qualité. Dans un premier temps, le substrat est découpé de façon à obtenir des surfaces homogènes sur lesquelles s'effectueront les dépôts voulus (Figure 2.2).

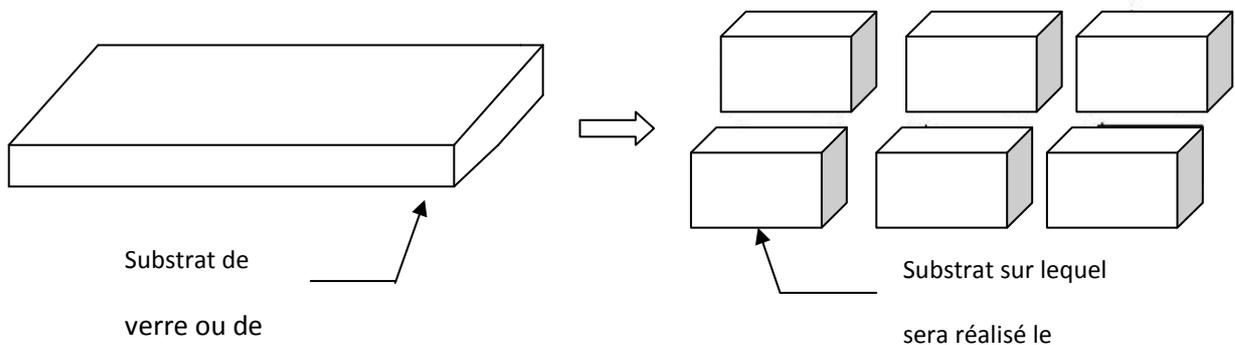


Figure 2.2 : Découpe du Substrat.

Le procédé de nettoyage des plaquettes de silicium est le suivant :

- Nettoyer avec une solution d'acétone dans un bain ultrasonique.
- Plonger dans une solution de piranha ( $H_2O:H_2O_2:H_2SO_4$  avec un rapport volumique de 5 : 4 : 1) pour l'enlèvement des résidus présents sur la surface.
- Elles sont ensuite bien rincées avec l'eau bi-distillée.
- Chauffer dans une étuve à 200°C pour créer une couche fine de dioxyde de silicium qui facilitera la nucléation.
- Refroidir avant l'immersion dans le bain chimique.

Les lamelles de verre sont nettoyées pour éliminer toute trace de graisse ou de poussière sur la surface. Les étapes suivantes ont été adaptées dans l'ordre cité :

- Nettoyer avec un détergent dans un bain ultrasonique.
- Nettoyer avec l'eau bi-distillée dans un bain ultrasonique.
- Plonger ensuite dans un bain d'acide nitrique ( $HNQ$ ).
- Sécher à l'air libre.

Le substrat est immergé dans le bain pendant une période de 4h. Une fois retiré du bain, le substrat est rincé avec une eau distillée, plongé dans un bain ultrasonique et ensuite séché à l'air libre.

A la fin du dépôt, la couleur du substrat et des parois du bûcher est transformée en jaune grisâtre. Ainsi, des précipités sont formés au fond du bûcher.

### 2.3. Synthèse du CuS par électrodéposition :

La synthèse des films de CuS par le procédé d'électrodéposition, sur un substrat en silicium est effectuée dans une solution qui contient le mélange suivant: 60 ml de  $CuCl_2 \cdot 6H_2O$  avec une concentration de 0.5 mM et 10 ml de triéthanolamine sont pris dans un bûcher de 100 ml auxquels on ajoute lentement 30 ml de la thiourée  $SC(NH_2)_2$  avec une concentration de 0.16 mM (solution aqueuse). Le tout est remué pendant 30mn pour bien mélanger les différents

constituants. La solution est ensuite transférée dans une cellule de déposition électrolytique d'un volume de 100 ml. Le substrat utilisé est un silicium cristallin ayant une épaisseur de 0.37 mm et une section de 1 cm<sup>2</sup>. Le dépôt est effectué en utilisant une cellule électrochimique VoltaLab 32 (radiomètre Copenhaga) et le Potentiostate Autolab PGSTAT 302N. La cellule de dépôt électrochimique est naturellement refroidie pour environ 3 h à la température ambiante. Le substrat est enfin retiré de la cellule est lavé trois fois avec de l'eau distillée et l'éthanol. Après, il est séché sous vide à 80 °C pendant 4 h.

#### 2.4. Procédés expérimentaux :

##### 2.4.1. Caractérisation de la couche mince :

La structure cristalline des films de CuS est analysée par XRD en utilisant la raie K<sub>α</sub> du cuivre avec une tension de 40 kilovolts avec un monochromateur de graphite et ceci à une vitesse de balayage de 1°/se c (2θ). Le XRD utilisé est un diffractomètre, modèle D5000. La morphologie des films de CuS est observée en employant un microscope électronique à balayage (JEOL 5800LV) couplé avec un spectromètre à dispersion énergétique des rayons X (EDX). La tension employée pour cette analyse est moins de 20KeV avec un angle de 37°. Les informations quantitatives des micrographes du MEB sont tirées en utilisant un logiciel d'analyse d'image simple qui est ImageJ. Ces informations concernent l'épaisseur et le taux de porosité des films réalisés.

##### 2.4.2. Réponse électrochimique :

La réponse électrochimique des électrodes, réalisées par les deux procédés de déposition (CBD et électrodéposition), sensibles aux ions du Cu<sup>+2</sup>, est effectuée par des ajouts successifs de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans l'électrolyte pour atteindre des concentrations des ions de Cu<sup>+2</sup> variant dans la gamme de concentration de 10<sup>-8</sup> – 10<sup>-1</sup> M. L'électrolyte utilisée pour cette caractérisation est constituée d'une eau bi-distillée avec un pH neutre.

Un millivoltmètre numérique (Potentiostate Autolab PGSTAT 302N) d'Eco Chemie Olanda est utilisé pour la lecture de la tension résultante. Une électrode

commerciale Metrom de type Ag/AgCl ( $E_0 = 0.2224$  V) est employée comme une électrode de référence.

#### 2.4.3. Dissolution de l'électrode :

L'investigation du processus de dissolution est effectuée, uniquement pour le capteur à base de CuS électrodéposé, en immergeant l'électrode dans 25 ml d'eau pure à  $T=25^\circ\text{C}$ . L'effet du pH sur la cinétique de la dissolution est étudié dans une gamme de pH de 3 à 5.8. Le pH de la solution est ajusté avec l'ajout de HCl (0.25 M). Les concentrations des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  sont mesurées au moyen d'un ICP/MS.

La quantité de  $\text{Cu}^{+2}$  dissoute est calculée sous la forme d'un rapport de masse  $m/m_0$  définit comme suit :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{\text{Quantité du cuivre dans la solution}}{\text{Quantité initiale du cuivre dans la couche électrodéposée}} \quad (2.1)$$

La quantité du cuivre dissoute dans la solution est liée à sa concentration dans la même solution selon la formule :

$$m = [\text{Cu}^{+2}] V_{sol} M \quad (2.2)$$

avec

$V_{sol}$  est le volume de la solution électrolytique qui est égal à 25ml.

$M = 95.61$  g/mol est la masse molaire du CuS.

L'équation (2.1) peut être arrangée, en tenant compte de l'équation (2.2), pour avoir l'expression suivante :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{[\text{Cu}^{+2}] V_{sol} M}{(1-p) D_0 V_0} \quad (2.3)$$

avec

$P$  est le taux de porosité contenu dans la couche du CuS électrodéposée.

$D_0 = 4.6$  g/cm<sup>3</sup> est la densité du CuS minéral.

$V_0$  est le volume initial, avant immersion dans l'eau, de la couche mince électrodéposée ayant une surface de 1cm<sup>2</sup> est une épaisseur qu'on déterminera par l'analyse numérique des images du MEB.

## 2.5. Résultats et discussion :

### 2.5.1. Caractérisation de la couche mince :

La caractérisation par XRD des couches minces déposées par CBD ne révèle pas la présence de pics apparents, ceci est expliqué par la faible épaisseur des films déposés par cette technique. Elle est de l'ordre de 100 nm. Le spectre XRD des films du CuS électrodéposés (Figure 2.3) prouve que la couche mince formée est un CuS de forme monocristalline. En effet, il y a principalement un grand pic à  $2\theta = 29.85^\circ$  diffracté par le plan (101) tandis qu'un autre pic très petit diffracté par le plan (110) est obtenu à  $2\theta = 41.98^\circ$ . Ceci indique que le film déposé du CuS est de nature monocristalline. À partir du spectre XRD, aucun autre pic correspondant à n'importe quelle autre phase  $\text{Cu}_x\text{S}$  ou d'impureté n'est obtenu. Ceci confirme la pureté du matériau ainsi déposé; il s'agit du CuS monocristallin pur.

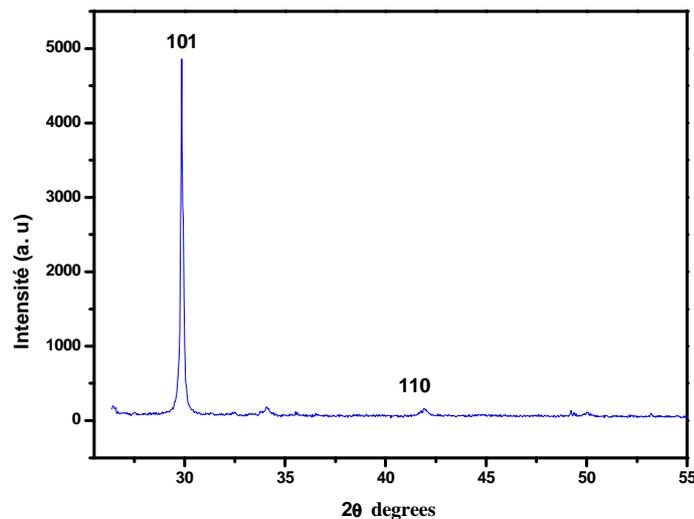
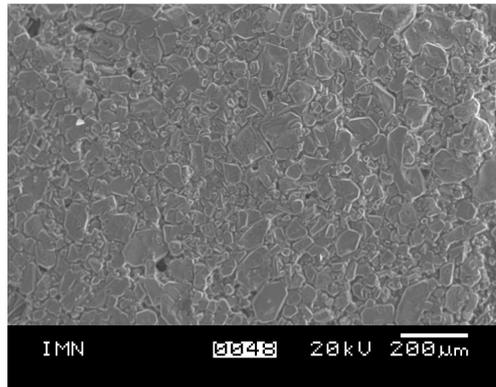


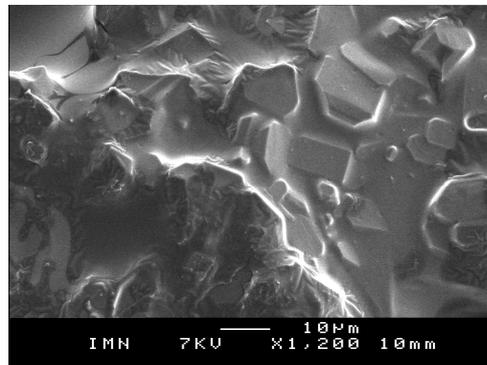
Figure 2.3 : Spectre de diffraction des rayons X de la couche mince électrodéposée.

L'examen des micrographes du MEB prouve qu'il y a une structure granulaire cohésive apparente (Figures 2.4a, 2.4b) avec une taille moyenne des grains de 33  $\mu\text{m}$  environ. La valeur moyenne de la porosité est obtenue par une simple analyse numérique des images obtenues par le MEB, elle est égale à 4%.

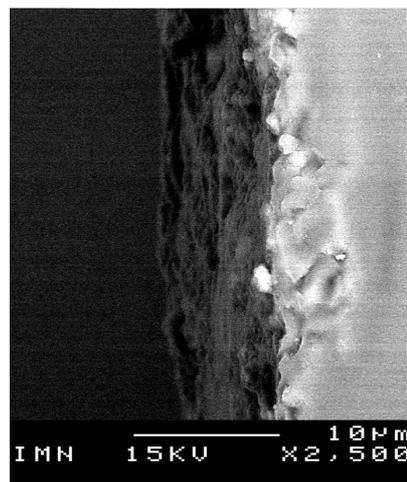
L'épaisseur moyenne du film est calculée à partir de la Figure 2.4c, elle est égale à  $7.48\mu\text{m}$ .



(a)



(b)



(c)

Figure 2.4 : Micrographes du microscope électronique à balayage de la couche du CuS déposée. (a) image de la surface, (b) image zoomée de la surface et (c) Vue transversale.

L'analyse par le spectromètre à dispersion énergétique EDX associé au MEB (Figure 2.5) révèle la présence de deux pics principaux formés à 8.04 keV et à 2.3 keV, qui correspondent aux Cu et S respectivement avec un rapport 1:1.

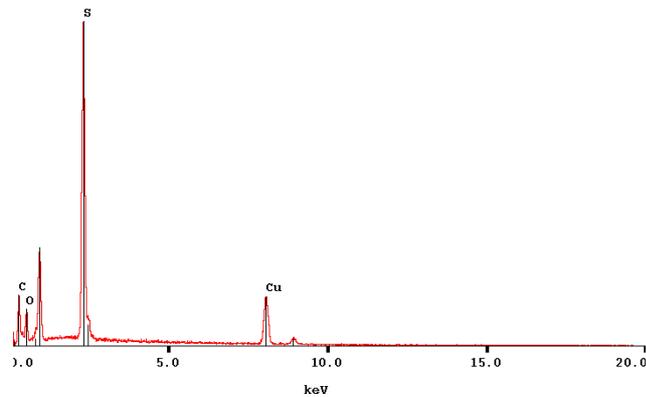


Figure 2.5 : Spectre EDX de la couche du CuS déposée.

### 2.5.2. Réponse électrochimique :

La caractérisation électrochimique de l'électrode à base de CuS électrodéposé, avec une eau bi-distillée comme électrolyte, montre une réponse rapide et stable dans des solutions concentrées ou diluées, après un traitement préliminaire de l'électrode dans la solution pendant environ 5mn. Une réponse linéaire (Figure 2.6) est observée jusqu'à une concentration des ions  $\text{Cu}^{+2}$  égale à  $10^{-6}$  mol/l, avec une pente de 24.4 mV. Ceci signifie que notre électrode présente une réponse quasi-Nernstienne.

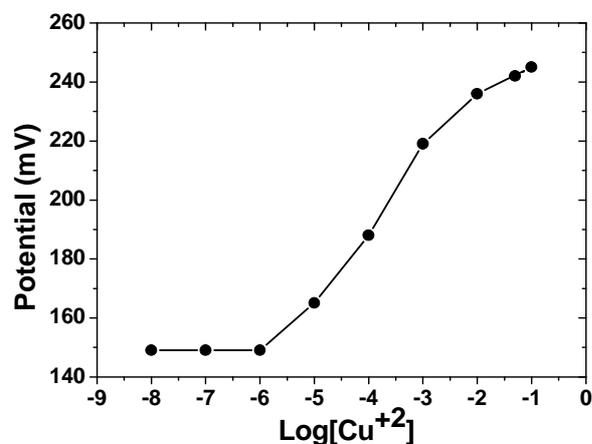


Figure 2.6 : Réponse potentiométrique de l'électrode réalisée par le procédé de déposition électrochimique.

La caractérisation électrochimique de l'électrode à base de CuS déposé par CBD avec les mêmes conditions que celles de la Figure 2.6 donne une réponse quasi-Nernstienne aussi (Figure 2.7), avec une limite de détection égale à  $10^{-5.5}$  mol/l. La pente de la partie linéaire est de 25.5 mV.

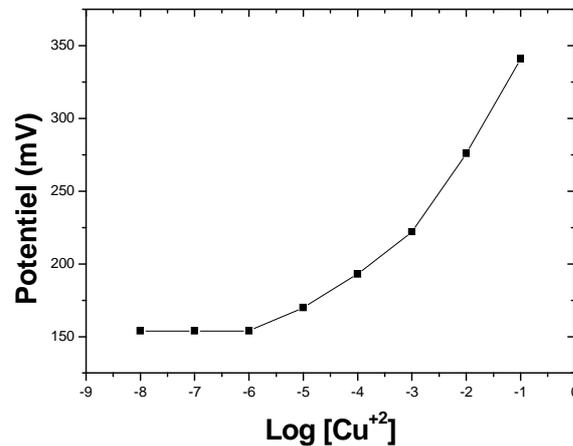


Figure 2.7 : Réponse potentiométrique de l'électrode réalisée par le procédé de déposition CBD.

### 2.5.3. Dissolution de l'électrode :

L'étude du phénomène de la dissolution des ions du cuivre implique la substitution du taux de porosité dans l'équation 2.3, pour permettre le suivi du changement de masse au lieu de la concentration. Cette conversion est nécessaire ultérieurement pour comparer les résultats observés dans les études expérimentales et celles observées par le modèle numérique, qui sera développé au chapitre 4 pour prédire le phénomène de dissolution de la couche mince du CuS du capteur.

L'équation (2.3) s'écrit alors :

$$m/m_0 = 724[Cu^{+2}] \quad (2.4)$$

L'évolution du rapport de la masse du  $Cu^{+2}$  dissout dans une solution à un pH=5.8 est illustrée sur la Figure 2.8a. La masse dissoute évolue dans une gamme qui ne dépasse pas 0.04% de la masse initiale déposée. La vitesse de la dissolution diminue après les 30 premières minutes. TANI et al. [32] ont observé le même comportement pour la dissolution d'ions du  $Cu^{+2}$  pour les membranes synthétiques et minérales de CuS. Dans notre cas, la concentration des ions  $Cu^{+2}$

dissouts, mesurée après 150 minutes d'immersion est d'environ  $0.45\mu\text{M}$ . Les concentrations trouvées ici sont nettement inférieures, comparées à celles de TANI et al. [32]. La faible dissolution des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  à partir de la couche mince de CuS développée dans le cadre de notre étude est due spécialement aux processus de dépôt utilisé qu'est l'électrodéposition. La Figure 2.8b montre l'effet du pH de la solution sur le processus de dissolution. Un faible pH décale la courbe de la cinétique de dissolution de sa forme parabolique pour avoir presque une tendance linéaire. Le taux de dissolution tend à diminuer à mesure que la valeur du pH augmente. Une telle tendance est largement observée dans la littérature [128-130].

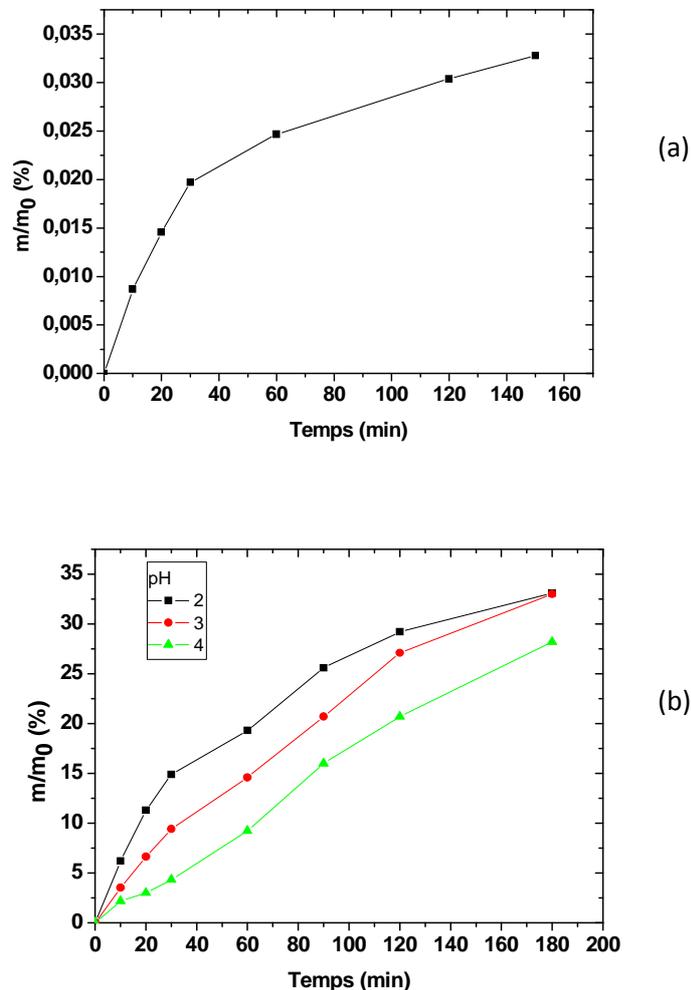


Figure 2.8 : Cinétique de la dissolution des ions  $\text{Cu}^{+2}$  à partir de la couche du CuS dans 25 ml d'eau bi-distillée à  $T=25^\circ\text{C}$  pour (a)  $\text{pH}= 5.8$  et (b)  $\text{pH}$  variable.

### Conclusion :

Une couche mince en CuS a été déposée, sur un substrat en silicium cristallin, par deux procédés différents à savoir : la déposition à partir d'un bain chimique (CBD) et le procédé d'électrodéposition. La cristallinité et la pureté des couches déposées ont été confirmées par le recours à un spectromètre à diffraction des rayons X. L'observation des couches réalisée avec un microscope électronique à balayage a confirmé leur structure granulaire cohésive avec une taille moyenne des grains de 33  $\mu\text{m}$  et un taux de porosité de moins de 4%. L'épaisseur moyenne du film déposé est de 7.48  $\mu\text{m}$ . La caractérisation électrochimique de l'électrode réalisée avec les deux procédés, a permis d'obtenir une réponse Nerstienne avec une sensibilité de 24.4 pour le procédé d'électrodéposition et 25.5 pour le procédé de la CBD et ceci dans une gamme de détection entre  $10^{-1}$  mol/l et  $10^{-6}$  mol/l environ. La dissolution de l'électrode électrodéposée a été aussi étudiée pour différentes valeurs du pH. Le suivi de la dissolution des ions de cuivre a été entrepris par le calcul du rapport entre la masse du cuivre dans la solution et la quantité initiale du cuivre dans la couche électrodéposée. Les résultats expérimentaux obtenus montrent clairement que la dissolution est beaucoup plus importante pour les faibles valeurs du pH. Cependant, le taux de dissolution ne dépasse pas 0.04% après 160mn, chose qui est très acceptable.

## CHAPITRE 3

### MODELISATION DE LA REPONSE POTENTIOMETRIQUE PAR LA METHODE MONTE CARLO

#### 3.1. Introduction :

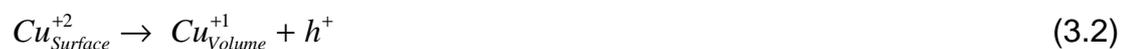
Une nouvelle méthode de calcul est proposée pour étudier la réponse potentiométrique des capteurs à base de sulfure de cuivre dédiés à la détection des ions libres  $\text{Cu}^{+2}$  dans l'eau. Le schéma numérique est basé sur la simulation Monte Carlo d'échanges d'ions entre la solution et la surface de la couche mince de  $\text{CuS}$ . La probabilité d'échange des ions  $\text{Cu}^{+2}$  est le principal facteur qui régit la variation du potentiel de l'électrode par rapport à la concentration du  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution. Trois caractéristiques de la réponse de détection sont étudiées, à savoir le seuil de détection, la concentration de saturation et la pente de la partie linéaire de la courbe de la réponse électrochimique. La validation du modèle est réalisée par la comparaison des résultats obtenus avec ceux de l'étude expérimentale effectuée au chapitre 2 ainsi qu'avec les données de la littérature traitant de la détection de  $\text{Cu}^{+2}$ .

Le modèle proposé repose sur le principe que la détection de  $\text{Cu}^{+2}$  est obtenue par l'échange (Figure 3.1) des ions de cuivre entre la solution et la surface de la couche mince de  $\text{CuS}$  [23, 62, 131] :



Le processus d'échange peut être réversible, comme indiqué par l'équation précédente.

VLASOV et BYCHKOV [23] ont exprimé la réponse du capteur par le processus de transfert de charge entre la couche d'interface et le volume du capteur. Cet échange est exprimé par l'équation suivante :



Avec :

$h^+$  est le site vacant ayant une charge positive.

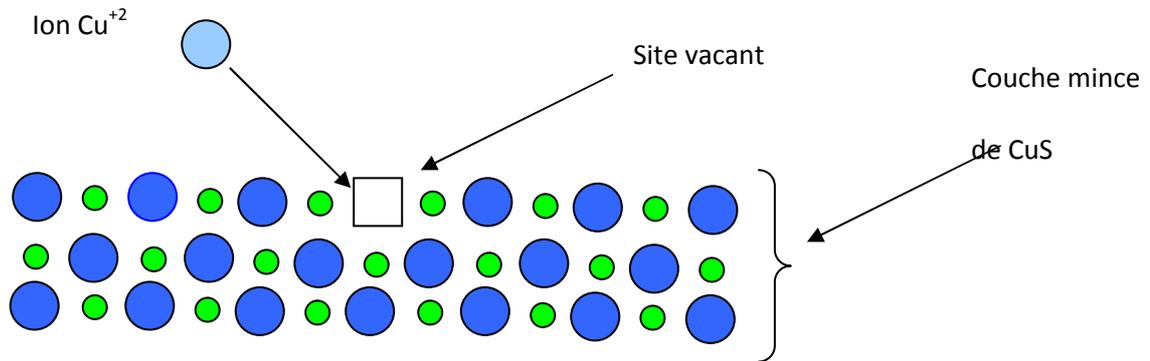


Figure 3.1 : Echange d'ions de  $Cu^{+2}$  entre la solution et la couche mince du capteur de détection des ions de  $Cu^{+2}$ .

Le processus rapporté par VLASSOV et BYCHKOV dans l'équation (3.2) représente le mécanisme de détection de  $Cu^{+2}$  dans le cas d'une couche mince en CuS. Un tel processus dépend de plusieurs facteurs tels que la présence de défauts, la structure cristalline et la nature des mécanismes de diffusion dans la membrane.

Dans cette partie de la thèse, une nouvelle approche numérique est suggérée pour donner une explication quantitative du comportement électrochimique d'un capteur à base de CuS à l'aide de la technique Monte Carlo. Cette technique est utilisée dans différentes situations physiques où les phénomènes déterministes ne sont pas complètement connus [132-135]. Récemment, elle a été utilisée pour prédire le comportement potentiostatique d'une couche d'aluminium réalisée par le procédé SPD (Spray Pyrolysis Deposition) [136]. La simulation Monte Carlo est basée sur la corrélation entre la probabilité d'un événement donné, par exemple l'adsorption d'un ion sur la surface d'une membrane, et de sa représentativité statistique au sein d'un grand nombre d'événements qui peuvent avoir lieu. L'idée développée dans ce chapitre est de construire une nouvelle approche qui concerne les échanges d'ions de  $Cu^{+2}$  entre la solution et l'électrode de détection et d'extraire ainsi sa réponse électrique. La formulation mathématique du modèle est détaillée, discutée et validée à partir des données expérimentales.

### 3.2. Description du modèle :

La simulation de la sensibilité d'un capteur aux ions de cuivre libres ( $\text{Cu}^{+2}$ ) en solution, est réalisée en utilisant un capteur électrochimique basé sur un dépôt de couches minces de sulfure de cuivre CuS. L'échange ionique des ions de cuivre de la solution à la surface d'une couche mince de CuS est simulé en utilisant les hypothèses suivantes :

- La conductivité électrique est due uniquement à la conductivité ionique [137].
- Tous les ions provenant de la solution et adhérant sur la surface de la couche mince, contribuent au phénomène de transport électrique. Ceci peut être expliqué par le fait que le temps de réponse du capteur est beaucoup plus court que celui de la diffusion des ions entre la surface et le volume du capteur [138, 139].
- Le modèle proposé fonctionne à basse température, où les particules d'ions dans la solution sont localisées [140] parce que, dans le cas de températures élevées, les ions se déplacent librement.
- L'échange des ions  $\text{Cu}^{+2}$  dépend de la disponibilité des sites de surface qui sont déterminés par la présence de défauts tels que les sites vacants, les cavités et les dislocations [141, 142]. La distribution spatiale de ces sites est supposée être homogène.
- L'activité des ions est supposée égale à leur concentration.

La probabilité d'échange du  $\text{Cu}^{+2}$  est contrôlée par deux facteurs. Le premier facteur est décrit par la probabilité pour que la surface de la couche mince reçoive des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Cette probabilité dépend du rapport entre le nombre des sites vacants et le nombre total des sites des atomes du cuivre sur la surface de la couche mince. Cette probabilité peut être écrite sous la forme suivante :

$$P_1 = \frac{n_s}{n_{\text{Cu}} + n_{0s}} \quad (3.3)$$

avec :

$n_s$ , est le nombre de sites vacants durant l'échange ionique,

$n_{Cu}$ , est le nombre des atomes de cuivre sur la surface de la couche mince.

$N_{0s}$ , est le nombre initial des sites vacants avant l'échange ionique sur la surface de la couche mince.

Le deuxième facteur décrit le taux de couverture de la surface de la couche mince du CuS. Il dépend directement du rapport entre le nombre d'ions libres  $Cu^{+2}$  dans la solution et l'ensemble des sites des atomes du cuivre sur la surface de la couche mince. Cette probabilité s'écrit comme suit :

$$P_2 = \frac{n_c}{n_{Cu} + n_{0s}} \quad (3.4)$$

Avec :

$n_c$ , est le nombre d'ions de cuivre dans la solution en face de la surface de la couche mince.

La probabilité d'échange des ions de cuivre  $Cu^{+2}$  entre la solution et la surface de la couche mince est égale à :

$$P = P_1 P_2 \quad (3.5)$$

La substitution de  $P_1$  et de  $P_2$  dans l'équation (3.5) donne :

$$P = \frac{n_c n_s}{(n_{Cu} + n_{0s})^2} \quad (3.6)$$

Afin de donner des poids différents aux deux termes de l'équation (3.6), un exposant  $\chi$  (avec  $0 < \chi < 1$ ) est introduit comme suit :

$$P = \frac{n_c^\chi n_s}{(n_{Cu} + n_{0s})^{\chi+1}} \quad (3.7)$$

Sur la base de cette définition, la probabilité d'échange d'ions  $Cu^{+2}$  tend à augmenter avec des valeurs élevées de la densité de sites vacants ainsi que de celui des ions de cuivre  $Cu^{+2}$  dans la solution.

La couche du CuS cristallin étudiée est schématisée sur une grille 3D, contenant  $100 \times 100 \times 4$  sites où chaque site représente une cellule élémentaire. Les ions de cuivre sont introduits dans la grille selon les paramètres structurels de la maille élémentaire du CuS présenté au chapitre 1 [47, 48].

Afin d'étudier la réponse potentiométrique du capteur, le potentiel  $V$  est calculé comme suit :

$$V = R I \quad (3.8)$$

$R$  est la résistance électrique de la couche mince du CuS, elle dépend des paramètres expérimentaux du procédé de déposition de la couche mince [143, 144].

$I$  est le courant créé par l'échange des ions de cuivre entre la solution et la couche mince. Sa valeur dépend de la probabilité  $P$ . Le calcul de ce courant implique la division du nombre des ions  $\text{Cu}^{+2}$  échangés, sur le temps de simulation.

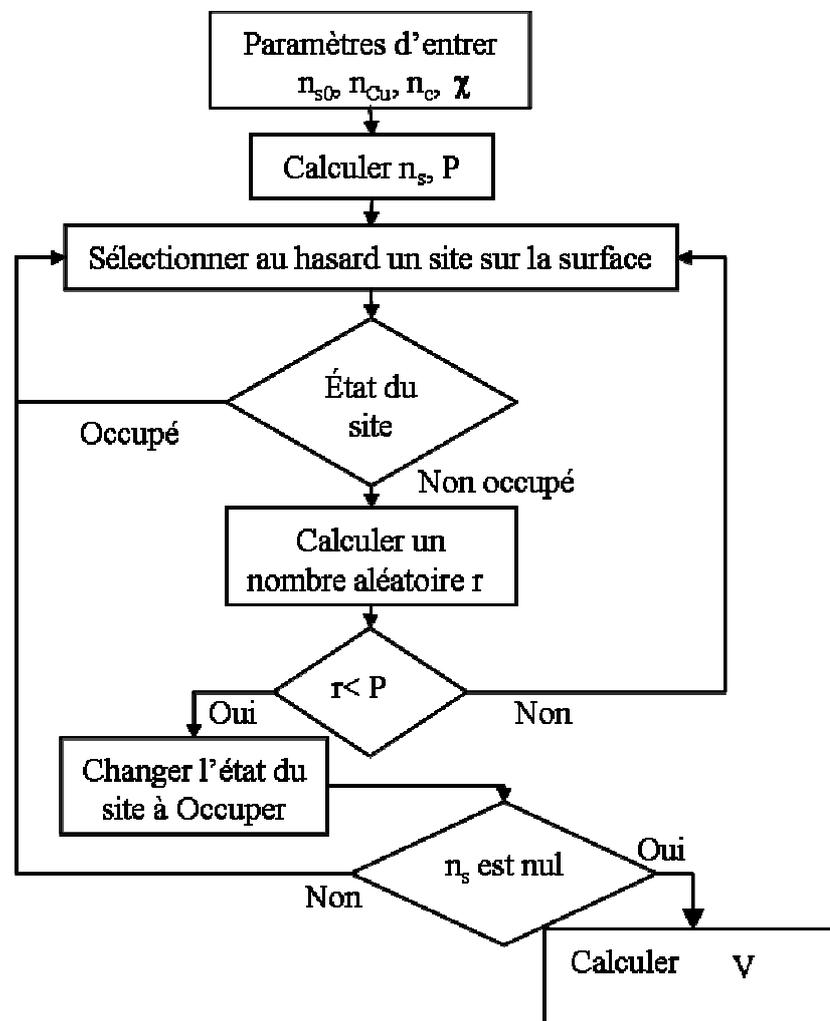


Figure 3.2 : Algorithme Monte Carlo pour le calcul d'échange des ions.

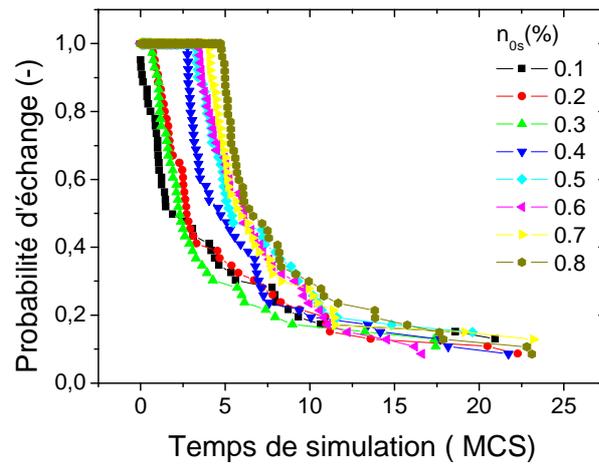
L'organigramme illustré sur la Figure 3.2 résume les principales étapes pour le calcul du potentiel électrochimique résultant de l'échange des ions du cuivre entre la solution et la couche mince en CuS. Elles sont décrites comme suit :

- 1- Entrer les paramètres d'entrée ( $n_{s0}$ ,  $n_{Cu}$ ,  $n_c$ ,  $\chi$  );
- 2- Calculer  $n_s$  et P;
- 3- Procéder à la boucle itérative d'échange d'ions  $Cu^{+2}$  avec un nombre de pas Monte Carlo (MCS) prédéfini, sachant qu'un pas MCS représente le nombre total de tentatives sur toute la grille simulée, Il représente l'unité du temps de simulation :
  - a- Sélectionner au hasard un site de surface;
  - b- Si l'état du site est inoccupé alors;
  - c- Calculer un nombre aléatoire  $r$  avec  $0 < r < 1$ ;
  - d- Si  $r < P$  alors : changement d'état du site vers « état occupé »;
  - e- Arrêter la boucle si  $n_s$  est nul;
- 4- Calculer le potentiel  $V$  en fonction du temps de simulation.

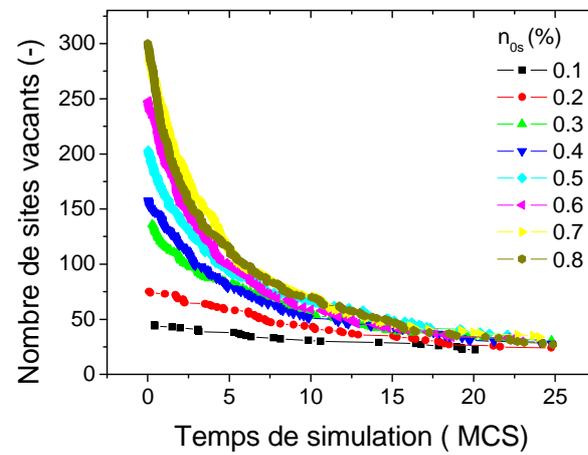
### 3.3. Résultats et discussion :

L'étude de la réponse potentiométrique du capteur d'ions de cuivre (II) basé sur une couche mince de CuS est entreprise en variant le taux initial des sites vacants  $n_{0s}$  sur la surface de la couche mince, ainsi que l'exposant  $\chi$  figurant sur la probabilité.

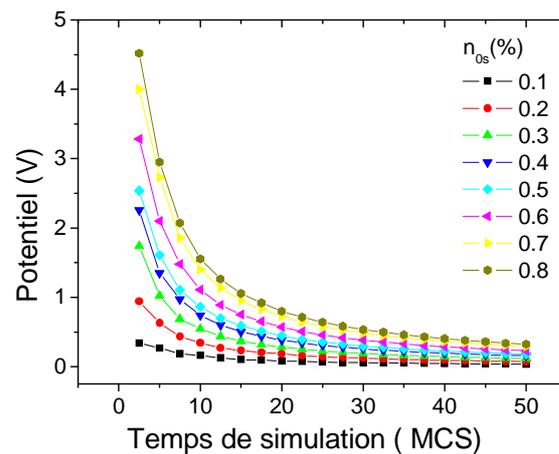
La Figure 3.3a montre l'évolution de la probabilité d'échange en fonction du temps de simulation, en variant le taux initial des sites vacants et en gardant la valeur de l'exposant constante ( $\chi = 1$ ). Le taux initial des sites vacants est varié dans une gamme réduite allant de 0,1 à 0,9%. La concentration de  $Cu^{+2}$  dans la solution est supposée égale à  $10^{-5}$  mole/l. La probabilité tend à diminuer brusquement à partir de l'unité lors des premiers pas de calcul Monte Carlo. Ce comportement asymptotique est expliqué par l'indisponibilité des sites d'échange sur la surface. Cependant, l'augmentation de  $n_{0s}$  maintient des niveaux plus élevés de la probabilité d'échange car ceci induit une augmentation du nombre de sites vacants mis en œuvre.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.3 : (a) Evolution de la probabilité d'échange, (b) le nombre de sites vacants et (c) le potentiel en fonction du temps de simulation. La concentration de  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution est  $10^{-5}$  mole / l.

La Figure 3.3b illustre l'évolution du nombre de sites vacants en fonction du temps de simulation en utilisant les mêmes conditions que dans la Figure 3.3a. Toutes les courbes affichent une forme exponentielle décroissante. La décroissance devient modérée pour les faibles valeurs du taux initial de sites vacants sur la surface de la couche mince de CuS.

La Figure 3.3c montre l'évolution, en fonction du temps de simulation, du potentiel résultant de l'échange d'ions de  $\text{Cu}^{+2}$  entre la solution et la surface de la couche mince. Il est calculé à partir de l'équation (3.8). Le profil de variation du potentiel est similaire à celui du nombre de sites vacants (Figure 3.3b). L'élargissement de la gamme de variation du potentiel nécessite l'augmentation du taux initial des sites vacants.

La reproductibilité des résultats est testée en utilisant une valeur de l'exposant  $\chi$  égale à 0,3 et un taux initial de sites vacants de 0,3%. Avec dix calculs effectués pour un temps de simulation de 25 MCS, les résultats obtenus ne dépendent pas du nombre de calcul comme on pouvait s'y attendre avec la nature probabiliste de la méthode Monte Carlo. L'écart trouvé pour les valeurs de potentiel est inférieur à 3% (Figure 3.4).

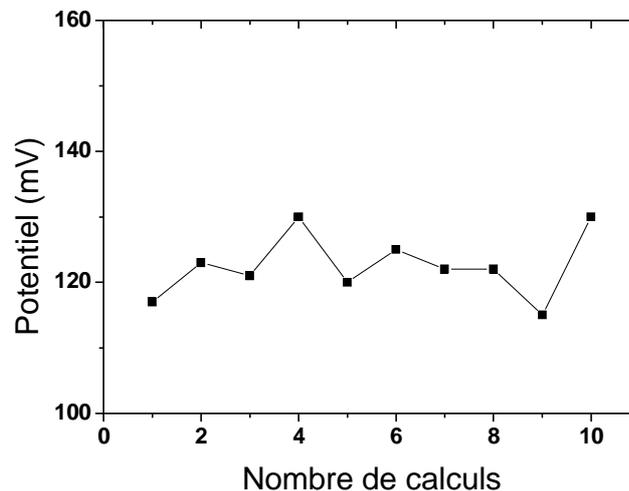


Figure 3.4 : Reproductibilité des résultats avec un temps de simulation égal à 25MCS. La concentration des ions de cuivre dans la solution est supposée être égale à  $10^{-5}$  mole/l.

Afin de prédire la réponse potentiométrique du capteur, le potentiel  $V$  est tracé en fonction du logarithme décimal de la concentration de  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution. La Figure 3.5a représente la réponse potentiométrique calculée pour un taux initial de sites vacants variable, en maintenant la valeur de l'exposant constante ( $\chi = 1$ , ce qui signifie un poids égal pour  $P_1$  et  $P_2$  dans l'équation 3.7). Le taux initial de sites vacants est pris dans la gamme (0,1 - 0,9)% et  $t_{\text{max}}=25\text{MCS}$ . La Figure 3.5a montre bien une pente variable, de la partie linéaire, qui dépend du taux initial des sites vacants. Le comportement Nernstien (défini par une pente de 30mV) est obtenu pour un taux de 0,1%. Dans ce cas, la pente de la partie linéaire est d'environ 29mV, qui est en conformité avec l'équation de Nernst :

$$V = V_0 + S \log(C) \quad (3.9)$$

avec :

$V$  est la tension mesurée.

$V_0$  est le potentiel standard.

$S$  est la pente de la courbe de la réponse ( $S = 0,0592 / z$ , où  $z$  est la charge ionique).

$C$  est la concentration de  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution.

La Figure 3.5b représente la réponse potentiométrique pour diverses valeurs de l'exposant, en gardant le taux initial des sites vacants constant (0,3%). L'exposant est varié dans la gamme de 0,2 à 0,9. La partie linéaire de la courbe de réponse (variation du potentiel en fonction de  $\log(C)$ ) tend à augmenter avec les petites valeurs de l'exposant. Cette partie linéaire, a une pente de 30 mV (comportement Nernstien) pour  $\chi = 0,25$ . Elle est délimitée par  $\log(C) = -7$  et  $\log(C) = -0.5$ . La gamme de détection, qui est limitée par la partie linéaire de la variation du potentiel en fonction de  $\log(C)$ , augmente avec les petites valeurs de l'exposant.

L'analyse de la réponse d'un capteur donné nécessite la connaissance de trois paramètres importants qui sont :

- La pente de la partie linéaire : Elle informe sur le comportement Nernstien d'un capteur donné. Dans le cas des ions de  $\text{Cu}^{+2}$ , elle doit être proche de 30 mV [31-34].

- Le seuil de détection : Ce paramètre est déterminé par la concentration minimale des ions qui assure le début de sensibilité du capteur.
- La concentration de saturation : Elle Correspond à l'état d'équilibre défini par un potentiel constant en fonction de  $\log(C)$ . C'est la valeur au-delà de laquelle le capteur n'est plus sensible à l'augmentation de la concentration.

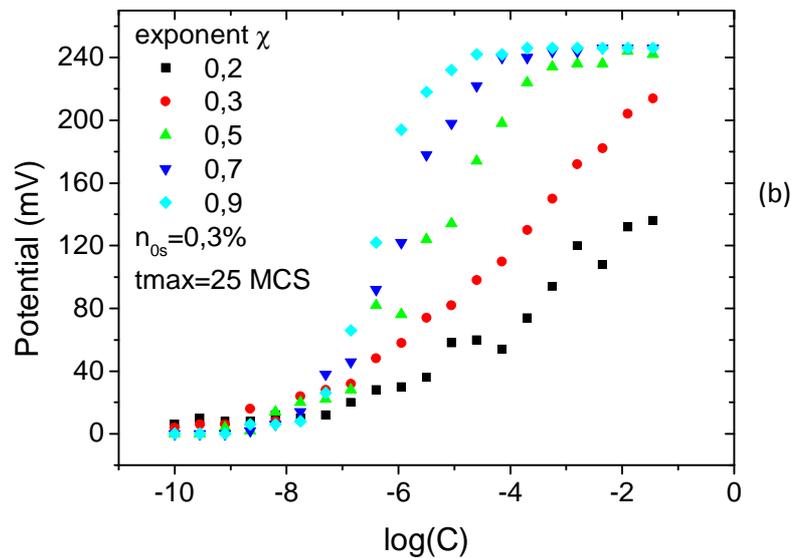
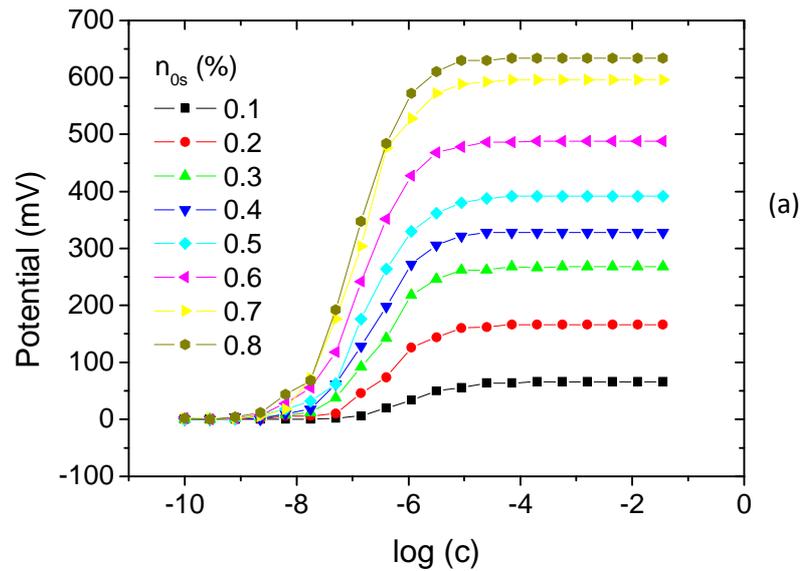


Figure 3.5 : Réponse potentiométrique d'une électrode sélective aux ions de  $\text{Cu}^{+2}$  basée sur une couche mince de  $\text{CuS}$ . (a) Réponse en fonction du taux initial des sites vacants. (b) réponse en fonction de  $\chi$ .

Afin de déterminer ces paramètres avec précision, il est utile d'utiliser une fonction convenable pour la réponse potentiométrique, tel qu'une sigmoïde. La fonction de Boltzmann est très adaptée pour extraire les principaux paramètres ciblés

$$V = \beta + \frac{\alpha - \beta}{1 + \exp\left(\frac{\log(c) - \log(c_0)}{\gamma}\right)} \quad (3.10)$$

avec :

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\log(c_0)$  sont les paramètres d'ajustement à déterminer.

La limite de détection est donnée par  $\alpha$ , et la concentration de saturation est tout simplement  $\beta$ . La pente est calculée à partir de la première dérivée du potentiel au point  $(\log(c_0), (\alpha + \beta)/2)$ . Elle est donnée par l'expression :

$$V' = \frac{\beta - \alpha}{4 \log(c_0)} \quad (3.11)$$

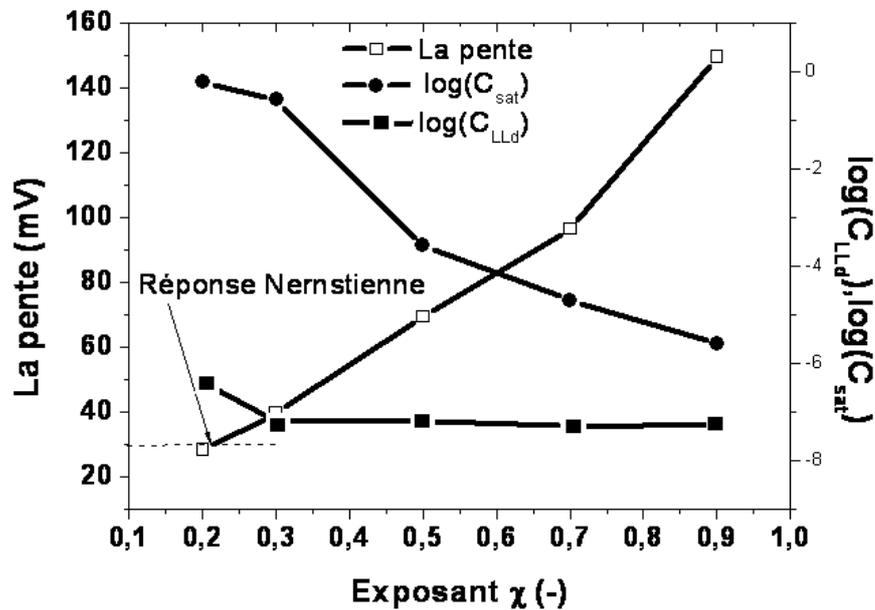


Figure 3.6 : Variation de la limite de détection, la concentration de saturation et de la pente en fonction de l'exposant  $\chi$ . Le taux initial des sites vacants est égal à 0,3%.

La variation de ces paramètres est illustrée sur la Figure 3.6 en fonction de l'exposant  $\chi$ , En gardant le taux des sites vacants constant (0,3%). La limite de détection varie légèrement avec  $\chi$ , alors que la concentration de saturation tend à diminuer rapidement avec l'exposant  $\chi$ . Dans la même figure, on peut constater que la pente de la courbe de réponse augmente de façon presque linéaire avec  $\chi$ .

#### 3.4. Validation du modèle :

La première étape de la validation du modèle consiste à la prédiction du comportement Nernstien, ce qui correspond à une pente d'environ 30 mV [31-34] de la partie linéaire de la réponse potentiométrique. Le Tableau 3.1 montre la corrélation entre l'exposant prédit et le taux initial des sites vacants, correspondant à une telle valeur de la pente (Figure 3.7). La fonction de corrélation entre les deux paramètres est une fonction exponentielle décroissante donnée par :

$$n_s (\%) = 0.16 + 2.63 \exp(-13\chi) \quad (3.12)$$

Avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0,969$

Tableau 3.1 : Relations entre les paramètres du modèle pour la prédiction d'un comportement Nernstien.

Taux initial des sites vacants disponibles	Exposant $\chi$
0.05	1.50
0.10	1.00
0.15	0.40
0.20	0.35
0.30	0.25

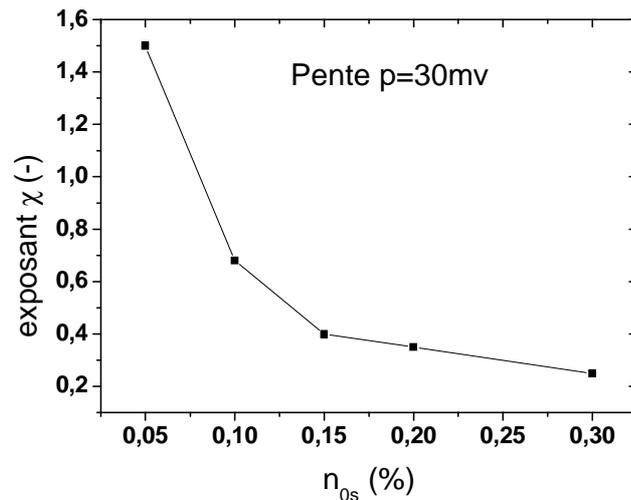


Figure 3.7 : Variation de l'exposant  $\chi$  en fonction du taux initial des sites vacants pour avoir une pente de la réponse potentiométrique égale à 30mV.

La deuxième validation de notre modèle est entreprise en comparant les résultats obtenus pour le calcul de la pente et de la limite de détection avec ceux obtenus dans le cadre de l'étude expérimentale développée dans notre étude [145] ainsi qu'avec les données publiées dans la littérature concernée [31-34]. Les courbes de réponses potentiométriques pour les différents capteurs des ions de cuivre à base de CuS rapportés dans ces littératures sont numérisées à l'aide d'une macro qui a été développée en langage « C » et exécutée avec le logiciel ImageJ dédié au traitement d'image (Figure 3.8). La fonction sigmoïde est utilisée, comme indiqué ci-dessus, afin de déterminer les paramètres de détection associés à chaque réponse potentiométrique (Tableau 3.2). Les résultats obtenus sont très proches des courbes expérimentales comme en témoigne le coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,99$ ).

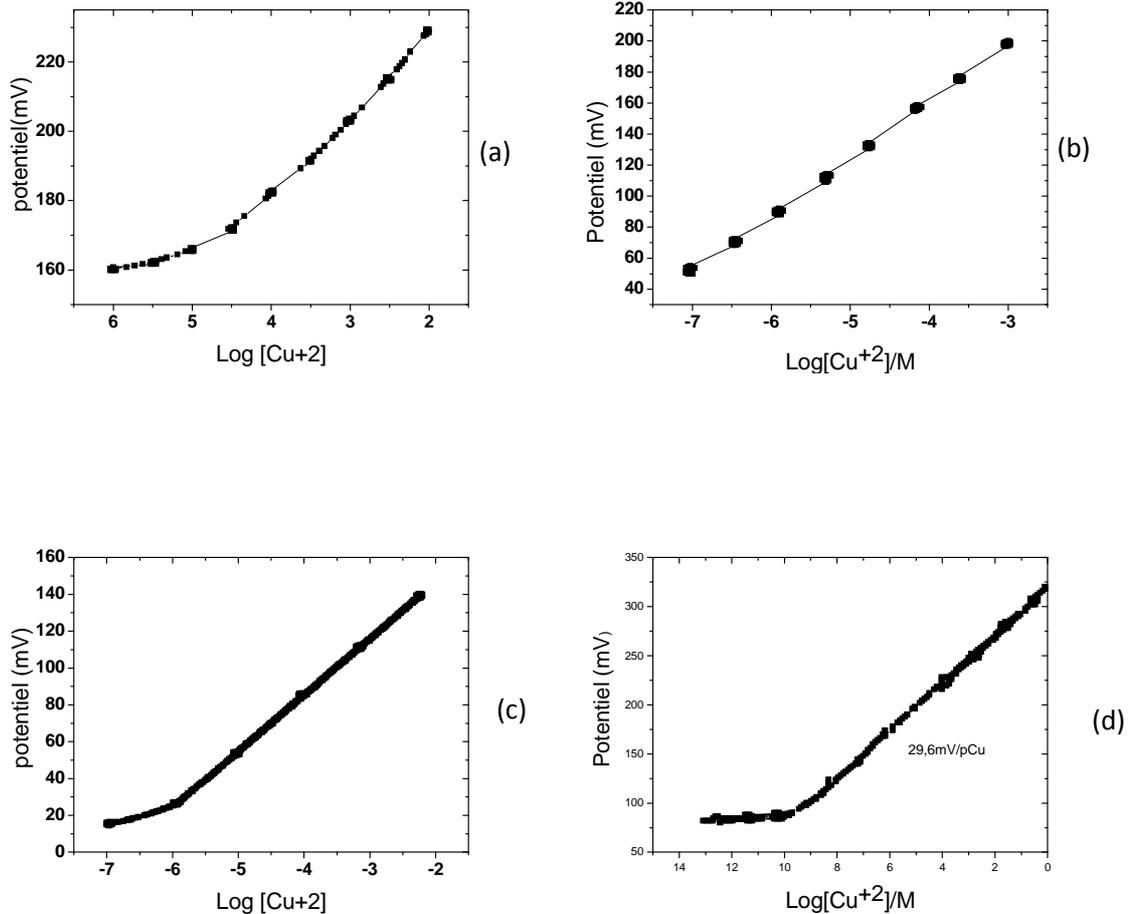


Figure 3.8 : Réponses potentiométriques des capteurs développés dans la littérature (a) la référence [31], (b) la référence [32], (c) la référence [33] et (d) la référence [34].

Les courbes expérimentales sont reproduites par la recherche des paramètres du modèle adéquat (i.e. l'exposant  $\chi$  et le taux initial des sites vacants) qui répondent aux paramètres du capteur (la limite et la sensibilité de la détection) obtenus par la fonction Sigmoïde. A cet effet, les paramètres de notre modèle sont combinés en utilisant les gammes suivantes: 0,05 à 1,00 pour l'exposant  $\chi$  et de 0,05 à 0,3% pour le taux initial de sites vacants. Le Tableau 3.3 illustre les résultats obtenus pour une tranche de combinaisons (taux initial de sites vacants égal à 0.3%). Comme on peut le constater à partir du Tableau 3.2, l'exposant  $\chi$  varie dans toute la gamme alors que le taux initial des sites vacants est presque centré autour de 0,2. Les réponses numériques sont en bon accord avec les courbes expérimentales. Le pourcentage d'erreur entre les résultats

numériques et expérimentaux est acceptable (<10%) pour les deux paramètres étudiés (i.e. la pente et la limite de détection).

Tableau 3.2 : Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux.

Réf.	Valeurs expérimentales		Fonction sigmoïde			Paramètres de model		Erreur (%)	
	Pente	Limite de détection Log(C <sub>LLD</sub> )	Pente	Limite de détection Log(C <sub>LLD</sub> )	R <sup>2</sup>	$\chi$	Taux initial des sites vacants	Pente	Limite de détection Log(C <sub>LLD</sub> )
[34]	29.60	-8.00	27.10	-9.88	0.996	0.30	0.2	4.0	9.00
[31]	25.60	-4.00	25.60	-4.90	0.998	0.20	0.2	1.9	5.90
[33]	30.00	-4.00	32.97	-6.85	0.996	0.15	0.4	9.0	1.70
[32]	30.00	-7.00	36.60	-9.32	0.999	0.05	0.2	6.0	0.28
Notre capteur électrodéposé [145]	24.4	-6.00	31.95	-5.28	0.999	0.2	0.3	5.9	9.8

Tableau 3.3 : Calcul de la pente et de la limite de détection pour différentes valeurs de l'exposant avec un taux initial des sites vacants égale à 0.3%.

Exposant $\chi$	Limite de détection, Log(C <sub>LLD</sub> )	Concentration de saturation, Log(C <sub>Sat</sub> )	Pente (mV)
0.2	-6.38	-0.21	28.2
0.3	-7.21	-0.58	39.6
0.5	-7.18	-3.58	69.4
0.7	-7.30	-4.70	96.4
0.9	-7.23	-5.60	149.5

### Conclusion :

Le modèle développé dans cette partie de travail consiste à prédire le comportement électrochimique de l'électrode sélective développée au deuxième chapitre. Il est basé sur l'explication du phénomène de la détection par l'échange ionique entre la solution et la couche mince en CuS, sensible aux ions de Cuivre  $\text{Cu}^{+2}$ . Cet échange est régi par une probabilité qui dépend de deux facteurs important ; le premier facteur est la probabilité pour que la surface de la couche mince reçoit des ions  $\text{Cu}^{+2}$ , et le deuxième terme est relatif au taux de couverture de la surface de la couche mince en ions  $\text{Cu}^{+2}$ . La forme proposée pour la probabilité est lié au taux initial des sites vacants sur la surface de la couche mince  $n_{0s}$  ainsi que du paramètre  $\chi$ , avec  $0 < \chi < 1$ , introduit comme exposant pour le deuxième terme de la probabilité, pour donner plus de poids à un terme de probabilité par rapport à l'autre. Le modèle développé est basé sur une méthode de calcul stochastique dit Monte Carlo. L'implémentation de ce modèle dans un logiciel de programmation permet de prédire le comportement Nernstien de notre capteur et ceci pour des valeurs précises du taux initial des sites vacants  $n_{0s}$  et de l'exposant  $\chi$ . La validation de notre modèle a été effectuée par la comparaison des résultats numériques obtenus, avec ceux de l'expérimentale disponibles au niveau deuxième chapitre ainsi que dans la littérature spécialisée.

## CHAPITRE 4

### MODELISATION DE LA DISSOLUTION DES IONS DE CUIVRE PAR LA METHODE MONTE CARLO

#### 4.1. Introduction :

Le contrôle continu et *in-situ* de polluants dans l'environnement est nécessaire pour se passer de l'opération de prélèvement. Ceci permet de suivre et de réagir rapidement lors d'une augmentation anormale de la concentration de ces polluants. Les mesures *in-situ* et en continu exigent la stabilité et la fiabilité de la réponse du capteur, et que leur utilisation doit être étendue sur de longues périodes sans entretien [18]. Une mesure directe de la concentration d'espèce ionique implique l'immersion de la membrane sensible de la sonde dans le milieu aqueux. La dissolution de la membrane est alors un facteur très important qui renseigne sur l'efficacité de la sonde utilisée. De ce point de vu, les matériaux chalcogénures sont de bons candidats pour une telle application typique. Ces matériaux sont employés dans plusieurs technologies telles que, les revêtements des panneaux solaires, les sources de laser et les filtres optiques [16, 28, 61, 62, 118]. Les sulfures de cuivres, sous forme de couches minces ou en pastilles, sont des matériaux de choix pour le développement de capteurs chimiques stables et résistants dans les milieux liquides pour la détection du  $\text{Cu}^{+2}$ .

Dans cette partie du travail une modélisation du phénomène de la dissolution de la couche de mono-sulfure de cuivre est effectuée. Une nouvelle approche, basée sur une simulation Monte Carlo (MC), est développée pour expliquer quantitativement la perte des ions de  $\text{Cu}^{+2}$ .

Le phénomène de la dissolution de  $\text{Cu}^{+2}$  a été intensivement étudié expérimentalement pendant ces dernières années par plusieurs auteurs. TANI et al. [32] ont étudié l'effet de l'oxygène dissout dans l'eau sur la dissolution du  $\text{Cu}^{+2}$  à partir d'une couche minérale (minerai) et une autre synthétisée de  $\text{CuS}$ . Ils ont trouvé que la dissolution de ces membranes est accélérée significativement dans une solution de Trien que dans l'eau pure et ceci pour différentes valeurs de pH. PUNGOR et al. [35] ont étudiés la dissolution des ions de cuivre à partir des

électrodes sous forme de pastilles en CuS ainsi qu'avec des électrodes en CuS mélangé avec du silicone. Ils ont constaté que l'ajout du silicone réduit considérablement la dissolution du  $\text{Cu}^{+2}$ . HOYER [146] a également étudié l'effet du temps d'immersion sur le dégagement du cuivre d'une électrode sélective, commercialisée sous le nom « Radiomètre », pour la détection des ions de cuivre. Il a trouvé un rapport constant entre la quantité de cuivre dissout et le temps d'immersion.

La dégradation des membranes sélectives des capteurs basés sur le CuS lors de leur immersion dans l'eau est inhérente au dégagement des ions de cuivre et de soufre [146], sachant que le faible coefficient de solubilité du CuS est égal à  $10^{-36}$  [147]. Le dégagement du cuivre et du soufre est affecté par plusieurs paramètres. La présence d'oxydants [33, 35, 36] et de chlorures [148] peut accélérer la dissolution du cuivre d'un capteur à base d'une couche mince de CuS. Les milieux acides accélèrent aussi fortement le processus de dissolution [36]. La présence de l'oxygène dans la solution peut également, et de manière significative, augmenter le taux de la dissolution des ions de cuivre à partir d'une couche de CuS [32]. En outre, la polarisation de l'électrode sélective réagit fortement sur le taux de dissolution des ions de cuivre ou de soufre [149]; la polarisation anodique favorise la dissolution des ions du cuivre de la membrane tandis que la polarisation cathodique diminue la dissolution du cuivre et augmente celle du soufre.

#### 4.2. Description du modèle :

Le modèle développé dans le cadre de cette étude est bidimensionnel. Seules les directions latérales perpendiculaires à la direction de croissance sont prises en considération. Le phénomène de dissolution est supposé être isotropique. Une région d'intérêt représentant une coupe de la couche du CuS est schématisée sur une grille 2D avec des dimensions qui varient entre 30 x 30 sites et 200 x 200 sites carrés. L'unité de longueur est exprimée comme étant le site unitaire (s.u.). Le changement de la taille de la grille exprime ici la résolution en tenant compte du processus de dissolution. Les sites carrés sont marqués selon leurs états dans la solution ; « 0 » pour les sites inactifs (inertes), « 1 » pour les sites actifs et « 2 » pour les sites dissouts. La Figure 4.1 illustre le principe du mécanisme de la dissolution.

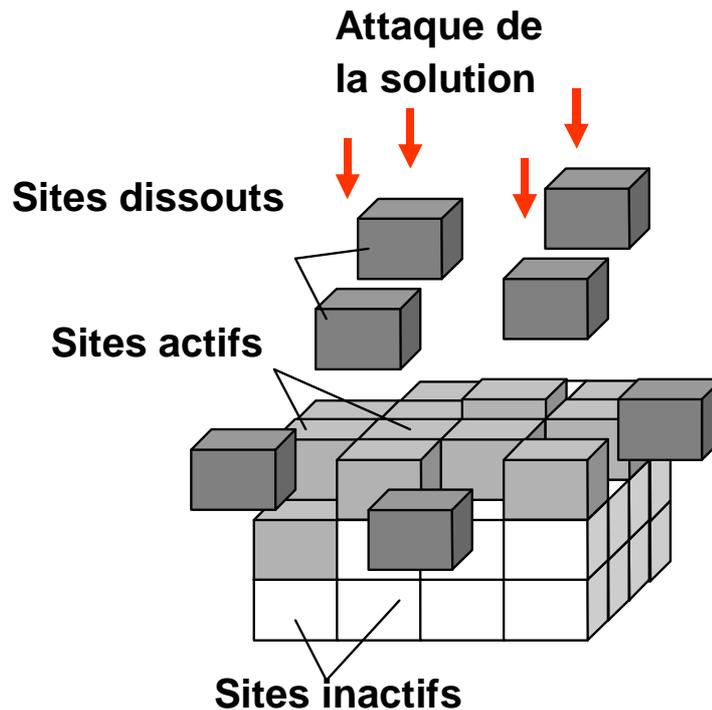


Figure 4.1 : Illustration schématique de la représentation en grille de la surface.

La simulation de la dissolution du  $\text{CuS}$  est effectuée en considérant la possibilité que chaque site peut changer son état d'actif en dissout en induisant le changement d'états des sites premiers voisins, d'inerte à actif. Ce changement d'état est lié à une certaine probabilité définie selon les règles de la méthode de simulation dite Monte Carlo. Selon la méthode de simulation Monte Carlo, la probabilité de dissolution est convertie en série de changements d'états admis [136]. Ces tentatives de changements d'états sont exécutées en choisissant aléatoirement des sites à partir de la grille entière. Après  $N \times N$  tentatives, avec  $N$  est la dimension de la grille, un pas Monte Carlo (MCS, Monte Carlo step) est effectué. Ce nombre caractéristique de tentatives de changement d'état représente notre unité de temps de calcul.

Le taux de dissolution dépend de la probabilité du changement d'état. Une grande probabilité engendrerait logiquement un processus de dissolution avec un régime accéléré. Des formes constantes, linéaires et exponentielles de la probabilité  $P(t)$  de dissolution du  $\text{Cu}^{+2}$  sont employées, avec  $t$  est le temps de simulation.

La probabilité constante de dissolution signifie l'insensibilité du phénomène de dissolution au temps de simulation. Elle s'écrit comme suit :

$$P(t) = P_0 \quad (4.1)$$

La forme linéaire de la probabilité de dissolution s'écrit comme suit :

$$P = P_i + (P_f - P_i)t/t_{\max} \quad (4.2)$$

avec

$p_i$  et  $p_f$  sont les probabilités initiale et finale de dissolution à  $t = 0$  et à  $t = t_{\max}$  respectivement.

La forme exponentielle de la probabilité de dissolution est présentée comme suit :

$$P = P_i \exp^{-B t} \quad (4.3)$$

avec

$B$  est une constante de décroissance.

L'équation (4.3) peut être modifiée pour avoir la forme suivante :

$$P = P_i \left( P_f / P_i \right)^{t/t_{\max}} \quad (4.4)$$

Les étapes principales du programme de simulation de la dissolution du  $\text{Cu}^{+2}$  sont récapitulées dans l'organigramme représenté sur la Figure 4.2.

La variable calculée dans le cadre de ce travail numérique est exprimée comme étant le rapport entre le nombre des sites dissouts et celui du nombre total des sites. Ce rapport est directement comparé aux valeurs expérimentales. En outre, le changement de la topographie du bord du capteur, exposé à la solution, est suivi en calculant sa longueur entière (modele 2D) durant la dissolution et en la comparant à sa valeur initiale avant immersion dans la solution. Tous les calculs présentés dans ce cadre sont répétés quatre fois, pour ne prendre en considération que la valeur moyenne.

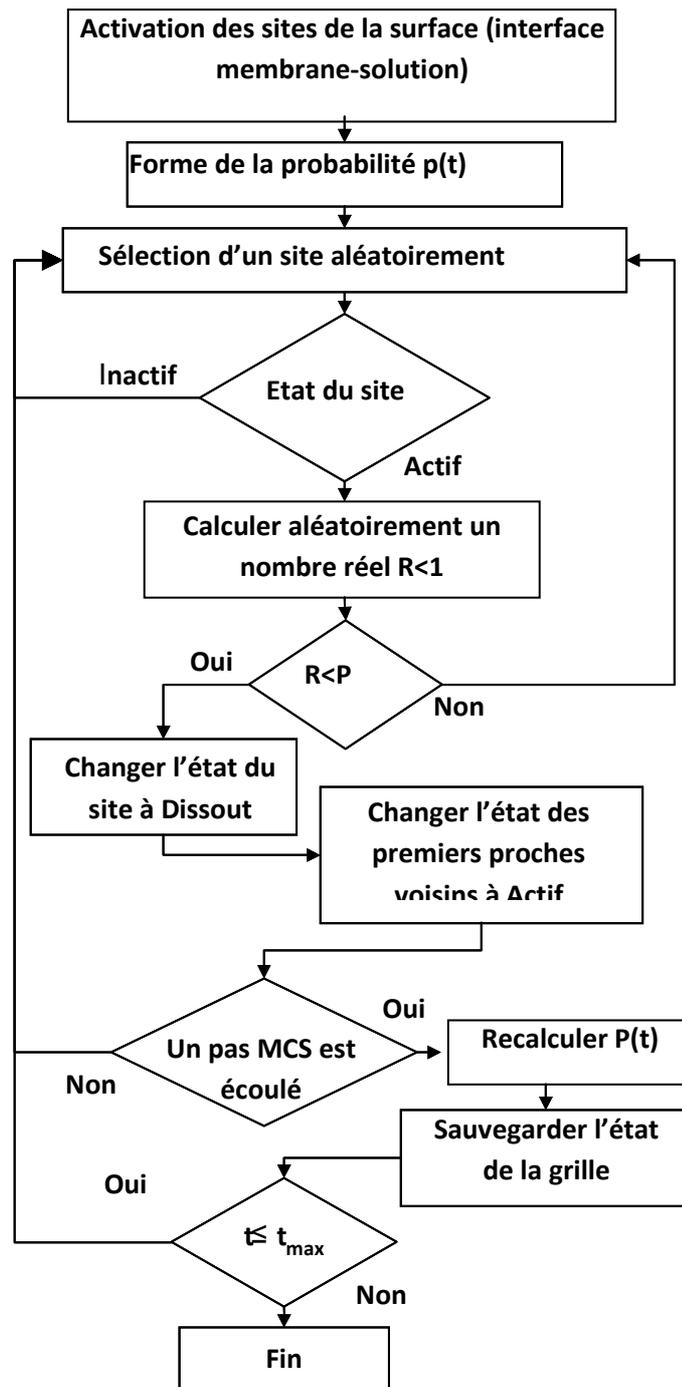


Figure 4.2 : Algorithme Monte Carlo de la dissolution des ions  $\text{Cu}^{+2}$ .

#### 4.3. Résultats et discussion :

La modélisation de la cinétique de la dissolution a été effectuée en considérant l'effet de la probabilité de dissolution sur la variation du rapport de la masse du cuivre dissout. Le temps de simulation maximal utilisé dans notre programme de calcul correspond à l'épuisement total de l'échantillon. L'effet des dimensions de la grille utilisée sur le processus de dissolution est ainsi étudié. La Figure 4.3 montre l'évolution du rapport de la masse du cuivre dissout, en gardant la valeur de la probabilité de dissolution constante.

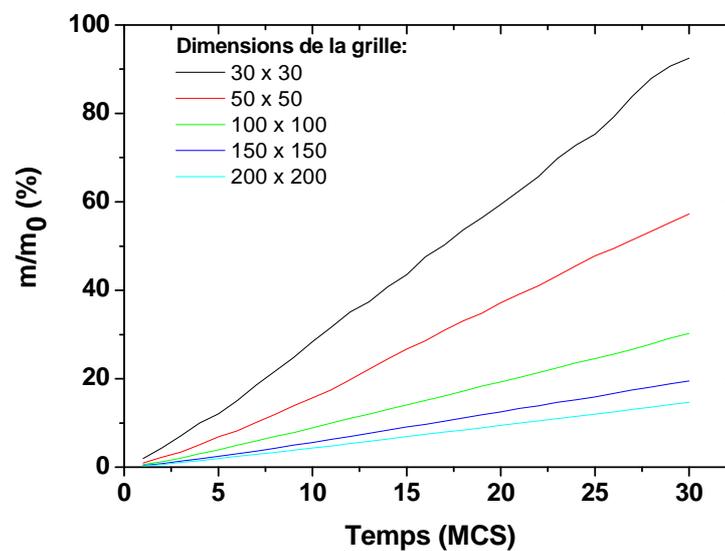


Figure 4.3 : Effet de la dimension de la grille de simulation sur le rapport de la masse dissoute des ions  $\text{Cu}^{+2}$  ( $P_0 = 0.5$ ).

Toutes les courbes ont une forme linéaire avec une grande quantité de  $\text{Cu}^{+2}$  dissoute pour les grilles à petites dimensions. La dissolution rapide est prédite pour les petites grilles parce que, pour un nombre donné d'événements de dissolution (c.-à-d., à un temps donné de MCS), le volume de sites dissouts est plus grand pour les petites grilles. L'utilisation d'une grande grille est beaucoup plus adaptée pour expliquer le phénomène de la dissolution ; c'est une approche qui correspond plus à la réalité. En raison des performances limitées des moyens de calcul utilisés (pc core 2 duo, 2.5 GHz, 8M de RAM, Windows 32 bits), la plus grande dimension des grilles utilisées correspond à (200x200) sites.

La Figure 4.4a montre le rapport de la masse du  $\text{Cu}^{+2}$  dissout en fonction du temps de simulation pour différentes valeurs de la probabilité de dissolution.

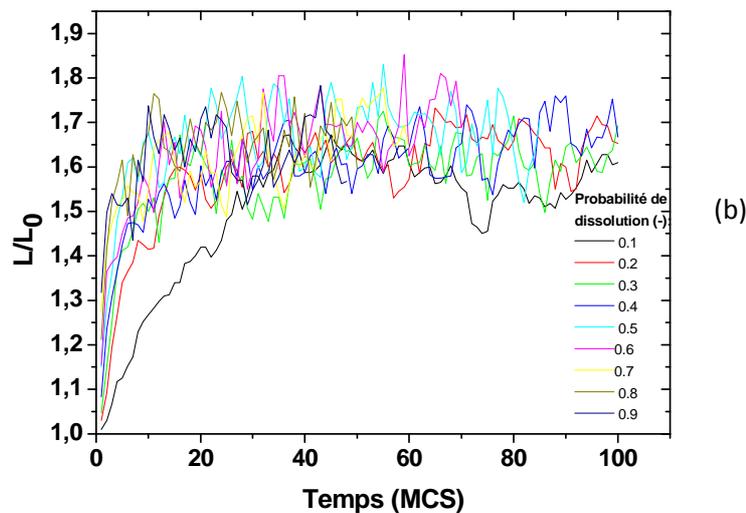
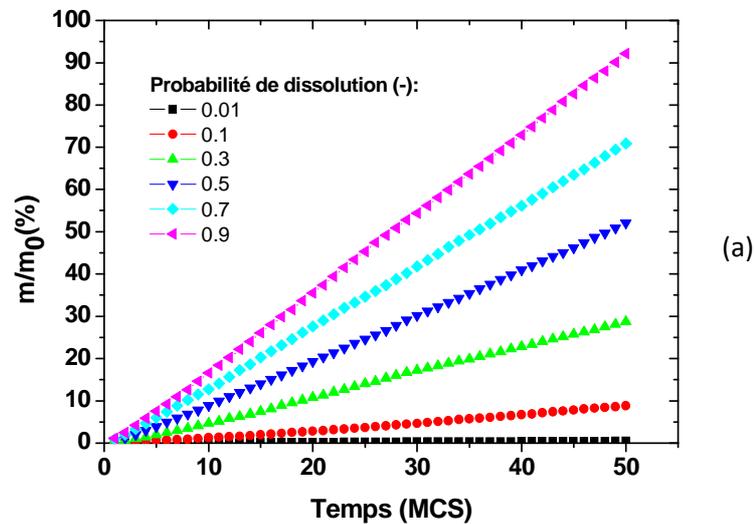


Figure 4.4 : Effet de la probabilité de dissolution sur (a) taux de la masse dissoute du  $\text{Cu}^{+2}$  et (b) topographie de l'échantillon exprimée en fonction de la longueur relative du bord exposé à la solution, avec  $L_0=100$  s.u. représentant la longueur initiale de la partie supérieure du bord de l'échantillon en contact avec la solution, les dimensions de la grille sont  $100 \times 100$  sites.

Cette forme constante de probabilité correspond à un renouvellement continu de la solution électrolytique, ce qui génère une évacuation instantanée des produits de

dissolution. De ce fait, les caractéristiques chimiques et physiques de la solution demeurent sans changement près de la surface de la membrane pendant le processus de dissolution. Le cas de mesure dans une solution en écoulement permanent représente un exemple typique où la solution est instantanément remplacée. La probabilité de dissolution est variée entre 0.01 et 0.9. Le rapport de la masse du  $\text{Cu}^{+2}$  dissout tend à augmenter sous une forme linéaire en fonction du temps de simulation. Plus la probabilité est grande, plus le taux de dissolution est élevé.

La Figure 4.4b illustre le changement de la topographie de l'échantillon étudié en fonction de temps. Comme on peut le constater, la longueur du bord exposé à la solution électrolytique augmente à environ 1.65 fois sa longueur originale ( $L_0=100$  s.u.) suite à la dissolution des sites. A noter ici que l'évolution de la longueur du bord, exposé à la solution analytique, est un processus en deux étapes ; Elle augmente rapidement jusqu'à 10 MCS avant d'atteindre un régime de fluctuation. La fluctuation de la rugosité de la surface de la couche mince du CuS étudiée est provoquée par la nature aléatoire des événements de dissolution. Il semble que la probabilité de dissolution n'a aucune influence sur la rugosité finale. Cependant, elle a un effet sur la première étape du processus.

La Figure 4.5 illustre l'évolution de la grille simulée (200 x 200) en fonction du temps pour une valeur fixe de la probabilité de dissolution égale à 0.5. Le processus de dissolution est uniforme le long du bord exposé à la solution électrolytique même aux faibles temps de simulation. La distance crête-vallée augmente de manière significative pendant les premières étapes de dissolution, ce qui est en conformité avec les résultats de la longueur du bord (Figure 4.4b). Le processus de dissolution n'a aucun effet de mémoire, ce qui signifie que les vallées et les crêtes sont régénérées dans l'espace quand le temps augmente.

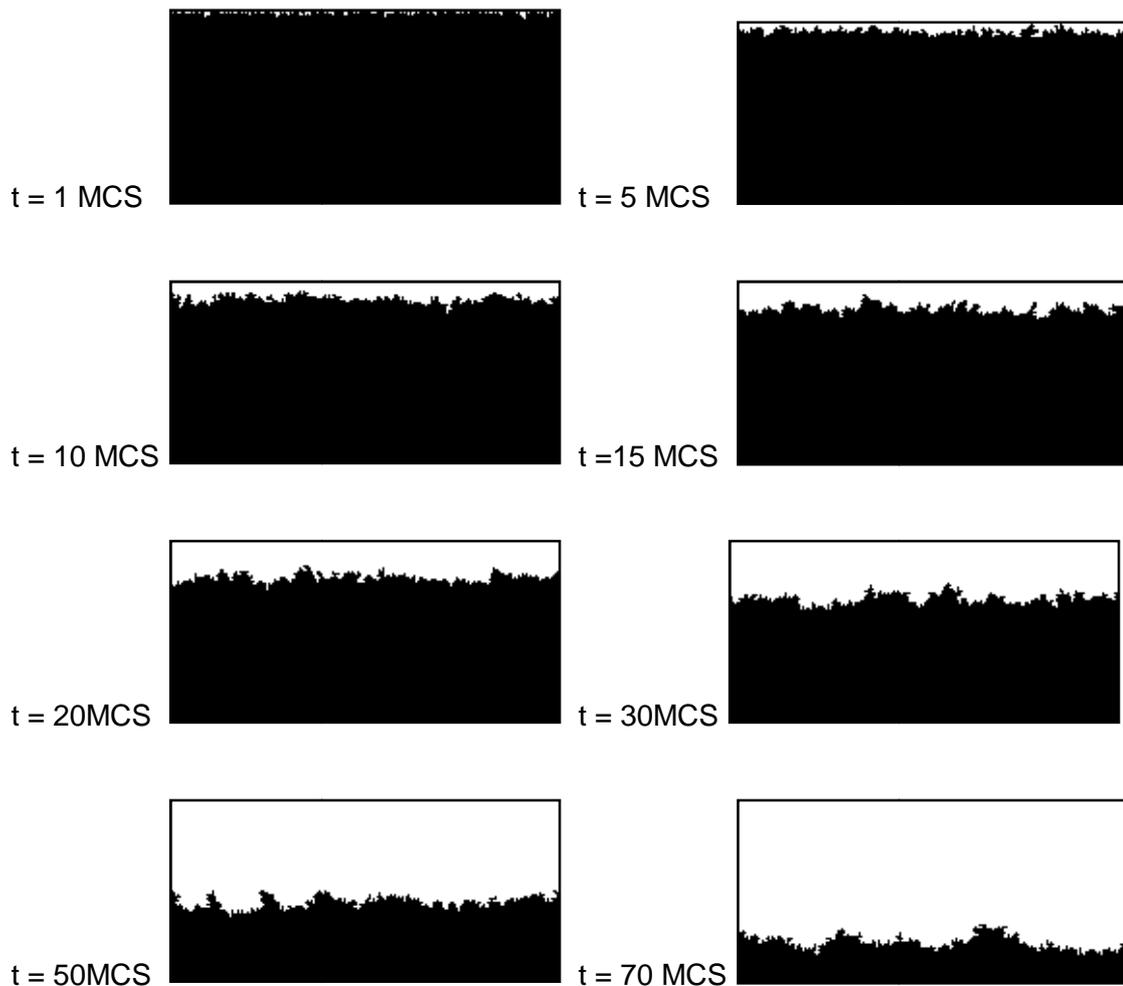


Figure 4.5 : Evolution de la topographie de l'échantillon en fonction du temps de simulation pour une grille contenant 200 x 200 sites. La probabilité de dissolution est fixée à 0.5.

Afin de simuler le changement du régime de la dissolution, observé particulièrement sur la Figure 2.8, plusieurs formes de probabilités de dissolution sont adaptées. Celles-ci peuvent correspondre à des solutions moins renouvelables en raison de l'accumulation des produits de dissolution sur la surface de la membrane. Ceci est justifié si on travaille dans des eaux stagnantes, ce qui correspond aux conditions expérimentales de notre cas d'étude où l'analyse de dissolution est effectuée dans un milieu fermé (cas d'un bécher).

La Figure 4.6 montre l'effet de la variation linéaire de la probabilité de dissolution sur l'évolution en fonction du temps du rapport de la masse du  $\text{Cu}^{+2}$  dissout, effectué sur une grille contenant 100 x 100 sites. Dans la Figure 4.6a, la probabilité initiale  $p_i$  est maintenue constante tout en changeant la probabilité finale  $p_f$  de 0.01 à 0.7. Toutes les courbes partagent un début linéaire commun avant d'exhiber une légère déviation avec un

profil linéaire. Le taux de dissolution tend à diminuer pour les plus petites probabilités finales. Une telle tendance est complètement différente de celle avec une probabilité de dissolution constante (Figure 4.4a).

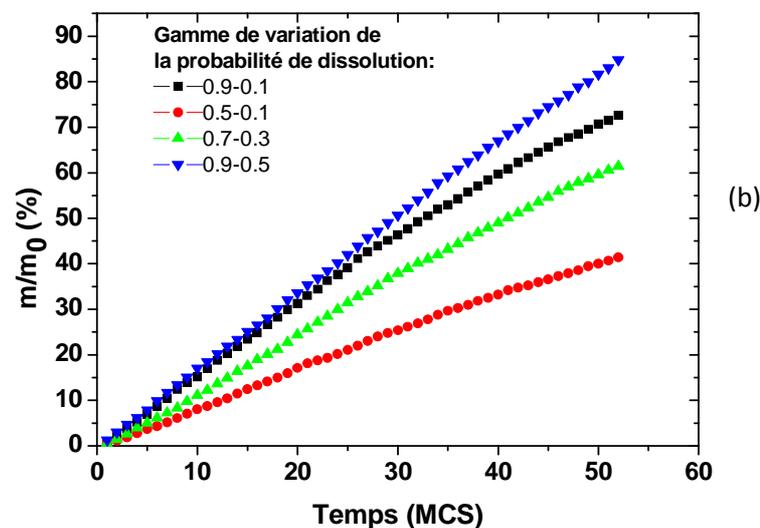
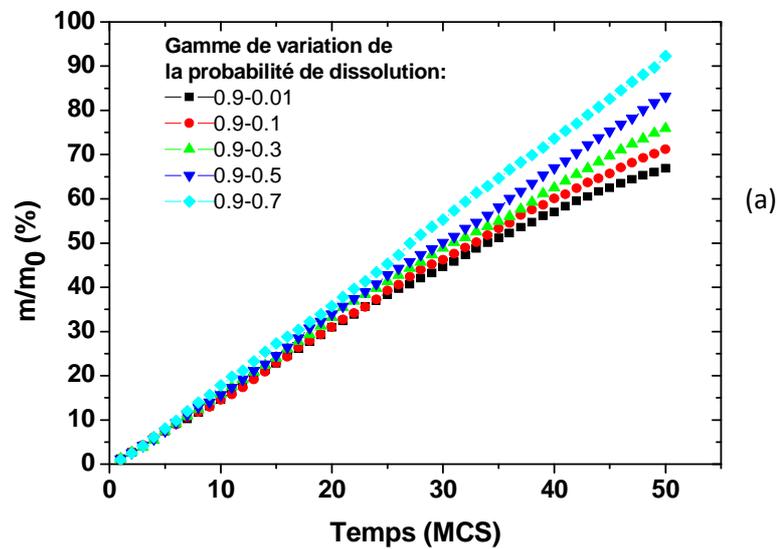


Figure 4.6 : Effet de la forme linéaire de la probabilité en considérant (a)  $P_i$  constante et (b)  $P_i$  et  $P_f$  variables. Les dimensions de la grille sont 100 x100 sites.

Le changement simultané de  $p_i$  et de  $p_f$  a plus d'effet sur la réponse prévue de la dissolution (Figure 4.6b). Quand les deux probabilités sont plus grandes que 0.5, le taux prévu de dissolution est plus grand comparé à n'importe quelle autre combinaison. Le

plus bas taux de dissolution est prévu pour  $P_i \leq 0.5$  et  $P_f \leq 0.5$ . Des tendances intermédiaires sont obtenues pour  $P_i \geq 0.5$  et  $P_f \leq 0.5$ .

La Figure 4.7 montre l'effet de la forme exponentielle de la probabilité sur le comportement de la dissolution du  $\text{Cu}^{+2}$ . Dans le cas où  $p_i$  est gardée constante (Figure 4.7a), toutes les courbes partagent la même partie linéaire en dessous de 10 MCS avant de diverger selon plusieurs formes en fonction de  $p_i$ . Le régime stationnaire est atteint rapidement pour les faibles valeurs de  $p_f$ . Comparé au cas précédent (Figure 4.6), la non-linéarité de la deuxième étape est beaucoup plus claire, comme le montre la dispersion des courbes de dissolution.

En combinant  $p_i$  et  $p_f$  (Figure 4.7b), les courbes supérieures correspondent au cas où les deux probabilités excèdent 0.5. C'est une situation semblable à celle observée pour le profil linéaire de la probabilité de dissolution (Figure 4.6b). Les autres combinaisons ressemblent également à ceux représentées sur la Figure 4.6b sauf que pour ( $P_i \geq 0.5$  et  $P_f \leq 0.5$ ) des dissolutions finales plus élevées sont observées quand les valeurs de  $p_i$  et  $p_f$  sont proches.

Il convient de noter ici que le profil exponentiel de la probabilité de dissolution est conforme aux différentes tendances expérimentales observées dans la littérature [32, 129, 130]. Par exemple, les résultats exprimés dans [32] relatifs à l'effet de la présence de l'oxygène dans la solution électrolytique sur le taux des ions de cuivre dissouts, peuvent facilement être prédits en adoptant la gamme adéquate de la probabilité de dissolution.

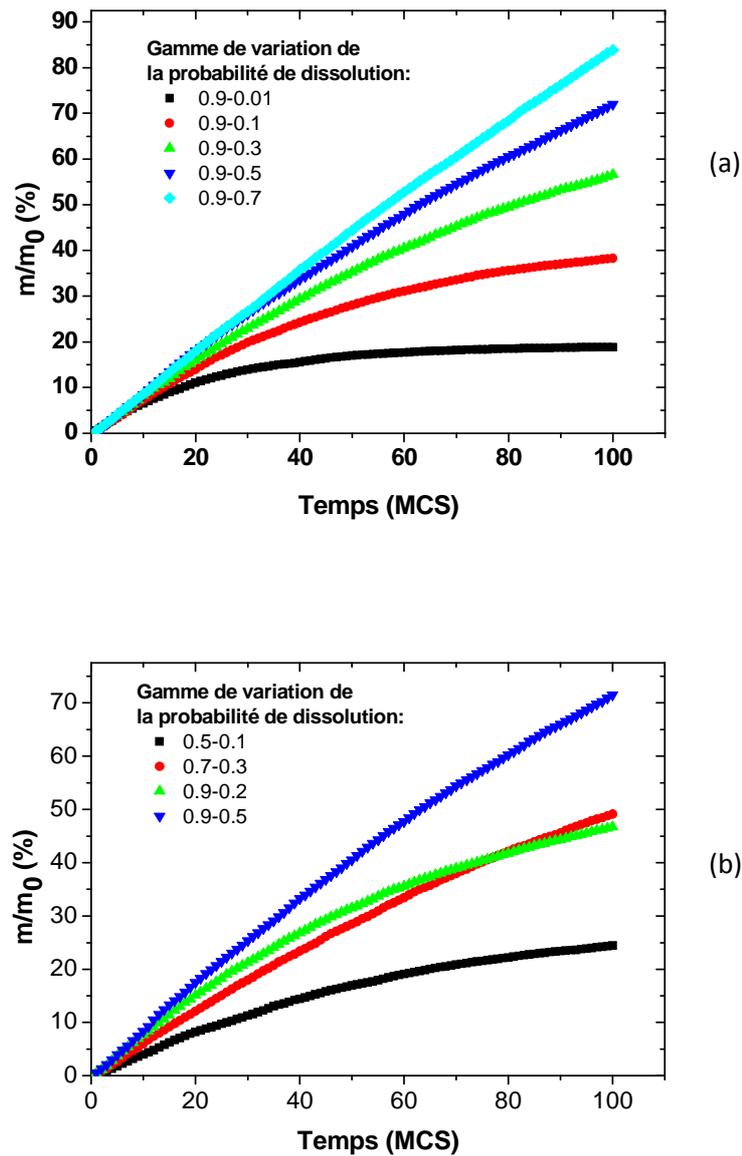


Figure 4.7 : Effet de la forme exponentielle de la probabilité de dissolution sur le taux de la masse des ions  $\text{Cu}^{+2}$  dissouts (la grille simulée contient 200 x200 sites). (a)  $P_i$  constante et  $P_f$  variable (b)  $P_i$  et  $P_f$  sont variables.

L'effet de la forme et de la gamme de probabilité de dissolution sur la morphologie extérieure de notre échantillon est illustré sur la Figure 4.8 pour une grille de 100 x 100 sites où le temps maximal de simulation est maintenu à 40 MCS et  $p_i$  fixée à 0.9. Le changement de la rugosité est plus évident quand la valeur de  $p_f$  est élevée, en particulier pour la forme linéaire. En outre, la forme exponentielle mène à un processus plus agressif de dissolution. Pour ce cas particulier, le caractère ondulatoire de la surface extérieure de la couche aura lieu pour les grandes valeurs de  $p_f$ .

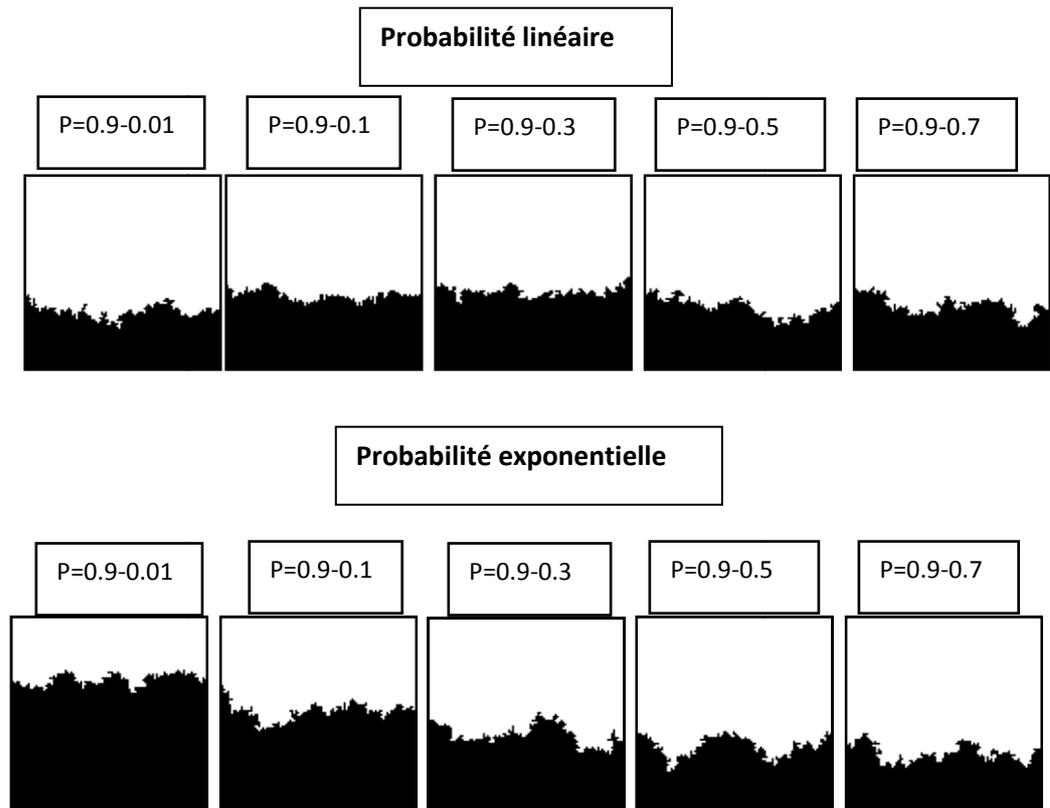


Figure 4.8 : Evolution de la topographie de l'échantillon pour une grille contenant 100 x 100 sites et ceci pour différentes formes et gammes de la probabilité de dissolution. Le temps de simulation est égal à 40MCS.

#### 4.4. Validation du modèle :

La validation de notre modèle consiste à fixer la forme et la gamme optimales de la probabilité de dissolution, pour prédire les résultats expérimentaux de la dissolution des ions de cuivre pour différentes valeurs du pH. Les simulations sont effectuées dans une grille contenant 200x200 sites. La Figure 4.9a illustre le principe du processus d'optimisation. Parmi toutes les formes examinées de probabilité, le profil exponentiel fournit les meilleurs résultats. Dans le cas de pH=5.8, où le taux de la masse dissoute n'excède pas 0.04%, il semble que la grandeur adéquate de la probabilité initiale  $P_i$  est de l'ordre de  $10^{-3}$ . Les valeurs de  $P_i$  inférieures à  $10^{-3}$  ne prévoient aucun processus de dissolution parce que les événements de changement d'états deviennent extrêmement rares. En contre partie, les valeurs plus élevées mènent à une dissolution d'un ordre de grandeur plus important que celui trouvé dans les résultats expérimentaux. Prenant  $p_i = 10^{-3}$  et changeant  $p_f$  pour calculer l'erreur quadratique résiduelle (Figure 4.9a). Pour  $p_f =$

$10^{-5}$ , la réponse prévue se trouve au dessous de la courbe expérimentale. L'erreur résiduelle est dans ce cas égale à  $3.4 \times 10^{-3}$ . L'augmentation de la valeur de  $p_f$  à  $5 \times 10^{-4}$ , prévoit une dissolution plus importante. Après exécution de plusieurs calculs en variant  $p_f$ , le choix optimal qui donne la meilleure tendance entre les résultats numériques et expérimentaux semble être ( $p_i = 10^{-3}$ ,  $p_f = 10^{-4}$ ). Dans ce cas précis, l'erreur résiduelle est de  $6.2 \times 10^{-4}$ , ce qui est très acceptable.

Le processus d'optimisation est répété pour différentes valeurs du pH. En raison de la grande influence du pH sur la masse dissoute, on s'attend à ce que les valeurs de  $p_i$  et de  $p_f$  changent dans une large gamme. En effet, la Figure 4.9b illustre, dans une échelle logarithmique, les gammes optimales de variation de la probabilité prédite, en fonction du pH pour une forme exponentielle de la variation de la probabilité de dissolution avec le temps. Chaque point est le résultat d'un processus d'optimisation pour plusieurs calculs Monte Carlo avec différentes gammes de probabilité. La gamme de variation de la probabilité pour pH=5.8 est inférieure à celles des trois autres valeurs du pH avec un rapport de  $10^{-3}$ , ceci correspond exactement au même rapport entre la grandeur de la quantité de cuivre dissoute, en passant de pH=5.8 aux autres valeurs. En général, il s'avère que les valeurs de  $p_i$  et de  $p_f$  diminuent quand le pH augmente, suite au processus plus lent de la dissolution pour les grandes valeurs du pH. Les formes de variation prévues pour  $p_i$  et  $p_f$  en fonction du pH, sont non linéaires dans une échelle logarithmique. Ce résultat prouve qu'il est possible de prévoir la cinétique de la dissolution pour toutes les valeurs intermédiaires du pH en implémentant les valeurs adéquates de ( $p_i$ ,  $p_f$ ) dans notre modèle basé sur la simulation Monte Carlo.

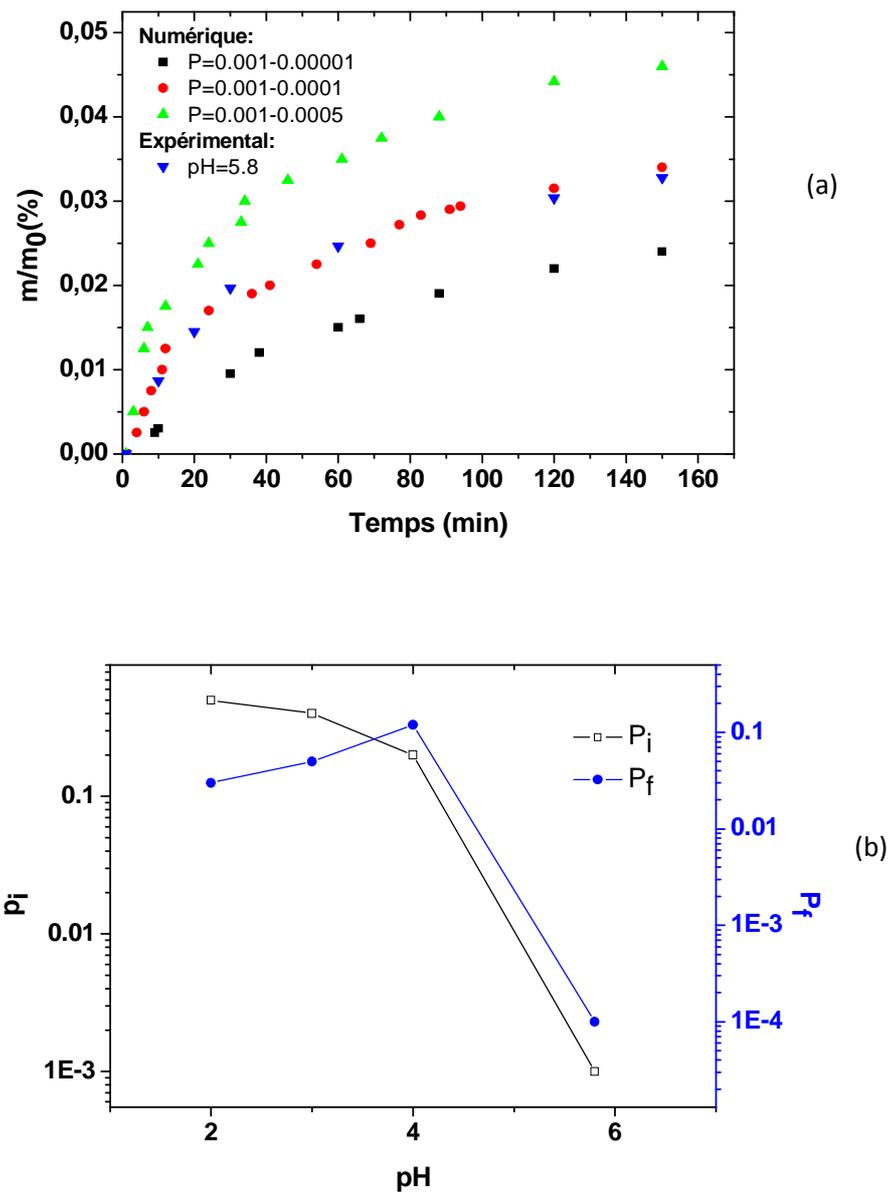


Figure 4.9 : (a) Comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux ( $\text{pH}=5.8$ ) pour une forme de probabilité exponentielle. La dimension de la grille est égale à  $200 \times 200$  sites. (b) évolution de la gamme de la probabilité de dissolution sous forme exponentielle en fonction du pH. Chaque point est le résultat d'un processus d'optimisation pour plusieurs calculs Monte Carlo avec différentes gammes de probabilité.

### Conclusion :

L'étude du phénomène de la dissolution des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  à partir de la couche mince de CuS déposée sur un substrat en silicium, est très importante pour le suivi de la dégradation de l'électrode sélective développée, avec le temps. Il est donc indispensable de prédire la quantité du cuivre dissoute en fonction du temps. Le modèle 2D proposée, pour la quantification du taux des ions  $\text{Cu}^{+2}$  dissouts, est basé sur la schématisation de la couche mince de CuS, sous forme d'une grille composé de plusieurs sites élémentaires sous forme de cube. Les cubes se trouvant dans la solution sont dit dissouts, alors que les cubes qui sont toujours attachés à la grille et sont en contact avec la solution sont appelés sites actifs. Les sites qui ne sont pas en contact avec la solution sont notés sites inactifs. Le processus de dissolution est régi par une probabilité variable en fonction du temps. Les formes ; constante, linéaire et exponentielle de la probabilité en fonction du temps de calcul, sont proposés. Le calcul numérique développé dans cette partie du travail est basé sur la simulation Monte Carlo qui est une méthode de calcul stochastique. Les premiers résultats obtenus confirment que la forme exponentielle de la probabilité est la mieux indiqué pour reproduire la même forme de la cinétique de dissolution dans un milieu fermé (cas d'un bécher). Le choix de la probabilité initiale  $p_i$ , à  $t=0$  et de la probabilité finale  $p_f$ , au temps maximum de calcul  $t_{\max}$ , est le seul critère qui permet d'obtenir les mêmes grandeurs de dissolution entre les calculs numériques et expérimentaux. Ceci a été confirmé en comparant les résultats de nos calculs avec ceux obtenus au deuxième chapitre et ceci pour différentes valeurs du pH.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse de doctorat intitulée « étude de l'élaboration et caractérisation de couches minces de chalcogénures de cuivre pour la fabrication de capteurs électrochimiques pour la détection de polluants dans l'eau » a été entrepris sous deux aspects complémentaires, à savoir l'aspect expérimental et l'aspect numérique.

L'étude de l'élaboration d'une couche mince de sulfure de cuivre a permis en premier lieu de développer des films minces de CuS sur un substrat en Si, suivant deux techniques différentes qui sont La technique de déposition à partir d'un bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) et la technique de déposition électrochimique. Les couches minces réalisées selon le premier procédé n'ont présenté aucun pic de diffraction des rayons x, ceci est expliqué par la faiblesse de l'épaisseur de la couche ainsi déposée. Cependant, la caractérisation XRD des couches minces réalisées selon le deuxième procédé, qu'est l'électrodéposition, a révélé la présence d'une seule phase cristalline définie comme étant le mono-sulfure de cuivre CuS. Ce résultat a été confirmé par le recours au spectromètre EDX qui a prouvé l'existence de deux éléments chimiques, qui sont le cuivre et le soufre avec un rapport égal à l'unité. La réponse électrochimique des capteurs réalisés à base de ces couches minces, a une forme caractéristique d'une réponse quasi-Nernstienne avec une pente de 24 à 30 mV. L'étude de la dégradation de ces électrodes sélectives avec le temps a été aussi entreprise dans le cadre de cette partie expérimentale. Les résultats obtenus montrent clairement que la dissolution des ions de cuivre à partir de la couche mince de CuS déposée par le procédé électrochimique est très faible en comparaison avec celle obtenue avec d'autres techniques de déposition. Le rapport de la masse du  $\text{Cu}^{+2}$  dissout dans une solution avec un pH=5.8 évolue dans une gamme qui ne dépasse pas 0.04% de la masse initiale du cuivre déposé. La vitesse de la dissolution diminue après les 30 premières minutes.

La partie numérique de ce travail a été abordée en proposant deux modèles différents, basés sur la simulation Monté Carlo. Le premier modèle

développé tente d'expliquer la réponse électrochimique de cette électrode sélective aux ions de cuivre dans une solution. Il est basé sur l'échange des ions de cuivre  $\text{Cu}^{+2}$  entre la solution et la membrane en  $\text{CuS}$ . C'est un processus aléatoire qui est contrôlé par une probabilité d'échange  $P$  qui dépend du taux initial des sites vacants sur la couche mince de  $\text{CuS}$ , qui assurent cet échange, ainsi que de l'exposant  $\chi$  qui décrit la prépondérance de la concentration des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  dans la solution et la concentration des sites disponibles. Cette probabilité d'échange des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  varie avec le temps de simulation d'une façon non linéaire. L'allure de la réponse potentiométrique obtenue est sous forme d'une fonction sigmoïde, elle permet de calculer la limite de détection, la pente de la courbe de réponse ainsi que la concentration de saturation des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Il a été prouvé que le taux initial des sites vacants est un paramètre qui influe sur la pente de la réponse potentiométrique ainsi que sur la concentration de saturation des ions  $\text{Cu}^{+2}$ . Le terme de l'exposant figurant sur la probabilité d'échange est un paramètre qui détermine à lui seul l'étendue de la gamme de détection. La variation de ces deux paramètres, qui contrôlent le processus d'échange des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  a permis de déduire une fonction de corrélation entre l'exposant de prépondérance et le taux des sites vacants, et ceci pour avoir une réponse potentiométrique Nernstienne. La validation de ce modèle a été effectuée en reproduisant les résultats expérimentaux de la réponse potentiométrique, trouvée dans le cadre de ce travail ou ceux disponibles dans la littérature, et ceci avec des valeurs précises de l'exposant de prépondérance et du taux initial des sites vacants.

Le deuxième modèle développé dans ce travail consiste en l'étude du phénomène de la dissolution des ions de cuivre  $\text{Cu}^{+2}$  à partir de la couche mince du  $\text{CuS}$ . Ceci a été approché par la présentation de la couche mince du  $\text{CuS}$  sensible aux ions de cuivre  $\text{Cu}^{+2}$  par une grille 2D, avec des dimensions changeantes de 30 x 30 sites et allant jusqu'à 200 x 200 sites carrés. Le processus de dissolution dépend de la probabilité du changement d'état, qui a été prise sous plusieurs formes : fixe, linéaire et exponentielle. La forme exponentielle de la probabilité de dissolution des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  explique la réponse à deux régimes de la courbe expérimentale de la dissolution, observée dans la littérature ainsi que dans les résultats obtenus dans le cadre de ce travail. La validation du

modèle développé montre que les résultats expérimentaux peuvent être reproduits en utilisant la forme exponentielle de la probabilité de dissolution et ceci dans une large gamme de variation du pH. La valeur de la probabilité varie avec un facteur de  $10^{-3}$  lorsque le pH varie de 2 à 5.8. Les résultats numériques obtenus peuvent être alors utilisés pour prédire la cinétique de la dissolution pour des valeurs intermédiaires du pH.

En perspective, et pour compléter notre étude, il est souhaitable d'étudier la réponse de notre capteur dans un milieu contenant plusieurs types d'interférant tels que le fer, le soufre, le plomb, etc. la modélisation des réponses de notre capteur doivent être modélisé par la même méthode de simulation utilisée dans le cadre de ce travail, à savoir la méthode Monte Carlo. Il est projeté aussi d'intégrer ce capteur dans un système de mesure in-situ, contenant différents types de sondes ; de température, de pH, de polluants, avec la possibilité de relever les données sans fil.

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

- AFM : microscopie à force atomique
- $[Cu^{+2}]$  : concentration des ions du cuivre dans la solution
- $C_i$  : concentration de l'ion  $i$  dans la solution
- $C_{LLD}$  : concentration limite de détection
- $C_{SAT}$  : concentration de saturation
- CBD : déposition à partir d'un bain chimique
- CS : citrate de sodium
- CVD : déposition chimique en phase vapeur
- DC : courant continu
- DiTu : dimethylthiourée
- E : différence de potentiel mesurée.
- $E^0$  : potentiel redox standard propre au couple Ox/Red.
- EDX : dispersion énergétique des rayons X
- EDTA : acide ethylenediaminetetraacetique
- EN : ethylenediamine
- F : nombre de Faraday, il est égal à 95600 Coulomb.
- I : courant créé par l'échange des ions de cuivre
- ICP : torche à plasma
- IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
- J : densité de courant
- $K_i$  : constante d'ionisation
- $K_s$  : constante de dissociation
- M : mol
- MCS : nombre de pas Monte Carlo (unité du temps de simulation)
- MEB : microscope électronique à balayage
- MS : spectrométrie de masse
- N.C. : Non cité
- P : probabilité de l'échange ionique entre la solution et la couche mince.
- P1 : probabilité pour que la surface de la couche mince reçoive des ions  $Cu^{+2}$

- P2 : taux de couverture de la surface de la couche mince du CuS
- $P_f$  : probabilité finale de la dissolution des ions  $\text{Cu}^{+2}$
- $P_i$  : probabilité initiale de la dissolution des ions  $\text{Cu}^{+2}$
- PET : polyéthylène téréphtalique
- PZT : transducteur piézoélectrique
- R : constante des gaz parfaits, elle est égale à  $8.314 \text{ J.mol}^{-1}$ .
- RF : courant alternatif
- S : surface de la cathode
- SAA : spectrométrie d'absorption atomique
- SEM : scanning electron microscop
- T : température de la solution.
- TA : thioacétamide
- TEA : triethanolamine
- TEM : La microscopie électronique à transmission
- Tu : thiourée
- SPD : spray pyrolysis deposition
- XRD : diffraction des rayons X
- V : potentiel électrochimique
- $a_i$  : activité des ions ( $i$ ) dans la solution.
- d : épaisseur du film déposé
- $d_{hkl}$  : distance interréticulaire de la famille des plans ( $hkl$ ).
- h : Constante de planck
- n : charge d'électrons mis en jeu lors d'une réaction.
- $n_{0s}$  : nombre initial des sites vacants sur la surface de la couche mine.
- $n_c$  : nombre d'ions de cuivre dans la solution en face de la surface de la couche mince
- $n_{\text{Cu}}$  : nombre des atomes de cuivre sur la surface de la couche mince.
- $n_s$  : nombre de sites vacants durant l'échange des ions  $\text{Cu}^{+2}$
- ppb : partie par billion
- ppm : partie par million
- r : nombre aléatoire ;  $0 < r < 1$ .
- s.u. : site unitaire
- t : temps

- $\theta$  : moitié de l'angle entre la direction d'incidence et celle de diffraction.
- $\lambda$  : longueur d'onde du rayon incident.
- $\nu$  : fréquence de l'onde électromagnétique incidente
- $\nu_0$  : fréquence de l'onde électromagnétique réfléchie
- $\rho$  : densité du film électrodéposé
- $\chi$  : paramètre de prépondérance

## REFERENCES

1. Calamari, D. et Naeve, H., "Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain", FAO, Rome, V. 25, (1994), 129 p.
2. Benouar, D., "The need for an integrated disaster management strategy in north Africa: a case study of Algiers (ALGERIA)", Strategies for disaster avoidance in urban area of Africa, Lusaka, (March 2004).
3. Afri Mehennaoui, F.Z., Enriquez, B. et Mehennaoui, S., "Trace Metals in Sediment and Biological Quality of Water based on Benthic Invertebrates at Rhumel Wadi (Algeria) in Urban Area", Environnement et Identité en Méditerranée, (2005), 232-247.
4. Nezzal, F. et Ben Zaggouta, M., "Impact de la décharge publique de la chiffa (Blida) sur la qualité des eaux souterraines" Edil Inf-Eau, V. 15, 4-7.
5. Thibault, M., "Plan de Gestion de la Réserve Naturelle du Lac de Réghaïa (Algérie)". Programme MedWet, projet LIFE 3, (2006), 124 p.
6. "Water risk management in europe (WARMER Project)" - European Project. <http://www.projectwarmer.eu>.
7. "SEWING - System for European Water monitor". <http://www.sewing.mixdes.org>
8. Gründler, P., "Chemical Sensors", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2007), 273 p.
9. Koryta, J., "Theory and applications of ion-selective electrodes". Analytica Chimica Acta, V. 91, n°1, (1977),1-85.
10. Sato, N., "Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes", Elsevier, Australia, (October 1998), 412 p.
11. Wang, J., "Analytical electrochemistry". Willy-VCH, New York, (June 2006), 272 p.
12. Aljihmani, L., Vassilev, V. et Petkov, P., "Compositional trends of the physico-chemical properties in pseudoternary chalcogenide glasses", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, V. 5, n°5, (2003), 1187 - 1192.
13. Zakery, A. et Elliott, S.R., "Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications", Springer-Verlag GmbH, Berlin Heidelberg, (June 2007), 199 p.
14. Kasap, S.O. et Peter, C., "Springer Handbook of electronic and photonic materials", Springer, New York, (2006), 1406 p.

15. Yamaguchi, T., et al., "(Cd,Zn)S thin films prepared by chemical bath deposition for photovoltaic devices" *Thin Solid Films*, V.281-282, n°1-2, (August 1996), 375-378.
16. Teteris, J., "Holographic recording in amorphous chalcogenide thin films". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, V. 7, n° 2, (April 2003), 127–134.
17. Savadogo, O., "Chemically et electrochemically deposited thin films for solar energy materials". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 52, n°3-4, (1998), 361-388.
18. Mourzina, Y.G. et al., "Development of multisensor systems based on chalcogenide thin film chemical sensors for the simultaneous multicomponent analysis of metal ions in complex solutions", *Electrochimica Acta*, V.47, n°1-2, (2001), 251-258.
19. Vlasov, Y.G., Bychkov, E.A. et Legin, A.V., "Chalcogenide glass chemical sensors: Research and analytical applications", *Talanta*, V. 41, n°6, (June 1994), 1059-1063.
20. Seddon, A.B., "Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 184, (1995), 44-50.
21. Rainer, K., Plamen, P., Wilhelm, K. et Cyril Popov, "Functional Properties of Nanostructured Materials", NATO Science Series II, Springer, V. 223, (2006), 455-460.
22. Méar, F.O., et al., "Processing and characterization of thin film  $Cu_x(Ge_{28}Se_{60}Sb_{12})_{1-x}$  ion-selective electrode membrane", *Chalcogenide Letters*, V.5, n°6, (June 2008), 117 – 124.
23. Vassilev, V.S. et Boycheva, S.V., "Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes", *Talanta*, V. 67, n°1, (July 2005), 20–27.
24. Schoning, M.J., et al., "Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique", *Sensors and Actuators B*, V. 68, n°1-3, (August 2000), 254–259.
25. Owen, A.E., "Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solid-state electrochemical sensors", *Journal of Non-Crystalline Solids*, V. 35-36, n°2, (January-February 1980), 999-1004.
26. Pradel, A., et al., "Chalcogenide glasses as sensitive membranes for the detection of ions in solution", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, V. 3, n°3, (September 2001), 641 - 648.
27. Mortensen, J., et al., "A flow injection system based on chalcogenide glass sensors for the determination of heavy metals", *Analytica Chimica Acta*, V. 403, n°1-2, (January 2000), 273–277.

28. Legin, A.V., Bychkov, E.A. et Vlasov, Y.G., "Analytical applications of chalcogenide glass chemical sensors in environmental monitoring and process control", *Sensors and Actuators B: Chemical*, V. 24, n°1-3, (March 1995), 309-311.
29. Vlasov, Y.G. et Bychkov, E.A., "Electrochemical ion-selective sensors based on chalcogenide glasses", *Sensors and Actuators B: Chemical*, V. 12, n°3, (October 1987), 275-283.
30. Hüller, J., Phama, M.T. et Howitz, S., "Thin layer copper ISE for fluidic microsystem", *Sensors and Actuators B: Chemical*, V. 91, n°1-3, (1 June 2003), 17-20
31. Koncki, R. et al., "Screen-printed copper ion-selective electrodes", *Fresenius J Anal Chem*, V. 367, n°4, (16 March 2000), 393–395.
32. Tani, Y., et al., "Effect of dissolved oxygen on the response of Cu(II) ion-selective electrodes in metal buffer solutions", *Analytica Chimica Acta*, V. 395, n°1-2, (16 August 1999), 53-63.
33. Harsanyi, E.G., Toth, K. et Pungor, E., "The adsorption of copper ions on the surface of copper(ii) sulphide precipitate-based ion-selective electrodes", *Analytica Chimica Acta*, V. 152, n° SEP, (March 1983), 163-171.
34. Hansen, E.H., Lamm, C.G. et Ruzicka, J., "Selectrode®—The universal ion-selective solid-state electrode : Part II. Comparison of copper(II) electrodes in metal buffers and compleximetric titrations", *Analytica Chimica Acta*, V. 59, n°3, (May 1972), 403-426.
35. Pungor, E., et al., "The surface morphology of ion-selective membrane electrodes. Part2. Studies on the copper (II)-selective electrode", *Analytica Chimica Acta*, V. 109, n°2, (1 September 1979), 279 -290.
36. Johansson, G. et Edstrom, K., "Studies of copper(II) sulphide ion-selective electrodes", *Talanta*, V. 19, n°12, (December 1972), 1623-1632.
37. "Traité Multilatéral Déposé auprès du Secrétaire Général: Etat au 31 Décembre 2004", Nations Unies, New York, (2005), 1642p.
39. Donohue, J., "Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality", World Health Organization, Genève, (2004), 23p.
40. Dameron, C. et Howe, P.D., "International programme on chemical safety. Environmental health criteria 200", World Health Organization, Genève, (March 1999), 382p.
41. Howard, T. et Evans, Jr., "Copper coordination in low chalcocite and djurleite and other copper-rich sulfides", *American Mineralogist*, V. 66, n°7-8, (1 August 1981), 807-81.

42. Djurle, S., "An X-ray study on the system Cu-S", *Acta Chemica Scandinavica*, V. 12, n°7, (1958), 1415-1426.
43. Goble, J.R., "The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides", *Canadian Mineralogist*, V. 23, n° 1, (1 February 1985), 61-76.
44. Goble, R.J., "Geerite,  $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ , a new copper sulphide from Dekalb township, New York", *Canadian Mineralogist*, V.18, n° 4, (1 November 1980), 519-523.
45. Howard, T. et Evans, Jr., "The crystal structures of low chalcocite and djurleite", *Zeitschrift für Kristallographie*, V.150, n°1-4, (1979), 299-320.
46. Lavrentyev, A.A. et al., "The electron energy structure of some sulfides of iron and copper", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, V. 137-140, (July 2004), 495-498.
47. Howard, E.T. et Konnert, A.J., "Crystal structure refinement of covellite", *American Mineralogist*, V. 61, n°9-10, (1 October 1976), 996-1000.
48. Berry, L.G., "The crystal structure of covellite,  $\text{CuS}$  and Klockmannite  $\text{CuSe}$ ", *American mineralogist*, V. 39, (1954), 504-509.
49. vaughan, J.D. et John, T.A., "The chemical bond and the properties of sulfide minerals. I. Zn, Fe and Cu in tetrahedral and triangular coordinations with sulfur", *Canadian Mineralogist*, V. 18, n°2, (1 May 1980), 157-163.
50. Goh, W.S., Buckley, A.N. et Lamb, R.N., "Copper (II) sulfide?", *Minerals Engineering*, V. 19, n°2, (February 2006), 204-208.
51. Takéuchi, Y., Kudoh, Y. et Sato, G., "The crystal structure of covellite  $\text{CuS}$  under high pressure Upto 33 kbar", *Zeitschrift für Kristallographie*, V. 173, n° 1-2, (1985), 119 -128.
52. Tezuka, K., et al., "Synthesis of covellite ( $\text{CuS}$ ) from the elements", *Solid State Sciences*, V. 9, n°1, (January 2007), 95-99.
53. Blachnik, R. et Mueller, A., "The formation of  $\text{Cu}_2\text{S}$  from the elements: I. Copper used in form of powders", *Thermochimica Acta*, V. 361, n° 1-2, (3 October 2000), 31-52.
54. Patil, S.P., "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", *Materials Chemistry and Physics*, V. 59, n°3, (15 June 1999), 185-198.
55. Madarasz, J., Okuya, M. et Kaneko, S., "Preparation of covellite and digenite thin films by an intermittent spray pyrolysis deposition method", *Journal of the European Ceramic Society*, V. 21, n° 10-11, (August 2001), 2113-2116.

56. Wang, S.Y., Wang, W. et Zu-Hong, L., "Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of  $Cu_xS$  ( $x=1, 2$ ) thin films", *Materials Science and Engineering B*, V. 103, n°2, (15 October 2003), 184-188.
57. Luminata, I., et al., "Copper sulfides obtained by spray pyrolysis — Possible absorbers in solid-state solar cells", *Thin Solid Films*, V. 515, n°15, (31 May 2007), 5755-5758.
58. Liang, Y., "Copper sulfide solid-state electrolytic memory devices", Thèse de doctorat, Department of Electrical Engineering and Computer Science, CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY, USA, (January 2007), 185p.
59. He, Y.B. et al., "Hall effect and surface characterization of  $Cu_2S$  and  $CuS$  films deposited by RF reactive sputtering", *Physica B*, V. 308, (December 2001), 1069–1073.
60. Mattox, M.D., "Physical vapor deposition (PVD) processes", *Metal Finishing*, V. 99, n° 1A, (2001), 409-423
61. Nair, P.K., et al., "Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 52, n°3-4, (April 1998), 313-344.
62. Ezema, F.I., Nnabuchi, M.N. et Osuji, R.U., "Optical properties of  $CuS$  thin films deposited by Chemical Bath Deposition technique and their applications", *Trends in Applied Sciences Research*, V. 1, n°5, (2006), 467-476.
63. Munce, C.G. et al., "A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited  $Cu_xS$  thin films and their modification", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 295, n°1-3, (March 2007), 152-158.
64. Ghosh, P.K. et al., "Effect of particle size and inter-electrode distance on the field-emission properties of nanocrystalline  $CdS$  thin films grown in a polymer matrix by chemical bath deposition", *Physica E*, V. 35, n° 1, (August 2006), 178–182.
65. Hodes, G., "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker Inc., New York, (08 October 2002), 376 p.
66. Lincot, D. et Hodes, G., "Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films", The Electrochemical Society Inc., New Jersey, (2006), 235p.
67. Munce, C.G., "Chemical bath deposition of Copper sulfide thin films", Thèse de doctorat, Griffith university, Australie, (July 2008).
68. Lokhande, C.D., "Chemical deposition of metal chalcogenide thin films", *Materials chemistry and physics*, V. 27, n°1, (January 1991), 1-43.

69. Mane, R.S. et Lokhande, C.D., "Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films", *Materials Chemistry and Physics*, V. 65, n° 1, (15 June 2000), 1-31.
70. Pentia, E., et al., "Structural, electrical, and photoelectrical properties of  $Cd_xPb_{1-x}S$  thin films prepared by chemical bath deposition", *Journal of the electrochemical society*, V. 151, n°11, (2004), 729- 733.
71. Sasha, C. et Hodes, G., "Quantum Size Effects in the Study of Chemical Solution Deposition Mechanisms of Semiconductor Films", *J. Phys. Chem*, V. 98, n°20, (19 May 1994), 5338-5346.
72. Froment, M., et al., "Metal chalcogenide semiconductors growth from aqueous solutions", *Pure & Appl. Chem.*, V. 69, n°1, (January 1997), 77-82.
73. Pawar, S.M. et al., "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films", *Current Applied Physics*, V. 11, n° 2, (March 2011), 117-161.
74. O'Brien, P. et McAleese, J., "Developing and understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS", *Journal of materials chemistry*, V.8, n°11, (November 1998), 2309-2314.
75. Abhay, A.S. et Ramphal, S., "Copper sulphide ( $Cu_xS$ ) as an ammonia gas sensor working at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, V. 133, n°1, (July 2008), 135-143.
76. Kunita, M.H. et al., "Deposition of copper sulfide on modified low-density polyethylene surface: morphology and electrical characterization", *Applied Surface Science*, V. 202, n°3-4, (30 December 2002) , 223–231.
77. Antony, A., et al., "The effect of the pH value on the growth and properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films", *Materials Chemistry and Physics*, V. 90, n° 1, (15 March 2005), 106–110.
78. Kostoglou, M., Andritsos, N. et Karabelas, A.J., "Progress towards modelling the CdS chemical bath deposition process", *Thin Solid Films*, V. 387, n°1-2, (29 May 2001), 115-117.
79. Mane, R.S., Sankapal, B.R. et Lokhande, C.D., "A chemical method for the deposition of  $Bi_2S_3$  thin films from a non-aqueous bath", *Thin Solid Films*, V. 359, n°2, (31 January 2000), 136-140.
80. Dhumure, S.S. et Lokhande, C.D., "Chemical deposition of  $Ag_2S$  films from acidic bath", *Materials chemistry and Physics*, V. 28, n° 1, (May 1991), 141-144.
81. Gadave, K.M. et Lokhande, C.D., "Formation of  $Cu_xS$  films through a chemical bath deposition process", *Thin Solid Films*, V. 229, n° 1, (5 June 1993), 1-4.

82. Hiie, J. et al., "Comparative study of nano-structured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis: Annealing effect", *Thin Solid Films*, V. 511-512, (26 July 2006), 443 – 447.
83. Boyle, D.S. et al., "Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors", *Thin Solid Films*, V. 361-362, (21 February 2000), 150-154.
84. Bayer, A. et al., "Developing environmentally benign routes for semiconductor synthesis: improved approaches to the solution deposition of cadmium sulfide for solar cell applications", *Green Chemistry*, V. 2, n° 2, (April 2000), 79-86.
85. Kostoglou, M., Andritsos, N. et Karabelas, A.J., "Incipient CdS thin film formation", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 263, n° 1, (1 July 2003), 177–189.
86. Herrero, J. et al., "Photovoltaic windows by chemical bath deposition", *Thin Solid Films*, V.361-362, (21 February 2000), 28-33.
87. Maissel, L.I. et Glang, R., Campbell, D.S., "Handbook of thin film technology", McGraw-Hill, New York,(1970), 800 p.
88. Coutts, T.J., "Active and Passive Thin Film Devices", Academic press, New York, (1978). 882 p.
89. Brenner, A., "Electrodeposition of Alloys", Academic press, New York, (1963), 713 p.
90. Lawless, K.R., "The growth and structure of electrodeposits. In: *Physics of Thin Films*", V. 4, Academic press, New York, (1967), 191-255.
91. Young, L., "Anodic Oxide Films", Academic press, New York, (1961), 377 p.
92. Dell'Oca, C.J., Pulfrey, D.L. et Young, L., "Anodic oxide films. In: *Physics of Thin Films*", V. 6, Academic press, New York, (1971), 1-79.
93. Fernandez, A.M., et al., "Structural and opto-electronic properties of chemically deposited  $Cu_xS$  thin film and the precipitate", *Thin Solid Films*, V. 237, n° 1-2, (January 1994), 141-147.
94. Bini, S., et al. "Preparation of  $CuInS_2$  thin films using CBD  $Cu_xS$  films", *Renewable Energy*, V. 20, n° 4, (August 2000), 405-4 13.
95. Fatas, E., Garcia, T. et Monteiyor, C., "Formation of  $Cu_xS$  thin film through a chemical bath deposition process", *Materials Chemistry and Physics*, V.12, n°2, (1985), 121-128.
96. Nair, P.K., et al., "Polyethersulfone foils as stable transparent substrates for conductive copper sulfide thin film coatings", *Thin Solid Films*, V.401, n° 1-2, (17 December 2001), 243–250.

97. Mudi, X., KunWei, L. et Wang, H., "Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition", *Applied Surface Science*, V. 256, n°5, (15 December 2009), 1436–1442.
98. Heriberto, G. et Motomichi, I., "Chemical bath fabrication of CuS/Ag<sub>2</sub>S-mixed solid films", *Journal of materials chemistry*, V. 10, n°2, (February 2000), 531-533
99. Yung-Tang, N. et In-Gann, C., "Rapid thermal annealing of chemical bath-deposited Cu<sub>x</sub>S films and their characterization", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 471, n° 1-2, (5 March 2009), 553–556.
100. Bagul, S.V., Chavhan, S.D. et Ramphal, S., "Growth and characterization of Cu<sub>x</sub>S (x = 1.0, 1.76, and 2.0) thin films grown by solution growth technique (SGT)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 68, n°9, (September 2007), 1623–1629.
101. Grozdanov, I., et al., "Experimental study of the copper thiosulfate system with respect to thin-film deposition", *Thin Solid Films*, V. 250, n° 1-2, (1 October 1994), 67-71.
102. Grozdanov, I., Barlingay, C.K. et Dey, S.K., "Novel applications of chemically deposited Cu<sub>x</sub>S thin films", *Materials Letters*, V. 23, n°4-6, (May 1995), 181-185.
103. Lokhande, C.D., "A chemical method for preparation of metal sulfide thin films", *Materials chemistry and physics*, V. 28, n° 1, (May 1991), 145-149.
104. Takakazu, Y., et al., "Deposition of Copper Sulfide on the Surface of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(vinyl alcohol) Films in the Aqueous Solution To Give Electrically Conductive Films", *Chem. Mater.*, V. 5, n° 9, (September 1993), 1352-1357.
105. Rodríguez-Lazcano, Y. et al., "Properties of CuS thin films treated in air plasma", *Thin Solid Films*, V. 517, n°21, (1 September 2009), 5951–5955.
106. Minceva-Sukarova, B. et al., "Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides", *Journal of Molecular Structure*, V. 410-411, (16 June 1997), 267-270.
107. Hulanicki, A., Glab, S. et Ingman, F., "Chemical sensors definitions and classification", *Pure & Appl. Chem.*, V. 93, n°9, (September 1991), 1247-1250.
108. Thevenot, D.R. et al., "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification", *Pure Appl. Chem.*, V. 71, n°12, (December 1999), 2333-2348.
109. Johnson, D.R. et Leonidas, B.G., "Ionophore-based ion-selective potentiometric and optical sensors", *Anal. Bioanal. Chem.*, V. 376, n° 3, (June 2003), 328–341.

110. Cali, C. et al., "Determination of sulfur species using a glassy-crystalline chalcogenide membrane", *Sensors and Actuators B*, V. 76, n° 1-3, (1 June 2001), 560-564.
111. Cali, C. et al., "Copper (II) selective electrode based on chalcogenide materials: study of the membrane/solution interface with electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy", *Materials Science and Engineering C*, V. 21, n) 1-2, (1 September 2002), 3 –8.
112. Charles Martin, R., "Current trends in ion-selective electrodes", *Trends in analytical chemistry*, V. 1, n°8, (April 1982), 175- 179.
113. Buck, R.P., "Electrochemistry of ion-selective electrodes", *Sensors and Actuators*, V. 1, n°2, (1981), 197 - 260.
114. Bobacka, J., Ivaska, A. et Lewenstam, A., "Potentiometric Ion Sensors", *Chem. Rev.*, V. 108, n°2, (February 2008), 329-351.
115. Mills, I. et al., "IUPAC; Quantities, units and symbols in physical chemistry", Blackwell science, London, (1993), 160 p.
116. Buck, R.P. et Lindner, E., "Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes", *Pure & Appl. Chem.*, V. 66, n°12, (December 1994), 2527-2536.
117. Bakker, E. et Chumbimuni-Torres, K., "Modern Directions for Potentiometric Sensors", *J. Braz. Chem. Soc.*, V. 19, n°4, (2008), 621-629.
118. Grozdanov, I. et Najdoski, M., "Optical and Electrical Properties of Copper Sulfide Films of Variable Composition", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 114, n°2, (1 February 1995), 469-475.
119. McCreery, L.R., "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis", John Wiley & sons, Inc., New York, (15 September 2000), 420 p.
120. Hope, G.A., Woods, R. et Munce, C.G., "Raman microprobe mineral identification", *Minerals Engineering*, V. 14, n°12, (December 2001), 1565-1577.
121. Motohiko, I., Kenji, S. et Hiroshi, N., "Anion distributions and phase transitions in  $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x=0-1$ ) studied by Raman spectroscopy", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 105, n°2, (August 1993), 504-511.
122. Mernagh, P.T. et Trudu, G.A., "A laser Raman microprobe study of some geologically important sulfide minerals", *Chemical Geology*, V. 103, n° 1-4, (5 January 1993), 113-127.
123. Jiban, P., Ryohei, K. et Masaya, I., "Photochemical deposition of  $\text{Cu}_x\text{S}$  thin films from aqueous solutions", *Thin Solid Films*, V. 472, n° 1-2, (24 January 2005), 71-75.

124. Brundle, C.R., Evans, A.C. et Wilson, S., "Encyclopedia of materials characterization", Butterworth-Heinemann, Boston, (1992), 751 p.
125. Laing, M., "IUCr; An Introduction to the Scope, Potential and Applications of X-ray Analysis", Cardiff, Wales, (1981), 31 p.
126. Grijalva, H. et al., "Amorphous and crystalline copper sulfides, CuS", Journal of materials chemistry, V.6, n°7, (July 1996), 1157-1160.
127. Ewen, S.J. et al., "Spectroscopic studies on copper sulfide sols", Langmuir, V. 7, n°12, (December 1991), 2917-2922.
128. Herreros, O., Quiroz, R. et Vinals, J., "Dissolution kinetics of copper, white metal and natural chalcocite in Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media", Hydrometallurgy, V. 51, n°3, (March 1999), 345-357.
129. Tamura, H. et al., "A kinetic model of the dissolution of copper (II) oxide in EDTA solutions considering the coupling of metal and oxide ion transfer", Corrosion science, V. 43, n°9, (September 2001), 1675-1691.
130. Wang, Z., Jianting, C., et Ye, C., "Application of ferric chloride both as oxidant and complexant to enhance the dissolution of metallic copper", Hydrometallurgy, V. 105, n°1-2, (December 2010), 69-74.
131. Vlasov, Y.G., Bychkov, E.A. et Medvedev, A.M., "Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes : Analytical characteristics and sensing mechanism", Analytica Chimica Acta, V. 185, (31 July 1986), 137-158.
132. Soper, A.K., "Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure". Chemical Physics, V. 202, n°2-3, (15 January 1996), 295-306.
133. Faber, N.M. et al., "Random error bias in principal component analysis. Part I. derivation of theoretical predictions", Analytica Chimica Acta, V. 304, n°3, (10 April 1995), 257-271.
134. Dobney, A. et al., "Uncertainty calculations for amount of chemical substance measurements performed by means of isotope dilution mass spectrometry as part of the PERM project", Analytica Chimica Acta, V. 420, n°1, (7 September 2000), 89-94.
135. Lopez, R.M.V. et al., "Determination of the pore size distribution and network connectivity in microporous solids by adsorption measurements and Monte Carlo simulation", Langmuir, V. 13, n°16, (6 August 1997), 4435-4445.
136. Guessasma, S. et al., "Monte Carlo simulation of uniform corrosion process under potentiostatic conditions", Corrosion Science, V. 49, n°7, (July 2007), 2880-2904.
137. Young, V., "Theory of electronic and ionic conductivity in particulate membrane ion selective electrode systems: All solid state silver sulfide electrode", Solid State Ionics, V. 20, n°4, (June-July 1986), 277-282.

138. Pungor, E. et Toth, K., "Ion-selective membrane electrodes", *Analyst*, V. 95, n° 1132, (1970), 625.
139. Pungor, E., "Ion-selective electrodes : history and conclusions", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, V. 357, n°2, (January 1997), 184-188.
140. Lozovik, Y.E. et A.M. Popov, "Theory simulation and nanotechnological applications of adsorption on a surface with defects", *Surface science*, V. 414, n°1-2, (11 September 1998), 57-67.
141. Wang, L.-Q. and al., "The adsorption of liquid and vapor water on TiO<sub>2</sub>(110) surfaces: The role of defects", *Surface science*, V. 344, n°3, (30 December 1995), 237-250.
142. Pan, J.M. et al., "Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO<sub>2</sub>(110) surfaces having different defect densities", *Journal of vacuum science & technology A: vacuum, surfaces and films*, V. 10, n°4, (July-August 1992), 2470-2476.
143. Popovici, I., Isac, L. et Duta, A., "Electrical conductivity in copper sulfides - influence of the deposition parameters and precursor's concentration", *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, V. 2, n° 51, (2009), 193-196.
144. Leloup, J., Ruaudel-Teixier, A., et Barraud, A., "Electrical properties of copper sulfide semiconductors inserted in Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, V. 210-211, n° 1-2, (15 April 1992), 407-409.
145. Boudouh, H., Guessasma, S., Essehli, R. et Aissat, A., "Monte Carlo simulation of ion-exchange response of copper sulfide Ion Selective Electrode for metal pollutant detection", *Journal of the Electrochemical Society*, V.159, n°3, (2012), D1-D7.
146. Hoyer, B., "Release of copper from commercial solid-state copper ion-selective electrodes", *Talanta*, V. 39, n°12, (December 1992), 1669-1673.
147. Weast, R.C. et Melvin J.A., "C.R.C. Handbook of chemistry and physics", CRC press, Floride, (1981), 1943 p.
148. Harsányi, E.G. et al., "Experimental evidence for the surface change of solid state copper ion-selective electrodes in chloride medium", *Mikrochim. Acta*, V. 92, n°4-6, (1987), 177-186.
149. Harsányi, E.G. et al., "Effect of applied current on copper sulfide-based ion-selective electrodes", *Analytica Chimica Acta*, V. 200, n° 1, (1 September 1987), 227-235.

