

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

Mohamed Redha KHELLADI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

**ETUDE DES MECANISMES DE L'ELECTRODEPOSITION
DES ALLIAGES Co-Cu SUR UN SUBSTRAT
SEMI-CONDUCTEUR**

Soutenue le : 07/06/2012

Devant le jury composé de :

Président :	L. Zerroual	Professeur	UFA-Sétif
Rapporteur :	A. Azizi	Professeur	UFA-Sétif
Examineurs :	M. Guemmez	Professeur	UFA-Sétif
	A. Guittoum	M. Rech Habilité	CRNA-Alger
	L. Makhloufi	Professeur	UAM-Bejaia
	A. Merrouche	Professeur	U-M'Sila
Invité :	A. Dinia	Professeur	UD-Strasbourg

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

Mohamed Redha KHELLADI

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Chimie Appliquée**

THEME :

**ETUDE DES MECANISMES DE L'ELECTRODEPOSITION
DES ALLIAGES Co-Cu SUR UN SUBSTRAT
SEMI-CONDUCTEUR**

Soutenue le : 07/06/2012

Devant le jury composé de :

Président :	L. Zerroual	Professeur	UFA-Sétif
Rapporteur :	A. Azizi	Professeur	UFA-Sétif
Examineurs :	M. Guemmez	Professeur	UFA-Sétif
	A. Guittoum	M. Rech Habilité	CRNA-Alger
	L. Makhloufi	Professeur	UAM-Bejaia
	A. Merrouche	Professeur	U-M'Sila
Invité :	A. Dinia	Professeur	UD-Strasbourg

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif sous la direction de Monsieur le Professeur Amor Azizi.

Je désire tout d'abord remercier le Professeur Amor Azizi mon directeur de thèse, d'avoir encadré cette thèse. J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques. Je le remercie également pour m'avoir intégré dans son nouveau laboratoire de recherche ; Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures.

Je suis honoré que Monsieur L. Zerroual, Professeur de l'Université de Sétif préside le jury de cette thèse, je le remercie vivement.

Je remercie les professeurs M. Guemmez, L. Makhloufi, A. Merrouche et A. Guittoum Maitre de Recherche Habilité qui m'ont fait l'honneur d'être Examineurs de ce manuscrit.

Je remercie Monsieur le Professeur A. Dinia, de l'Université de Strasbourg pour son aide constante pour la réalisation de ce travail. Je le remercie aussi de sa participation au jury comme membre invité.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je citerai en premier Monsieur Guy Schmerber Ingénieur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), pour son aide continu pour la réalisation de ce travail ; fourniture des substrats, mesures structurales (DRX) et magnétique (AGFM). Egalement, Monsieur Mustapha Boubatra, pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie et les nombreuses tentatives d'analyses de spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Monsieur le Pr. Laid Makhloufi de l'Université de Bejaia, pour l'analyse morphologique des échantillons par la microscopie électronique à balayage (MEB). Je remercie tous les collègues du laboratoire avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.

Je ne peux oublier ma famille en Algérie et en France. Tout d'abord mes parents et mes grands parents qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement, mon frère et sa femme et mes sœurs ainsi que leurs époux. N'oublions pas non plus leur aide quand durant mes études. Je leur dois en partie que je suis aujourd'hui.

Merci à vous tous.

Table des matières

Abréviations	I
Introduction	1
Chapitre I : Revue bibliographique : électrodéposition sur semi-conducteur	5
I.1 Généralités sur l'électrodéposition sur semi-conducteur	5
1.1 Notions générales sur les semi-conducteurs.....	5
a) Semi-conducteurs intrinsèques.....	6
b) Semi-conducteurs extrinsèques.....	7
1.2 Interface semi-conducteur/électrolyte	9
1.3 Notion de la couche de charge d'espace	10
1.4 Barrière de Schottky (jonction Métal/Semi-conducteur)	12
1.5 Transfert de charge à l'interface électrolyte/semi-conducteur	15
I.2 Electrocrystallisation	18
2.1 Cinétique et mécanisme d'électrodéposition.....	18
2.2 Nucléation et croissance électrochimique	20
2.1 Formation de nucléés	20
2.2 Modèles classique de croissance	21
2.3 Le rôle de la surtension dans le processus de l'électrodéposition.....	24
2.4 Théories des transitoires du courant.....	25
4.1 Modèle de Scharifker-Hills	26
I.3 Electrodeposition des alliages.....	31
3.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages	31
3.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages	33
I.4 Synthèse bibliographique.....	35
4.1 Alliages granulaires.....	35
4.2 Magnétorésistance géante (GMR).....	35

4.3 Influence de la microstructure	36
4.4 Electrodeposition du système granulaire Co-Cu	37
I.5 Conclusion	40
Références bibliographiques	41
Chapitre II : Techniques expérimentales	45
II.1 Dispositif expérimental	45
1.1 Cellule électrochimique	45
1.2 Bain d'électrodeposition	47
1.3 Préparation des substrats	49
II.2 Méthodes expérimentales	50
2.1 Méthodes d'élaboration	50
1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	50
1.2 Rendement en courant (R_C)	53
1.3 Chronoampérométrie (CA)	53
1.4 Chronopotentiométrie (CP)	55
1.5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	57
2.2 Méthodes de caractérisation Exsitu	57
2.1 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)	57
2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	59
2.3 Diffraction des Rayons X (DRX)	60
2.4 Magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM)	62
II.3 Conclusion	65
Références bibliographiques	66
Chapitre III : Elaboration et étude de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Cu	68
III.1 Conditions expérimentales d'élaboration	68
1.1 Mise au point de l'électrolyte	68
III.2 Etude électrochimique du système Co-Cu	69

2.1	Mesure de Mott-Schottky	69
2.2	Etude par voltampérométrie cyclique	75
2.3	Rendement faradique.....	78
III.3	Etude de l'effet de différents paramètres d'électrodéposition	80
3.1	Potentiel de déposition	80
3.2	Vitesse de balayage	82
3.3	Effet du concentration de Cu.....	83
III.4	Analyse cinétique	85
4.1	Détermination du type de nucléation	85
1.1	Tracé des courbes chronoampérométriques (CA).....	88
1.2	Analyse numérique des transitoires du courant.....	90
1.3	Détermination de quelques paramètres cinétiques	95
4.2	Etude des phénomènes de transfert de charge et de matière	103
2.1	Etude de la charge de la double couche électrique.....	104
2.2	Etude des phénomènes de transport de matière	105
III.5	Conclusion.....	108
	Références bibliographiques	111
	Chapitre IV : Caractérisations des dépôts de Co-Cu.....	114
IV.1	Mesure par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	114
IV.2	Analyse de la composition de l'alliage	120
IV.3	Morphologie de la croissance	122
IV.4	Caractérisation structurale.....	125
IV.5	Mesure des propriétés magnétiques	130
IV.6	Electrodéposition et microstructures.....	134
IV.7	Conclusion	139
	Références bibliographiques	141
	Conclusion générale	143

Abréviations

Abréviations

Général

n-Si(100) : Silicium de type n d'orientation (100)

OPD : Dépôt en surtension

UPD : Dépôt en sous tension

2D : Croissance bidimensionnelle

3D : Croissance tridimensionnelle

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

ECS : Electrode au calomel saturé

HF : Haute fréquence

BF : Basse fréquence

hcp : Hexagonale compacte

cfc : Cubique à face centre

FM : Ferromagnétique

SPM : Superparamagnétique

MRG : Magnéto-résistance géante

Symboles

A : Constante de vitesse de nucléation (s^{-1})

$A N_{\infty}$: vitesse de nucléation ($cm^{-2}.s^{-1}$)

a_M : Activité de métal M dans l'électrolyte

$a_{M^{n+}}$: Activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte

a_f : Paramètre de maile du film déposé

a_s : Paramètre de maile du substrat

C : Concentration d'espèces métalliques ($mol.cm^{-3}$)

c_{pn} : Concentration de porteurs de charge

C : Capacité de la double couche (F)

C_{sc} : Capacité de la couche de charge d'espace (F)

C_H : Capacité de la couche de *Helmholtz* (F)

C_{GC} : Capacité de la couche de *Gouy-Chapman* (F)

D : Taille moyenne des cristallites (nm)

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_{ox} : Densité d'état dans l'électrolyte (oxydation)

D_{red} : Densité d'état dans l'électrolyte (réduction)

d_{hkl} : Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin

E_C : Energie de la bande de conduction (eV)

E_V : Energie de la bande de valence (eV)

$E_{C,S}$: Energie de la bande de conduction à l'interface de semi-conducteur (eV)

$E_{V,S}$: Energie de la bande de valence à l'interface de semi-conducteur (eV)

E_g : Energie de la bande interdite (eV)

E_F : Energie de Fermi (eV)

E_{fb} : Potentiel de bande plate (V)

E_{eq} : Potentiel d'équilibre thermodynamique (V)

E_{redox}^0 : Potentiel standard du couple redox (V)

$E_d^{alliage}$: Potentiels de déposition de l'alliage (V)

E_m : Potentiel imposé (V)

e^- : Electron

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

H : Champ magnétique (kOe)

H_a : Champ magnétique appliqué (kOe)

H_c : Champ coercitif (kOe)

h^+ : Trou

i : Densité du courant ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

$i_{1,t}$: Densité du courant nécessaire à la formation d'un germe ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

i_T : Densité du courant total ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

i_{max} : Densité du courant maximum ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

I : Courant (A)

I_c : Courant capacitif (A)

I_f : Courant faradique (A)

k : Constante de Boltzmann ($8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$)

k_r : Constante radiale d'un rayon de germes

M : Masse molaire des ions métalliques (g.mol^{-1})

M : Espèce métallique

M_r : Aimantation rémanente (emu.cm^{-3})

M_s : Aimantation à saturation (emu.cm^{-3})

n : Ordre de la réflexion

n_i : Densité d'électrons dans la bande de conduction (cm^{-3})

N_∞ : Nombre des sites actifs (cm^{-2})

N_D : Densité des porteurs pour les donneurs (cm^{-3})

N_C : Densités effectives des d'états de la bande de conduction (cm^{-3})

N_V : Densités effectives des d'états de la bande de valence (cm^{-3})

p_i : Densité d'électrons dans la bande de valence (cm^{-3})

q : Charge élémentaire

q_{sc} : Capacité d'un semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque (F)

Q : Charge de déposition (C.cm^{-2})

Q_{anod} : Quantité d'électricité cathodique (C.cm^{-2})

Q_{cath} : Quantité d'électricité anodique (C.cm^{-2})

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

R_c : Rendements en courant (%)

r_d : Rayon des zones de diffusion hémisphérique (Å)

S : Zone planaire de diffusion

T : Température absolue (K)

t : Temps (s)

t_{max} : Temps maximum (s)

U_{sb} : Barrière de Schottky (eV)

v : Vitesse de balayage ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

W : Epaisseur de la couche de charge d'espace (Å)

z : Nombre d'électrons échangés

Z : Impédance

Z_i : Impédance imaginaire

Z_r : Impédance réelle

Δa : Désaccord de maille

$\Delta\Phi$: Différence de potentiel à l'interface électrolyte/semi-conducteur (V)

$\Delta\Phi_{sc}$: Différence de potentiel de la couche de charge d'espace (V)

$\Delta\Phi_H$: Différence de potentiel de la couche de *Helmholtz* (V)

$\Delta\Phi_{GC}$: Différence de potentiel de la couche de *Gouy-Chapman* (V)

ΔE : Différence de potentiel (V)

ΔE : Amplitude du potentiel

ΔI : Courant sinusoïdal

$\psi_{Me_{ads}-S}$: Energie de liaison Me adatome-substrat

$\psi_{Me_{ads}-Me}$: Energie de liaison Me adatome-métal

$\Phi_{sc,b}$: Potentiel à l'intérieur de semi-conducteur (V)

$\Phi_{sc,s}$: Potentiel à la surface de semi-conducteur (V)

ε : Constante diélectrique du silicium ($\varepsilon = 11.9$)

ε_0 : Permittivité du vide ($8.85 \cdot 10^{-14} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-1}$)

ε : Contrainte (%)

ρ : Masse volumique des ions métalliques ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

π : Pi (3.141593)

η : Surtension (V)

μ_r : Perméabilité magnétique relative

μ_0 : Perméabilité magnétique du vide ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Wb}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)

χ : Susceptibilité magnétique

β : Largeur à mi hauteur du pic de Bragg (radian)

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å)

θ : Position du pic (°)

φ : Phase

ω : Pulsation

Introduction

Introduction

Les films minces de métaux de transition et de leurs alliages magnétiques aux propriétés physiques ajustables à volonté ont connu ces dernières années un essor considérable grâce aux progrès réalisés dans le domaine des technologies de l'ultravide. Des techniques d'élaboration sophistiquées comme les techniques de la croissance épitaxiale sous ultra-vide ou épitaxie par jets moléculaires (MBE) ont déjà fait leurs épreuves. Néanmoins, elles sont trop chères, difficiles à mettre en œuvre et exigent beaucoup de savoir faire. Ceci limite considérablement leurs utilisations à une grande échelle. Ainsi, la technique électrochimique a été utilisée comme une technique alternative pour l'élaboration de ces structures sur des surfaces conductrices et semi-conductrices. Parmi ces structures, les films minces composés de métaux de transition ferromagnétiques (Fe, Co, Ni ou leurs alliages) insérés dans des matrices conductrices de métaux nobles (Cu, Ag, Au) ont été largement étudiés pour leurs comportements magnétiques ; en particulier le phénomène de magnétorésistance géante (1988), [Geant Magnetoresistance (GMR): une variation notable de la résistivité électrique lorsque un champ magnétique est appliqué]. Ce phénomène a donné un regain considérable à l'étude des matériaux présentant ce phénomène dans la perspective de nouvelles applications dans les domaines des technologies modernes, particulièrement pour le stockage de l'information à haute densité. Il est admis que ce phénomène est lié à la microstructure de ces alliages qui peut varier en fonction des techniques d'élaboration et des traitements subis par le matériau. Effectivement, ces structures obtenues par des méthodes physiques sont par la suite traitées thermiquement ce qui provoque la précipitation des petites impuretés ferromagnétiques (Co) dans la matrice conductrice (Cu), pour le système granulaire Co-Cu par exemple. En conséquence, des alliages métastables $\text{Co}_{100-x}\text{Cu}_x$ sont obtenus seulement par des méthodes de synthèse réalisée hors équilibre, comme la technique de l'électrodéposition.

Il a été démontré que les processus de nucléation et de croissance des premiers germes métalliques formés sur le substrat sont des étapes critiques qui déterminent les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi obtenus [1]. La formation d'un film mince continu de métaux et d'alliages nécessite une compréhension détaillée du mécanisme de nucléation et de croissance. Il a été généralement admis que la croissance des dépôts par électrodéposition est influencée d'abord par le substrat (croissance par épitaxie) et ensuite par les conditions de dépôt (composition du bain, courant ou potentiel appliquée, pH,...).

L'étude de premiers stades de dépôt par l'utilisation de la méthode électrochimique offre un certain avantage par rapport aux autres méthodes physiques d'élaboration, car la force motrice de nucléation peut être modifiée en changeant simplement le potentiel appliqué. L'analyse du courant transitoire lors d'un processus de l'électrodéposition est une technique mature pour l'étude de la cinétique de l'électrocristallisation [2, 3].

Les premiers stades d'une électrodéposition sont souvent associés à des processus de nucléation à deux (2D) ou trois dimensions (3D). Nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet, et peu de modèles ont été proposés pour l'étude de ces processus [4-8]. Certains travaux ont montré la complexité du phénomène qui dépend de plusieurs facteurs à la fois comme le potentiel appliquée, la composition de l'électrolyte, l'état de surface...

La littérature est très abondante sur ce sujet, on peut citer parmi les chercheurs pionniers dans ce domaine Scharifker-Hills [3, 9] qui avaient discuté du modèle mathématique [10-13] décrivant la nucléation suivant deux modes caractéristiques : nucléation instantanée ou nucléation progressive. L'électrocristallisation du cobalt et du cuivre sur des substrats semi-conducteurs est très étudié [14-18]. Néanmoins, l'étude de la nucléation électrochimique des alliages granulaires de Co-Cu est très peu étudiée [19-23]. Par conséquent, une grande partie de ce travail sera consacré à l'étude des premiers instants de dépôt de Co-Cu sur la surface d'un substrat de silicium, ainsi que la détermination de quelques paramètres cinétique de l'électrodéposition. Egalement, la caractérisation de ces films par différents techniques sera abordée dans le cadre de ce travail de thèse.

La thèse est subdivisée en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons des concepts de base sur les semi-conducteurs et leur électrochimie, le mécanisme de l'électrodéposition des métaux, la nucléation et la croissance électrochimique et une étude bibliographique sur l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu.

Le second chapitre est consacré à la description de la méthode d'électrodéposition utilisée pour l'élaboration des échantillons et aussi aux différentes techniques de caractérisation électrochimiques, d'analyse élémentaire, structurale, morphologique et magnétique qui seront utiles par la suite.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique des métaux individuels (Cu et Co) et de l'alliage Co-Cu. Egalement, dans cette partie le mécanisme de nucléation tridimensionnel des dépôts de Co-Cu est traité. A la fin de ce chapitre une étude des phénomènes de transfert de charge et de matière est ainsi présentée.

Dans le dernier chapitre, dans un premier temps la mesure d'impédance électrochimique est présentée qui a permis la détermination des paramètres cinétiques des transferts électroniques ainsi que l'étude du mécanisme réactionnel dans le cas où la réaction électrochimique est accompagnée par d'autres processus élémentaires (réactions chimiques, adsorption...). Ensuite, une analyse morphologique des surfaces de dépôt par microscopie électronique à balayage est présentée suivie par une caractérisation structurale par diffraction de rayons X aux grands angles. Enfin, une étude des propriétés magnétiques des échantillons sera présentée.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] M. Paunovic, in *Electrodeposition Technology, Theory and Partice*, L. T. Romankiwand D.R. Turner, Editors, PV 87-17, p. 345, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1987).
- [2] G. Gunawardena, G. J. Hills, I. Montenegro, B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [3] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [4] M. E. Hyde, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 549 (2003) 1.
- [5] A. Milchev, L. Heerman, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 2903.
- [6] Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559.
- [7] M. Palomar-Pardave, M. M. Hernandez, I. Gonzalez, N. Batina, *Surf. Sc.* 399 (1998) 80.
- [8] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroana. Chem.* 470 (1999) 70.
- [9] B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [10] D. J. Astley, J.A. Harrison, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday. Soc.* 64 (1968) 172.
- [11] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Eds Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [12] G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson, *Electrochiem. Acta.* 19 (1974) 657.
- [13] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta.* 2 (1960) 22.
- [14] G. Oskam, P. M. Vereecken, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1436.
- [15] T. M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 5203.
- [16] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 385.
- [17] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, M. Boubatra, A. Kahoul, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 449.
- [18] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirgan, G. Schmerber, A. Dinia, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3907.
- [19] J. H. Min, J. W. Wu, J. U. Cho, Q. X. Liu, J. H. Lee, Y. D. Ko, J. S. Chung, J. H. Lee, Y. K. Kim, *J. Magn. Mater.* 304 (2006) e100.
- [20] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.
- [21] M. Gu, S. B. Yao, S. M. Zhou, *Trans. Inst. Met. Finish.* 84 (2006) 196.
- [22] T. Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, D. Aurbach, Y. S. Cohen, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc* 150 (2003) C28.
- [23] T. Cohen-Hyams, *Research These (PHD)*, Institute of Technology Haifa, Israel (2003).

Chapitre I

Revue bibliographique : électrodéposition sur semi-conducteur

I. Revue bibliographique : électrodéposition sur semi-conducteur

I.1 Généralités sur l'électrodéposition sur les semi-conducteurs

La déposition électrochimique consiste à un transfert de charge entre un substrat conducteur et des ions en solution. Dans la déposition de métaux sur des surfaces métalliques, les électrons sont transférés de l'énergie de Fermi du métal dans des états accepteurs d'ions métalliques dans la solution. L'énergie de Fermi dans le métal est déterminée par la chute de potentiel entre la solution et le métal. La thermodynamique et la cinétique de dépôt de métaux ou des alliages sur des surfaces semi-conductrices sont plus compliquées, car le transfert de charge peut avoir lieu par la bande de conduction, la bande de valence, ou bien dans certains cas, par l'intermédiaire des états de surface.

Nous allons au cours de cette section présenter un aperçu de différentes définitions et le mécanisme de l'électrodéposition des métaux et des alliages sur un substrat semi-conducteur. Pour cela, nous ferons d'abord un rappel des termes et des concepts utilisés dans l'électrodéposition sur les semi-conducteurs.

I.1.1 Notions générales sur les semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [1-3]. Ainsi, la figure I.1 indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite E_g ($E_g = E_c - E_v$), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semi-conducteur [4].

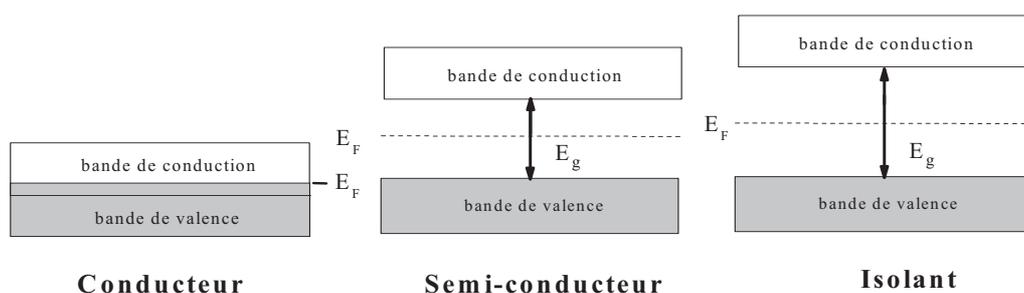


Figure I.1 : Structure des bandes dans les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs.

Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre celles des conducteurs et celles des isolants. Leurs résistivités électriques varient de 10^{-4} à $10^6 \Omega.m$; comprises entre celle des conducteurs ($10^{-8} \Omega.m$) et celle des isolants ($10^{22} \Omega.m$).

a) Semi-conducteur intrinsèque

A très basse température, ils ne comportent aucune charge électrique libre dans leur structure «isolants» ; à température ambiante ; la chaleur leur apporte de l'énergie qui va être absorbée en priorité par les électrons ; ceux-ci engagés dans des liaisons avec les électrons d'autres atomes ; possèdent une énergie comprise dans la bande de valence. Si l'énergie apportée par la température est suffisante, certains passeront dans la bande de conduction et libèrent un trou dans la bande de valence, qui peut être rempli par un électron de la bande de valence. Entre ces deux bandes se trouve la bande interdite, d'une valeur de 1.12 eV pour le Si contre 0.66 eV pour le Ge (à 300 K) [5]. Il n'y a pas d'électron dont l'énergie se trouve dans cette plage à cause de la répartition quantique de niveaux d'énergie.

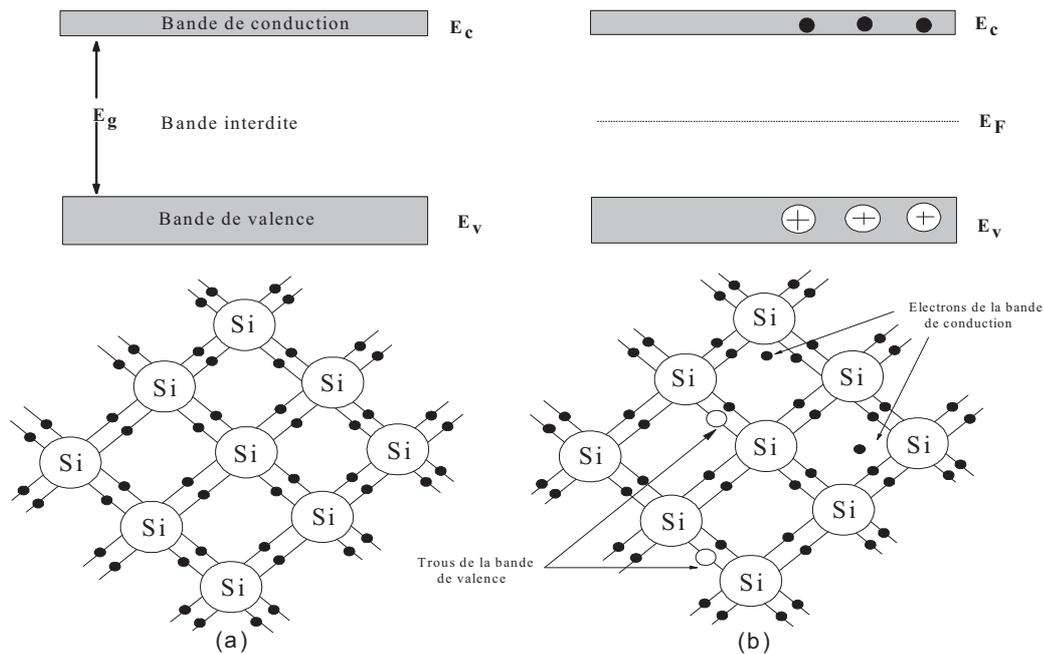


Figure I.2: Bandes d'énergies d'un semi-conducteur intrinsèque. (a) Au zéro absolu et (b) A une température ambiante.

La densité n_i d'électrons dans la bande de conduction et la densité p_i de trous dans la bande de valence sont données par l'expression [6] :

$$n_i = p_i \approx 2.510^{19} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) cm^{-3} (\approx 25^0 C) \quad [I.1]$$

Avec E_g la bande vide (eV) et k la constante de Boltzmann (J/K). Pour le Si, $n_i = p_i \approx 1.410^{10} cm^{-3}$.

b) Semi-conducteur extrinsèque

La capacité des semi-conducteurs à transporter le courant est améliorée en les dopants par addition des substances en quantité contrôlée [7]. Ces impuretés auront, sur leur couche externe plus ou moins d'électrons que le semi-conducteur considéré, leur taille atomique devra être voisine de celle du cristal. Pour le Si de numéro atomique (14), ses dopants possibles sont le bore (5) et l'aluminium (13) d'un côté, l'arsenic (32) et le phosphore (15) de l'autre côté. Plus la quantité d'impureté introduite dans le cristal est grande, plus sa conductivité électrique augmente. Cependant, au dessus de 10^{19} atomes de dopants/cm³, soit 1 pour 10000 atomes de Si, l'édifice cristallin tend à se désorganiser. Le dopage produit deux types de semi-conducteurs :

- ✓ Semi-conducteur de type n : Lorsqu'on dope un cristal de Si avec une quantité minime d'As, les atomes d'As comportent 5 électrons de valence, tandis que les atomes de Si ont 4. Pour s'intégrer à la structure du Si, chaque atome d'As doit céder un électron. Comme l'indique l'illustration de gauche de la figure I.2, le niveau d'énergie des atomes d'As, dits donneurs, est très proche de la bande de conduction. L'énergie thermique peut à elle seule entraîner le passage des électrons de valence (supplémentaire) à la bande de conduction ; les atomes d'As se transforment en ions immobiles, As⁺ [4]. Dans ce type de semi-conducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont les transporteurs secondaires [6].
- ✓ Semi-conducteur de type p : Introduisons dans un cristal un atome de l'Al qui n'a que 3 électrons sur sa couche. Ce dernier mettra en communs ces 3 électrons avec les 3 des

4 de Si voisins, la figure I.3 indique que le niveau d'énergie des atomes d'Al, dits accepteurs, se situe légèrement au-dessus de la bande de valence. Les électrons passent donc facilement de la bande de valence au niveau accepteur, ou ils forment des ions négatifs immobiles, Al^- , en créant simultanément des phototrous dans la bande de valence. Etant donné que la conductivité électrique, dans les semi-conducteurs de ce type, est essentiellement attribuable au déplacement des phototrous [8].

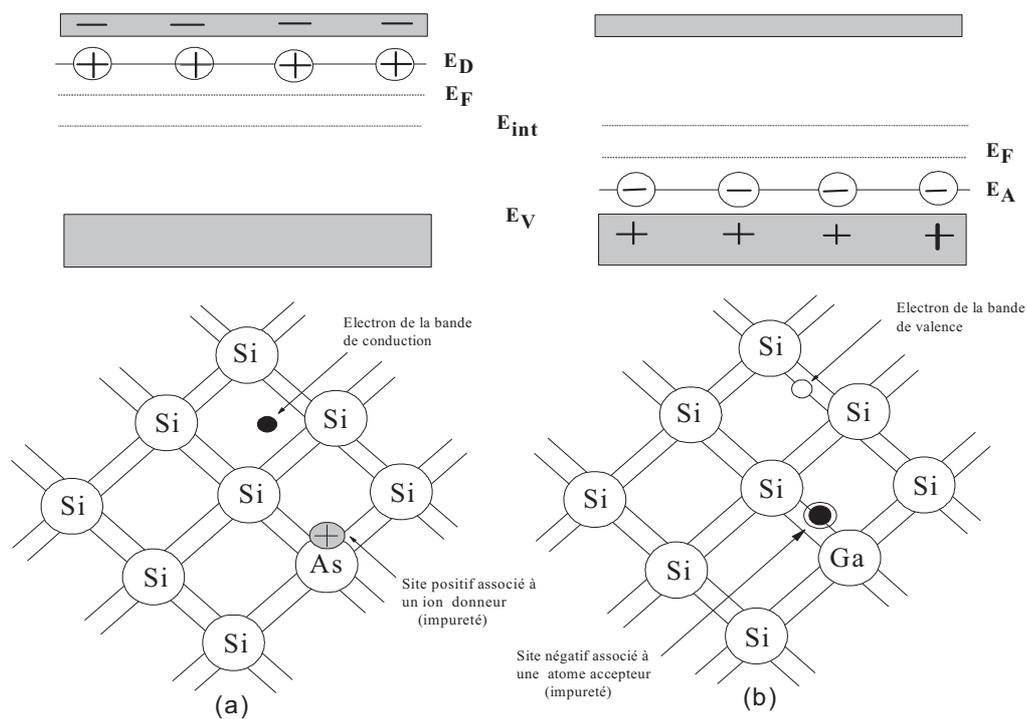


Figure I.3 : Bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque. (a) Semi-conducteur de type n et (b) Semi-conducteur de type p.

Un concept important qui intervient pour les semi-conducteurs est celui de niveau de Fermi, E_F . Dans les métaux, il correspond au niveau d'énergie maximum occupé par les électrons à zéro Kelvin. Lorsque la température augmente, la distinction entre niveaux occupés et non occupés s'étend sur un certain intervalle d'énergie de part et d'autre du niveau de Fermi. Celui-ci correspond à la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique de 0,5 [8]. Pour un semi-conducteur de type n , E_F se trouve légèrement au-dessous de la limite de la bande de conduction (§ Figure I.2). De même, pour le semi-conducteur de type p , E_F se trouve juste au-dessus de la limite de la bande de valence (§ Figure I.3). L'énergie du niveau de

Fermi dans les métaux est égale au potentiel électrochimique des électrons. Pour les semi-conducteurs, le niveau de Fermi se situe dans la bande interdite plus particulièrement entre la bande de conduction et la bande de valence [9] :

$$E_F = E_V + \frac{E_g}{2} \quad [I.2]$$

I.1.1 Interface électrolyte/semi-conducteur [6]

Une électrode métallique est considérée comme une source parfaite d'électrons, si bien que la charge superficielle de l'électrode se trouve dans une épaisseur plus petite que l'épaisseur de la couche d'Helmholtz. La différence de potentiel qui s'instaure entre l'électrolyte et l'électrode s'établit dans ce cas presque exclusivement dans la solution, dans la double couche électrochimique.

Lorsque un semi-conducteur de type n et une solution contenant un système redox O/R sont en contact (§ Figure I.4), on constate qu'une région de charge d'espace large s'est formée dans le semi-conducteur, à l'interface. La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les trous créés en excès se déplacent de cette région vers la surface, et que tous les électrons en excès se déplacent vers le semi-conducteur. Le comportement d'un semi-conducteur de type p en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un semi-conducteur de type n .

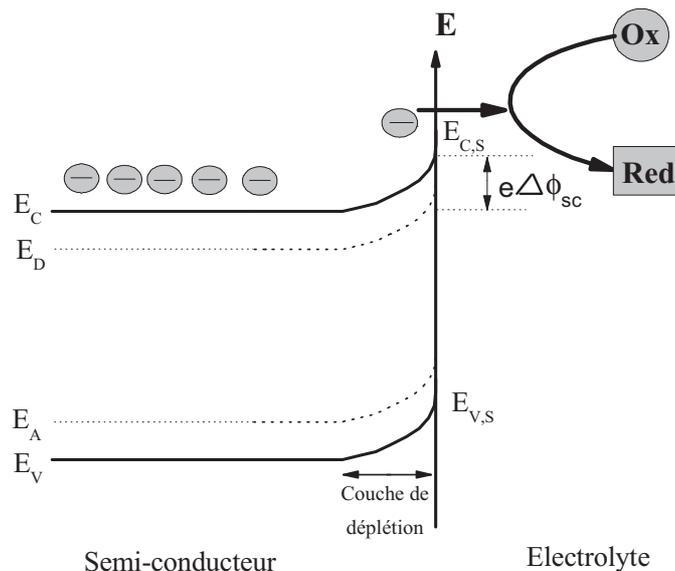


Figure I.4 : Représentation schématique d'une interface électrolyte/ semi-conducteur de type n .

I.1.2 Notion de la couche de charge d'espace [10-12]

Une interface électrolyte/semi-conducteur comprend une double couche différente de celle que l'on trouve aux interfaces électrolyte/métal. En effet, les charges d'électrode ne sont pas localisées à la surface, mais distribuées sur une certaine épaisseur. Dans les semi-conducteurs on observe la formation d'une couche de charge d'espace comparable à la double couche diffusée dans les électrolytes. La formation de cette couche résulte de la faible concentration de porteurs de charge. Par exemple, 10^{17} porteurs de charge par cm^3 dopant du silicium correspond seulement à une concentration de 1.7×10^{-4} mol/l, comparable à celle d'un électrolyte dilué.

La différence de potentiel à l'interface électrolyte/semi-conducteur est la somme de trois termes : $\Delta\Phi_{sc}$ due à la couche de charge d'espace dans le semi-conducteur, $\Delta\Phi_H$ due à la couche de Helmholtz et $\Delta\Phi_{GC}$ dû à la couche de Gouy-Chapman (§ Figure I.5).

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{sc} + \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC} \quad [I.3]$$

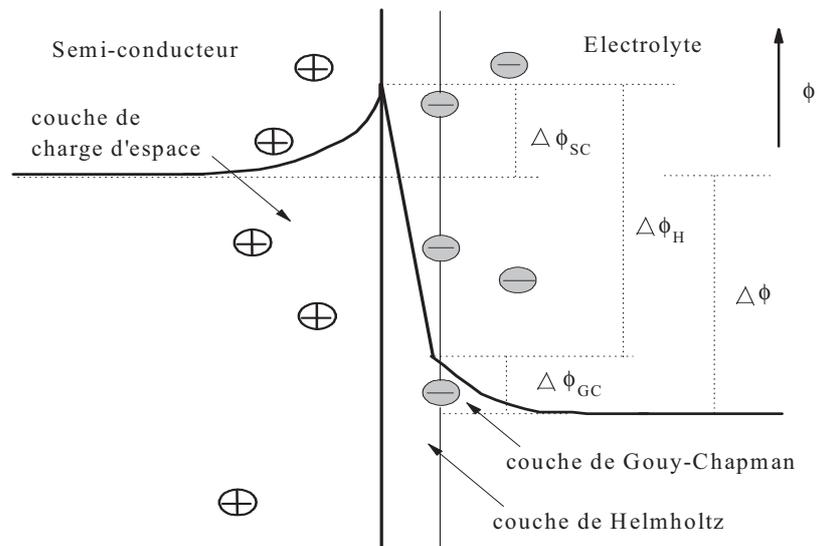


Figure I.5 : Double couche à l'interface électrolyte /semi-conducteur.

La capacité de la double couche d'une électrode semi-conductrice est équivalente à trois capacités branchées en série :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [I.4]$$

Où C_{sc} , C_H et C_{GC} sont les capacités de la couche de charge d'espace, de la couche de Helmholtz et de la couche de Gouy-Chapman, respectivement.

Mais, généralement le terme $1/C_{sc}$ domine :

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_{sc}} \quad [I.5]$$

La charge d'espace et la courbure des bandes énergétiques de conduction et de valence varient avec la différence de potentiel du semi-conducteur en contact avec l'électrolyte. Trois situations sont possibles :

1. L'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel ne s'établit entre l'électrode et l'électrolyte, ou bien l'électrode est polarisé de manière à ce que cette différence soit nulle (§ Figure I.6). Le potentiel pour lequel cette situation est observée est appelé potentiel de bande plate (E_{fb}).
2. L'application d'une polarisation directe augmente la hauteur de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre de figure I.6. Les porteurs majoritaires sont profondément dans l'électrode et participent difficilement aux réactions électrochimiques. Cette condition a lieu pour un semi-conducteur de type n polarisé anodiquement.
3. La polarisation inverse entraîne une diminution de la barrière de potentiel par rapport à l'équilibre pour atteindre une situation d'accumulation. Les porteurs majoritaires s'accumulent à la surface de l'électrode et un fort courant peut s'établir entre le semi-conducteur de type n polarisé cathodiquement (§ Figure I.6).

Dans tous les cas, la différence entre l'énergie des bords des bandes de conduction ou de valence ($E_{c,s}$ et $E_{v,s}$) et celle des bandes au sein du matériau (E_c et E_v) est appelée courbure de bandes.

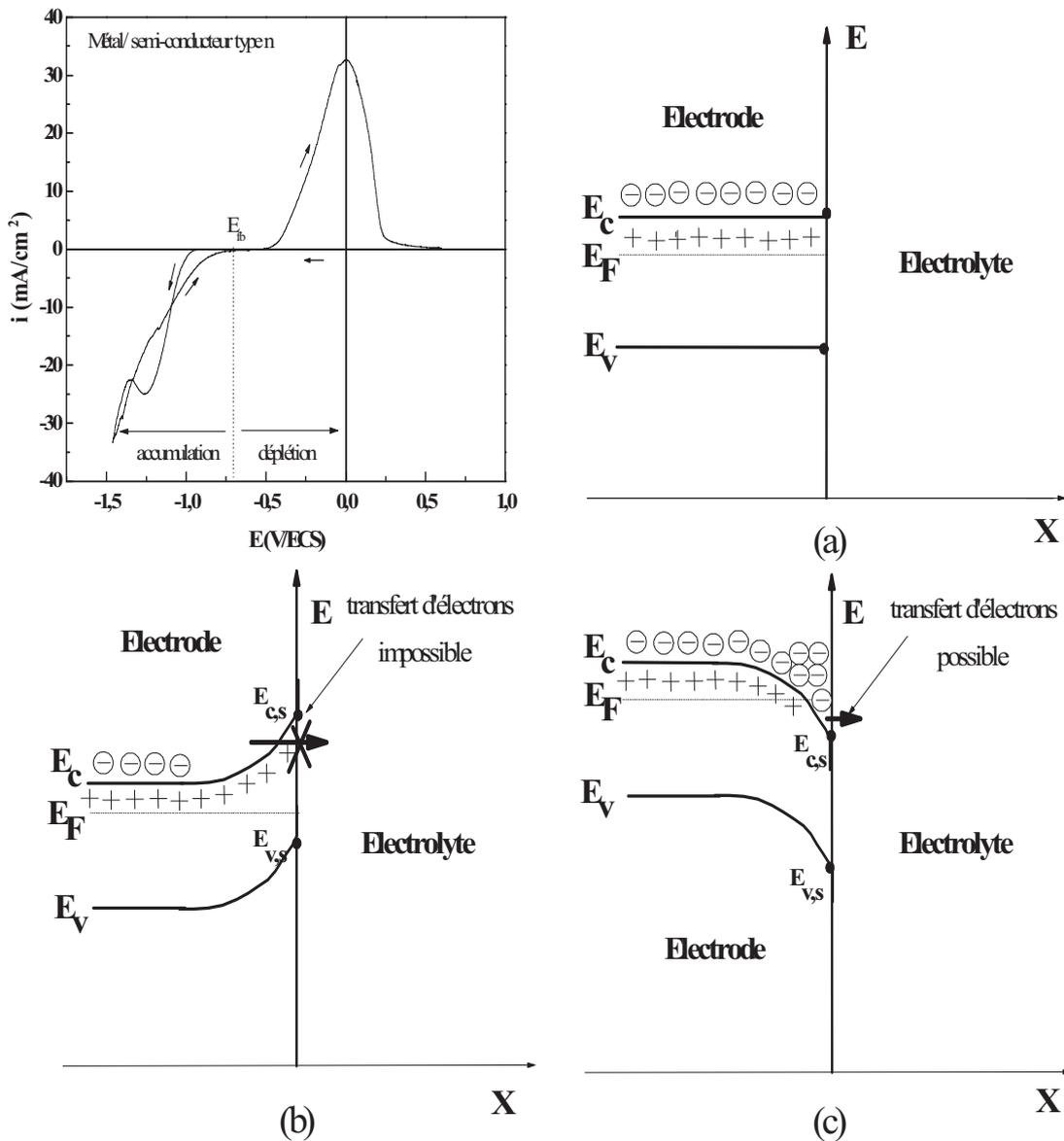


Figure I.6 : Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n : (a) Situation de bandes plates ; (b) Situation d'appauvrissement (déplétion) ; (c) Situation d'accumulation.

I.1.3 Barrière de Schottky (jonction Métal/Semi-conducteur) [11]

La formation de la couche de charge d'espace provoque une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie près de la surface (§ Figure I.5). En conséquence, il s'établit une différence de potentiel dans le semi-conducteur, entre l'intérieur $\Phi_{sc,b}$ et la surface $\Phi_{sc,s}$:

$$\Delta\Phi_{sc} = \Phi_{sc,b} - \Phi_{sc,s} \tag{I.6}$$

Par analogie avec la charge de la couche de Gouy-Chapman, on peut calculer q_{sc} (la capacité

d'un semi-conducteur intrinsèque) pour la couche de charge d'espace. S'il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque :

$$q_{sc} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}{FW} \sinh\left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{2RT}\right) \quad [I.7]$$

Où W est la longueur de *Debye* qui représente l'épaisseur de la couche :

$$W = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 c_{pn}}\right) \quad [I.8]$$

Ici, c_{pn} désigne la concentration de porteurs de charge à l'intérieur du semi-conducteur. La capacité de la couche de charge d'espace vaut :

$$C_{sc} = \frac{dq_{sc}}{d\Delta\Phi_{sc}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{W} \cosh\left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{2RT}\right) \quad [I.9]$$

La présence de dopants complique beaucoup les calculs. La fonction décrivant la capacité d'un semi-conducteur extrinsèque a la forme :

$$q_{sc} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}{FW} \psi(\lambda, \Delta\Phi_{sc}) \quad [I.10]$$

Où $\psi(\lambda, \Delta\Phi_{sc})$ est une fonction de $\Delta\Phi_{sc}$ et du rapport $\lambda = c_{pn}/c_n = c_p/c_{pn}$, caractérisant le dopage. Si la concentration en porteurs majoritaires dans la couche de charge d'espace est plus petite qu'à l'intérieur (couche de déplétion ou d'appauvrissement), l'équation (I.10), appelée équation de *Mott-Schottky*, exprime la variation de la capacité avec le potentiel.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2W}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{RT} - 1\right) \quad [I.11]$$

$$W = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 c_n}\right) \quad [I.12]$$

Puisque la courbe $1/C_{sc}^2 = f(E)$ doit être une droite (§ Figure I.7), comme dans le cas où la courbe est une droite lors de dépôt de Fe sur Si-n et sur Si-p (100) [13]. La pente de la droite permet de déterminer la concentration des porteurs de charge majoritaires dans le semi-

conducteur [14]. Ainsi les courbes de *Mott-Schottky* aient été utiles pour caractériser l'interface électrolyte/semi-conducteur (fournit des informations directes sur la couche de charge d'espace), elles doivent être employées avec précautions, parce que des effets perturbateurs tels que ceux qui sont attribuables aux états de surface peuvent causer des déviations par rapport au comportement prévu [15]. Une fois que l'énergie de la bande plat (E_{fb}) est connue, nous pouvons calculer l'énergie de la bande de valence (E_V) et l'énergie de la bande de conduction (E_C) selon les deux relations [8] :

$$E_V = -E_{fb} + kT \ln \frac{N_D}{N_V} \quad (\text{Semi-conducteur de type p}) \quad [\text{I.13}]$$

$$E_C = E_{fb} + kT \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (\text{Semi-conducteur de type n}) \quad [\text{I.14}]$$

Ou N_D est la densité des porteurs pour les donneurs et N_V et N_C sont les densités effectives des états de la bande de valence et de conduction, respectivement pour les deux semi-conducteurs de type p et de type n.

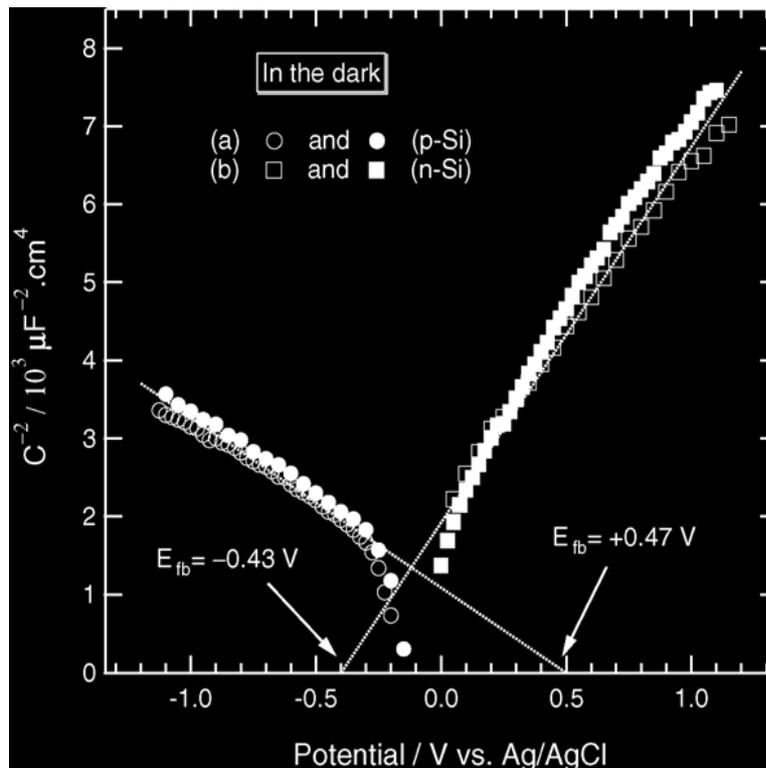


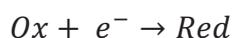
Figure I.7 : Courbe de Mott-Schottky pour (a) Si-p (100) et (b) Si-n (100) dans une solution contenant 0.1 M FeSO₄ + 0.1 M H₂SO₄ [13].

I.1.4 Transfert de charge à l'interface électrolyte/semi-conducteur

Dans une électrode semi-conductrice, il y a deux types de porteurs dans le solide, les électrons et les trous, répartis dans les bandes de conduction et de valence. Les transferts de charge étant isoénergétiques, on pourra distinguer 4 types de transfert :

En réduction : comme représenté sur la figure I.8, la réduction d'une espèce au contact d'une électrode semi-conductrice peut se faire selon deux processus distincts.

- ✓ soit par le transfert d'un électron de la bande de conduction vers la solution, capté par l'espèce oxydée, selon :



- ✓ soit par le transfert d'un électron de la bande de valence vers la solution, ce qui est équivalent à l'injection d'un trou dans la bande de valence, selon :

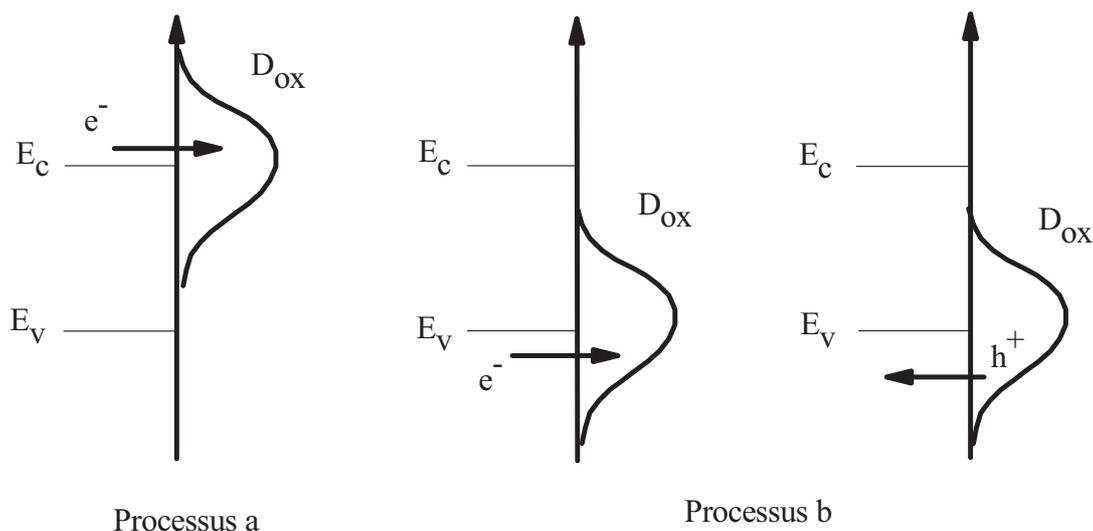
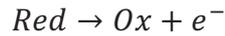


Figure I.8 : Diagramme énergétique correspondant à la réduction d'une espèce à l'interface électrolyte/semi-conducteur.

En oxydation : lors de l'oxydation d'une espèce au contact d'une électrode semi-conductrice (§ Figure I.9), il faut envisager deux mécanismes différents.

- ✓ soit l'injection d'électrons par l'espèce réduite dans la bande de conduction, selon la réaction suivante :



- ✓ soit l'injection d'électrons dans la bande de valence, ce qui est équivalent à la capture d'un trou de la bande de valence par l'espèce réduite selon la réaction suivante :

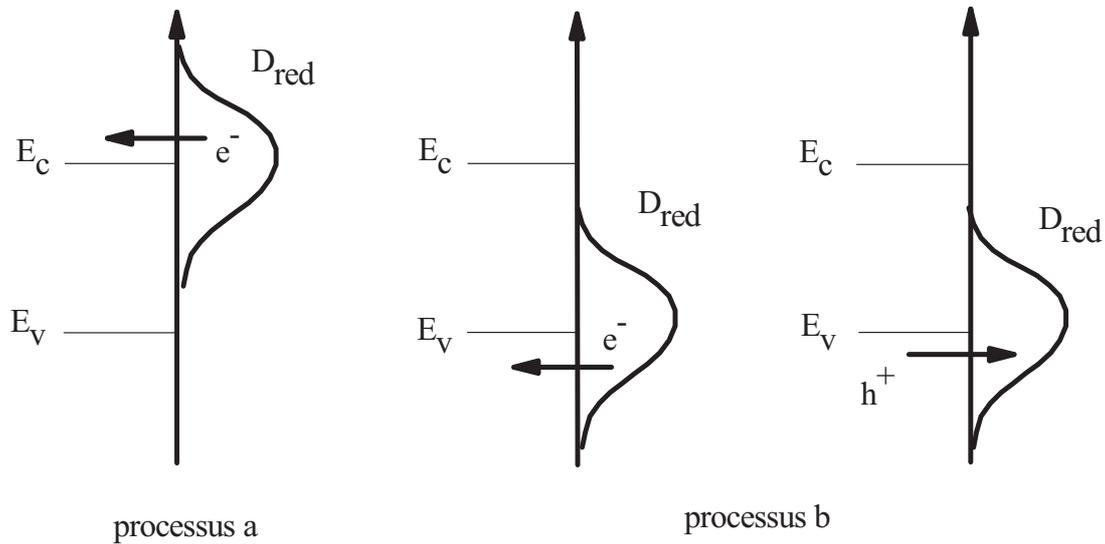
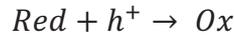


Figure I.9 : Diagramme énergétique correspondant à l'oxydation d'une espèce à l'interface électrolyte/semi-conducteur.

Diagrammes de Gerischer [10, 11]

On peut visualiser l'état énergétique de l'interface semi-conducteur-électrolyte par des diagrammes de Gerischer, qui indique le pliage des bandes dans le solide et les fonctions de densité d'états D_{ox} et D_{red} dans l'électrolyte. La figure I.10 montre de tels diagrammes pour un semi-conducteur de type n. A l'équilibre (§ Figure I.10a), le semi-conducteur possède un niveau de Fermi égal au potentiel électrochimique des électrons dans l'électrolyte. Ce paramètre varie selon les propriétés du couple d'oxydo-réduction. L'application d'un potentiel anodique à l'électrode (§ Figure I.10b) déplace le niveau de Fermi et plie davantage les bandes. Dans ce cas, la concentration d'électrons en surface diminue, de même que la densité de courant cathodique. Il en résulte donc un courant global anodique. Si une surtension cathodique est appliquée (§ Figure I.10c), seuls quelques électrons sont transférés du semi-conducteur vers la densité d'états dans l'électrolyte et donc un faible courant est mesuré. Si une grande surtension cathodique est appliquée (§ Figure I.10d), les porteurs majoritaires s'accumulent à la surface d'électrode (dans la couche de charge d'espace) puis le transfert

électronique se produit à partir de semi-conducteur vers la densité d'état dans l'électrolyte et un fort courant peut s'établir entre le semi-conducteur et l'électrolyte (situation d'accumulation). Cette situation se produit pour un semi-conducteur de type n polarisé cathodiquement.

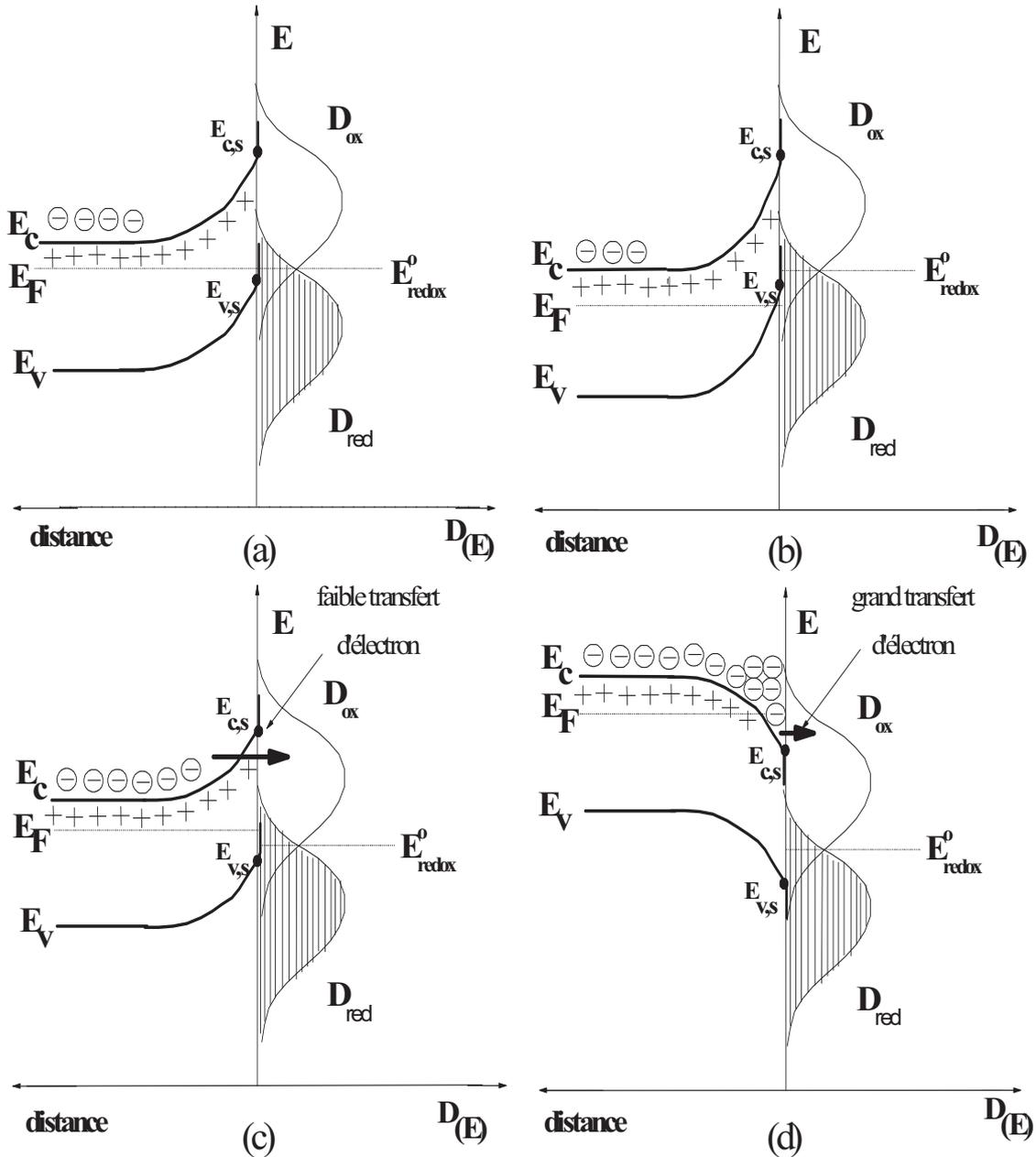
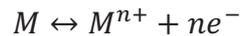


Figure I.10 : Diagrammes énergétiques des bandes d'un semi-conducteur type n en contact avec un électrolyte. (a) situation d'appauvrissement (déplétion), (b) polarisation anodique, (c) faible polarisation cathodique et (d) grande polarisation cathodique (situation d'accumulation).

I.2 Electrocrystallisation

I.2.1 Cinétique et mécanisme d'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions métallique d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un équilibre du a un transfert à l'interface métal-électrolyte.



L'électrode prend un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans l'électrolyte [16, 17] :

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad [I.15]$$

Où $E_{M^{n+}/M}^0$ est le potentiel standard de couple redox, F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), z est le nombre d'électrons échangés, R est la constante des gaz parfait (8.315 J.K⁻¹.mol⁻¹), T est la température et $a_{M^{n+}}$ est l'activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte.

Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée.

L'équation de Nernst cité précédemment, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (§ Figure I.11) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- ✓ Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur à E_{eq} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- ✓ Lorsque le potentiel appliqué (E) est supérieur à E_{eq} , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

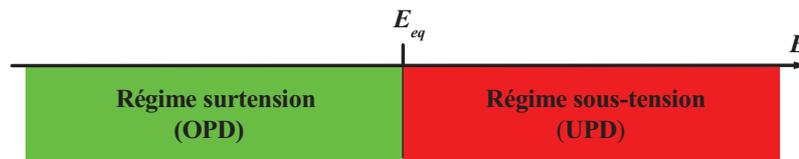


Figure I.11 : Schéma des régimes surtension et sous-tension.

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série. C'est ce que montre la figure I.12.

i) Le transfert de masse : le transport de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets :

- ✓ *La migration* : Déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- ✓ *La diffusion* : Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- ✓ *La convection* : Transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

ii) Le transfert de charge : le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- ✓ Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- ✓ Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.
- ✓ Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

iii) La cristallisation : Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes :

- ✓ Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- ✓ La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
- ✓ Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline).

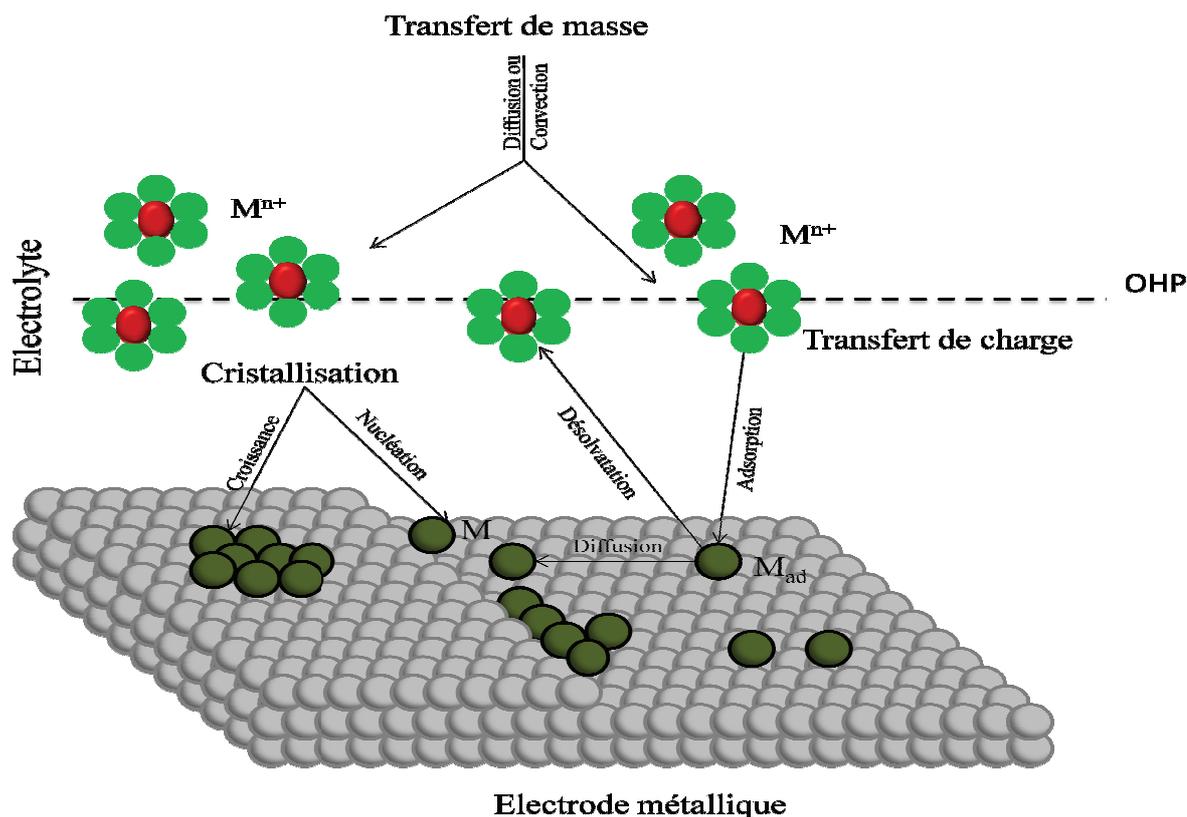


Figure I.12 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère.

I.2.2 Nucléation et croissance électrochimique

I.2.2.1 Formation de nuclei

Les modèles de la déposition électrochimique sur un substrat étranger admettent que la formation de nuclei (germes) se produit à la surface du substrat sur certains sites spécifiques [18]. Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types [19] : nucléation instantanée et nucléation progressive. Ainsi, le processus de nucléation peut se produire à des vitesses différentes (rapide ou lente), en fonction du système (liquide dans un gaz, cristaux dans un liquide, etc). Lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fins : on parle alors de nucléation instantanée (§ Figure I.13). C'est le cas des dépositions des métaux suivants sur un substrat de Si : Pb/Si(111) [20, 21], Co/Si(100) [22, 23] et Ag/Si(111) [24].

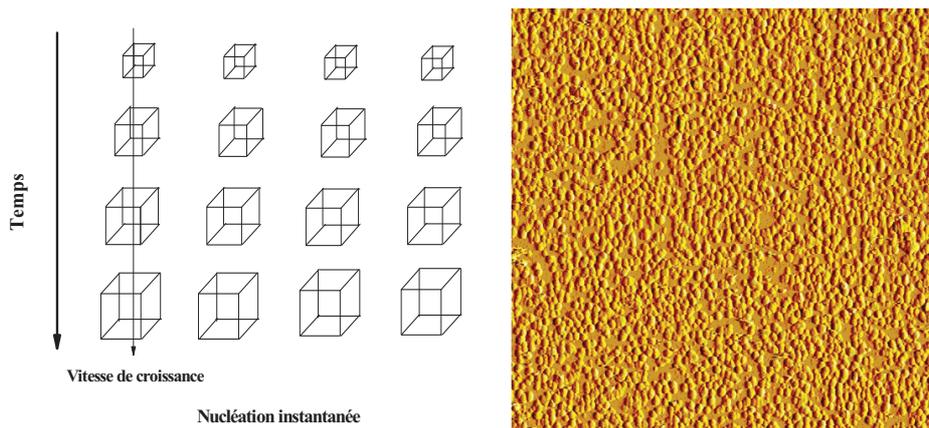


Figure I.13 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée.

Lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps, et les grains métalliques obtenus seront de forme aléatoires; dans ce cas la nucléation est dite progressive (§ Figure I.14). Exemples : Co/Si(111) [22], Co/Si (100) [25], Au/Si (111) [26] et Cu/Si (111) [27, 28].

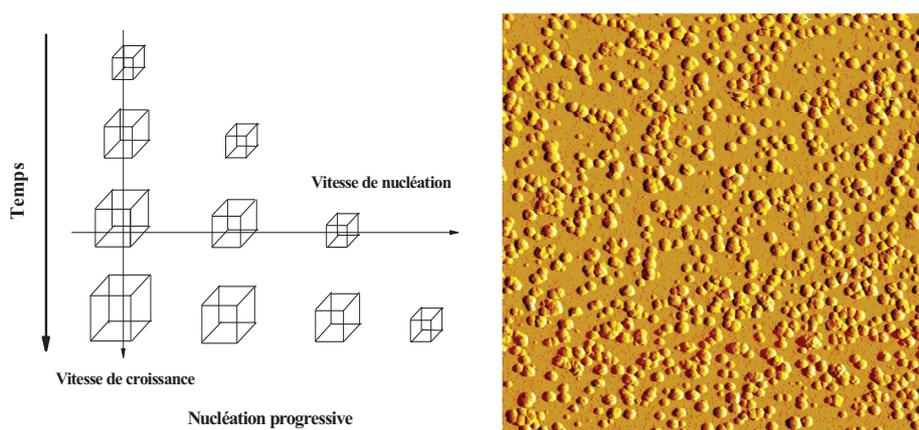


Figure I.14 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive.

I.2.2.2 Modèles classiques de croissance

Le processus de croissance cristalline est donné par l'addition des atomes et des molécules à partir de l'électrolyte. Dans la littérature, il existe trois modèles de croissance cristalline sur une surface [29-31] : Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et Stranski-Krastanov. Ces modèles dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome-substrat (énergie d'adhésion). Ainsi que le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat. Ce désaccord est déterminé comme suit :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad [I.16]$$

Où a_f est le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et a_s est le paramètre de maille du substrat.

Les différentes modes de croissance cristallines sont représentées schématiquement sur la figure I.15 :

a) Croissance bidimensionnelle ou Frank-van Der Merwe

La croissance bidimensionnelle (2D) ou couche par couche (Frank-van der Merwe), est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche déposée et le substrat.

b) Croissance tridimensionnelle ou Volmer-Weber

La croissance tridimensionnelle (3D) ou croissance en îlots (Volmer-Weber), de petits germes sont formés directement sur la surface et croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour former une couche mince continue.

c) Croissance 2D-3D ou Stranski-Krastanov

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance couche par couche (2D), on observe un changement lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable (3D).

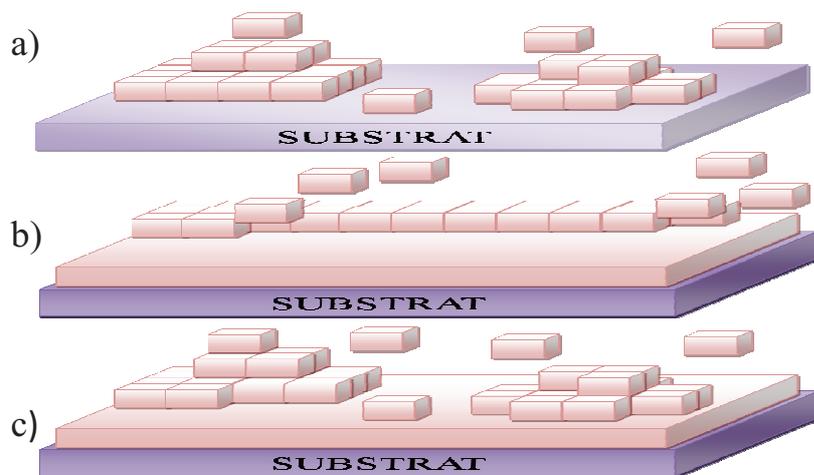


Figure I.15 : Les trois modes de croissance : (a) Mode Volmer-Weber (3D) ; (b) Mode Frank Van der Merwe (2D) et (c) Mode Stranski-Krastanov (2D-3D).

Les différents modes de croissance cristalline cités plus haut se produisent en phase vapeur, c'est-à-dire, dans les conditions quasi-équilibre thermodynamique entre la phase condensée et sa vapeur.

Nous nous intéressons maintenant aux phénomènes de nucléation et de croissance en milieu liquide (déposition électrochimique).

Lors de l'électrodéposition d'un métal Me sur un substrat étranger S , deux grandes étapes se manifestent. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide Me_{ads} sont adsorbées sur la surface S avant leur réduction partielle sur la surface métallique S , les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent se diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison Me adatome-substrat ($\psi_{Me_{ads}-S}$) et Me adatome-métal ($\psi_{Me_{ads}-Me}$) ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [29].

Deux modèles de croissance différents peuvent être distingués [29-32] :

i) Lorsque $\psi_{Me_{ads}-S} < \psi_{Me_{ads}-Me}$: seul un dépôt en surtension OPD est possible. La croissance est du type *Volmer-Weber* et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D). Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [27, 33-41] car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.

ii) Lorsque $\psi_{Me_{ads}-S} > \psi_{Me_{ads}-Me}$: un dépôt en sous tension UPD (Under Potential Deposition) est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat (*mode couche par couche* ou *Frank Van der Merwe*).
- Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre en régime OPD par la formation de plusieurs monocouches complètes ou incomplètes avant la nucléation d'îlots 3D ou *mode Stranski-krastanov*.

I.2.2.3 Le rôle de la surtension dans le processus de l'électrocristallisation

Le dépôt électrochimique des métaux et des alliages sur un substrat implique deux phénomènes : nucléation et croissance. La nucléation dépend de l'état de surface du substrat alors que la croissance des germes est régie suivant certain cas, soit par le transport par diffusion des espèces régissantes, soit par le processus de transfert électronique. Ainsi le problème de nucléation-croissance comporte deux facettes qui doivent être considérées : la connaissance de la surface et le mode de nucléation-croissance du dépôt métallique sur cette surface.

Le processus de nucléation peut être étudié par trois méthodes [42]. Tout d'abord, à partir de la voltamétrie cyclique qui donne des informations qualitatives sur l'apparition du processus de nucléation (croisement des courbes cathodique et anodique). Deuxièmement, le dépôt galvanostatique peut être utilisé, afin de forcer le processus de nucléation. Troisièmement, les dépositions potentiostatiques ont été largement utilisées dans la littérature. Les courants transitoires peuvent révéler des informations sur la vitesse de nucléation ou sur le nombre des sites actifs de nucléation. Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode potentiostatique afin d'identifier les premières étapes du processus de nucléation et de croissance du cuivre, du cobalt et de l'alliage Cu-Co.

Lors de l'électrodéposition des métaux ou des alliages, le flux de dépôt est proportionnel au courant de réduction des ions M^{+n} . Il est facilement contrôlé par l'intermédiaire du potentiel appliquée à l'électrode de travail. On rappelle que le flux varie exponentiellement dans le régime cinétique (η petite) et il devient indépendant du potentiel dans le régime diffusionnel (η suffisamment grand). Les adatoms ou adions générés lors de la réduction des ions M^{+n} diffusent aussi sur la surface (§ Figure I.12), bien que la température soit constante, et la mobilité des adatoms sur la surface dépend du potentiel appliquée. Pour une solution de concentration fixée et pour des potentiels appliqués légèrement plus négatifs que le potentiel de Nernst, le courant de dépôt est faible et la fixation des adatoms (adsorption) est difficile car ils ont une probabilité non nulle de retourner en solution (désolvatation). A mesure que la surtension de déposition augmente, le flux augmente et les adatoms deviennent irréversiblement adsorbés en surface et leur mobilité sur cette surface dépend du potentiel appliqué. Pour toutes ces raisons, on comprend que le processus de nucléation-croissance d'un dépôt électrochimique est fonction du potentiel appliqué. Les nombreux travaux ont montré la complexité du phénomène qui dépend de plusieurs facteurs à la fois comme la surtension appliquée, la composition de l'électrolyte,

l'état de surface, le pH de la solution...etc. Gomez et al. [43] ont montré que les modes de nucléation et de croissance de nickel dépendent des régimes surtensions appliqués à l'électrode, de la composition du bain d'électrodéposition (sulfate de nickel et chlorure de nickel) et de la nature du substrat. En effet, pour des régimes de surtensions élevés, les cristaux croissent suivant un mécanisme instantané. En revanche, les régimes de surtensions plus faibles donnent des cristaux qui croissent progressivement à la surface du substrat. L'étude de la nucléation du cuivre ou du cobalt sur un substrat de carbone vitreux menée par Grujicic et al. [44-46], a montré la dépendance du phénomène suivant certaines conditions expérimentales ; par exemple, en augmentant le pH et la concentration de la solution, la densité de nucléation diminue mais la taille des germes augmente contrairement à ce qui se passe quand le potentiel appliqué est augmenté. Oskam et al. [12] ont étudié la nucléation du cuivre sur un substrat de silicium sous certaines conditions expérimentales, ils ont remarqué que ce phénomène dépend fortement de la surtension appliquée. En effet, pour des surtensions élevées, la nucléation est instantanée suivi par une croissance (3D) limitée par la diffusion. Par contre, pour les surtensions faibles, la nucléation est progressive suivie par une croissance (3D) limitée par la diffusion. Depestel et al. [47] ont montré aussi que le mode de nucléation-croissance d'or sur un semi-conducteur (n-GaAs) dépend aussi de la surtension appliquée à l'électrode. En effet, pour des régimes de surtensions élevées, la nucléation est progressive. Par contre, pour des régimes de surtensions faibles la nucléation est instantanée. Par ailleurs, il y a eu beaucoup de travaux expérimentaux [48-51] qui ont montré une influence notable de la surtension appliquée sur le processus de nucléation-croissance. En augmentant la surtension appliquée à l'électrode, la densité de nucléation augmente mais la taille des germes diminue contrairement à ce qui se passe quand le potentiel appliqué est diminué.

I.2.2.4 Théorie des transitoires du courant

La littérature est très abondante sur ce sujet et les différentes théories ont été élaborées pour décrire les courants transitoires en fonction du nombre de sites actifs de nucléation (N_{∞}) et la vitesse de nucléation (A). On peut citer quelques modèles mathématiques : le modèle de Scharifker-Hills (SH) [52], le modèle de Scharifker-Mostany (SM) [53], et le modèle de Heerman-Tarallo (HT) [54]. Dans notre travail on a opté pour le modèle de Scharifker-Hills, parce qu'il est largement utilisé dans la littérature pour comparer les données expérimentales obtenues pour les différents systèmes.

I.2.2.4.1 Modèle de Scharifker et Hills

Scharifker et Hills [52] considèrent la forme des germes comme une forme hémisphérique. Pour des faibles temps de dépôt, les zones de diffusion seront hémisphériques, mais pendant de longues périodes, la vitesse de diffusion peut être exprimée en termes de diffusion linéaire semi-infinie. Ainsi, la nucléation est un problème complexe entre deux types : nucléation bidimensionnelle (2D) et nucléation tridimensionnelle (3D).

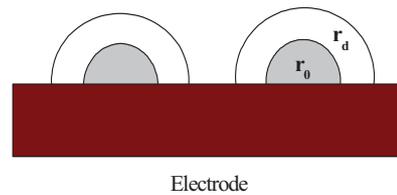


Figure I.16 : Représentation schématique de deux centres de croissance indépendante. r_0 est le rayon des germes et r_d le rayon des zones de diffusion hémisphérique autour de centre de croissance.

Deux centres de croissance indépendants qui se produisent sur la surface de l'électrode sont représentés schématiquement à la Fig. I.16. Le rayon des zones de diffusion hémisphérique (r_d) autour des germes dépend du temps. Cette dépendance est exprimée différemment par les différents modèles.

Scharifker et Hills [52] simplifient le problème de nucléation à un problème bidimensionnelle (2D) en considérant les germes hémisphériques distribués sur une surface plane qui croissent sous contrôle diffusionnel. Chaque zone de diffusion hémisphérique se développe avec une vitesse radiale telle que le rayon de germes r_d :

$$r_d(t) = (k_r D t)^{1/2} \quad [\text{I.17}]$$

Où k_r est la constante qui caractérise la croissance radiale d'un rayon de germes, D est le coefficient de diffusion et t le temps.

La zone planaire de diffusion est donnée par l'équation suivante :

$$S(t) = N\pi r_d^2(t) \quad [\text{I.18}]$$

Selon le théorème de Avrami [55], on peut exprimer la zone (θ) sur laquelle de nouveaux germes peuvent apparaître en fonction de la zone d'extension (θ_{ext}) par l'équation suivante :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ext}) \quad [I.19]$$

La zone d'extension représente la fraction théorique de la zone θ sans prendre en considération le chevauchement ($\theta_{ext} = S(t)$). La conservation de la masse exige que la quantité de matière entrant dans les zones de diffusion doit être égale à la quantité incorporée dans les germes. Ainsi, en tenant compte de cela, la densité du courant sur toute la surface de l'électrode peut être calculée par intégration ; pour une nucléation instantanée :

$$i(t) = \frac{zFD^{1/2}c\theta(t)}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = N_{\infty}i_{1,t} \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad [I.20]$$

Et pour une nucléation progressive :

$$i(t) = \frac{zFD^{1/2}c\theta(t)}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad [I.21]$$

Où $i_{1,t}$ est la densité du courant nécessaire à un seul germe de croître, c est la concentration, ρ est la masse volumique des ions métalliques, M est la masse molaire des ions métalliques, N_{∞} est le nombre de densité des sites actifs et A est la constante de vitesse de nucléation par site.

Expérimentalement, le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance. La figure I.17 montre une courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps) [56].

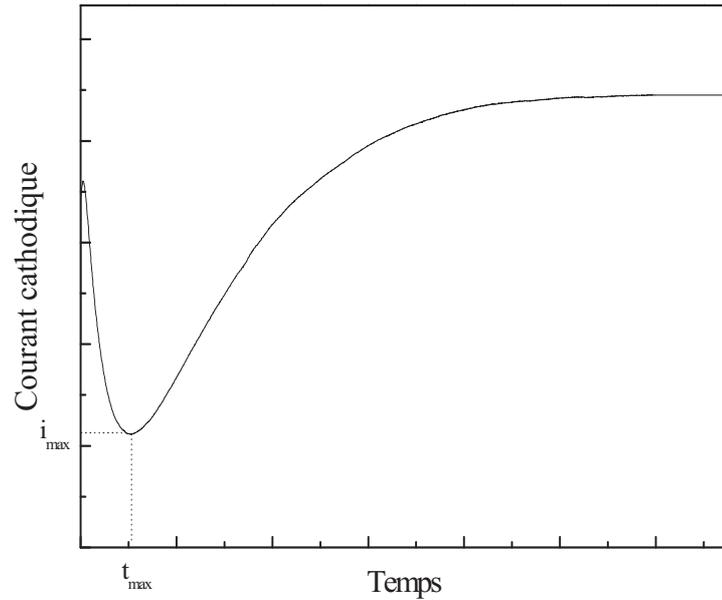


Figure I.17 : Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps).

Cette courbe peut être divisée en deux intervalles de temps. Une augmentation du courant est observée, probablement due à la nucléation et la croissance des germes suivie d'une diminution du courant atteint une stabilisation associée à une croissance limitée par diffusion.

Selon la théorie des courants transitoires potentiostatiques pour une nucléation tridimensionnelle (3D) suivi d'une croissance contrôlée par la diffusion, la relation théorique adimensionnelle est donnée par l'équation (I.22) pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{ -1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right\}^2 \quad [I. 22]$$

Et par l'équation (I.23) pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{ -2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \right\}^2 \quad [I. 23]$$

Où i_{max} et t_{max} ce sont le courant et le temps maximum.

Les courants transitoires théoriques tracés selon les deux équations (I.22) et (I.23) ont la même forme qu'en figure I.18.

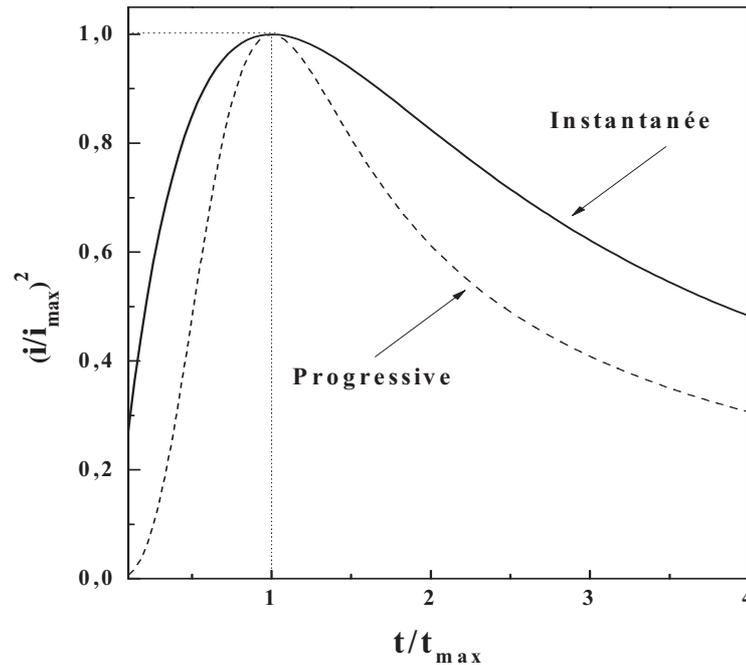


Figure 1.17 : Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive.

Ainsi que la confrontation des courbes théoriques obtenue avec les équations précédentes, avec les données expérimentales permet de déterminer le type de nucléation.

La vérification des mécanismes de nucléation et de croissance peut être obtenue par la détermination du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion d'ions métalliques (D), peut être obtenu par le produit $i_{max}^2 t_{max}$. Pour une nucléation instantanée :

$$D_{inst} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(zFc)^2} \quad [I. 24]$$

Et pour une nucléation progressive :

$$D_{prog} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(zFc)^2} \quad [I. 25]$$

Où c est la concentration des ions métalliques dans la solution. Le coefficient de diffusion peut être aussi obtenu par l'analyse de la décroissance du courant au temps maximum. A des temps suffisamment long, la diffusion linéaire à la surface de l'électrode domine la vitesse de déposition et le courant est décrit par l'équation de Cottrell [8]:

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{dt^{-1/2}} \quad [I. 26]$$

Pour une nucléation instantanée, le nombre de densité des sites actifs peut être déterminé directement à partir du courant transitoire :

$$N_{\infty} = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{max}t_{max}} \right)^2 \quad [I. 27]$$

Pour une nucléation progressive, la vitesse de nucléation peut être obtenue au maximum dans des courants transitoires :

$$AN_{\infty} = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{i_{max}^2 t_{max}^3} \quad [I. 28]$$

Où c est la concentration, ρ est la masse volumique des ions métalliques, F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), M est la masse molaire des ions métalliques, N_{∞} est le nombre de densité des sites actifs et A est constante de vitesse de nucléation par site.

Le tableau I.1 rassemble les équations qui déterminent la densité de sites de nucléation (N_{∞}), la vitesse de nucléation (AN_{∞}) et le coefficient de diffusion (D) des ions en solution pour une nucléation instantanée et pour une nucléation progressive.

Nucléation instantanée	Nucléation progressive
$i(t) = zFD^{\frac{3}{2}}C^{\frac{1}{2}}N_{\infty}kt^{\frac{1}{2}}$	$i(t) = zFD^{\frac{3}{2}}C^{\frac{1}{2}}AN_{\infty}kt^{\frac{3}{2}}$
$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0,1629(zFc)^2}$	$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0,2598(zFc)^2}$
$N_{\infty} = 0,065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{zFc}{i_{max}t_{max}} \right)^2$	$AN_{\infty} = 0,2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{(zFc)^2}{i_{max}^2 t_{max}^3}$
$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1,9542 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1,2564 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2$	$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1,2254 \left(\frac{t_{max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2,3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2$

Tableau I.1 : Les expressions de différents paramètres cinétiques pour une nucléation instantanée et une nucléation progressive.

I.4 Electrodéposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

I.4.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages

Soient deux métaux M_1 et M_2 , l'électrodéposition de ces deux métaux est possible s'il existe un potentiel E où les densités du courant partiel de chacun des deux métaux, i_1 et i_2 , ne sont pas nulles. Lorsque les deux métaux ne forment pas des composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire :

$$E_d^{alliage} = E_d^1 = E_d^2 \quad [I.29]$$

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad [I.30]$$

Où E_d^1, E_d^2 sont les potentiels de déposition de M_1 et M_2 respectivement, E_1^0, E_2^0 les potentiels standards, z_1, z_2 nombres d'électrons échangés, a_1, a_2 activités des ions métalliques et η_1, η_2 surtensions de déposition.

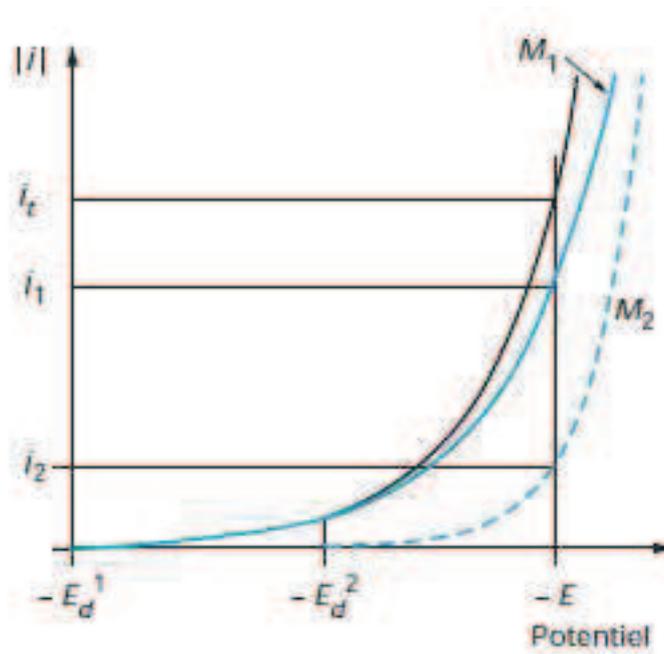


Figure I.19 : Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2 .

La figure I.19 montre que dans la zone de potentiels entre $E_d^1(i=0)$ et $E_d^2(i=0)$, seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparaît lorsque le potentiel est inférieur à $E_d^2(i=0)$, le potentiel de décharge du constituant le plus noble. Au potentiel E , il passe un courant total $i_T = i_1 + i_2$. La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_T}$ sert à déposer le métal M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_T}$ sert à déposer le métal M_2 .

Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes [57]. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition :

a) Codéposition régulière

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [58-66]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible [61, 67-69].

b) Codéposition irrégulière

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition d'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leur état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

d) Codéposition anormale

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition en alliage du groupe du fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la

solution d'électrolyte. C'est le cas, de l'électrodéposition d'alliages suivants : Fe-Ni [70], Fe-Co [71], Zn-Co [72], Zn-Ni [73], Zn-Fe [74] et Ni-Co [75].

e) Codéposition induite

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer, le cobalt ou le nickel [76, 77]. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.4.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages

Considérons un électrolyte composé de deux éléments métalliques M_1 et M_2 . Ainsi dans un processus de l'électrodéposition, la densité du courant total est la somme de toutes les densités de courants partiels. Le dépôt de l'alliage binaire implique au moins deux réactions partielles, mais en général d'avantage : une pour la décharge de chacun des deux métaux et l'autre pour la réduction de l'eau :

$$i_T = \sum_i i(M_i) + i_H \quad [\text{I.31}]$$

$$\text{Avec } \sum_i i(M_i) = i_{M_1} + i_{M_2} \quad [\text{I.32}]$$

Où i_{M_1} et i_{M_2} sont les densités de courant partielle de réduction des espèces M_1 et M_2 , et i_H la densité du courant partielle correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce M_1 et M_2 au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces densités de courants partiels :

$$X_{M_1} = \frac{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}}\right)}{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}} + \frac{i_{M_2}}{n_{M_2}}\right)} \quad [\text{I.33}]$$

Où n_{M_1} et n_{M_2} les nombres d'oxydation des espèces M_1 et M_2 , respectivement.

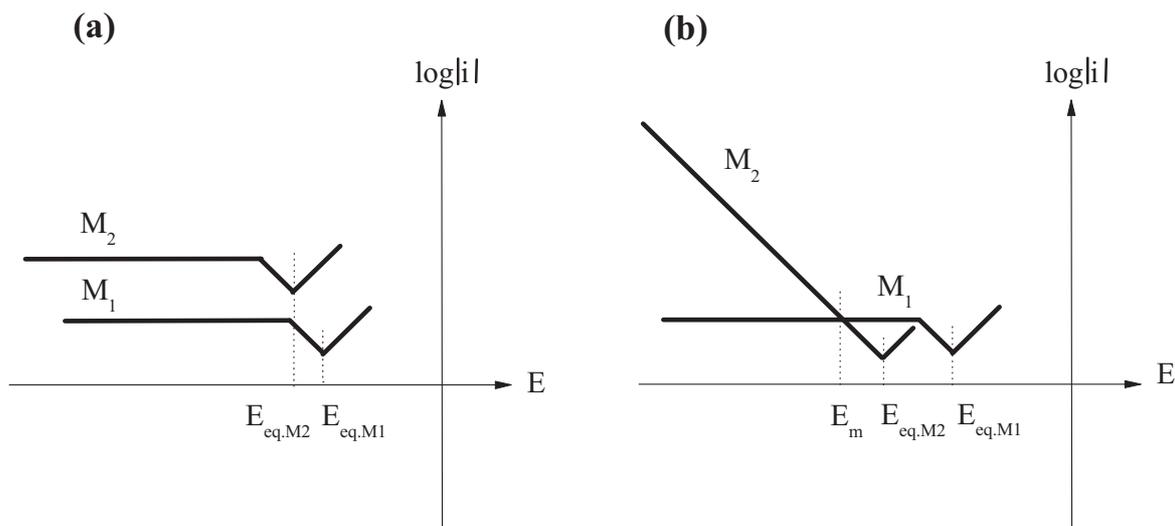


Figure I.20 : Courbes $\log i = f(E)$ de deux métaux M_1 et M_2 , où M_1 est plus noble que M_2 , (a) la déposition des deux métaux est régie par la diffusion, (b) la déposition de M_1 est régie par la diffusion, celle de M_2 par le transfert de charge.

La figure I.20 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité :

- ✓ Dans le cas (a) : la déposition des deux métaux est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.
- ✓ Dans le cas (b) : la déposition de l'espèce M_1 est régie par la diffusion, alors que celle de M_2 est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre $E_{eq.M1}$ et E_m (potentiel imposé) l'alliage est majoritairement composé de l'élément M_1 , puis majoritairement composé de l'élément M_2 pour des potentiels inférieurs.

Landolt a classé la déposition des alliages en trois groupes [78]. Sa classification est basée sur la cinétique de processus de déposition, c'est-à-dire à la fois le transfert de charge et le transport de matière :

a) Codéposition non interactive

Les densités de courant partielles de dépôts de chacun des métaux sont indépendantes les une des autres : elles sont les mêmes que si les éléments étaient déchargés séparément. C'est un cas assez rare, observé pour les dépositions de Cu-Ni dans certaines conditions.

b) Codéposition couplés par le transfert de charge

C'est le système le plus fréquent. La vitesse du transfert de charge de l'espèce M_1 dépend de celle de l'espèce M_2 . La codécharge de M_2 peut conduire à une diminution ou à une accélération de la décharge de M_1 :

- ✓ codéposition inhibée : le transfert du métal M_1 est ralenti par celui de M_2 . C'est le cas du dépôt d'alliage Zn-Ni ou la décharge du nickel est considérablement inhibée par celle du zinc.
- ✓ codéposition catalysée : le transfert du métal M_1 est accéléré par celui de M_2 . C'est le cas du dépôt des alliages de métaux de groupe du fer. Pour les alliages Fe-Ni, la décharge du fer est catalysée par celle du nickel.

c) Codéposition couplés par le transport de matière

La densité de courant partielle de dépôt du métal M_1 dépend du transport de l'espèce X. Par exemple, la réduction d'une espèce complexée peut relâcher des ligands à la surface de la cathode qui modifient les conditions d'équilibre de complexation et par conséquent, influent sur la vitesse de réduction du métal codéposant.

I.4. Synthèse bibliographique**I.4.1 Alliages granulaires****I.4.2 Magnétorésistance géante (MRG)**

En 1992, l'effet de magnétorésistance géante (MRG) [une diminution notable de la résistivité électrique lorsque un champ magnétique est appliqué] a été observé par Xiao et Berkowitz dans des alliages granulaires de type Co-Cu et Co-Ag [79, 80]. Ces alliages sont constitués d'une matrice non magnétique (ex : Cu et Ag) dans laquelle sont dispersés des particules magnétiques (ex : Co, Ni et Fe) de tailles nanométriques.

Lorsque la matrice non magnétique est conductrice, ces matériaux présentent un effet de magnétorésistance géante dont le mécanisme est le même que celui de la magnétorésistance observée dans les multicouches. En effet la magnétorésistance des alliages granulaires est due à la diffusion dépendante du spin des électrons de conduction, à la fois aux interfaces des phases non magnétiques et magnétiques mais également à l'intérieur des particules magnétiques [81, 82].

Lorsque la matrice est isolante (ex : Al_2O_3), un effet de magnétorésistance tunnel peut être observé [83].

Dans notre étude, nous nous sommes exclusivement intéressés aux alliages constitués d'une matrice conductrice. La matrice que nous avons choisie est une matrice de Cu.

I.4.3 Influence de la microstructure

Les alliages granulaires qui font l'objet de notre étude, sont constitués de précipités ferromagnétiques de Co dispersés dans une matrice de Cu non magnétique et conductrice dans laquelle ne sont pas miscibles. La figure I.21 représente la structure d'un matériau granulaire. La taille et la distribution dans la matrice des précipités ferromagnétiques, peuvent être plus ou moins contrôlées par les méthodes d'élaboration et par la fraction volumique d'élément magnétique.

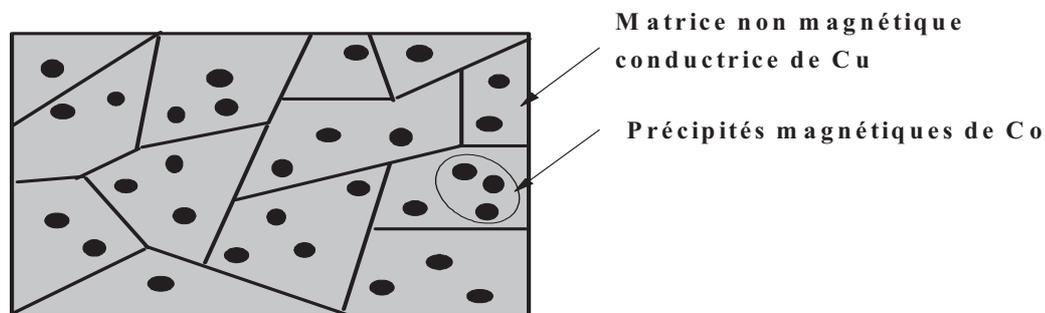


Figure I.21 : Structure d'un matériau granulaire où les précipités ferromagnétiques sont dispersés dans une matrice polycristalline de Cu [84].

Le principe d'élaboration des alliages granulaires à matrice de Cu repose sur l'immiscibilité des éléments magnétiques tels que le cobalt avec le cuivre. Il existe plusieurs techniques d'élaboration d'alliages granulaires. On trouve parmi celles-ci des techniques de déposition, comme la pulvérisation, l'évaporation,...et l'électrodéposition. En particulier, lorsqu'on effectue un dépôt d'alliage de deux éléments qui sont immiscibles, on obtient sous faibles polarisation un alliage en solution solide qui peut être sursaturée [24]. C'est le cas du système Co-Cu, le cobalt ne présente qu'une très faible solubilité dans le cuivre (§ Figure I.22). Un traitement thermique ultérieur fera précipiter des particules de la phase en sursaturation, ici le cobalt. En revanche pour des fortes polarisations, on peut obtenir des alliages biphasés [24]. Ainsi, l'électrodéposition d'alliages Co-Cu à forte polarisation conduit à des structures biphasées, une phase riche en Cu (cubique à faces centrées) et une phase de Co (hexagonale compacte), ces couches peuvent présenter une magnétorésistance géante en l'absence de traitement thermique [85, 86].

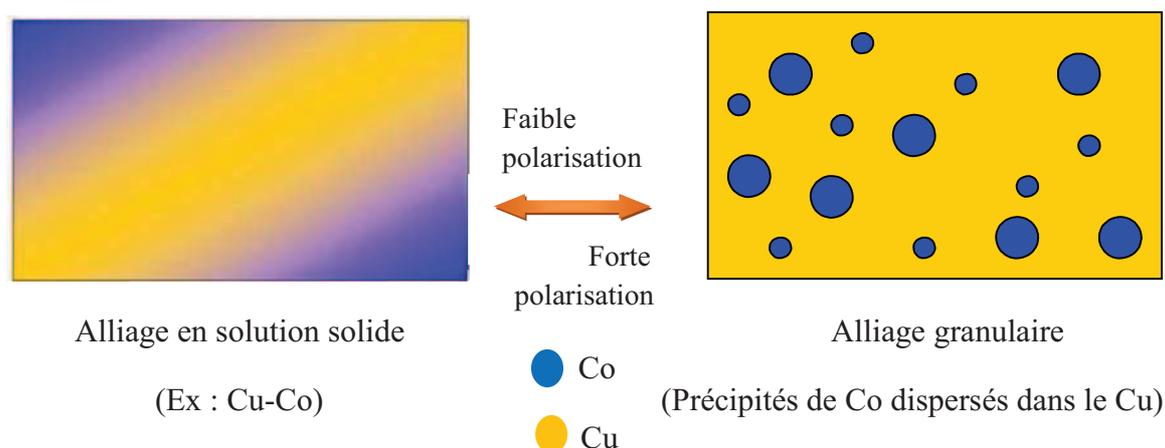


Figure I.22 : Obtention de la structure granulaire sous faible et forte polarisation.

Les alliages granulaires présentent des propriétés de transport électronique intéressantes. En effet, au sein de ce type de matériaux, la diffusion électronique peut également présenter un caractère de dépendance du spin des électrons qui mène à un effet de magnétorésistance. De plus, ce type de matériau présente également des propriétés magnétiques originales, telles que le comportement ferromagnétique (FM) et superparamagnétique (SPM).

Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR), les travaux de recherches menés dans le domaine de l'électronique de spin occupent une place considérable et les avancées sont rapides : hier on parlait de multicouches Fe/Cr, aujourd'hui on parle d'injection de spin polarisé dans des semi-conducteurs. Au terme de ces recherches, l'électronique utilisera les propriétés quantiques de la matière. On parle déjà de transistor à rotation de spin ou de mémoire à boîte quantique [84].

I.4.4 Electrodeposition du système granulaire Co-Cu

Ce système de codéposition est dit « régulier » puisque le cuivre, élément le plus noble, se dépose de façon préférentielle. Ces deux éléments ont des potentiels normaux très éloignés $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0.34 V/ENH$ et $E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0.28 V/ENH$ [87] et l'utilisation d'agents complexants s'avère indispensable pour rapprocher leurs potentiels de décharge. Le citrate trisodique est le complexe le plus utilisé en littératures qui permet la déposition de ces métaux [58-66]. Par ailleurs, on peut aussi déposer des alliages en l'absence d'agents complexants, dans des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des

potentiels d'équilibres éloignés [67-69]. De ce paragraphe, une revue bibliographique détaillée sur ce système sera présentée.

Pattanaik et al. [88] ont préparé des films d'alliage Co-Cu de bonne qualité par une électrodéposition directe sur deux substrats différents ; le premier est le semi-conducteur n-Si (100) et le deuxième substrat est une couche de Cu sur Al_2O_3 . Ces films Cu-Co déposés sur ce dernier substrat présentent une magnétorésistance (MR) relativement plus élevée par rapport aux films déposés sur n-Si (100) obtenus dans les mêmes conditions. L'augmentation observée dans la MR pourrait être attribuée à l'effet du substrat et à la séparation des deux phases (cfc et hcp) dans la structure granulaire. La diffraction des rayons X a révélée aussi la formation de siliciure de cuivre (Cu_4Si et Cu_3Si) dans ces échantillons, ce qui a conduit à des faibles valeurs du MR.

Egalement, Pattanaik et al. [89] se sont intéressés aux effets des paramètres de déposition sur la morphologie, la structure et les propriétés magnétiques des couches granulaires de Co-Cu. Ils ont démontré que l'augmentation de la température du dépôt fait augmenter la taille des grains et par conséquent la rugosité de surface.

Gomez et al. [59] ont étudié l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) évaporé sur une lame de verre pour des mesures de magnétorésistance. Ils ont remarqué que le pourcentage du Co dans l'alliage dépend de certaines conditions expérimentales, surtout de la concentration des ions Co^{2+} dans la solution, ce qui est obtenu à des potentiels plus négatifs. Il est à noter aussi qu'à ces potentiels, la réaction de dégagement d'hydrogène est présente et par conséquent elle provoque une dégradation de dépôt.

Péter et al. [61] ont fait une étude électrochimique détaillée sur l'électrodéposition des multicouche Co-Cu/Cu dans trois bains différents (sulfate, citrate et chlorure). Les courbes voltampérométriques obtenues pour le dépôt dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux comme la concentration en ion dans l'électrolyte, la présence d'additif ou d'agents complexant (acide borique et le citrate), effet de la limite cathodique et le pH de la solution. Ils ont démontré par la voltammétrie, que l'augmentation de la concentration du cuivre dans la solution électrolytique a pour conséquence d'augmenter le pourcentage de cuivre dans les films. Egalement, la diminution du taux de déposition avec le déplacement des pics de dissolution du Co est attribuée à la grande surtension de dégagement d'hydrogène (effet de la diminution du pH).

Liu et al. [90] sont penchés sur l'effet du pH de la solution électrolytique sur la composition des films minces de Co-Cu. Ils ont démontré que la morphologie des films dépend de l'augmentation du pH, la rugosité des surfaces des films diminuent contrairement à des pH faibles.

Récemment, Errahman et al. [91, 92] ont préparés des films granulaires ($\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$) par la méthode de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) sur des substrats de verre. Les résultats montrent que ces échantillons sont composés de particules magnétiques du Co dispersées dans une matrice non magnétique du Cu. La structure cristalline est composée des deux phases de Co (cfc+hcp) et une phase cfc du Cu. Les valeurs de magnétorésistance géante (MRG) dépendent de la sensibilité de la taille des particules du Co. Ce comportement a été attribué à la distribution non homogène des particules du Co sur la surface des films.

Min et al. [93] ont déposé des films minces d'alliage Co-Cu sur un substrat (FeCuNbBSi). Ils ont démontré que la concentration de Co dans l'alliage dépend de la densité du courant et des valeurs de pH d'électrolyte de la solution. A un pH donné entre 2.5 et 5.0, la concentration de Co augmente avec l'augmentation de la densité du courant. Dans le cas d'une densité du courant constante, la concentration diminue avec l'augmentation des valeurs du pH. L'analyse par DRX montre que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la densité du courant, ce qui explique la diminution de la force coercitive des dépôts. Les propriétés magnétiques des films ont été étudiée pour un pH=3 et à différentes densités du courant : 1, 1.5, 2 et 10 mA/cm². Dans le cas d'une densité de 1 mA/cm², le film montre un faible comportement paramagnétique. Les hystérésis des films déposés à des densités du courant de 1.5, 2 et 10 mA/cm², indiquent des comportements ferromagnétiques avec un champ coercitif (H_c) correspondant à 120, 100, et 80 Oe, respectivement. Le fait que le H_c diminue avec l'augmentation de la densité du courant peut être due à la réduction de la taille des grains avec la densité du courant.

Gu [68] à mené une étude sur l'électrodéposition d'un alliage Co-Cu (riche en Co) sur une électrode de carbone vitreux, en jouant sur le rapport de la concentration de $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ dans la solution électrolytique. Il a remarqué que l'analyse des courbes chronoampérométrique couplé avec les observations microscopiques indique que le mécanisme de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu se produit par une nucléation instantané suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion.

Karaagac et al. [94] ont observé que la structure cristalline des films produits par l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu est fonction du potentiel cathodique utilisé pour la

déposition. La plupart des films Co-Cu avaient deux structures mixtes cubiques à face centrée (cfc) et hexagonal compact (hcp). L'orientation dense (111) correspondant à une structure cfc est décomposée de deux pics : Co (111) et Cu (111), respectivement. Les intensités des pics cfc (111) varient avec la variation du potentiel de dépôt. La morphologie de la surface des films indique une croissance dendritique pour des potentiels plus positifs (-1.0 V), alors ils ont une morphologie différente, lorsqu'ils ont déposé à un potentiel plus négatifs (-1.6 V). En outre, les propriétés magnétiques ont été manifestement influencées par le potentiel de dépôt. Une diminution des potentiels implique une augmentation de composition du Cu dans le film, d'où une augmentation de la coercitivité et une réduction de l'aimantation de saturation se produit. La direction de l'axe facile d'aimantation est toujours parallèle au plan du film.

I.5 Conclusion

Nous avons comme objectif d'une part de décrire et définir l'électrochimie des semi-conducteurs et d'autre part de donner les notions nécessaires pour comprendre le mécanisme de l'électrodéposition des métaux sur une électrode soit métallique soit semi-conducteur. Nous avons également abordé les principaux modes de nucléation et de croissance électrochimique impliqué dans le processus à l'équilibre thermodynamique et en régime cinétique qui considère la diffusion surfacique des ad-atomes comme c'est le cas avec l'électrodéposition.

Enfin, un des ses principaux objectifs dans cette étude était de faire un état des lieux de relation entre la thermodynamique et la cinétique de la codéposition des alliages granulaires. Ainsi, pour bien comprendre ce phénomène de codéposition on a fait une étude bibliographique sur les alliages granulaires Co-Cu.

Références bibliographiques

- [1] V. A. Myamlin, Yu. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York (1967).
- [2] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, Amsterdam, (1965).
- [3] G. Ertl, H. Gerischer, *ibid.*, Chap. 7.
- [4] J. W. Hill, R. H. Petrucci, M. Dion, M. Lamoureux, *Chimie Générale*, éditions du Renouveau Pédagogique Inc, Paris (2002).
- [5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [6] A. J. Bard et L. R. Faulkaner, *Electrochimie: Principes, méthodes et Applications*. Édition Masson, Paris (1983).
- [7] P. W. Atkins, *Les Concepts de Chimie Physique*, éditions Dunod, Paris (1998).
- [8] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1993).
- [9] A. Spiegel; Thèse de Doctorat Sciences de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suisse (2003).
- [10] H. Gerischer, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1677.
- [11] D. Landolt, *Traité des Matériaux: Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux*. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [12] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [13] F. A. Harraz, T. S. Sakka, Y. H. Ogata, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5340.
- [14] R. C. Alkire, D. M. Kolb, J. Lipkowski, P. N. Ross, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 10. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [15] E. C. Dutoit, F. Cardon, W. P. Gomes, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* 80 (1976) 1285.
- [16] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, (2008).
- [17] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [18] L. T. Romankiw, T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, Ed. L.T. Romankiw, D. R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [19] M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition, Second Edition*, John Wiley & Sons Inc. USA (2006).

- [20] B. Rashkova, B. Guel, R. T. Potzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochimica. Acta.* 43 (1998) 3021.
- [21] J. C. Ziegler, R. I. Wielgosz, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 827.
- [22] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C274.
- [23] T. M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5203.
- [24] K. Marquez, G. Staikov, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 875.
- [25] W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) D339.
- [26] G. Oskam, P. C. Searson, *surf. Sci.* 446 (2000) 103.
- [27] C. Ji, G. Oskam, P. C. Searson, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [28] A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* 576 (2005) 19.
- [29] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.
- [30] D. D. Macdonald, P. Schmuki, *Electrochemical Engineering*, Vol. 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2007).
- [31] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers. (2002).
- [32] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559.
- [33] W. Obretenov, U. Schmidt, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegentaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 692.
- [34] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, *Langmuir.* 15 (1999) 790.
- [35] G. Oskam, D. Van Heerden, P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3241.
- [36] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol. (a)* 173 (1999) 73.
- [37] D. M. Smilgies, R. Fridenhans'l, G. Scherb, D. M. Kolb, A. Kazimirov, J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* 367 (1996) 40.
- [38] P. M. Vereecken, K. Strubbe, W. P. Gomes, *J. Electroanal. Chem.* 433 (1997) 19.
- [39] M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, *Surf. Sci.* 537 (2003) 95.
- [40] N. Joshi, A. K. Debnath, D. K. Aswal, K. P. Muthe, M. S. Kumar, S. K. Gupta, J.V. Yakhmi, *Vacuum.* 79 (2005) 178.
- [41] C. L. Aravinda, B. Burger, W. Freyland, *Chem. Phys. Lett.* 434 (2007) 271.
- [42] K. A. Jackson, *Kinetic Processes. Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany) 2004.
- [43] E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 111.
- [44] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2901.

- [45] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4719.
- [46] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 4426.
- [47] L. M. Depestel, K. Strubbe, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 195.
- [48] P. M. Vereecken, K. Strubbe, W. P. Gomes, *J. Electroanal. Chem.* 433 (1997) 19.
- [49] Q. Huang, H. Deligianni, L. T. Romankiw, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C332.
- [50] J. A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 7972.
- [51] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [52] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [53] B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13.
- [54] L. Heeman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 470 (1984) 70.
- [55] O. Yevtushenko, Thèse de Doctorat, Université de la Sarre, Germany (2007).
- [56] H. Bort, K. Juttner, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 985.
- [57] A. Brenner, "*Electrodeposition of Alloys, Principle and Practice*", Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [58] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [59] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63.
- [60] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 261.
- [61] L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1513.
- [62] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C731.
- [63] R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, *Electrochem. Commu.* 10 (2008) 1909.
- [64] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M. G. Mahjani, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 4367.
- [65] S. K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bahattacharya, G. K. Dey, *J. Alloys. Compd.* 475 (2009) 676.
- [66] M. Safak, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Magn.Mater.* 304 (2006) e784.
- [67] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [68] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.
- [69] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, *J. Alloys. Compd.* 453 (2008) 15.
- [70] J. Zarpellon, H. F. Jurca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner, J. D. Ardisson, W. A. Macedo, D. H. Mosca, *J. Colloid. Interf. Sci.* 316 (2007) 510.
- [71] J-Y. Fei, G. D. Wilcox, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2693.
- [72] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897.

- [73] E. Gomez, E. Pelaez, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 469 (1999) 139.
- [74] A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrochim. Acta. 45 (2000) 1733.
- [75] M. Svensson, U. Wahlstrom, G. holmbom, Surf. Coat. Technol. 105 (1998) 218.
- [76] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.
- [77] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 568 (2004) 29.
- [78] D. Landolt, Electrochim. Acta. 39 (1994) 1075.
- [79] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carrey, A. P. Young, S. Shang. Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3745.
- [80] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3749.
- [81] E. F. Ferrari, F. C. S. d. Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B59 (1999) 8412.
- [82] S. Zhang, P. M. Levy, J. Appl. Phys. 73 (10) (1993) 5315.
- [83] J. I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, Phys. Rev. B9 (1974) 3891.
- [84] R. Lardé, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (2005) France.
- [85] E. Gomez, A. Llorente, X. Alcobe, E. Vallés, J. Solid. Stat. Electrochem. 8 (2004) 82.
- [86] S. Kainuma, K. Takayanagi, K. Hisatike, T. Watanabe, J. Magn. Magn. Mater. 246 (2002) 207.
- [87] Yu. A. Ivanova, D. K. Ivanou, A. K. Fedotov, E. A. Streltsov, S. E. Demyanov, A.V. Petrov, E. Yu. Kaniukov, D. Fink, J. Mater. Sci. 42 (2007) 9169.
- [88] G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, J. Magn. Magn. Mater. 234 (2001) 294.
- [89] G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C363.
- [90] Q. Liu, J. H. Min, J. U. Cho, Y. K. Kim, IEEE. Trans. Magn. 41 (2005) 2.
- [91] H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, Mater. Lett. 51 (2001) 48.
- [92] H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, J. Magn. Magn. Mater. 238 (2002) 145.
- [93] J. H. Min, J. W. Wu, J. U. Cho, Q. X. Liu, J. H. Lee, Y. D. Ko, J. S. Chung, J. H. Lee, Y. K. Kim, J. Magn. Magn. Mater. 304 (2006) e100.
- [94] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 1098.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales, morphologiques et magnétiques) utilisées au cours de ce travail de thèse. Une description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte, et le montage effectué permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition des métaux (cobalt et cuivre) ou l'alliage Co-Cu. Les méthodes de d'analyse de la composition élémentaire (SAA), de la structure (DRX) et de la morphologique (MEB) permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus par les techniques électrochimiques. Les propriétés magnétiques de couches élaborées ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

Dans ce paragraphe, nous allons décrire successivement la technique d'élaboration électrochimique (voltamètre cyclique, chronoampérométrie et chronopotentiométrie) des couches minces, puis les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation ex-situ de nos dépôts.

II. 1 Dispositif expérimental

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée de l'azote.

Electrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

- L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCL}$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH .

- L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99% et d'une surface de 1 cm^2 .
- L'électrode de travail (ET) est constituée d'une plaque de silicium monocristallin d'orientation (100), de résistivité de type n et d'une surface totale égale à 0.25 cm^2 .

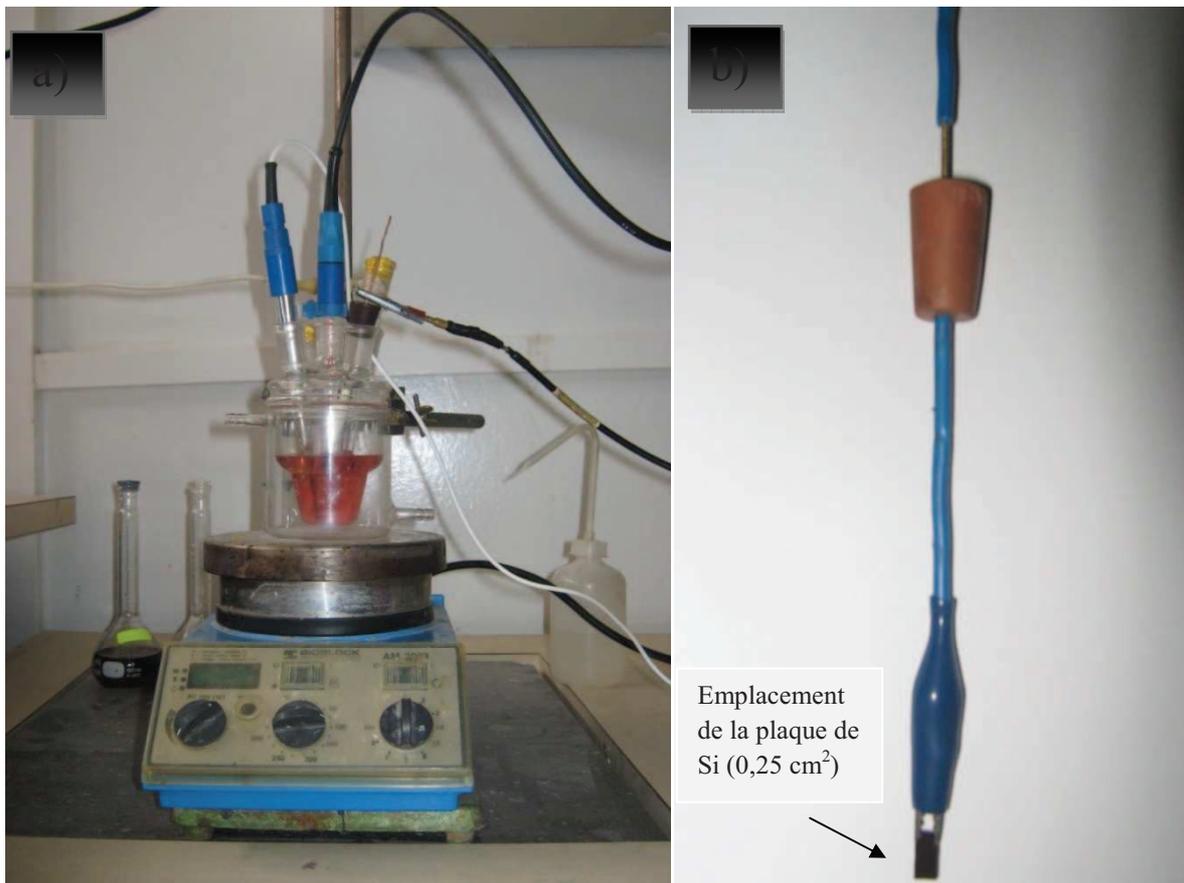


Figure II.1 : Dispositif expérimental : a) Cellule d'électrodéposition ; b) Electrode de travail

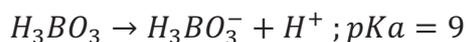
II.1.2 Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition (électrolytique) est dans tous les cas composé comme suivant :

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température (c°)
Sulfate de cuivre	CuSO ₄	0.005	3.5	20-25
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.5		
Sulfate de cobalt	CoSO ₄	0.25	3.5	20-25
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.5		
Alliage Co-Cu	CuSO ₄	0.005	3.5	20-25
	CoSO ₄	0.25		
	Na ₂ SO ₄	1		
	H ₃ BO ₃	0.5		

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour le cuivre, le cobalt et l'alliage CoCu.

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la formation de l'hydroxyde de cobalt Co(OH)₂ si on ne maintient pas le pH de la solution au-dessous de 5 [1]. Pour éviter ce phénomène qui influe sur la qualité des dépôts, on contrôle le pH de la solution par l'addition de l'acide borique (H₃BO₃) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose comme il est indiqué dans la réaction suivante :



D'après la littérature, l'acide borique agit comme tampon dans les électrolyses de cobalt. Son action fait régulariser le pH dans le film cathodique et évite la précipitation de cobalt ; son effet est maximal autour de pH 3 et 5 [2].

Dans le tableau II.2, sont rassemblées les diverses propriétés physiques des éléments purs constituant les matériaux qui font l'objet de notre étude. On y trouve en

particulier des renseignements sur les propriétés structurales et magnétiques.

	Cuivre	Cobalt
Structure cristalline	cfc	α (cfc), $T > 410^\circ\text{C}$ ε (hc), $T < 410^\circ\text{C}$
Paramètre de maille	$a = 0.36148 \text{ nm}$ à 25°C	α : $a = 0.35446 \text{ nm}$ ε : $a = 0.25071 \text{ nm}$ $c = 0.40695 \text{ nm}$
Masse atomique molaire à 20°C sous 1 bar	63.546 g/mol	58.9332 g/mol
Masse volumique	8.96 g/cm^3	8.90 g/cm^3
Température de fusion	1084°C	1495°C
Résistivité électrique à 20°C sous 1 bar	$1.63 \mu\Omega \cdot \text{cm}$	$6.24 \mu\Omega \cdot \text{cm}$
Comportement magnétique	diamagnétique	à $T_C = 1121^\circ\text{C}$, transition ferromagnétique/paramagnétique
Moment magnétique	/	$\mu_{ferro} = 1.72\mu_B$ (hcp) $\mu_{ferro} = 1.85\mu_B$ (cfc) $\mu_{para} = 3.13\mu_B$
Coefficient d'anisotropie magnétocristalline	/	$K = 43 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ (hcp) $K = 2.5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ (cfc)

Tableau II.2 : Propriétés des éléments purs, cuivre et cobalt [3].

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un potentiostat/galvanostat Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données, on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées : voltampérométrie

cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 (§ Figure II.2).

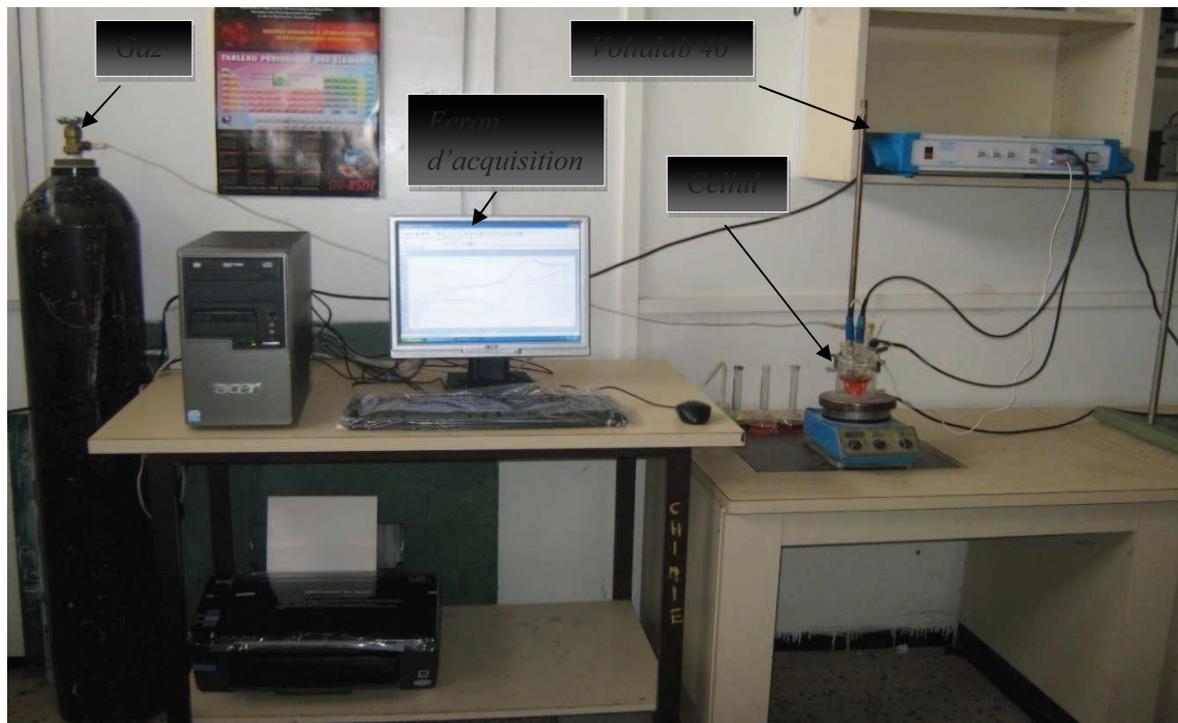
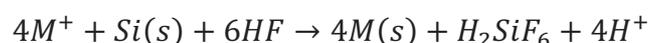


Figure II.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental

II.1.3 Préparation des substrats

Toutes les expériences électrochimiques étaient faites sur le silicium de type n avec une orientation (100), la résistivité de la plaque de silicium est $< 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$. A fin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail (la plaque de silicium) a été exposée à un nettoyage de 10 min dans l'acétone, l'éthanol et puis dans l'eau distillée. Avant l'introduction des substrats dans la cellule électrochimique, les substrats sont traités dans une solution de HF 5 % [4,5] juste quelques secondes (10 secondes). Il est admis que la passivation de l'hydrogène de la surface de silicium est obtenue par l'immersion de ces substrats dans une solution de HF, dans laquelle la formation des liaisons de surface Si-H_x est l'étape finale après la dissolution de l'oxyde de silicium (SiO_2) sur la surface. La réaction électrochimique en présence de HF peut être illustrée par des réactions chimiques [6]. La réaction chimique globale est donnée par la réaction suivante :



Le mécanisme de cette réaction globale est donné par les réactions suivantes :

Anodique : $Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ (Oxydation de silicium)

$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$ (Dissolution de silicium)

Cathodique : $M^+ + e^- \rightarrow M$ (Réduction du métal)

Ogata et al. [7] ont proposé un mécanisme de l'électrodéposition d'un métal sur une électrode semi-conductrice de silicium en présence de HF selon le schéma suivant :

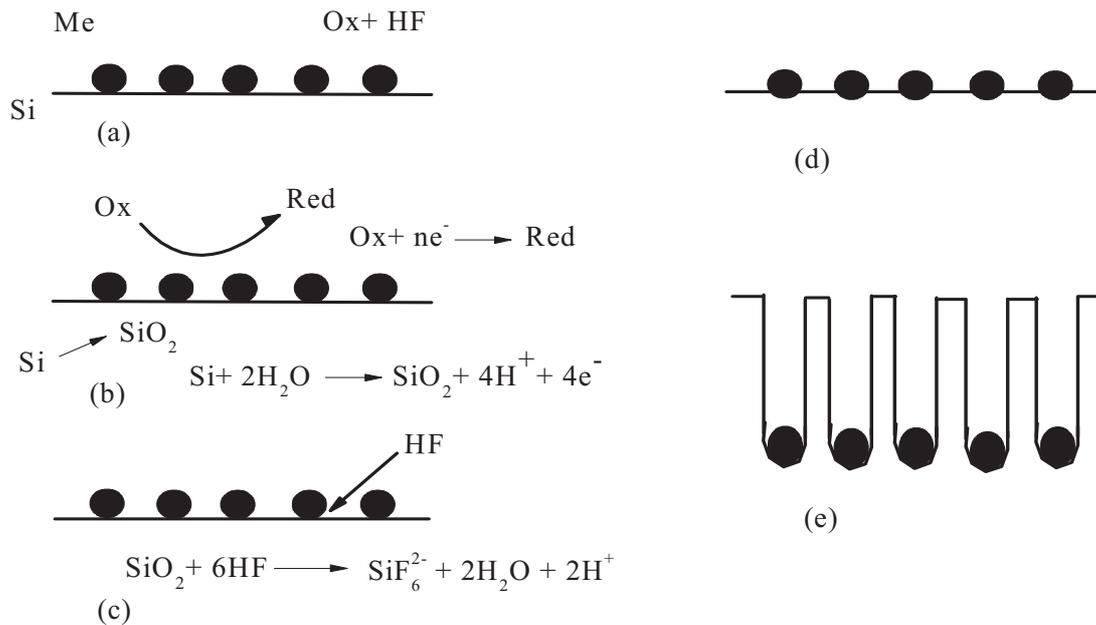


Figure II. 3 : Mécanisme d'électrodéposition d'un métal sur silicium : (a) Dépôt de métal sur silicium, (b) Réaction de réduction avec formation de SiO₂, (c) Dissolution de SiO₂ par HF, (d) Les particules en métal descendent dans le substrat de silicium et (e) La formation des trous profonds dans le silicium.

Egalement, avant chaque expérience, un barbotage de la solution par l'azote pour une durée de 15 min environ a été utilisé afin d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans cette dernière.

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1 Méthodes d'élaboration

II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC) [8]

Le principe de cette technique électrochimique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage aller d'un potentiel (régime de diffusion pure), et d'un balayage retour au potentiel afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe de retour est obtenue en inversant

le sens de balayage du potentiel à un instant t_1 , soit pour un potentiel d'inversion E_1 . Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface d'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c \quad [\text{II. 1}]$$

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction des espèces chimiques à analyser à l'interface électrolyte-solution. Ainsi, le courant faradique peut être influencé par des différentes vitesses (vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée, vitesse de transfert d'électrons et vitesse des réactions chimiques). Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont des courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la figure II.4.

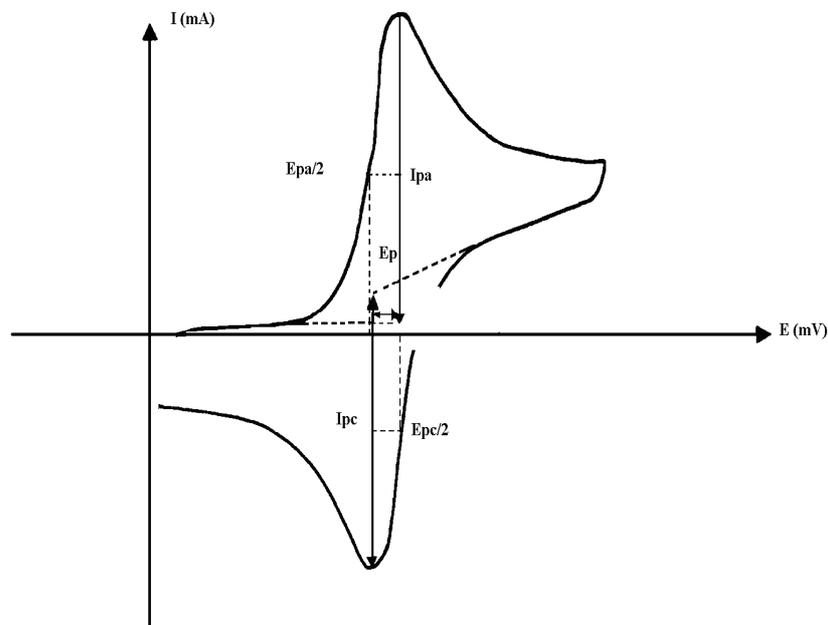


Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

La figure II.5 représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes électrochimiques.

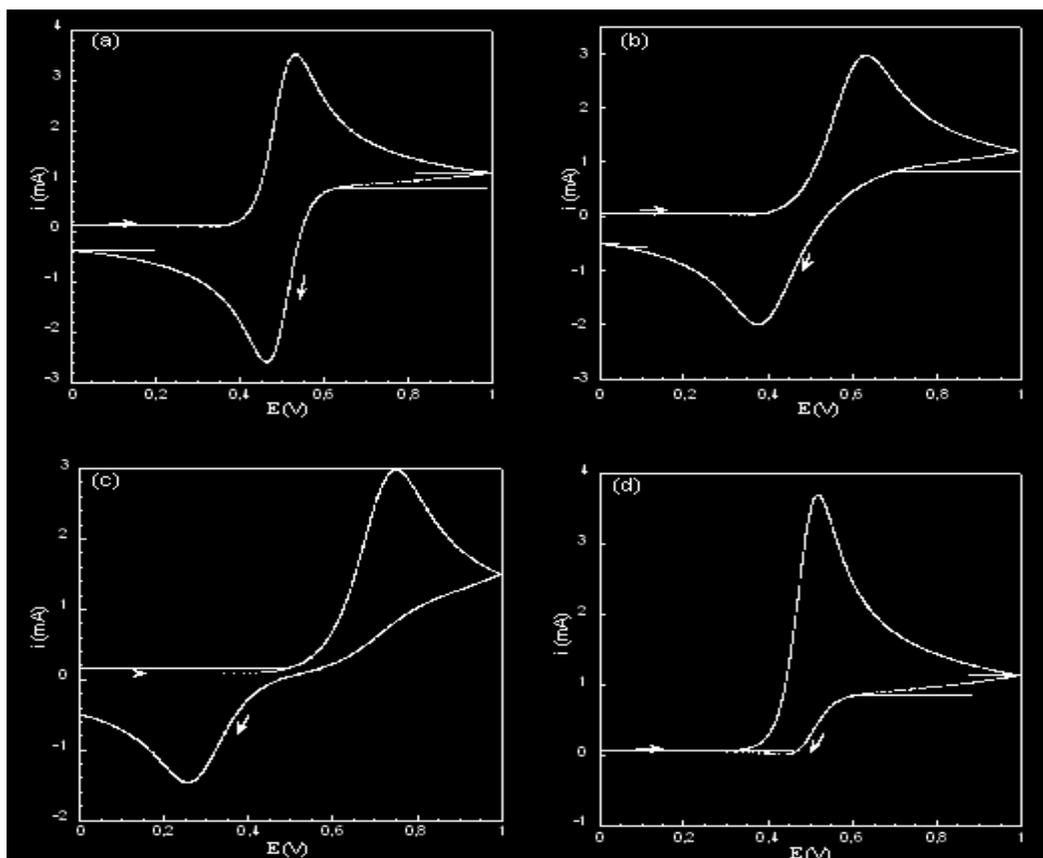


Figure II.5 : Différents aspects des voltaméogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique [9].

De l'observation des courbes de la figure II.5, il est possible de constater que pour un système rapide l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subit une transformation rapide par réaction chimique, on remarque que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut-être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

II.2.1.2 Rendement en courant (R_C)

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [10,11] :

$$R_C = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad [II.2]$$

Avec Q_{anod} la quantité d'électricité anodique (dissolution) et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale de la surface (§ Figure II.6).

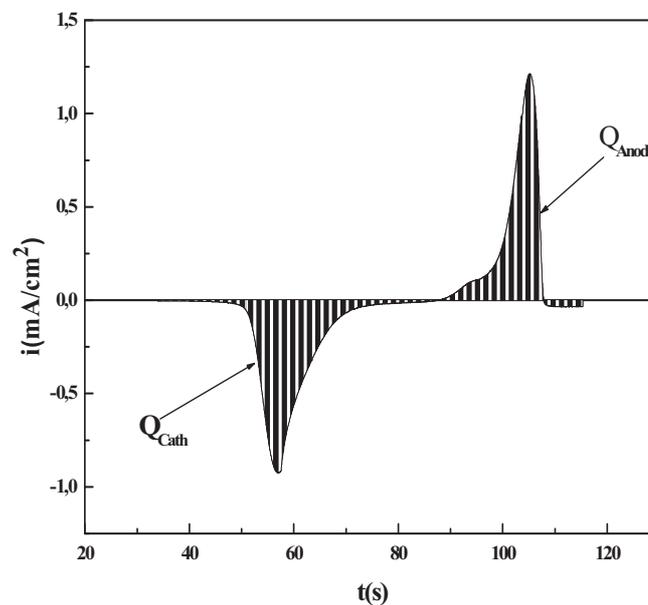


Figure II.6 : Voltamogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$.

II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [12]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [13].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{II. 3}]$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
- C : Concentration (mol/cm^3).
- t : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (§ Figure II.7) comprend trois zones distinctes [14, 15] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction. . .

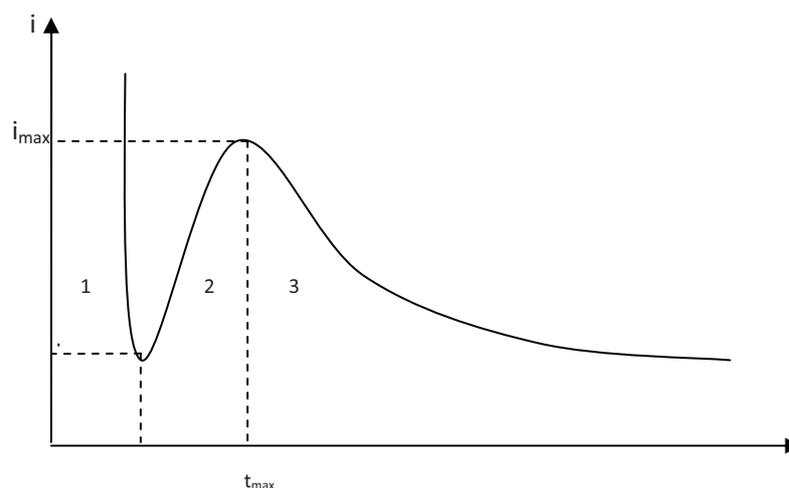


Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive,

le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II.2.1.4 Chronopotentiométrie (CP) [16, 17]

La chronopotentiométrie (CP) est une des méthodes électrochimiques les plus simples. Elle consiste à réaliser une électrolyse à courant constant à l'électrode et à suivre la variation du potentiel en fonction du temps. La variation du potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce électroactive au niveau de l'électrode. Un temps de transition (τ) est déterminé : il est égal au temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode.

Cette méthode permet d'évaluer le nombre de réaction se produisant à l'électrode de travail ; en effet, chaque plateau correspond à une réaction. Si la diffusion des ions est linéaire et si le temps pendant lequel l'intensité est imposée est suffisamment court pour négliger la diffusion des ions du sein de la solution électrolytique vers la couche de diffusion, le temps de transition (τ) est relié à la densité du courant par la loi de Sand [18]:

$$i = 0,5nFC \left(\frac{\pi D}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{[II. 4]}$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
- C : Concentration (mol/cm^3).
- τ : Temps de transition (s).

Lorsque la relation de Sand est vérifiée, la réaction est limitée par la diffusion et le coefficient de diffusion peut être calculé.

II.2.1.5 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste à mesurer la réponse

de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad [\text{II.5}]$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad [\text{II.6}]$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (§ figure III.8).

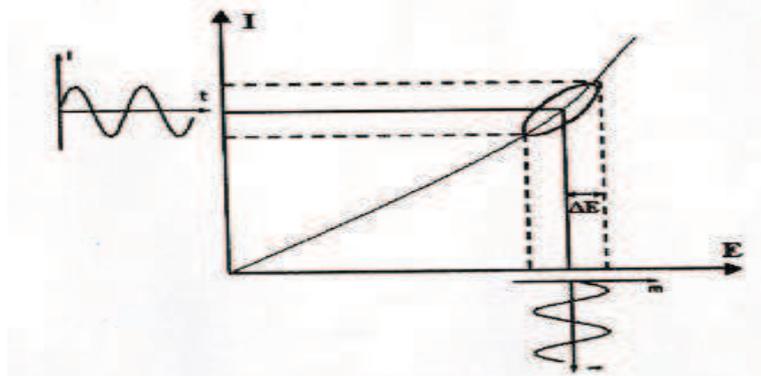


Figure II.8: Représentation d'un cycle de Lissajous.

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad [\text{II.7}]$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La figure III.9a représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique. La figure III.9b représente le circuit équivalent de ce système.

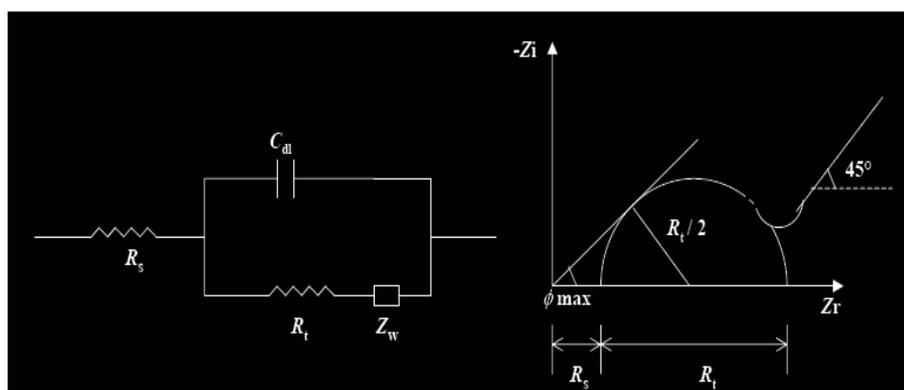


Figure II.9: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion et diagramme d'impédance correspondant. Avec C_d : Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_w : Impédance de Warburg.

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

II.2.2 Méthodes de caractérisations Exsitu

Dans les études menées sur l'élaboration de nanostructures, la caractérisation des dépôts est un problème crucial. En effet, il faut que les techniques employées aient des résolutions de l'ordre du nanomètre (nanocouche). Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principales techniques utilisées pour caractériser les dépôts de l'alliage granulaire Co-Cu. Ce sont des techniques courantes en nanotechnologie, aussi, nous ne décrirons leur principe de fonctionnement.

II.2.2.1 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Le principe de cette méthode consiste à étudier les émissions ou les absorptions de la lumière par l'atome libre, les éléments sous forme d'analytes sont transformés vers l'état d'atome libre dans un dispositif d'atomisation par apport d'énergie thermique. Ces atomes sont capables d'absorber des rayonnements éléments spécifiques. A

cette fin, une lampe élément spécifique avec une cathode creuse fabriquée en l'élément destiné à être étudié est introduite sur le chemin de rayonnement d'un spectromètre d'absorption atomique avec le dispositif d'atomisation et un détecteur. En fonction de la concentration de l'élément devant être déterminé dans l'échantillon, une partie de l'intensité des rayonnements de la lampe à cathode creuse est absorbée par les atomes formés. Deux photomultiplicateurs mesurent l'intensité des rayonnements non atténués et des rayonnements après avoir quitté le dispositif d'atomisation pendant la fourniture d'une solution échantillon. La concentration en élément dans l'échantillon peut être calculée à partir de la différence entre les deux intensités.

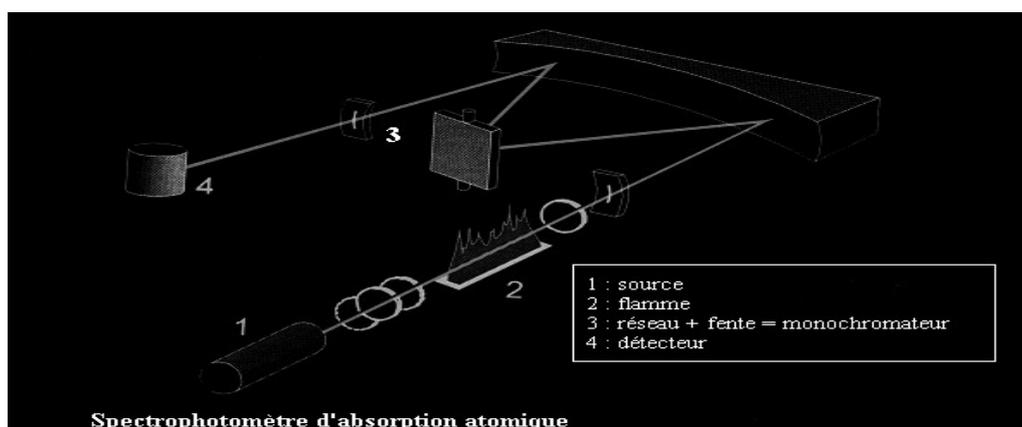


Figure II.10 : Schéma de principe de spectroscopie d'absorption atomique.

➤ SAA à flamme

En SAA à flamme, l'échantillon est atomisé et aspiré dans un brûleur, de sorte que les éléments de l'analyse puissent être atomisés dans une flamme d'un gaz combustible, tel que l'acétylène, et d'un gaz d'oxydation, habituellement l'air. Le brûleur est positionné de manière à ce que la région de flamme avec la concentration atomique maximale soit dans le chemin de rayonnement du spectromètre.

➤ SAA avec four en graphite

En SAA à four en graphite, un tube en graphite chauffable en tant que dispositif d'atomisation est situé sur le chemin de rayonnement. Une gouttelette de l'échantillon est versée à l'intérieur du tube en graphite, où elle sèche grâce à un chauffage électrique, et les résidus sont réduits en cendres. Dans une étape ultérieure de chauffage à de très hautes températures, les éléments présents dans le résidu sont atomisés. Pendant cette phase, l'atténuation des rayonnements de la lampe par l'atomisation dans le volume étroit du tube en graphite peut être mesurée avec une très bonne sensibilité. Les limites de détection très basses résultantes font de la SAA à four en graphite un procédé de haute performance pour l'analyse

des traces d'éléments. La nécessité de lampes élément spécifiques en SAA et les longs programmes de température de la SAA à four en graphite illustrent les inconvénients du point de vue de l'exigence temporelle pour ces techniques analytiques.

II.2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou Scanning Electron Microscopy-SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.11 illustre le schéma de principe d'un MEB, ou l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

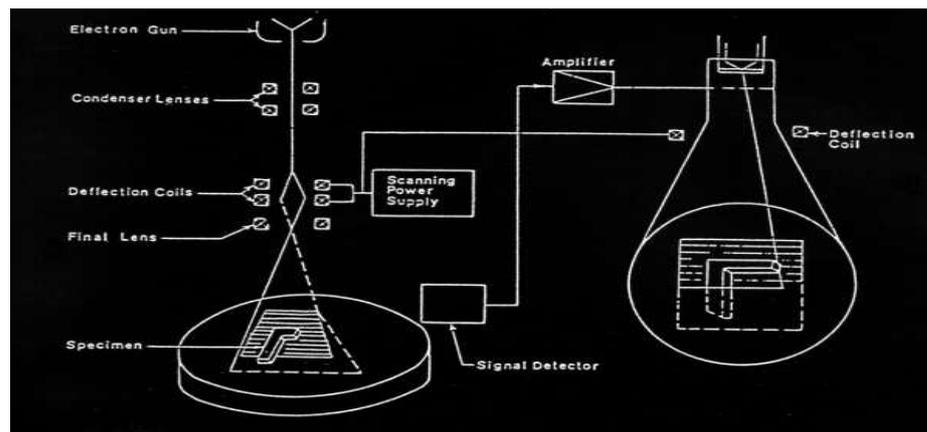


Figure II.11 : Schéma général de la microscopie électronique à balayage.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristique de fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une

carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser [19].

II.2.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [20]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (§ Figure II.12). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [21] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad [\text{II} .8]$$

Avec :

- d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.
- θ : l'angle entre le faisceau de rayon X.
- n : l'ordre de la réflexion.
- λ : longueur d'onde.

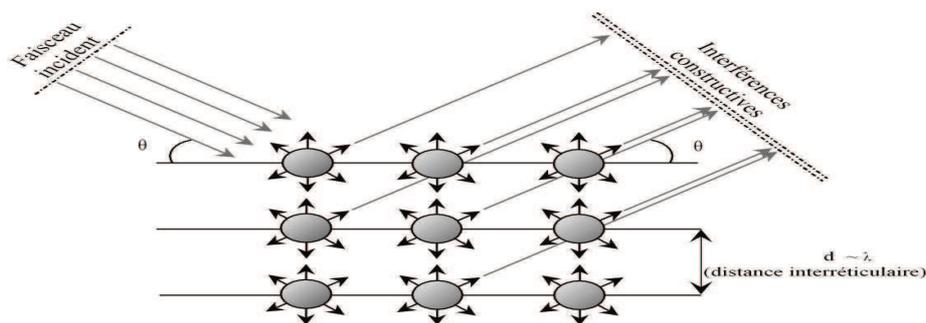


Figure II.12 : Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites

(ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [22] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad [\text{II. 9}]$$

Où :

- D : taille moyenne des cristallites (nm).
- β : largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- 0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- λ : longueur d'onde des rayons X.
- θ : angle de diffraction.

La distance interréticulaire des plans (hkl) est reliée à la position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique du cristal va se traduire par une variation de cette distance d_{hkl} , les plans (hkl) ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de d et par la suite en fonction de 2θ (§ Figure II.13), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte. Dans cet état, la distance interréticulaire des plans (hkl) est d_0 qui est fonction des paramètres du matériau sans contrainte [23].

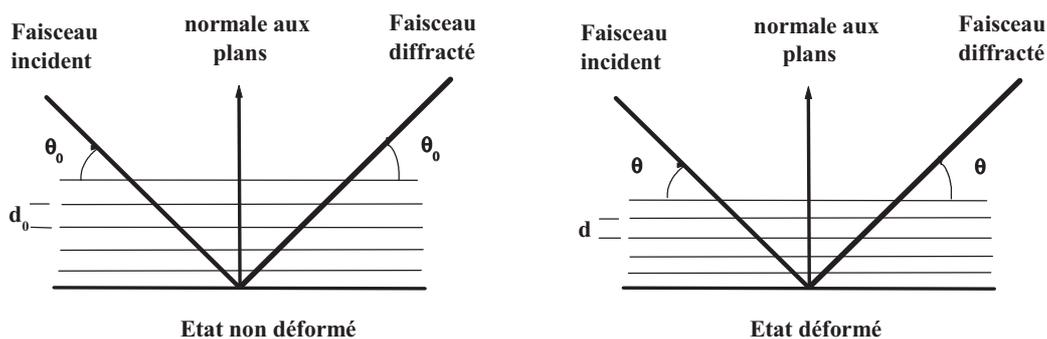


Figure II.13 : Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin.

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation de la mécanique. Les déformations correspondent aux variations des distances interréticulaires qui

se traduiront par un déplacement de la raie de diffraction d'une quantité $\Delta 2\theta$ donnée par la différentiation de la loi de Bragg. Pour une déformation conventionnelle :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} - 1 \quad [\text{II. 10}]$$

Où d_0 est la distance interarticulaire initiale dans l'état non déformé, d est la distance interarticulaire dans l'état déformé, θ_0 est l'angle de diffraction initial et θ est l'angle de diffraction dans l'état déformé.

Les mesures du spectre de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre *SIEMENS-D500*, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}_{\alpha 1}$, ayant une longueur d'onde de $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.

II.2.2.4 Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM)

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'IPCMS de Strasbourg avec un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM). Le principe de mesure consiste à faire osciller l'échantillon magnétique avec une amplitude et une fréquence dans un système de détection constitué par des bobines (§ Figure II.14). Les constituants d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) sont les suivants :

- Un électroaimant qui permet de fournir un champ magnétique.
- Un système de bobine permet de produire un gradient de champ alternatif
- Un élément piézoélectrique solidaire par une tige.

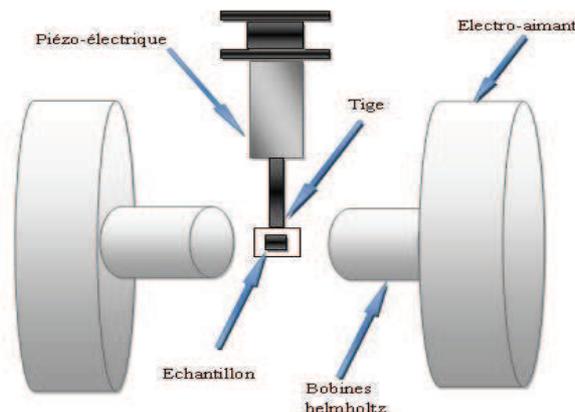


Figure II.14 : Principe d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

L'échantillon magnétique est soumis à la fois au champ magnétique créé par l'électroaimant et au gradient de champ alternatif fourni par le système de bobinage. La force magnétique générée par le champ alternatif sur l'échantillon provoque une oscillation d'une tige dans laquelle l'échantillon est installé à son extrémité. L'amplitude de l'oscillation est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et à la valeur du gradient de champ. La déflexion périodique de la tige déforme l'élément piézo-électrique solidaire, ce qui induit une tension de sortie proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. La mesure s'effectue en détection synchrone à la fréquence d'excitation des bobines de Helmholtz. Le champ magnétique peut être appliqué soit parallèlement, soit perpendiculairement au plan de l'échantillon [24].

Caractérisations magnétiques [25, 26]

Les propriétés magnétiques d'un corps ne se manifestent que lorsqu'ils sont placés dans une région de champ magnétique \vec{H} produit par une autre source. Le champ magnétique initial est alors modifié, et cette modification est interprétée comme due au champ magnétique que le corps crée à son tour. Les matériaux peuvent être classés en trois groupes :

- Les matériaux diamagnétiques : La perturbation du champ magnétique extérieur est en valeur relative de 10^{-5} à 10^{-3} , ce sont les matériaux diamagnétiques ($\mu_r \leq 1$).
- Les matériaux paramagnétiques ($\mu_r \geq 1$).
- Les ferromagnétiques ($\mu_r \gg 1$).

On définit la perméabilité magnétique relative $\mu_r = \mu / \mu_0 = (1 + \chi)$, où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide égale $4\pi 10^{-7}$ Wb/(A.m) et χ est la susceptibilité magnétique.

Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est au contraire très marqué ($\mu_r \gg 1$), mais réservé à quelques rares matériaux. Il est dû aux effets de moments magnétiques induits des électrons de sous-couches électroniques incomplètes, dans des configurations particulières pour les éléments de transition concernés (Fe, Co, Ni, Gd, Tb,...) ou pour les composés à structure électrique particulière.

Cycle hystérésis [8]

Lorsqu'un champ magnétique H_a est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles. Le matériau est dans le régime réversible de Rayleigh (§ Figure II.15). Si le champ appliqué H_a dépasse une certaine valeur critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles (§ Figure II.15). Si le champ appliqué H_a est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation M_s . Tous les moments sont parallèles à H_a . Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ H_a , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente M_r pour $H=0$. Cette aimantation rémanente M_r ne peut être réduite à une aimantation nulle quand on applique un champ $-H_c$ opposé à l'aimantation. Le champ $-H_c$ nécessaire pour annuler l'aimantation est le *champ coercitif*. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine $(0, H)$; $(H, -H)$; $(-H, H)$ et en mesurant les variations de son aimantation.

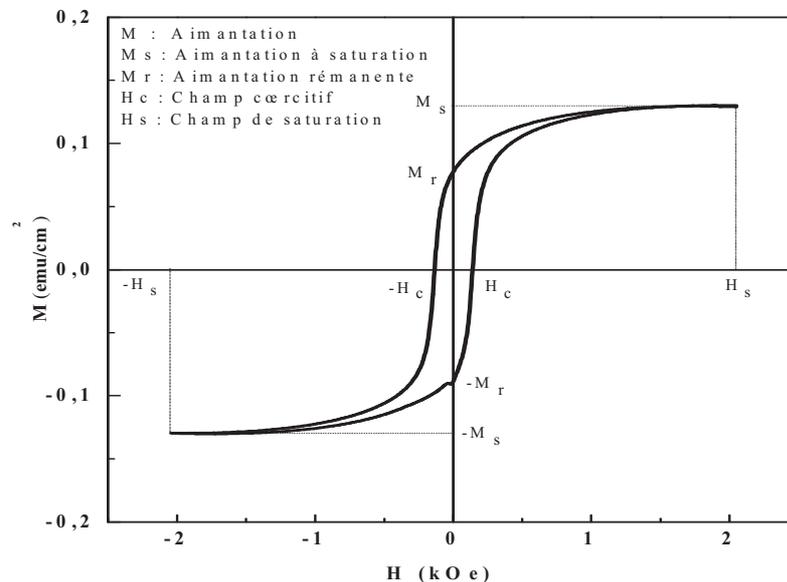


Figure II.14 : Courbe typique de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente M_r et le champ coercitif H_c et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_r/M_s . Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le

renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau. M_r et H_c sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques. Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente M_r et un fort champ coercitif H_c . Ce sont des matériaux ferromagnétiques durs. Les matériaux ferromagnétiques doux possèdent un champ coercitif H_c faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs. Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis triangle, le champ coercitif H_c ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [27].

II.3 Conclusion

Ce chapitre souligne les conditions d'élaborations et les différentes techniques expérimentales de caractérisation au cours de ce travail. Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour l'étude de processus de nucléation et croissance et pour élaborer les couches minces. Enfin, les méthodes de caractérisations (SIE, SAA, DRX, AFM et AGFM) sont utilisées pour caractériser les couches minces de l'alliage granulaire Co-Cu électrodéposé par la chronoampérométrie (CA).

Dans la suite de ce travail, une étude électrochimique sur la déposition de métaux (cobalt et cuivre) et l'alliage granulaire Co-Cu est réalisée dans un bain électrolytique sur un substrat de n-Si(100). Nous nous intéressent au mécanisme du processus de nucléation et croissance de l'alliage Co-Cu.

Références Bibliographiques

- [1] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications* Ed W Kern (Ridge, NI: Noyes): (1993).
- [2] Y. Radé, *Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique*, 10 (1983).
- [3] R. Lardé, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France (2005).
- [4] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartorelli. J. Electrochem. Soc. 2000 (2001) 137.
- [5] M. L. Munford, L. Seligman, M. L. Sartorelli, E. Voltolini, L. F. O. Martins, W. Schwarzacher, A. A. Pasa. J. Magn. Magn. Mat. 226 (2001) 1613.
- [6] W. Ye, Y. Chang, C. Ma, B. Jia, G. Cao, C. Wang, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3419.
- [7] Y. H. Ogata, K. Kobayashi, M. Motoyama, Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci. 10 (2006) 163.
- [8] L. Nzoghe Mendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [9] S. Raphael, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2001).
- [10] S. M. S. I. Dulal, H. J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, Electrochim. Acta 53 (2007) 934.
- [11] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 669.
- [12] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [13] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [14] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2047.
- [15] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1941.
- [16] M. Gibilaro, Thèse de Doctorat, UPS de Toulouse, France (2008).
- [17] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Électrochimie des Concepts aux Applications*, édition Dunod, Paris (2005).
- [18] H. J. S. Sand, Philos. 1 (1901) 45.
- [19] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France (2005).
- [20] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).

- [21] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [22] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [23] J. Peng, Thèse de Doctorat, ENSAM de Paris, France (2006).
- [24] A. Sahari, Thèse de Doctorat en Science, UFA de Sétif, Algérie (2006).
- [25] M. Dupeux, *Science des Matériaux*, édition Dunod, Paris (2004).
- [26] R. L. Sproull, *Eléments de Physique Moderne*, 2^{ème} édition Masson, Paris (1967).
- [27] A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, P.U.F de Paris, France (1968).

Chapitre III

Elaboration et étude de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Cu

III. Elaboration et étude de l'électrocrystallisation de l'alliage Co-Cu

La méthode électrochimique est généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces par la chronoampérométrie car elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces, comme la nucléation ou la diffusion. En outre, elle est précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation. Dans ce chapitre, après avoir précisé les conditions d'élaboration des couches minces granulaires de l'alliage Cu-Co, nous étudierons les effets :

- ✓ De la voltampérométrie cyclique (VC).
- ✓ Du rendement en courant de l'alliage Co-Cu par la voltampérométrie cyclique.
- ✓ De potentiel de déposition obtenu de la voltampérométrie cyclique de Co et de l'alliage Co-Cu.
- ✓ De la vitesse de balayage sur le dépôt.
- ✓ De concentration des espèces actives en solution.
- ✓ De la nucléation et la croissance sur le dépôt du Cu, Co et de l'alliage Co-Cu.
- ✓ Des phénomènes de transfert de charge et de matière

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage granulaire Co-Cu est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Le substrat de n-Si(100) présente l'électrode de travail d'une surface totale égale à 0.25 cm^2 .

III.1.1 Mise au point de l'électrolyte

Le bain électrolytique lors de l'électrodéposition du cobalt est composé d'une solution aqueuse de $0.25\text{M CoSO}_4 + 1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M H}_3\text{BO}_3$ (pH=3.5). L'acide borique (H_3BO_3) a été ajouté dans le bain afin de contrôler le pH de la solution électrolytique et pour améliorer la qualité du dépôt. Lors de la déposition du cobalt (réaction réduction), le dégagement d'hydrogène (H_2) peut conduire à la formation de l'hydroxyde de cobalt (Co(OH)_2) si on ne maintient pas le pH de la solution au-dessous de 5. La solution aqueuse a été préparée en utilisant des produits chimiques de qualité analytique et la température du

bain est maintenue entre 20-25°C. Egalement, avant chaque expérience, un barbotage de la solution par l'azote (N₂) pour une durée de 15 minutes environ est utilisé afin d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans la solution.

Les films de cuivre ont été électrolytiquement déposés à partir d'une solution aqueuse contenant 0.005 M CuSO₄+1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃ (pH=3.5). Egalement, l'acide borique a été ajouté à la solution afin de contrôler le pH solution et améliorer la qualité du dépôt. Le processus de dépôt a été effectué entre 20-25°C.

L'électrolyte utilisé pour la réalisation des codépôts d'alliage granulaire Co-Cu est composé de 0.005M CuSO₄+ 0.25M CoSO₄+ 1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃. La solution est dégazée avant toute expérience par passage d'un courant d'azote pendant 15 minutes. Le pH de la solution électrolytique est contrôlé par l'acide borique et la température de solution est maintenue entre 20-25°C. Cette étude électrochimique a été envisagée pour une solution présentant un rapport Co/Cu de 50.

III.2 Etude électrochimique du système Co-Cu

III.2.1 Mesure de Mott-Schottky

En général, l'électrodéposition des métaux sur les semi-conducteurs dépend de la position relative du potentiel d'équilibre du couple redox dans la solution avec considération de potentiel de bande plate (E_{fb}) de semi-conducteur [1-11]. Dans cette thèse, l'énergie de la bande de conduction (E_C), de la bande de valence (E_V) et le niveau de Fermi (E_F) ont été tirés de la courbe de Mott-Schottky pour un substrat de silicium de type-n [n-Si(100)] en contact avec les différentes solutions : a) solution du cuivre : 0.005 M CuSO₄+ 1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃, b) solution de cobalt : 0.25M CoSO₄+ 1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃ et c) solution d'alliage Co-Cu : 0.005 M CuSO₄+ 0.25M CoSO₄+ 1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃ à pH=3.5 sous éclairage.

La technique implique la mesure de la capacité de la région de charge d'espace en fonction du potentiel imposé suivant l'équation de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{qN_D \epsilon \epsilon_0} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{q} \right) \quad [\text{III. 1}]$$

Où q est la charge élémentaire ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C), N_D est la densité des porteurs pour les donneurs, ϵ la constante diélectrique du silicium ($\epsilon = 11.9$), ϵ_0 est la permittivité du vide, K

est la constante de Boltzmann ($8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$), E_{fb} est le potentiel de bande plate, E est le potentiel appliqué et $\frac{KT}{q}$ est le terme qui est égale à 0.0257 V à 298 K.

Les courbes typiques de Mott-Schottky de l'électrode de silicium de type n sont mesurées à une fréquence de 20 Hz et une amplitude de 10 mV/ECS ; sont présentées dans la figure III.1. La représentation de Mott-Schottky en fonction du potentiel appliqué révèle un comportement électrochimique d'un semi-conducteur de type n. Les tracés $C_{CS}^{-2} = f(E)$ de Mott-Schottky dans la figure III.1, présentent une partie linéaire sur un large domaine de potentiel (environ 0.6 V). La droite relative révèle une pente positive et met en évidence le comportement d'un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte [3, 4, 12, 13]. L'extrapolation des droites à $C_{CS}^{-2} = 0$ correspond au terme $(E_{fb} - KT/q)$ dont le potentiel de la bande plate (E_{fb}) est calculé, nous avons obtenu les résultats suivants : pour la solution de cuivre $E_{fb} = -0.28 \text{ V}$ (§ figure III. 1a), pour la solution de cobalt $E_{fb} = -0.87 \text{ V}$ (Figure III.1b) et pour la solution d'alliage Cu-Co $E_{fb} = -0.30 \text{ V}$ (§ figure III.1c). Il est important de noter que E_{fb} (Cu) est en bon accord avec la littérature [4, 6, 9]. Cependant, la valeur calculée pour une solution de Co, elle est un peu différente de celle indiquée dans la littérature (-0.75 V) [14]. La pente droite dans la figure III.1 fournit aussi le niveau de dopage (la densité des porteurs pour les donneurs), N_D , ou $N_D = 4 \times 10^{16}, 6 \times 10^{16}$ et $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ pour n-Si (100) en contact avec les solutions du cuivre, cobalt et d'alliage Co-Cu, respectivement.

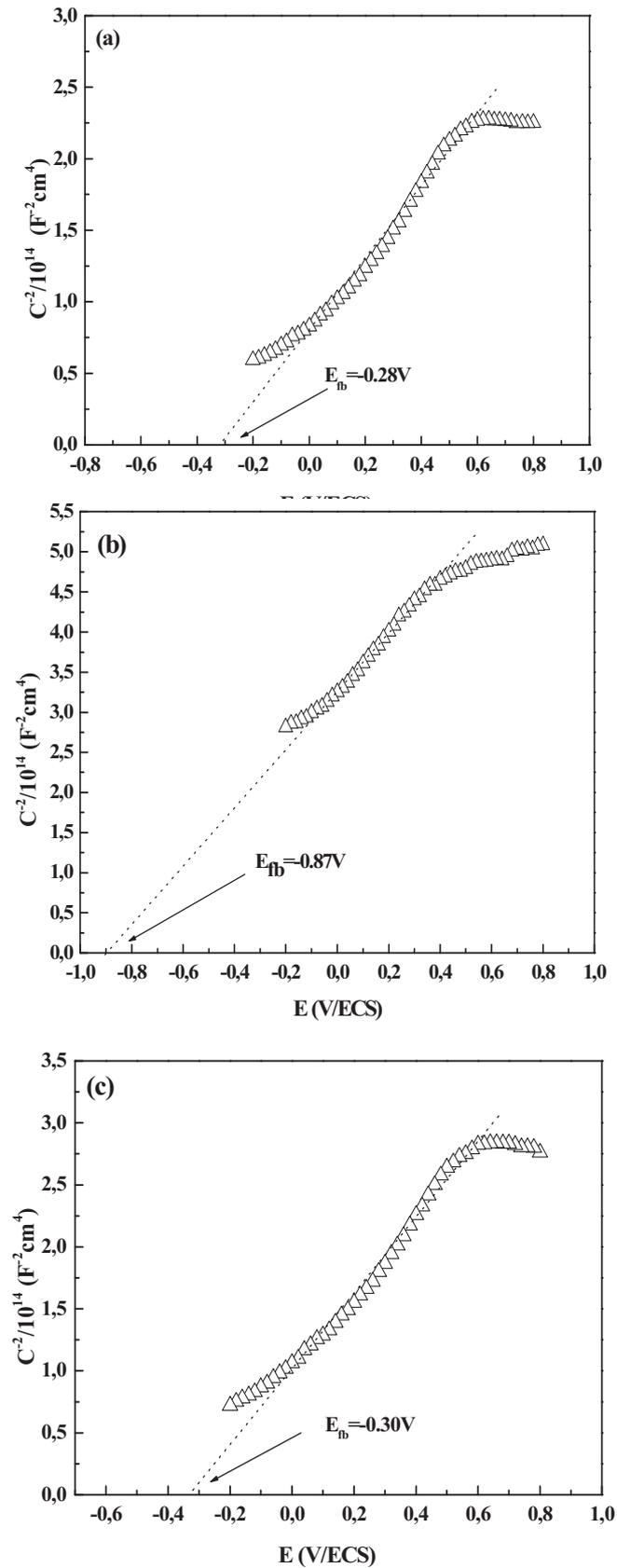


Figure III.1 : Courbe de Mott-Schottky pour n -Si(100) dans les différents bains : (a) $0.005 M CuSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3$, (b) $0.25M CoSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3$ et (c) $0.005 M CuSO_4 + 0.25M CoSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3$ à $pH=3.5$ sous éclaircissement.

En utilisant la valeur du potentiel de la bande plate, il est possible maintenant de calculer la barrière énergétique à l'interface métal/semi-conducteur (barrière de Schottky) selon la formule suivante :

$$U_{Sb} = E_{C,S} - E_F, \text{ Où } (E_{V,S} = E_{C,S} - E_g) \quad [\text{III. 2}]$$

L'énergie de Fermi E_F peut être mesurée (c'est égal à E_{redox}), la bande interdite E_g est connue (dans le cas de Si, pour lequel $E_g = 1.12 \text{ eV}$) [15] et l'énergie de la bande de conduction à l'interface de semi-conducteur $E_{C,S}$ peut être calculée selon l'équation :

$$E_{C,S} = qE_{fb} + KT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad [\text{III. 3}]$$

Où N_D est la densité des porteurs de charges pour les donneurs et N_C est la densité effective d'états de la bande de conduction (pour le cas de silicium $N_C = 2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [16].

Les valeurs de potentiel de la bande plate ont été calculées dans la section précédente. Les potentiels standards des couples redox (E_{redox}^0) sont mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) sous éclaircissement et les valeurs sont enregistrées au stade initial de mesures. L'épaisseur de la région de charge d'espace (W) est aussi calculé à partir de l'équation suivante :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon E_{fb}}{qN_D}} \quad [\text{III. 4}]$$

Où q est la charge élémentaire, et ε la constante diélectrique et N_D la densité des porteurs pour les donneurs. Ainsi, les valeurs expérimentales de E_{fb} , E_{redox}^0 et d'autres paramètres physiques calculés sont résumés dans le tableau I.

	Cuivre	Cobalt	Alliage Co-Cu
E_{fb} (V)	-0.28	-0.87	-0.30
E_{redox}^0 (V)	-0.172	-0.250	-0.220
E_{BC} (V)	-0.35	-0.40	-0.40
E_{BV} (V)	0.77	0.72	0.72
$E_{C,S}$ (V)	-0.45	-1.02	-0.47
$E_{V,S}$ (V)	0.67	0.10	0.65
N_D (cm ⁻³)	4×10^{16}	6×10^{16}	4×10^{16}
W (A ⁰)	1.30	3.45	1.34
U_{sb} (eV)	0.28	0.77	0.25

Tableau III.1 : Valeurs expérimentales de E_{fb} , E_{redox}^0 et d'autres paramètres physiques.

Les diagrammes énergétiques des bandes pour n-Si (100) en contact avec les solutions de dépôt sous éclairage sont illustrés dans la figure III.2. On peut facilement voir que les potentiels du couple redox pour le Cu, Co et l'alliage Cu-Co sont situés dans la bande interdite et sont aussi très près de la bande de conduction. Par conséquent, la possibilité d'une réduction des ions du Cu, Co et de Co-Cu par injection de trous dans la bande de valence est donc exclue. Le seul processus énergétiquement envisageable pour la réaction de réduction des ions du Cu, Co et de Co-Cu est donc l'échange d'électrons de la bande de conduction. Cependant, un courant de réduction notable ne peut être obtenu que si la concentration électronique en surface devienne satisfaisante, c'est-à-dire pour des polarisations de l'électrode proches du potentiel de bandes plates. Krumm et al. [4] ont expliqué ça par le fait que l'électrode doit être polarisée aux potentiels plus négatifs que E_{fb} (les conditions d'accumulation) pour obtenir l'électrodéposition des métaux.

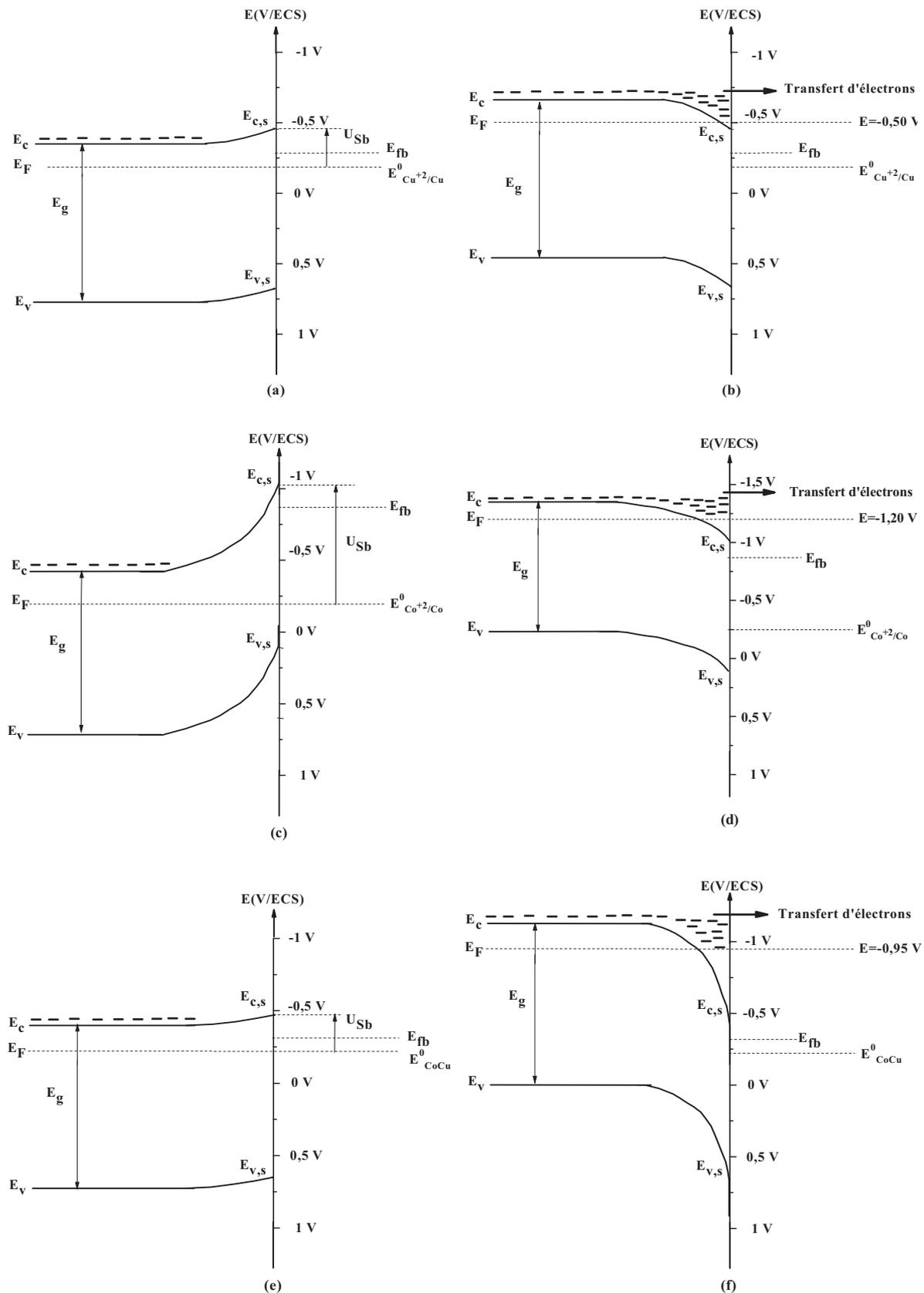


Figure III.2 : Situations énergétiques possibles d'un semi-conducteur de type n [*n*-Si(100)] en contact avec une solution contenant un couple redox, sous éclaircissement. Situations d'appauvrissement : (a), (c) et (e) ; Situations d'accumulation (b), (d) et (f).

Par ailleurs, on peut noter que dans l'obscurité, il n'y a pas de réaction d'oxydation. En effet, il ne peut y avoir oxydation par injection d'électrons dans la bande de conduction car il n'y a pas le recouvrement des énergies. Par ailleurs, l'absence de trous au niveau de la bande de valence (semi-conducteur de type n) exclut un mécanisme d'échange de charge avec la bande de valence.

La barrière de Schottky (la barrière énergétique) est définie comme la différence d'énergie entre le bord de la bande de conduction à la surface de semi-conducteur. L'énergie de Fermi est égalé à 0.28 eV, 0.77 eV et 0.25 eV pour le Cu, le Co et le Co-Cu respectivement, suggérant une couche de déplétion plus grande formée dans le semi-conducteur qui est en contact avec l'électrolyte du cobalt que avec le électrolyte du Cu et du Co-Cu (§ Figure III.2a, c et e). Selon le modèle de Gerischer, le dépôt significatif du Cu, Co et de Co-Cu se produit à une tension cathodique plus élevée que - 0,28 V/ECS pour le Cu, - 0.87 V/ECS pour le Co et - 0.30 V/ECS pour le Co-Cu est possible de transférer des électrons à partir de l'électrolyte au semi-conducteur par l'intermédiaire d'un mécanisme de bande de conduction. Cette situation est illustrée dans la figure III.2 b, d et f ou un potentiel externe de - 0.50, - 1.20 et - 0.95 V/ECS est appliqué pour le Cu, le Co et le Co-Cu, respectivement.

III.2.2 Etude par voltampérométrie cyclique

Une étude préliminaire menée par la voltampérométrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de notre substrat de silicium. En effet, la figure III.3 montre un voltampérogramme typique de n-Si(100) dans un bain électrolytique qui contient 1 M de Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 . Vu l'absence des ions métalliques (Cu^{2+} et Co^{+2}), on constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique. Ce dernier est dû au dégagement de l'oxygène autour de + 0.7 V/ECS. Un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 1.0 V/ECS, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [17].

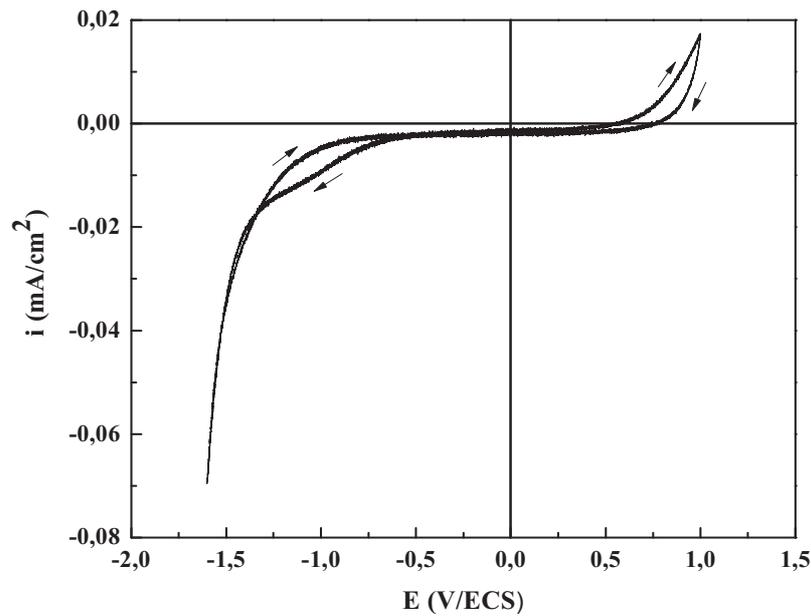


Figure III.3 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de n-Si (100) dans un électrolyte contenant 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 .

La figure III.4 montre les voltampérogrammes cycliques pour la déposition des métaux individuels Cu et Co et celle de Co-Cu. Pour la solution du Cu (§ Figure III.4a), au cours du balayage aller, la première réduction des ions Cu^{2+} se produit à un potentiel de - 0.30 V/ECS avec un pic caractéristique d'une croissance limitée par la diffusion à - 0.50 V/ECS. Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de - 0.90 V/ECS. Cette augmentation est due à la réduction de l'eau sur les germes de cuivre déposés sur la surface [18, 19]. Egalement, la figure III.4a indique que le cuivre se dépose à un potentiel plus négative que le potentiel de la bande plate ($E_{fb} = - 0.28$ V/ECS) c'est-à-dire dans sa zone de déposition (zone d'accumulation). Ceci est en accord avec l'étude réalisé par Ivanova et al lors de la déposition du Cu sur une surface n-Si(100) [20]. La figure III.4b montre une courbe voltammétrique lors de la déposition de Co sur un substrat de n-Si(100). Lors du balayage aller, une diminution du courant cathodique est observé autour d'un potentiel de - 0.97 V/ECS qui correspond à la première étape de déposition de Co. Le potentiel de déposition de Co est nettement plus négative que le potentiel de la bande plate ($E_{fb} = - 0.87$ V/ECS). Ce comportement, confirme ainsi la possibilité de la déposition de Co dans cette zone d'accumulation. Pour le cas du système Co-Cu (§ Figure III.4c), au balayage cathodique, il y avait un petit courant cathodique observé à un potentiel de - 0.32 V/ECS, jusqu'à ce que le courant ait fortement augmenté vers un potentiel de - 0.88 V/ECS. Par comparaison avec les courbes précédentes (a) et (b), il est clair que ces deux pics correspondent respectivement à la réduction du Cu et du Co. Ce faible courant observé lors de la réduction du Cu est du au faible

concentration des ions Cu^{2+} dans la solution électrolytique. Par ailleurs, on peut noter que le potentiel de la bande plate de l'alliage Co-Cu ($E_{fb} = -0.30$ V/ECS) est inférieur au potentiel de dépôt.

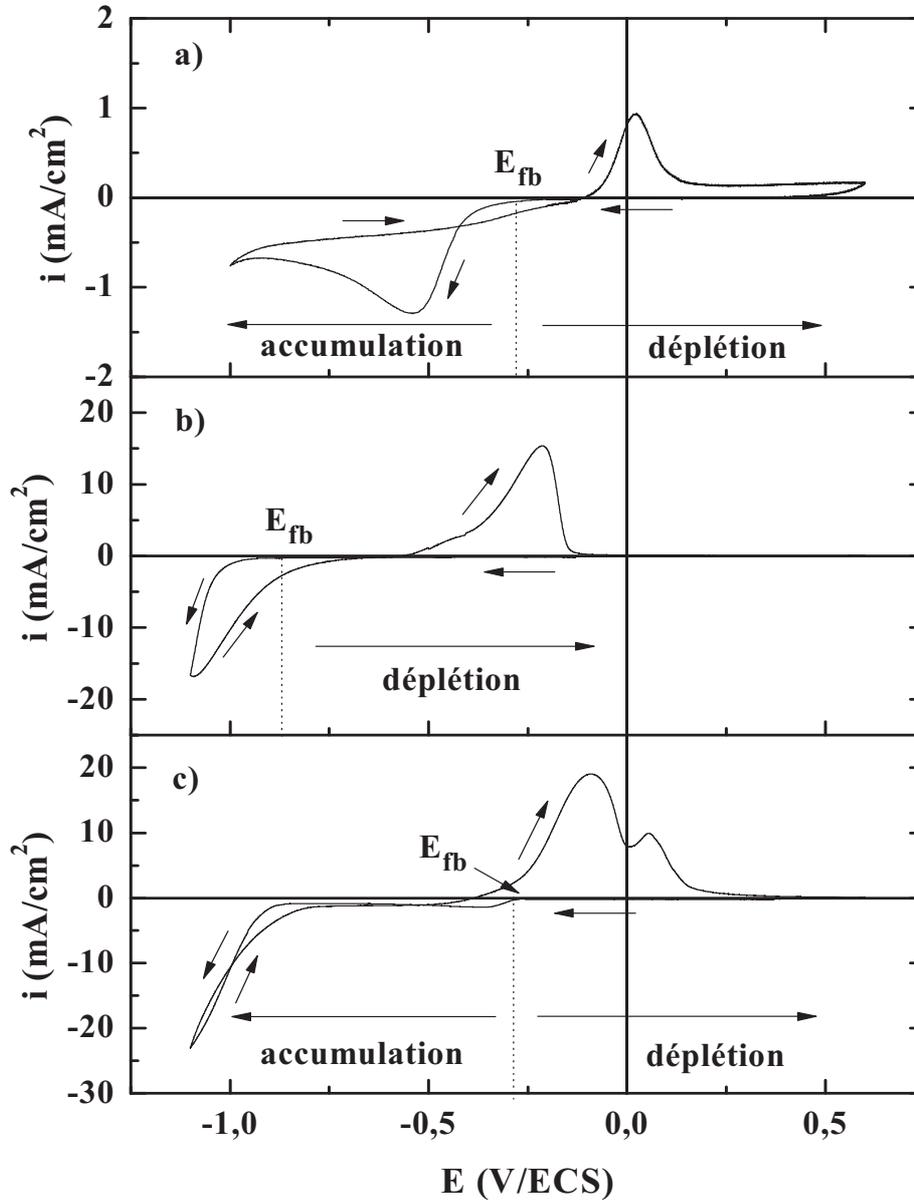


Figure III.4 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de n-Si (100) dans un électrolyte contenant 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 avec : a) 0.005 M CuSO_4 , b) 0.25M CoSO_4 et c) 0.005 M CuSO_4 + 0.25M CoSO_4 avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à pH=3,8.

La surtension de dépôt des ions métalliques sur un substrat étranger est généralement plus élevée que sur l'électrode du même métal. Ainsi, la dépôt du Cu et de Co sur n-Si(100) commence à partir de -0.30 et -0.97 V/ECS, respectivement. Cependant, dans un électrolyte qui ne contient que les deux ions et lors du balayage cathodique, le Co se

dépose sur la surface de Cu déjà déposée à un potentiel beaucoup plus faible que le dépôt de Co sur la surface de Si. Comme le Co et le Cu ont une structure cristallographique proche, l'énergie d'interaction entre Co/Cu est plus faible que celle de Co/Si. Par conséquent, le potentiel de déposition de Co est légèrement décalé, passant de - 0.97 à - 0.88 V/ECS, en présence des ions Cu^{2+} . Il faut noter que dans la gamme de potentiel entre - 0.50 et - 0.97 V/ECS, un plateau de courant est observé, indiquant que la déposition du Cu est limitée par diffusion. Une situation semblable a été observée également par Karagac et al. [21].

Lors du balayage retour, il y a apparition d'un pic de dissolution dans les deux courbes précédentes (a) et (b), correspondant aux réactions d'oxydation du Cu et Co, respectivement. Par contre, dans la courbe (c), il y a apparition de deux pics reliés aux dissolutions du Cu et Co.

En raison de la différence entre les deux potentiels de déposition et de dissolution, un croisement associé à la zone électroactif de la surface au cours d'électrodéposition a eu lieu entre les branches anodiques et cathodiques. Ce croisement est caractéristique d'un processus de nucléation et croissance [19, 22-26]. En comparant les courbes b et c, on conclut que la surtension pour la déposition de Co en présence des ions Cu est plus faible, et la densité de courant est plus élevée dans la solution de Co pur. Cela indique que la déposition de Co sur le Cu déjà déposé est plus facile que sur la surface de Si lors du balayage cathodique.

III.2.3 Rendement faradique

Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution (Q_{anod}) et la charge du pic de déposition (Q_{cath}) lors de la déposition de Co-Cu à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant (R_C) est calculé suivant la relation [27, 28] :

$$R_C(\%) = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad \text{[III.5]}$$

La figure III.5 quantifie la contribution de la réaction de dégagement d'hydrogène lors du processus de l'électrodéposition de Co-Cu à différents potentiels appliqués.

Généralement, l'augmentation du rendement en courant pourrait être expliquée par la faible réduction du proton dans la présence des métaux [28-30]. Dans notre cas, le rendement en courant (R_C) augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué (de - 0.7 à - 1.3 V/ECS) lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu. Ce rendement est faible (26.23 %) à $E = - 0.7$

V/ECS, ceci est dû au fait que à ce potentiel, la quantité du Cu déposée est plus importante que la quantité du Co, c'est-à-dire que la vitesse de déposition du Cu est plus rapide par rapport à la vitesse de déposition du Co. La figure III.4a, confirme bien l'absence totale de réaction de dégagement de l'hydrogène. Il est connu que le dégagement d'hydrogène est un processus limité par la diffusion [31]. A des potentiels plus élevés (- 0.9 à - 1.3 V/ECS), le rendement en courant (R_C) augmente progressivement de 43.76 % jusqu'à 88.22 %. Cette augmentation en R_C est due à l'augmentation du taux de déposition du Co dans le film. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures présentées précédemment de la voltampérométrie cyclique (§ figure III.4c), où le potentiel de déposition du Co commence à partir de - 0.88 V/ECS. En revanche, quand le potentiel de déposition augmente et dépasse - 1.3 V/ECS, le rendement en courant diminue jusqu'à 69.54 %. Ce comportement peut être expliqué par la modification de la co-réduction de l'hydrogène à ce potentiel. Dans leurs expériences, Vaes et al. [29] ont démontré que l'inhibition de la réduction des protons apparaît avec la réduction de nickel ou de fer en raison d'une occupation partielle des sites d'adsorption par la réduction intermédiaire des métaux.

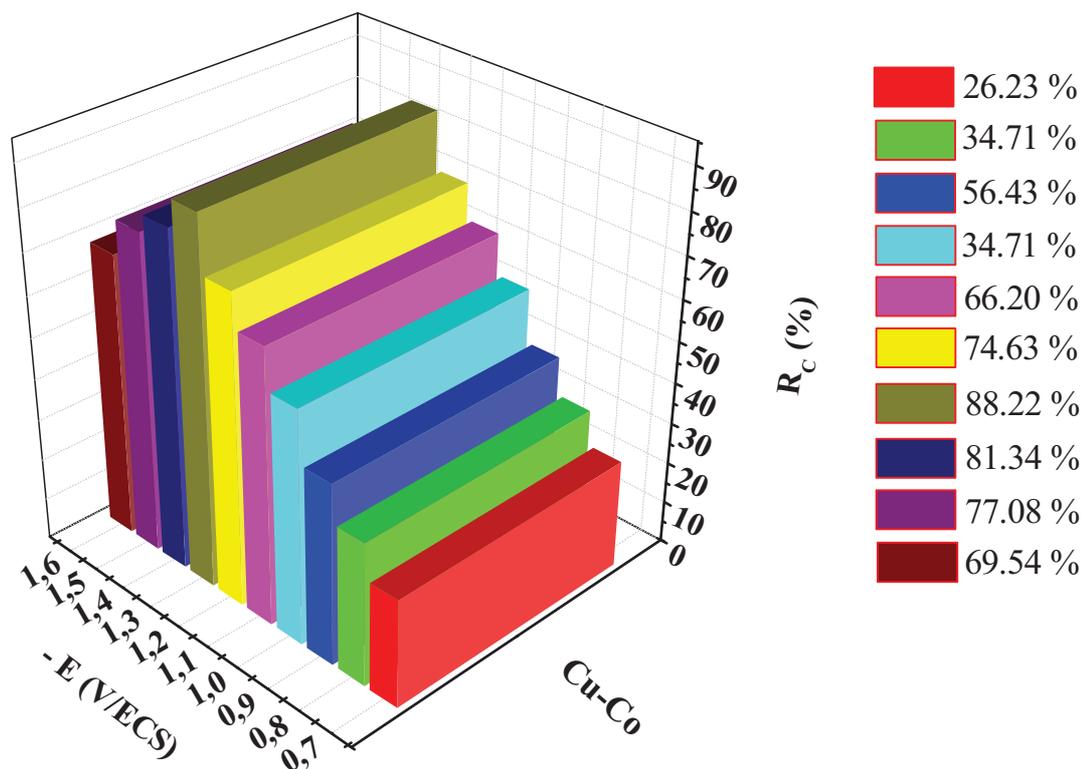


Figure III.5 : Variation du rendement en courant (R_C) en fonction du potentiel de déposition de l'alliage granulaire Co-Cu.

III.3 Etude des différents paramètres d'électrodéposition

III.3.1 Potentiel de déposition

Avec les différents potentiels négatifs utilisés dans l'étude voltammétrique, les différents résultats pourraient être plus clairement expliqués. Comme on le remarque sur la figure III.6, le nombre et l'importance des pics anodiques sont différents pour les électrolytes avec et sans ions de cuivre. Dans la figure III.6a pour 0.5 M de CoSO_4 , un seul pic anodique a été observé pour tous les potentiels appliqués, ce qui pourrait être expliqué par l'oxydation des dépôts de cobalt déjà déposés lors du balayage cathodique. Dans tous les cas, les pics anodiques sont légèrement décalés vers les potentiels positifs. La densité de courant anodique et cathodique augmente avec l'augmentation de la valeur du potentiel, ce qui indique que les dépôts de cobalt ont été obtenus dans la région où le cobalt se dépose avec un potentiel plus négatif.

Dans le cas du bain électrolytique qui contient les ions du cuivre avec les ions de cobalt, non seulement l'intensité mais aussi le nombre de pic de dissolution anodique est changé à des potentiels plus négatifs, comme le montre la Figure III.6b et c. Il a été constaté que seul un pic anodique (pic A_1) est apparu dans la courbe (a) pour un potentiel faible (- 0.70 V/ECS). Par comparaison avec les courbes voltammétriques, on peut conclure que le pic A_1 correspondant au pic cathodique C_1 est bien évidemment lié à l'oxydation du cuivre (§ Figure III.6b). Ces observations ont été rapportées également lors de l'électrodéposition des multicouches Cu/Co sur des électrodes de Si et de carbone vitreux [32, 33]. Pour les deux potentiels - 1.00 et -1,10 V/ECS, deux pics anodiques sont apparues (A_1 et A_2). Le pic A_2 est lié à l'oxydation du cobalt parce que le potentiel du pic est proche de celle de l'oxydation de Co pure montrée sur la figure III.6a. Selon Gomez et al. [32, 33], ces deux pics anodiques sont attribués à l'oxydation du Cu et l'oxydation du Co. Vu que le Co et le Cu pourraient former des composés intermétalliques ou des alliages selon le diagramme de phase du système Co-Cu, le pic A_3 pourrait être attribué à la dissolution de l'alliage granulaire Co-Cu.

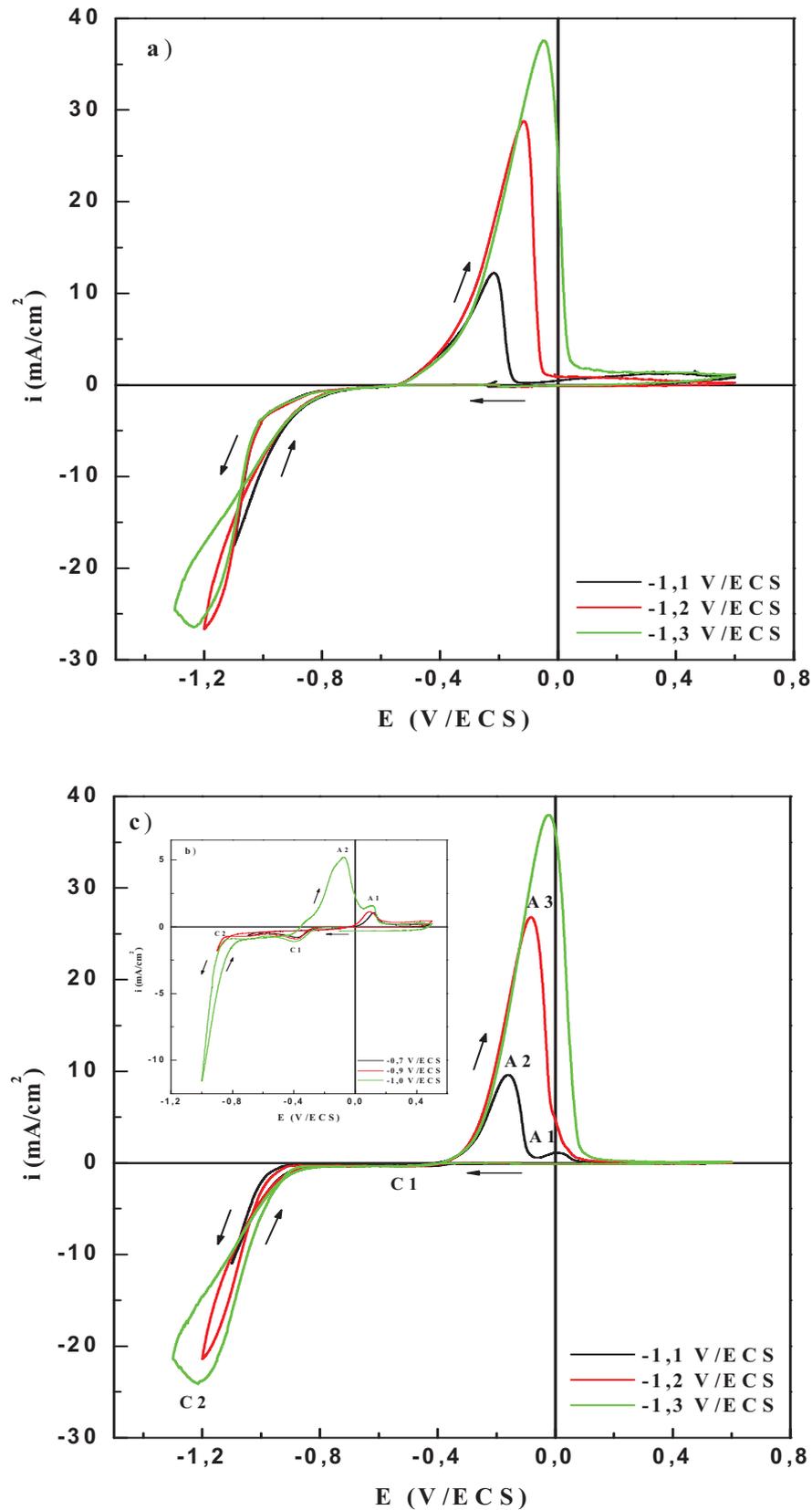


Figure III.6 : voltampérogrammes cycliques d'une électrode de n-Si (100) lors de l'électrodéposition de a) le cobalt et b), c) l'alliage Cu-Co à différents potentiels appliqués, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Enfin, à des potentiels plus élevés, tous les pics anodiques sont fusionnés en un seul large pic A_3 (§ Figure III.6c). Ainsi, ce seul pic d'oxydation observé est dû probablement à la grande quantité de cobalt dans le film durant le balayage aller [34]. Le dégagement de l'hydrogène a eu lieu lors du dépôt de cobalt [21, 24], de sorte que ce large pic anodique est attribué à la dissolution du Cu, du Co et de l'alliage Co-Cu et / ou l'hydrure de cobalt [24, 35], qui ont été préalablement formés sans la formation des phases distinctes au cours du balayage cathodique.

III.3.2 Vitesse de balayage

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition) dans la figure III.7, des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique pour des différentes vitesses de balayage de 5 à 100 mV/s. La solution électrolytique utilisée est composée de 0.005 M CuSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3 et de 0.25M CoSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3 à pH=3.5, pour la déposition du Cu et du Co sur n-Si(100), respectivement. Il a été déterminé que le courant du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et aussi le potentiel du pic cathodique (E_{pc}) varie linéairement avec le logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) avec des pentes positives. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition est contrôlée par la diffusion [36,37].

Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction des ions Cu^{2+} et Co^{2+} est importante aussi. Oskam et al. [38], et Huizar et al. [39] ont également observé ce phénomène dans le cas de l'électrodéposition du Cu sur n-Si/TiN et du Co sur Au, respectivement.

Ainsi, pour un transfert irréversible sous contrôle diffusionnel, i_{pc} est proportionnel à $v^{1/2}$ (§ figure III.7a et c) et E_{pc} dépend de la vitesse de balayage (§ Figure III.7b et d). L'expression du i_{pc} est alors donnée par [40] :

$$i_{pc} = 0.299An^{3/2}\alpha^{1/2}C_0D_0^{1/2}v^{1/2} \quad \text{[III. 6]}$$

A , D_0 , C_0 , α , n et v représentent respectivement la surface de l'électrode, le coefficient de diffusion, la concentration de l'espèce qui diffuse, le coefficient de transfert électronique, le nombre d'électrons échangés et la vitesse de balayage.

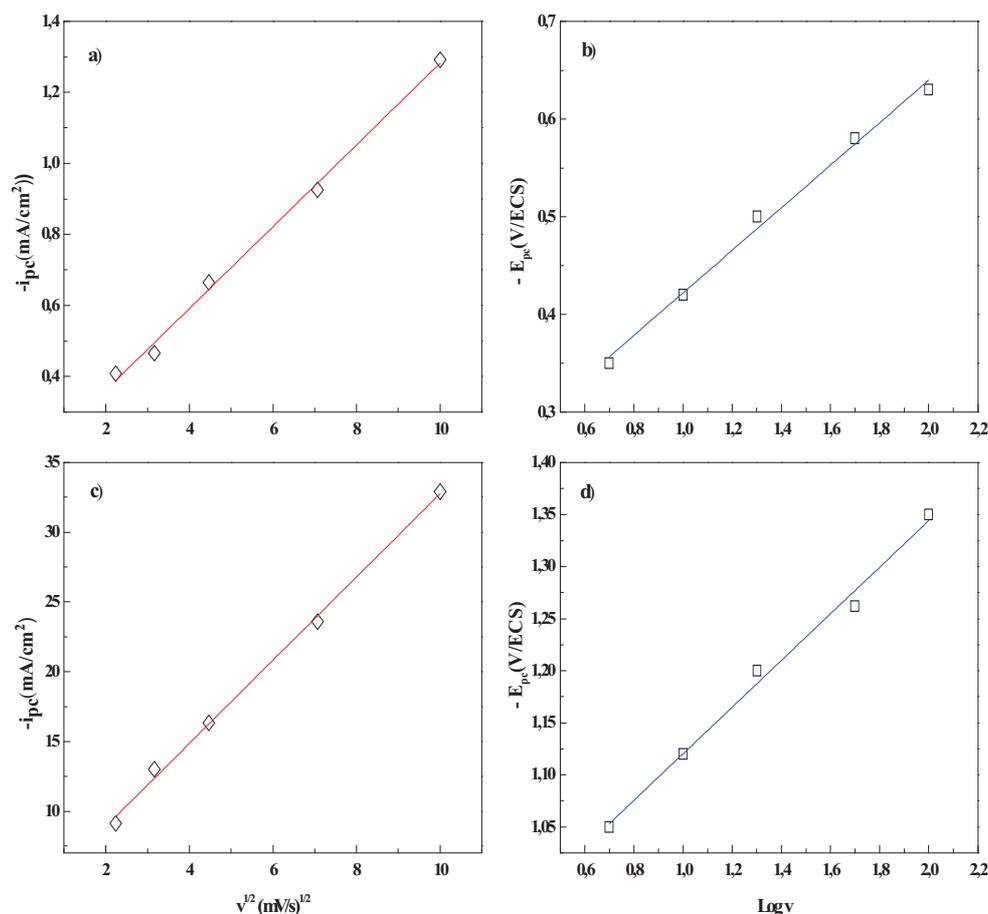


Figure III.7 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) et de potentiel du pic cathodique (E_{pc}) en fonction de logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$) pour l'électrodéposition de : a), b) Cu et c), d) Co sur un substrat de n-Si(100) à pH=3.5.

III.3.3 Effet de concentration de Cu

La figure III.8 montre les voltampérogrammes cycliques effectués dans un bain de sulfate avec diverses concentrations en ion Cu^{2+} . Ces voltammogrammes ont été réalisés dans la gamme de potentiel qui a varié entre 0.6 et -1.10 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Il est clair, le potentiel de dépôt de Cu varie avec la concentration de ces ions en solution électrolytique. En effet, pour des concentrations de Cu égales à 0.005 M et 0.1M par exemple, le potentiel varie de - 0.36 à - 0.20 V/ECS, respectivement. La déposition de cuivre dans cette gamme de potentiel peut être due à la diffusion limitée des ions Cu^{2+} , ceci est attendu de la composition de solution. Une augmentation de la densité du courant cathodique indique la déposition de cobalt qui commence à - 0.88 V/ECS pour chaque courbe. Dans le balayage retour, le courant anodique de la dissolution du Cu est légèrement plus grand que celui observé dans le balayage aller (réduction de Cu). Ce changement est attribué à

l'augmentation du taux d'incorporation de Co dans le substrat de Si. Deux pics peuvent être distingués dans le balayage retour : (i) un pic anodique observé à -0.092 V/ECS environ (A_1 dans figure III.8) pour chaque courbe. Cependant, on remarque aussi que le pic A_1 diminue avec l'augmentation de concentration du Cu dans la solution. La charge accumulée du pic A_1 correspond à la dissolution de Co. L'intervalle du potentiel dans lequel le Co pur se dissout est établi dans la figure III.4b. (ii) le deuxième courant augmente à 0.012 V/ECS, c'est-à-dire au potentiel du reste de cuivre dans la solution. Le potentiel maximal correspondant au pic A_2 varie avec la concentration de Cu et la densité du courant augmente aussi ce qui indique que la couche métallique précédemment déposée est complètement dissoute.

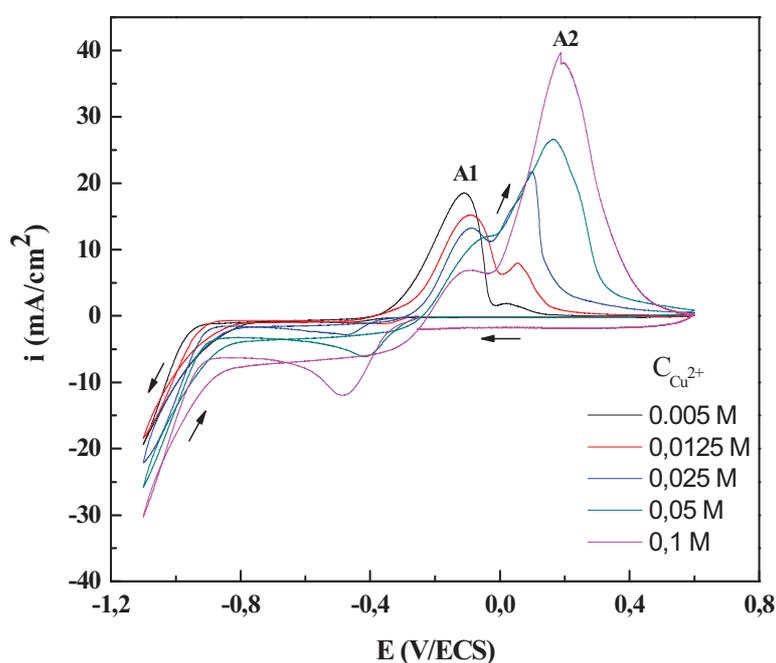


Figure III.8 : Voltampérogrammes cycliques effectués avec un bain de sulfate à diverses concentrations en ion de cuivre (Cu^{2+}).

Nous avons aussi comparé les charges correspondantes aux deux pics A_1 et A_2 , les résultats de la charge de dépôt et celui de dissolution de Cu et de Co sont présentés dans la figure III.9. Pour les calculs des charges de dépôt et de dissolution des ions métalliques du Cu^{+2} et du Co^{+2} , on n'a intégré les surfaces des pics de dépôt et de dissolution des ions métallique respectivement pour chaque métal. On peut voir que les charges pour la dépôt et la dissolution de Cu sont presque égaux. Cependant, lorsque la concentration de Cu est faible, la charge de dissolution de Co est toujours plus grande que la charge de dépôt, mais après une certaine concentration ($[\text{Cu}^{2+}] = 0.025$ M) on remarque l'inverse. La différence peut être en partie attribuée au dégagement de l'hydrogène dans

l'intervalle de potentiel où la déposition de Co a lieu. Celui-ci est en accord avec les résultats de Péter et al. [41].

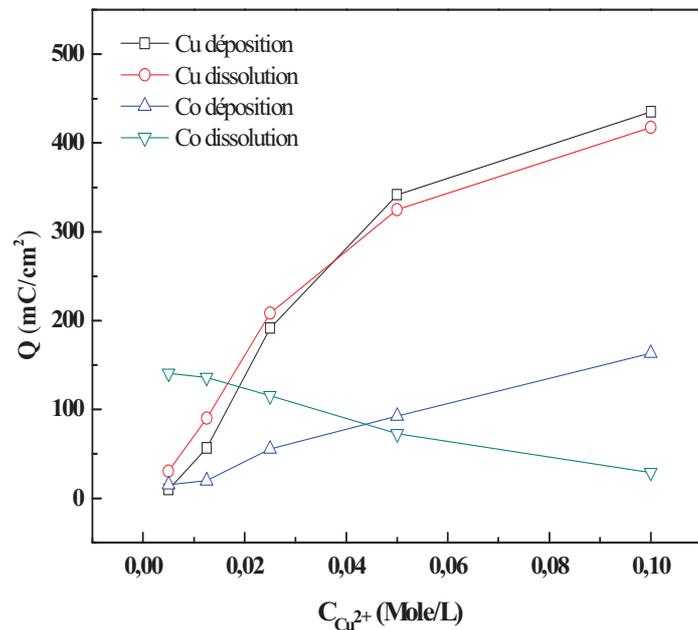


Figure III.9 : Charges de la déposition et de la dissolution du Cu et du Co lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Cu.

III.4 Analyse cinétique

III.4.1 Détermination du type de nucléation

Dans le processus de déposition électrochimique, les ions sont transférés jusqu'à l'électrode par trois modes (migration, convection et diffusion). Ils croisent l'interface de l'électrode lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés à la structure cristalline du substrat, c'est la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la nucléation de nouveaux grains soit par la croissance de ces grains déjà existants. Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimiques et électrochimiques, et influent essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts.

Lors de l'électrodéposition des couches minces, il existe deux modes de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D). Pour chaque mode de nucléation, deux types peuvent être distingués :

- ✓ Nucléation instantanée : lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt.
- ✓ Nucléation progressive : lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps.

Le mode de croissance pour le dépôt d'un métal sur un substrat étranger dépend de l'énergie d'interaction entre l'atome de métal adsorbé et le substrat et la différence en paramètre de maille interatomique entre la phase métallique et le substrat. En général, pour n'importe quel processus de croissance, le mécanisme de croissance et la structure du film déposé sont déterminés par les vitesses relatives du flux de particules et la diffusion à la surface.

En général, la nucléation des métaux est censée avoir lieu dans les sites actifs sur les surfaces des substrats telles que les marches et les défauts de ces surfaces. Bewick et al ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans le processus de l'électrodéposition grâce aux courbes chronoampérométriques, dans le cas d'un modèle de nucléation bidimensionnelle [42]. La relation entre le courant et le temps est donnée par les équations suivantes :

Pour une nucléation instantanée :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 - 1 \right) \right] \quad [\text{III. 7}]$$

Pour une nucléation progressive :

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^3 - 1 \right) \right] \quad [\text{III. 8}]$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 2D est présentée dans la figure III. 10.

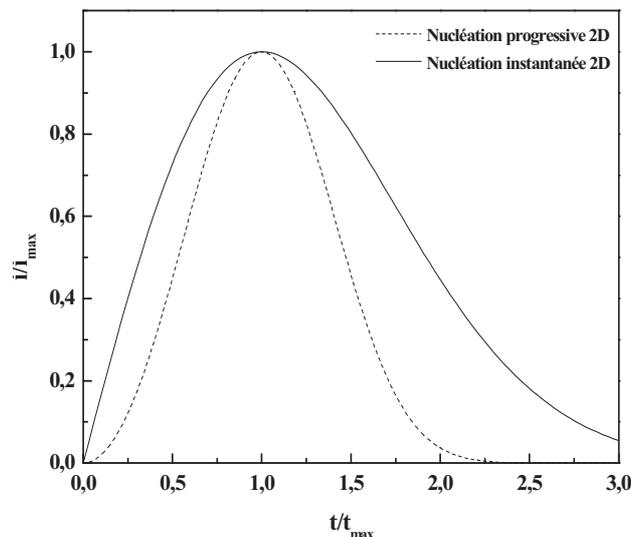


Figure III. 10 : Courbes théorique de $i/i_{max} = f(t/t_{max})$ pour une nucléation 2D.

Scharifker et Hills ont par la suite développé, selon les travaux de Bewick et al, la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle [43]. Ainsi, la relation entre le courant et le temps est donnée par les formules suivantes :

Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left[-1.2564 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 \right]^2 \quad [\text{III. 9}]$$

Pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left[-2.3367 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 \right]^2 \quad [\text{III. 10}]$$

La représentation graphique des courbes théoriques est illustrée dans la figure III.11.

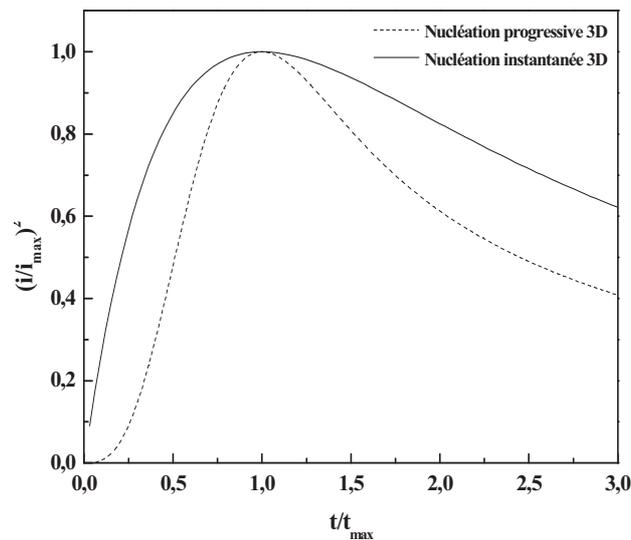


Figure III. 11 : Courbes théoriques de $(i/i_{max})^2 = f(t/t_{max})$ pour une nucléation 3D.

III.4.1.1 Tracé des courbes chronoampérométriques (CA)

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt du Cu, Co et l'alliage Co-Cu sur le substrat de n-Si(100), une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition pour le Cu, Co et l'alliage Co-Cu est présentée sur la Figure III.12a, b et c, respectivement. Ces différents potentiels correspondent aux potentiels de déposition de Cu, Co et Co-Cu, respectivement. On peut noter que chaque fois que i_{max} augmente, t_{max} diminue ; ceci est caractéristique d'une croissance d'une nouvelle phase contrôlée par la diffusion [43, 44]. Ces courbes donnent aussi des informations sur le phénomène de nucléation et croissance [43- 46]. Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. En suite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum (i_{max} et t_{max}), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Au cours de l'étape de croissance de l'électrodéposition du Cu, de Co et de l'alliage Co-Cu, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs de surface se fait à travers des zones de diffusions hémisphériques développées autour des germes ; étant donné que ces zones se recouvrent, le transfert de masse hémisphérique conduit à la formation d'une surface plane. Cette situation de la décroissance du courant transitoire correspondant à la diffusion linéaire. Ce comportement a été observé en Cu, Co et l'alliage Co-Cu dans lequel la limite des courants de dépôts est indépendante des potentiels finaux.

L'allure des courbes $i(t)$ sous un potentiel appliqué (§ Figure III.12b et c) reste la même pour le dépôt du Co et l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100). Néanmoins, la densité du courant lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Cu atteint son maximum approximativement deux fois plus vite que lors de la déposition du Co. Ceci signifie que le potentiel appliqué lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Cu agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs (recouvrement de la surface de Si par une couche de Cu).

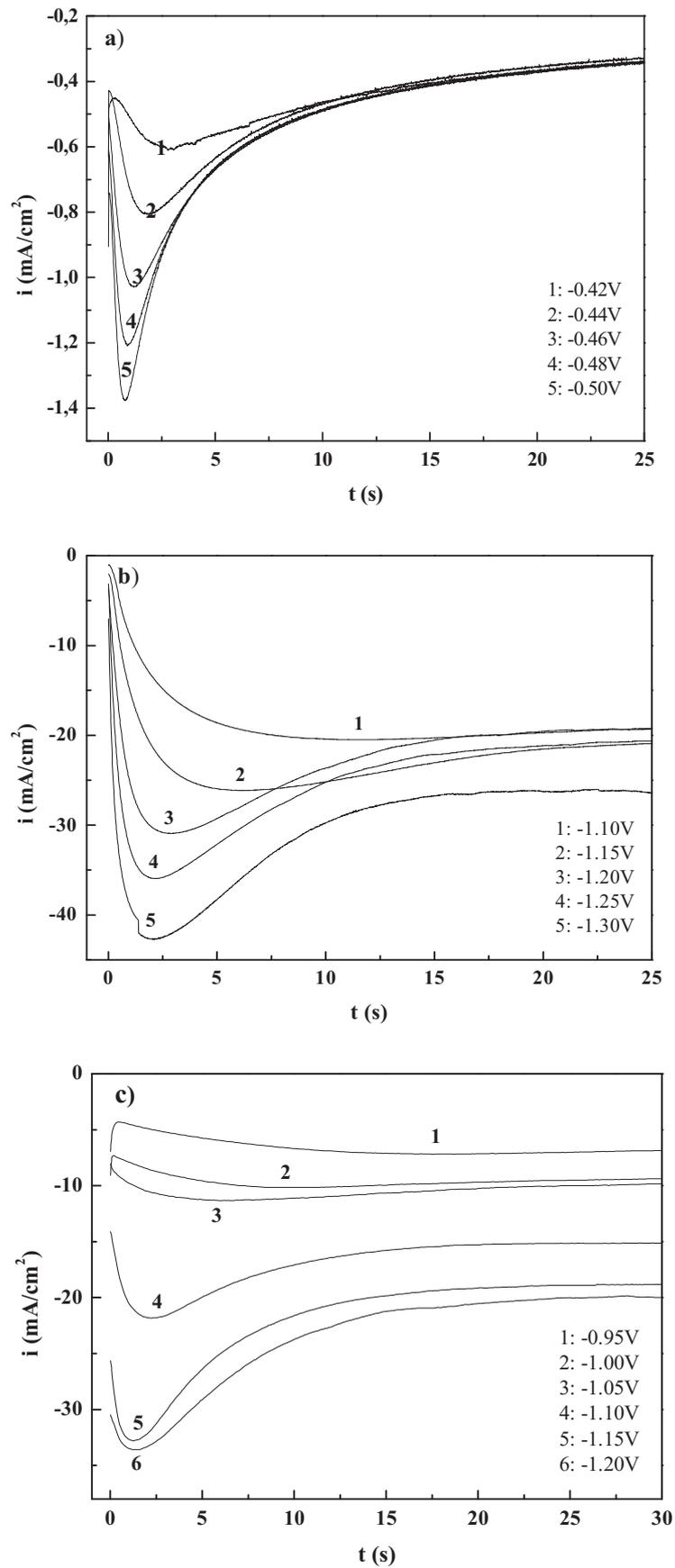


Figure III. 12 : Courant transitoire lors de l'électrodeposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage Co-Cu sur la surface de n-Si(100) à différents potentiels.

III.4.1.2 Analyse numérique des transitoires du courant

Les courbes chronoampérométriques (courbes transitoires) obtenus sur le substrat de Si ont été tracées à partir d'une solution aqueuse contenant 0.005 M CuSO₄+1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃ pour le Cu, 0.25 M CoSO₄+1M Na₂SO₄+ 0.5M H₃BO₃ pour le Co et un rapport de concentration Co/Cu de 50 pour le système Co-Cu à pH=3.5.

Les courbes transitoires obtenues ont tout d'abord été comparées aux courbes théoriques de la nucléation bidimensionnelle 2D (§ Figure III.13a, b et c). Les tracés expérimentaux s'éloignent fortement des courbes théoriques, lors de l'électrodéposition du Cu, le dépôt du Co et le dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu. Cette observation révélant pour nous que les trois systèmes (Cu, Co et de l'alliage Co-Cu) ne faisant pas intervenir une nucléation de type 2D. Par contre, une comparaison des courbes transitoires avec les courbes de nucléation tridimensionnelle 3D a donc été réalisée (§ Figure III.14).

Afin de déterminer le type nucléation, il est nécessaire de mettre les transitoires $i(t)$ sous forme adimensionnelle [43].

Ainsi pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left[-1.2564 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2\right]^2 \quad [III. 9]$$

Et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left[-2.3367 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2\right]^2 \quad [III. 10]$$

La figure III.14 montre les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de a) Cu, b) Co et c) Co-Cu, respectivement. Egalement, les courbes théoriques de la nucléation instantanée et progressive sont montrées sur la figure III.14, selon les équations précédentes. Comme on le remarque, les transitoires de déposition pour les dépôts de cobalt sur le Si sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. Egalement, le comportement est le même que celui observé dans l'électrodéposition de cobalt sur des substrats de n-Si(100) [47-49] et Pt [50, 51].

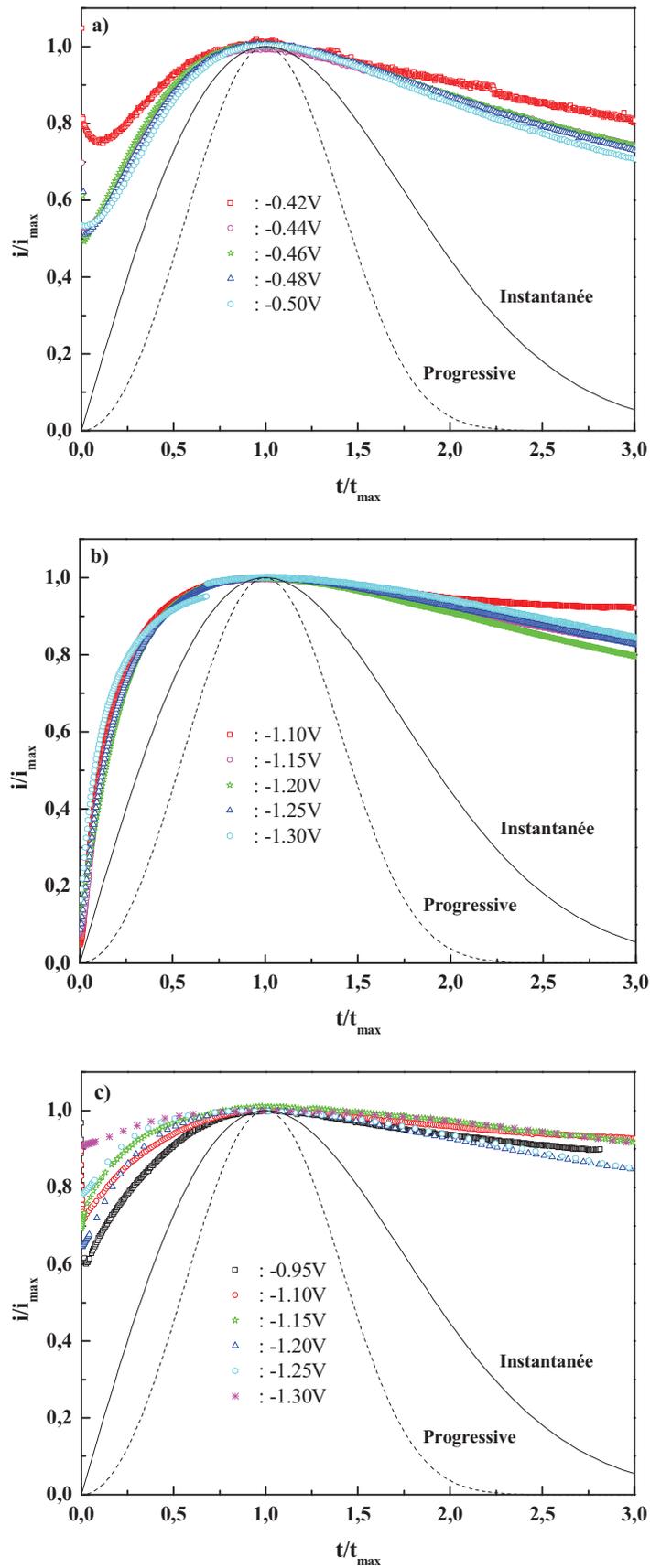


Figure III. 13 : Transitoires du courant normalisés i/i_{\max} en fonction de t/t_{\max} (nucléation 2D) lors de l'électrodéposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage Cu-Co sur la surface de n-Si(100) à différents potentiels appliqués.

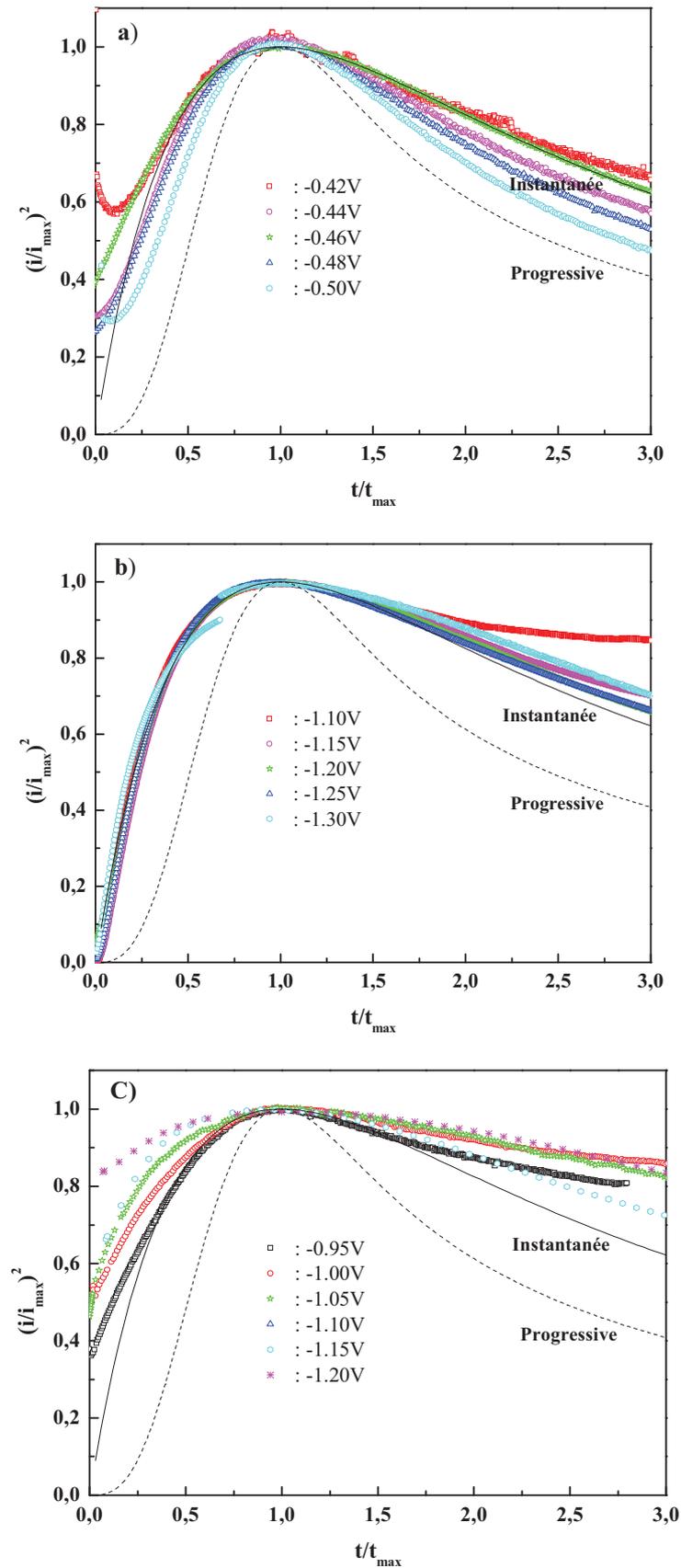


Figure III. 14 : Transitoires du courant normalisés $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max} lors de l'électrodeposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage granulaire Co-Cu sur la surface de $n\text{-Si}(100)$ à différents potentiels appliqués.

Ainsi, dans le cas des dépôts de Co, pour des temps de réaction faible ($t/t_{max} < 1$), un excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée est observé dans la gamme de mesure des potentiels appliqués. Toutefois, pour les temps de déposition longs ($t/t_{max} > 1$) des données indiquées dans la figure III.14a déviées du modèle théorique pour la nucléation instantanée, affichant un comportement intermédiaire. Les raisons exactes de cette déviation du modèle sont dues à la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface d'électrode [26, 52-55]. Pour la déposition de l'alliage granulaire Co-Cu (§ Figure III.14c), les données expérimentales ne correspondent ni au modèle progressive ni au modèle instantanée, bien qu'il y ait une indication pour une nucléation instantanée. Ce phénomène a été également observé dans la littérature par Gu [56].

Une analyse plus poussée des premières étapes de dépôt peut être fait en représentant la densité du courant (i) en fonction du temps ($t^{1/2}$) pour la nucléation instantanée (équation III.11) et i en fonction de $t^{3/2}$ pour la nucléation progressive (équation III.12).

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}N_{\infty}kt^{1/2} \quad \text{[III. 11]}$$

$$i = zFD^{3/2}C^{1/2}AN_{\infty}kt^{3/2} \quad \text{[III. 12]}$$

Pour les expériences montrées sur la figure III.12, les courbes de i en fonction de $t^{1/2}$ et i en fonction de $t^{3/2}$ sont représentées sur la figure III.15a, b et c pour le Cu, le Co et l'alliage granulaire Co-Cu, respectivement. La figure III.15 montre que l'amélioration de linéarité a été obtenue pour les courbes de i en fonction de $t^{1/2}$, indiquant que le processus de nucléation a été instantanée à la fois pour le Cu, le Co et l'alliage granulaire Co-Cu. Ici encore, on peut voir le départ de la linéarité du dépôt du Cu sur des temps courts, comme on le verra ci-dessus.

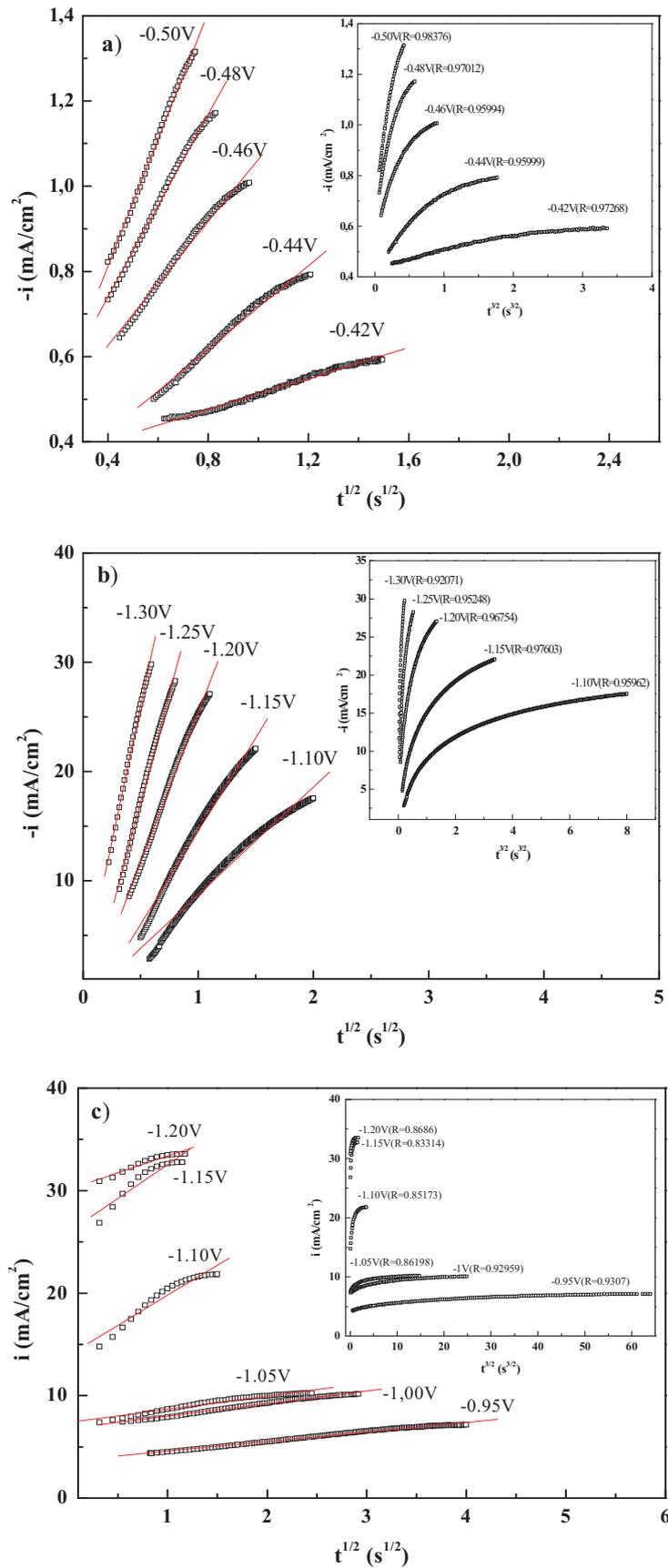


Figure III.15 : Dépendance du courant transitoire en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation de : a) Cu, b) Co et c) alliage granulaire Co-Cu.

III.4.1.3 Détermination de quelques paramètres cinétiques

Le modèle de nucléation tridimensionnelle (3D) exige que le produit $i_{max}^2 t_{max}$ doit être indépendant du processus de nucléation et de croissance (Equations III.13 et III.14). Ainsi, à une partie majeure de concentration des espèces électrodéposés donnée, $i_{max}^2 t_{max}$ ne devrait pas varier avec la surtension appliquée, pour laquelle la concentration des ions métalliques en surface est effectivement nulle. Il peut aussi être dit que ce dernier ne contient pas k, k', AN_{∞} ou N_{∞} . Par conséquent, un diagnostic commande de vérifier la forme particulière de la nucléation qui se produit :

$$i_{max}^2 t_{max} = 0,1629(nFc)^2 D_{inst} \quad [III. 13]$$

$$i_{max}^2 t_{max} = 0,2598(nFc)^2 D_{prog} \quad [III. 14]$$

Les résultats expérimentaux du produit $i_{max}^2 t_{max}$ pour l'électrodéposition du Cu, de Co et de l'alliage Co-Cu sont donnés dans le tableau III.2. Ce tableau présente également $i_{max}^2 t_{max}$ calculé par les équations III.13 et III.14, où le coefficient de diffusion (D) a été déterminé à partir de ces équations. Le tableau III.2 montre que le produit $i_{max}^2 t_{max}$ est presque constant, et que les valeurs moyennes de $i_{max}^2 t_{max}$ pour le Cu, Co et l'alliage granulaire Co-Cu étaient similaires à ceux obtenus pour la nucléation instantanée lorsque les équations III.13 et III.14 ont été utilisées, ce qui confirme les résultats précédents. Les valeurs de coefficient de diffusion du Cu, de Co et de l'alliage granulaire Co-Cu obtenues à différentes valeurs des potentiels appliqués sont rassemblées aussi dans le tableau III.2. On remarque que lorsque le potentiel appliqué augmente, le temps maximum (t_{max}) est considérablement diminué. Pour le Cu, le Co et l'alliage granulaire Co-Cu, les valeurs des coefficients de diffusion moyennes sont de l'ordre de $D_{inst} = 8.40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $9.80 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ et $0.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivement. Ces résultats sont très proches de ceux rapportés dans la littérature [53, 57, 58].

Le coefficient de diffusion (D) peut être aussi déterminé par l'analyse de la décroissance du courant pour un temps plus long que t_{max} où la diffusion linéaire à la surface de l'électrode domine la déposition. Selon l'équation de Cottrell (équation III.15) [22], la pente de la courbe i par rapport à $t^{-1/2}$ donne le coefficient de diffusion.

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{dt^{-1/2}} \quad [III. 15]$$

	-E (V)	$-i_{\max}$ (mAcm ⁻²)	t_{\max} (s)	$10^6 i_{\max}^2 t_{\max}$ (A ² cm ⁻⁴ s ⁻¹)	$10^6 D$ (cm ² s ⁻¹)
Cu	0.42	0.60	2.94	1.06	7.10
	0.44	0.81	1.90	1.25	8.24
	0.46	1.01	1.24	1.30	8.53
	0.48	1.20	0.93	1.33	8.92
	0.50	1.35	0.75	1.36	9.20
Valeurs théoriques $i_{\max}^2 t_{\max}$ (calculées par les deux équations III.13 et III.14)					
Progressive				2.03	
Instantanée				1.26	
Co	1.10	20.50	11.43	4803.45	13.00
	1.15	26.22	06.23	4283.05	11.00
	1.20	30.97	02.96	2840.06	08.00
	1.25	36.02	02.15	2790.50	07.00
	1.30	42.66	02.02	3676.15	10.00
Valeurs théoriques $i_{\max}^2 t_{\max}$ (calculées par les deux équations III.13 et III.14)					
Progressive				6030.34	
Instantanée				3680.24	
Cu-Co	0.95	07.18	17.76	915.60	0.10
	1.00	10.16	09.64	995.10	0.11
	1.05	10.30	06.12	650.30	0.08
	1.10	21.83	02.34	1115.12	0.12
	1.15	32.80	01.38	1484.66	0.15
	1.20	33.60	01.32	1500.23	0.15
Valeurs théoriques $i_{\max}^2 t_{\max}$ (calculées par les deux équations III.13 et III.14)					
Progressive				1800.30	
Instantanée				1108.50	

Tableau III. 2 : Valeurs de coefficient de diffusion (D) et comparaison entre les valeurs théorique et expérimentales de $i_{\max}^2 t_{\max}$ pour l'électrodéposition de Cu, Co et de l'alliage Co-Cu sur n-Si(100).

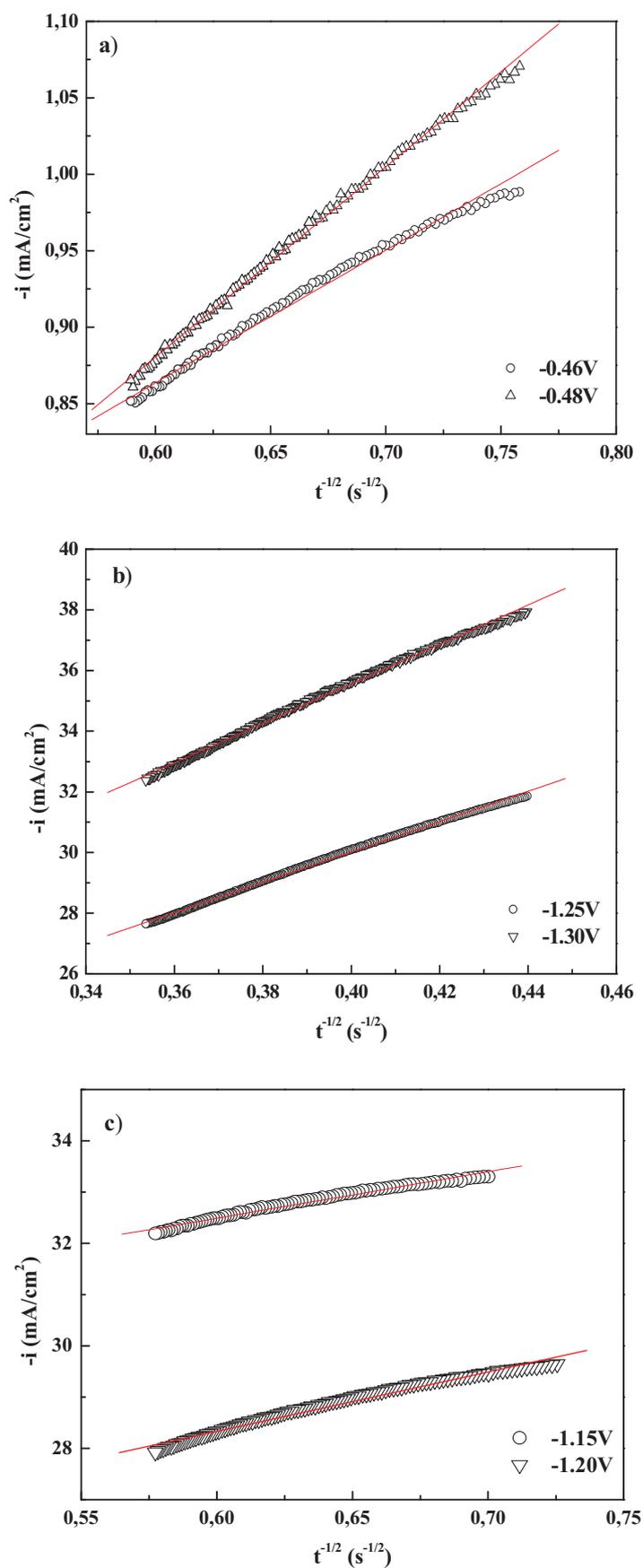


Figure III.16 : Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodeposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage granulaire Co-Cu.

La figure III.16 montre les courbes de Cottrell des dépôts obtenus à - 0.46 et - 0.48V/ECS pour le Cu (courbe a), - 1.25 et - 1.30 V/ECS pour le Co (courbe b) et pour l'alliage Cu-Co à - 1.15 et -1.20 V/ECS (courbe c). A partir de la région linéaire présentée dans la figure III.16, les coefficients de diffusion sont égaux à $6.26 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, $5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ et $0.10 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ lors de l'électrodéposition du Cu, Co et l'alliage Cu-Co, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les valeurs calculées précédemment pour l'alliage granulaire Co-Cu.

Les dépendances de t_{max} et i_{max} avec le potentiel de déposition à été également tracé (§ figure III.17). Dans la solution du Cu, il apparait clairement que la densité du courant maximum (i_{max}) dépend linéairement et le temps maximum (t_{max}) dépend de façon exponentielle en fonction du potentiel cathodique. Il est également constaté que le produit $(i_{max})^2 t_{max}$ est fonction du potentiel appliqué, car la pente de t_{max} est inversée et deux fois plus élevée que la pente de i_{max} . En conséquence, le coefficient de diffusion des espèces électroactives (Cu^{2+}) est stable avec l'augmentation du potentiel cathodique [59, 60]. Dans le cas du Co, i_{max} dépend linéairement et t_{max} est exponentielle en fonction des potentiels appliqués. Le coefficient de diffusion des ions Co^{2+} dépendant du potentiel tel qu'il est rapporté dans le tableau III.2. Également, lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu, i_{max} dépend linéairement en fonction du potentiel sauf pour les deux potentiels (- 1,05 V/ECS et -1,15 V/ECS) et t_{max} dépend de façon exponentielle en fonction des potentiels appliqués. Ces effets peuvent être liés à la forte contribution de l'hydrogène à des potentiels plus négatifs. Ces résultats sont confirmés avec les courbes de Cottrell obtenues pour les différents potentiels appliqués : lors de la déposition du Cu deux pentes identiques sont déterminées pour deux potentiels différents (§ Figure III.16a). Au contraire, la déposition du Co et de l'alliage granulaire Co-Cu entraîne une augmentation de la valeur de la pente avec l'augmentation du potentiel tel qu'il est représenté sur la figure III.16b et c.

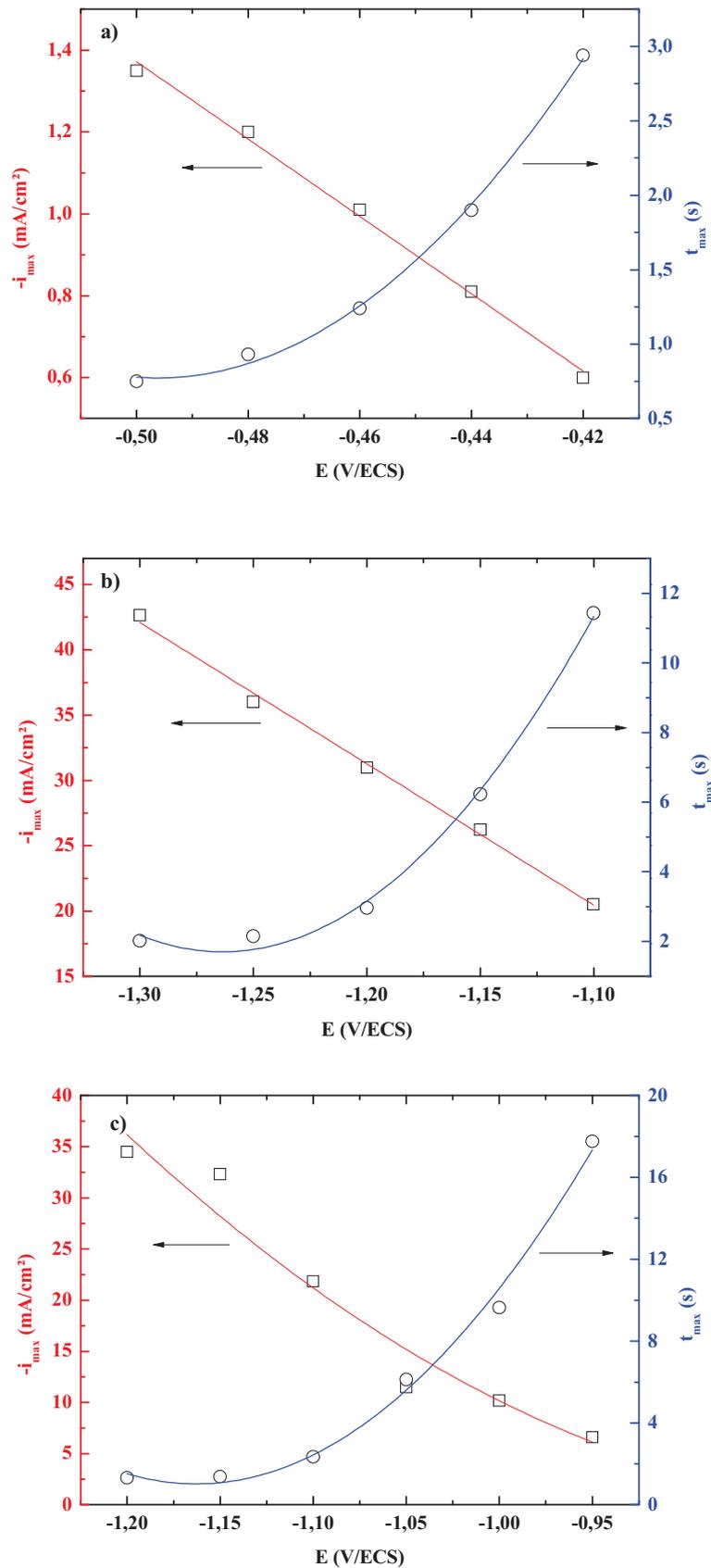


Figure III.17 : Représentation de t_{max} et i_{max} obtenues sur les courbes chronoampérométriques tercées à différents potentiels lors de l'électrodéposition de (a) Cu, (b) Co et (c) l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

Le nombre de sites actifs de nucléation (N_{∞}) à différents potentiels ont été calculés à partir de i_{max} et t_{max} au moyen d'équations III.16 et III.17. Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau III. 3, qui présentent également les valeurs expérimentales de i_{max} et t_{max} .

$$i_{max} = 0,6382zFcD(kN_0)^{1/2} \quad [\text{III. 16}]$$

Et

$$t_{max} = \frac{1,2564}{N_{\infty}\pi kD} \quad [\text{III. 17}]$$

Les valeurs de N_{∞} représentées dans le tableau III.3 ont été utilisées pour tracer la dépendance de $\ln N_{\infty}$ en fonction de E (§ Figure III.18). Dans cette figure, on peut voir qu'une augmentation de potentiel (E) conduit à des sites actifs (N_{∞}) plus élevé, mais avec une pente décroissante. La pente est similaire pour les dépôts de Cu, Co et l'alliage granulaire Co-Cu. Ce phénomène a été également observé dans la littérature [61-65]. Lorsque le potentiel appliqué est assez élevé, le nombre de sites actifs (N_{∞}) finira par une saturation. Cette possibilité de saturation est mieux visualisée dans le dépôt Co et de l'alliage granulaire Co-Cu que dans le dépôt du Cu.

De même, à un potentiel donné, le nombre de sites actifs de nucléation observée sur le dépôt du Cu et de l'alliage granulaire Co-Cu est nettement plus élevé que celle calculée lors de la déposition du Co. Cette observation pourrait s'expliquer par la présence d'une quantité plus grande d'espèces électroactives à la surface de l'électrode lors de l'électrodéposition du Cu et l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

Les résultats obtenus pour le dépôt du Co révèlent des nombres de sites actifs de nucléation moins élevée par rapport au dépôt du Cu et de l'alliage granulaire Co-Cu pour l'ensemble des potentiels cathodiques. Ceci est dû à la présence d'une grande surtension de dégagement d'hydrogène à la surface de n-Si(100), limitant ainsi le nombre de sites actifs de nucléation.

	-E (V)	-i _{max} (mA/cm ²)	t _{max} (s)	10 ⁻⁶ N _∞ (cm ⁻²)
Cu	0.42	0.60	2.94	2.03
	0.44	0.81	1.90	2.73
	0.46	1.01	1.24	4.00
	0.48	1.20	0.93	5.08
	0.50	1.35	0.75	6.23
Co	1.10	20.50	11.43	0.04
	1.15	26.22	06.23	0.06
	1.20	30.97	02.96	0.28
	1.25	36.02	02.15	0.38
	1.30	42.66	02.02	0.39
Cu-Co	0.95	07.18	17.76	0.51
	1.00	10.16	09.64	0.88
	1.05	10.30	06.12	2.11
	1.10	21.83	02.34	3.15
	1.15	32.80	01.38	4.08
	1.20	33.60	01.32	4.17

Tableau III. 3 : Valeurs de nombre de sites actifs (N_∞) à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu, Co et de l'alliage Co-Cu sur n-Si(100).

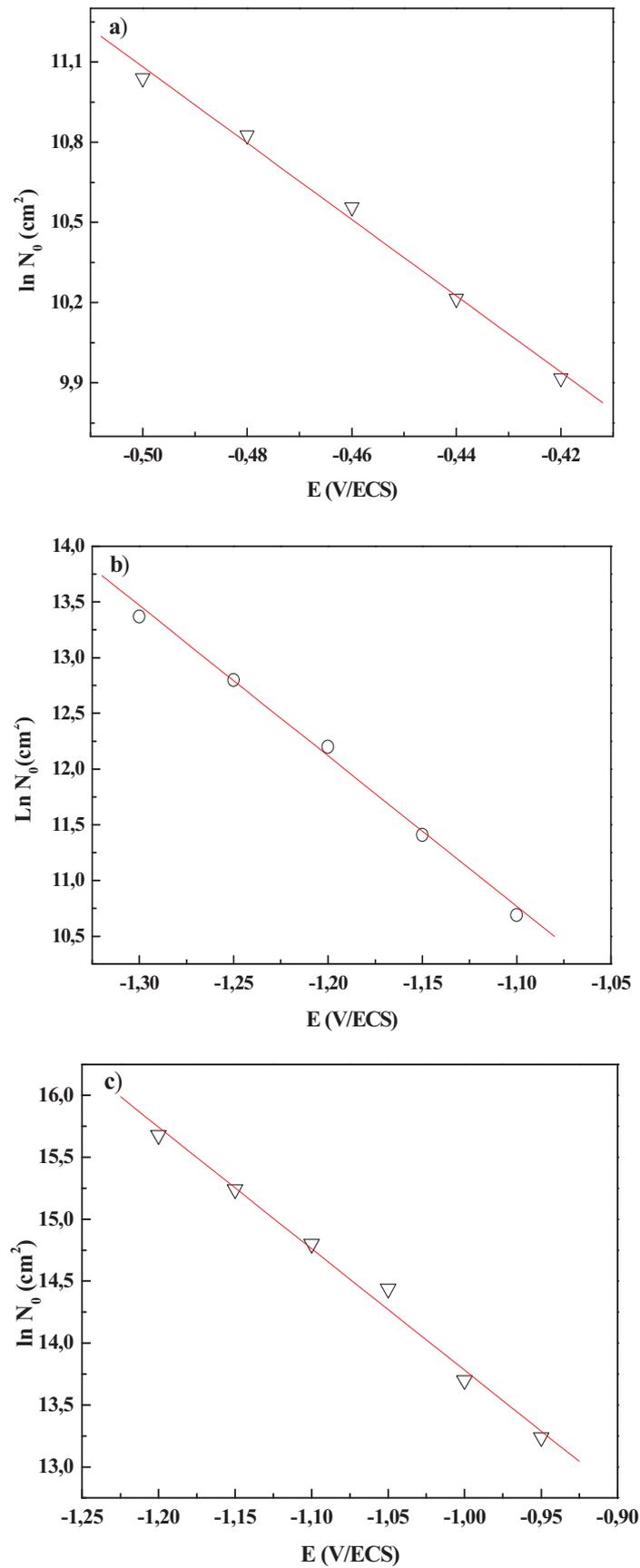


Figure III.18 : Courbes de $\ln N_\infty$ en fonction E pour l'électrodeposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage granulaire Co-Cu sur un substrat de n -Si(100).

III.4.2 Etude des phénomènes de transfert de charge et de matière

La déposition électrochimique est contrôlée par des phénomènes de transfert de charge et transport de matière. Ces deux phénomènes limitent les temps de déposition, imposant ainsi un temps minimale contrôlé par le phénomène de transfert de charge et un temps maximale contrôlé par le phénomène de transport de matière [66]. Ces temps limites sont déterminés en exploitant les courbes chronopotentiométriques obtenus pour différentes valeurs de densité du courant (- 15 à - 45 mA/cm²) en mode pulsée lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

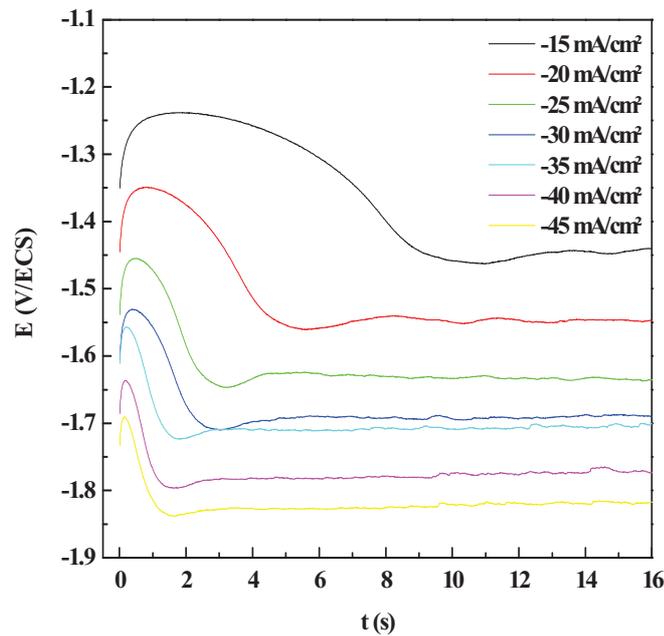


Figure III.19 : Courbe chronopotentiométrique obtenues à différentes valeurs de densité du courant lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

Les courbes chronopotentiométriques obtenues ont toutes la même allure (§ figure III.19). Dans le premiers tems de déposition, une chute du potentiel est observée. Cette chute de potentiel correspond à la charge de la double couche à l'interface n-Si(100)-électrolyte, mettant en évidence le transfert de charge des ions électroactifs lors de l'électrodéposition. Puis le potentiel augment pour atteindre un palier au temps de la fin de la charge de la double couche (t_{charge}). Finalement, une chute du potentiel est observée au temps de la réduction du proton (τ). Ce temps de transition met en évidence les limites de transport de matière à l'interface n-Si(100)-électrolyte.

III.4.2.1 Etude de la charge de la double couche

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution appelée double couche électrique, possédant des propriétés différentes de celles de la solution électrolytique. Le transfert de charge entre une électrode et un électrolyte a lieu lorsque les électrons, obtenus grâce au courant imposé dans l'électrode, traversent une interface d'épaisseur de très faible dimension ($< 0,01$ nm) localisée à la surface du métal.

Le temps de la double couche (t_{charge}) de l'alliage Co-Cu a été déterminé en exploitant les courbes chronopotentiométriques réalisées en mode pulse tracées à différentes valeurs de densité du courant (§ Figure III.19) lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur n-Si(100). La Figure III.20 montre un exemple de détermination du temps t_{charge} pour une densité du courant de -25 mA/cm² à partir de la courbe chronopotentiométrique.

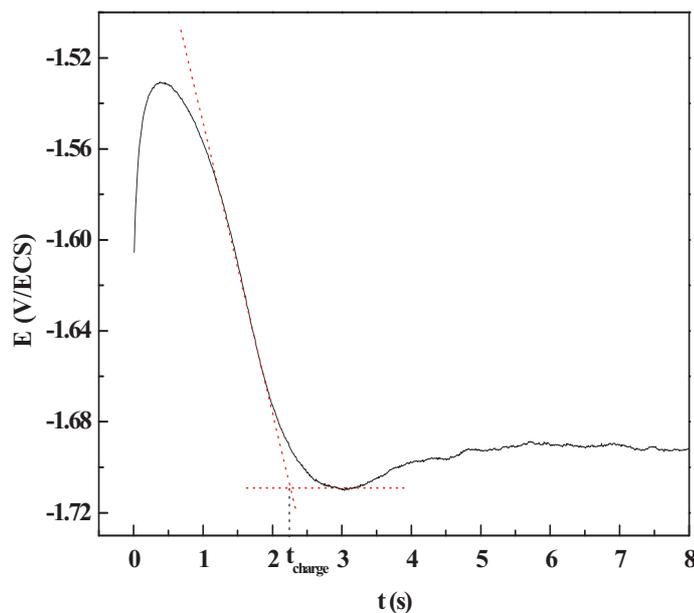


Figure III.20 : Représentation de temps t_{charge} dans une courbe chronopotentiométrique obtenue à -25 mA/cm² lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

Ainsi, il est constaté que le temps t_{charge} diminue avec la densité du courant imposée. Des potentiels de charge plus cathodiques sont également obtenus lorsque la densité du courant imposée est plus forte (§ Figure III.19). Les différentes valeurs de temps t_{charge} obtenues suivant la densité du courant ont été déterminées à partir de ces courbes. Pour cela, les tangentes ont été tracées, l'intersection de celles-ci correspondant à t_{charge} .

A partir des valeurs de charge de la double couche relevées sur les courbes chronopotentiométriques, il est possible de tracer l'évolution du temps t_{charge} en fonction de la densité du courant imposée. L'allure de la courbe obtenue est présentée dans la figure III.21.

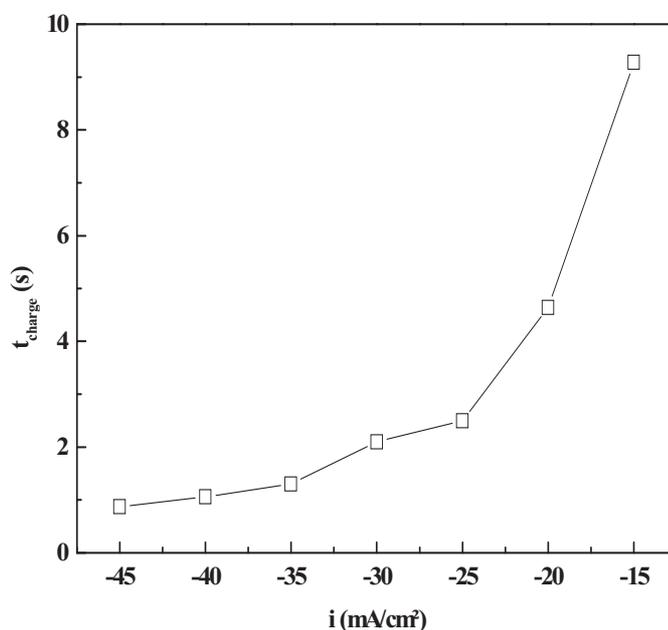


Figure III.21 : Evolution du temps de la double couche sur n-Si(100) lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu réalisées à différentes densité du courant.

Les résultats expérimentaux montrent que le temps de la double couche est inversement proportionnel à la densité du courant appliquée lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur un substrat de n-Si(100). Ainsi, à une faible densité du courant (- 0,15 mA/cm²) correspond à un temps $t_{charge} = 9,30$ s. Lorsque la densité du courant augment (- 0,45 mA/cm²) le temps $t_{charge} = 0,90$ s. L'augmentation de la densité du courant induit une diminution du temps de la double couche lors de déposition électrochimique.

III.4.2.1 Etude des phénomènes de transport de matière

Les réactions électrochimiques ne sont pas uniquement contrôlées par le transfert de charge. D'autres phénomènes influencent et modifient les différentes réactions ayant lieu à l'électrode de travail. Parmi ces phénomènes, celui ayant plus d'influence est le transport de matière puisqu'il limite la vitesse de déposition. Ce phénomène a une influence sur les propriétés et la structure de dépôt formée. Ainsi, ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion comme en la vue dans le chapitre I (§ Figure I.11). Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur l'autre, ce qui permet de simplifier son étude. Dans le mode continu, le transport de matière est contrôlé par la vitesse de diffusion des ions

électroactifs dans l'électrolyte jusqu'à la surface de l'électrode, par contre en mode pulsé vient s'ajouter l'influence des paramètres d'impulsion.

Pour comprendre le phénomène de transport de matière régissant à la surface de l'électrode de n-Si(100) dans le cas de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sans agitation, il faut regarder l'évolution $i \times \tau^{1/2}$ en fonction de la densité du courant appliquée (selon la loi de Sand) lors de l'électrodéposition par chronopotentiométries. Pour déterminer le temps de transition (τ), différentes courbes chronopotentiométriques ont été tracées suivant les différentes valeurs de densité du courant imposée (§ Figure III.19). Un exemple de détermination du temps de transition pour une densité du courant de -25 mA/cm^2 est présenté dans la figure III.22.

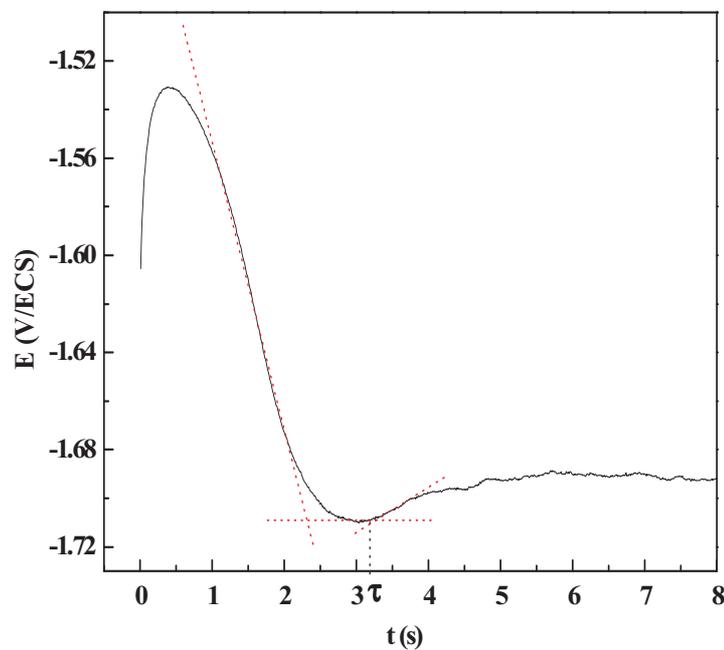


Figure III.22 : Représentation de temps τ dans une courbe chronopotentiométrique obtenue à -25 mA/cm^2 lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

A partir des courbes chronopotentiométriques, il est possible aussi de tracer l'évolution du temps τ en fonction de la densité du courant imposée. L'allure de la courbe obtenue est présentée dans la figure III.23.

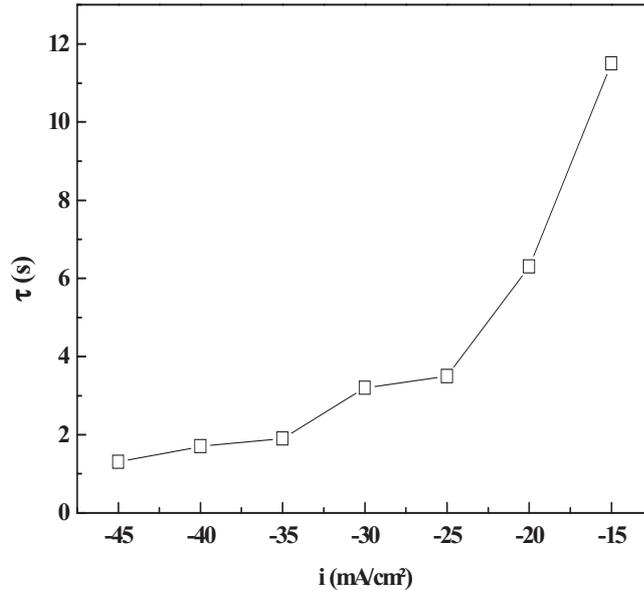


Figure III.23 : Temps de transition τ relevés sur les courbes chronopotentiométriques tracées pour différentes densité du courant lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

Les résultats obtenus dans la figure III.23 montrent qu'une augmentation de la densité du courant induit une diminution du temps de transition. Cette observation concorde avec l'équation de Sand qui apparaitre que le temps de transition est inversement proportionnel au carré de la densité du courant imposée [67]:

$$\tau^{1/2} = \frac{CnF\pi^{1/2}D^{1/2}}{2i} \quad [\text{III. 18}]$$

Et donc :

$$\tau = \left(\frac{CnF}{2i}\right)^2 \pi D \quad [\text{III. 19}]$$

Ce temps τ dépend de la densité du courant imposée (i) durant l'électrodéposition. Il dépend aussi de la concentration initiale de l'électrolyte (C) ainsi que des coefficients de diffusion (D) des différentes espèces.

Afin de vérifier la relation établie par Sand, les différentes valeurs de $i\tau^{1/2}$ ont été tracées en fonction de la densité du courant déterminée suivant les conditions expérimentales imposées. La figure III.24 présente une droite parallèle à l'axe des X, ou les différentes valeurs de $i \times \tau^{1/2}$ sont constantes. Ceci indique clairement que la cinétique de réaction de déposition de l'alliage granulaire Co-Cu est limitée par la diffusion des ions électroactifs.

Cela confirme notre hypothèse que l'électrodéposition de l'alliage sur n-Si(100) se fait par processus de nucléation instantané suivie par une croissance 3D limitée par diffusion.

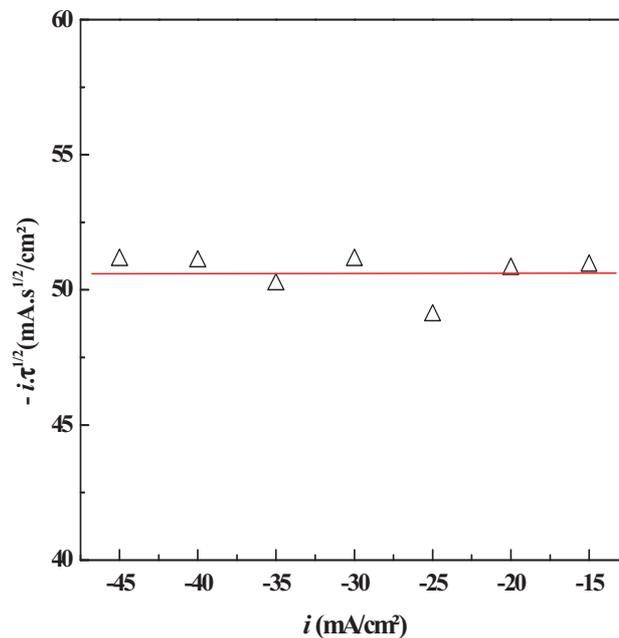


Figure III.24 : Variation de $i\tau^{1/2}$ en fonction des différentes densités du courant lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

III.5 Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre apporté la preuve expérimentale que la formation d'une couche mince de l'alliage granulaire Co-Cu à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre et de sulfate de cobalt permet l'obtention par électrodéposition de films métalliques à l'interface n-Si(100).

Nous avons pu mettre en évidence qu'il existe un potentiel de bande plat (E_{fb}) lors des tracés $C_{CS}^{-2} = f(E)$ de Mott-Schottky dans les solutions électrolytiques du Cu, du Co et de l'alliage granulaire Co-Cu. La détermination de E_{fb} a mis en évidence que les potentiels de déposition du Cu, du Co et de l'alliage granulaire Co-Cu sont supérieurs par rapport au potentiel de bande plate. Ainsi, au delà de ce potentiel il y a la formation de deux zones, zone d'accumulation lorsque le potentiel de déposition est supérieur au potentiel de bande plate ($E > E_{fb}$), dans ce cas le dépôt est possible. Par contre, si $E < E_{fb}$ une zone d'appauvrissement est formée et la déposition n'est pas possible.

L'étude par voltampérométrie cyclique a montré qu'en absence des ions électroactives, un grand courant cathodique est observé due au dégagement de l'hydrogène. Ainsi qu'un courant anodique dû au dégagement de l'oxygène est aussi observé sur un substrat n-Si(100). La comparaison des courbes expérimentales obtenues pour chaque électrolyte montre des différences suivant l'électrolyte envisagé. En effet, pour l'électrolyte qui contient les ions du Cu, la courbe expérimentale de la voltampérométrie cyclique montre un pic de réduction du Cu suivie par un palier de diffusion des ions électroactifs. Au balayage retour, un pic d'oxydation est observé indique que le Cu est déposé. Dans la solution du Co, deux pics sont observés, l'un est dû à la réduction du Co et l'autre à l'oxydation de ce métal. En revanche, pour le rapport Co/Cu de 50, la courbe expérimentale de la voltampérométrie cyclique montre deux pics de réduction liée à la formation du Cu et du Co, respectivement. Dans le processus anodique, deux pics sont observées liée à la dissolution des ions du Co et du Cu, respectivement. Les croisements observés sont caractéristiques des processus de nucléation et de croissance cristalline. Les résultats de l'effet du rendement cathodique (R_C) sur le dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu montrent que l'augmentation du potentiel conduit à une augmentation du R_C . En revanche, quand le R_C augmente et dépasse 88.22 %, ce dernier diminue pour des potentiels plus cathodiques ($E > -1.3$ V/ECS), due au dégagement d'hydrogène.

L'étude des différents paramètres d'électrodéposition a montré que l'augmentation du potentiel appliqué permet de diminuer le nombre des pics d'oxydation dans le dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu. Pour un potentiel plus faible, on constate un seul pic caractéristique d'un dépôt du Cu, mais pour des potentiels faibles il y a deux pics de dissolutions du Co et de Cu, respectivement. Ainsi, pour un potentiel plus cathodique on remarque un seul pic caractéristique d'un dépôt d'alliage Co-Cu riche en Co. La cinétique de réaction de déposition de cuivre et de cobalt a montré que i_{pc} varie linéairement avec $v^{1/2}$ et E_{pc} varie linéairement avec $\log(v)$ caractéristiques d'une réaction contrôlée par la diffusion.

L'étude de la stœchiométrie suivant le rapport Co/Cu dans les solutions électrolytiques a mis en évidence que l'augmentation de la concentration du cuivre dans l'électrolyte a pour conséquence d'augmenter le pourcentage de cuivre dans les films. Il est donc possible d'obtenir en faisant varier les paramètres chimiques et électrochimiques d'obtenir des dépôts présentant soit un excès de cobalt soit un excès de cuivre.

L'étude de la nucléation a permis de déterminer les processus de croissance électrochimique intervenant dans les premiers instants de l'électrodéposition du Cu, du Co et de l'alliage granulaire Co-Cu. L'étude de nucléation sur n-Si(100) a montré que les cristallites du Cu et du Co se développent selon une nucléation de type instantanée 3D. Certaines disparités on pu être remarquées entre les courbes à différents potentiels, disparités dues à la présence de réactions auxiliaires comme la réduction de l'eau. L'étude réalisée lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu a également permis de mètre en évidence une nucléation de type instantanée 3D. Les différences observées entre les courbes obtenues sur n-Si(100) lors de l'électrodéposition du Co et de l'alliage granulaire Co-Cu pour les mêmes potentiels appliqués sont liées à une différence de cinétique de réaction suivant le dépôt envisagé ou à la surtension de dégagement d'hydrogène.

Le calcul du coefficient de diffusion (D) par deux méthodes a permis de mettre en évidence plusieurs tendances. L'étude à différents potentiels appliqués a montré que le coefficient de diffusion (D) est presque stable avec l'augmentation du potentiel. Ainsi, les valeurs du coefficient de diffusion calculé à partir du modèle de Sharifker et Hills sont plus grandes que celles calculées par l'équation de Cottrell.

La détermination de nombre de sites actifs de nucléation (N_{∞}) a permis aussi de mettre en évidence différentes tendances. L'étude à différentes valeurs de E a montré que N_{∞} augmente au fur et à mesure que le potentiel devient plus cathodique. De plus, une comparaison des résultats obtenus sur le dépôt du Co et de l'alliage granulaire Co-Cu a révélé que, pour un même potentiel, un plus grand nombre de sites actifs de nucléation est obtenu dans le dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu.

L'étude de la charge de la double couche a permis de mettre en évidence les phénomènes de transfert de charge ayant lieu à l'interface électrode-électrolyte. Cette charge est observée pendant le temps d'impulsion quand une densité du courant est appliquée. Le temps de la double couche a été calculé à partir des courbes chronopotentiométriques (CP) et il a été montré que le temps t_{charge} est proportionnel à la densité du courant imposée. La prise en compte des phénomènes de transport de matière à mis en évidence l'existence d'un temps de transition. La détermination de ce temps τ suivant la densité du courant imposée a montré que ce temps τ est inversement proportionnel à la densité du courant. La courbe de $i \times \tau^{1/2} = f(i)$ a permis de mettre en évidence que le processus de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu est limité par la diffusion des ions électroactifs.

Références Bibliographiques

- [1] C. R. Gomes, V.C. Kieling, *Metal. Finish.* 96 (1998) 49.
- [2] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Stat. Sol.* 173 (1999) 73.
- [3] G. Oskam, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2199.
- [4] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3255.
- [5] M. Cerisier, K. Attenborough, J.-P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 154.
- [6] J. C. Ziegler, A. Reitzle, O. Bunk, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4599.
- [7] M. D. Groner, C. A. Koval, *J. Electroanal. Chem.* 498 (2001) 201.
- [8] C. A. Moina, M. Vazdar, *Electrochem. Comm.* 3 (2001) 159.
- [9] A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* 576 (2005) 19.
- [10] A. G. Munoz, G. Staikov, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2836.
- [11] J. Zarpellon, H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, D. H. Mosca, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 2002.
- [12] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1677.
- [13] F. A. Harraz, T. Sakka, Y. H. Ogata, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5340.
- [14] C. Ji, G. Oska, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C746.
- [15] B. Trémillon, “*Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*”, Tome 2, Edition Masson, Paris (1993).
- [16] M. M. Heyns, R. J. Nemanic, in: R. Hull (Ed), *Properties of Crystalline Silicon*, The Institution of Electrical Engineers, London, UK, (1999).
- [17] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, W: *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [18] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J.Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [19] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [20] Y. A. Ivanova, D. K. Ivanova, A. K. Fedotov, E. A. Streltsov, S. E. Demyanov, A. V. Petrov, E. Y. Kaniukov, D. Fink, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9163.
- [21] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 1098.
- [22] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [23] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic, J. S. Stevanovic, *J. Appl. Electrochem.* 18

(1988) 511.

[24] A. B. Soto, E. M. Arce, M. P. Pardave, I. González, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 2647.

[25] E. Gomez, M. Marin, F. Sanz, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 139 (1997) 422.

[26] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4719.

[27] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, *J. Electrochim. Soc.* 147 (2000) 189.

[28] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 669.

[29] J. Vaes, J. Fransaer, J. P. Celis, *J. Electrochim. Soc.* 147 (2000) 3718.

[30] P. Fricoteaux, C. Rouse, *J. Electroanal. Chem.* 612 (2008) 9.

[31] A. N. Correia, S. A. S. Machado, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1733.

[32] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorene, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 261.

[33] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorene, E. Vallés, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 1005.

[34] E. Gomez, A. Llorene, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.

[35] M. P. Pardavé, I. González, A. B. Soto, E.M. Arce, *J. Electroanal. Chem.* 125 (1998) 443.

[36] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1980).

[37] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, PP. 283-316, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).

[38] G. Oskam, P. M. Vereecken, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1436.

[39] L. H. M. Huizar, J. Robles, M. P. Padavé, *J. Electroanal. Chem.* 521 (2002) 95.

[40] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, Limited, England, (1985).

[41] L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1513.

[42] A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Faraday Soc.* 58 (1962) 2200.

[43] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.

[44] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montengro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.

[45] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1570.

[46] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 505.

[47] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartorelli, *J. Electrochem. Soc.* 2000 (2001) 137.

[48] M. L. Munford, M. L. Sartorelli, L. Seligman, A. A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C274.

- [49] T. M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5203.
- [50] A. Sahari, A. azizi, G. Schmerber, M. Abes, J. P. Bucher, A. Dinia, Catal. Today. 113 (2006) 257.
- [51] A. Dolati, M. Sababi, E. Nouri, M. Ghorbani, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 118.
- [52] A. Radisic, J. G. Long, P. M. Hoffman, P. C. Searson, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C41.
- [53] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta. 47 (2002) 2901.
- [54] L. O. S. Bulhoes, L. H. Mascaro, J. Solid. State. Electrochem, 8 (2004) 238.
- [55] F. R. Bento, L. H. Mascaro, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1752.
- [56] M. Gu, Electrochim. Acta. 52 (2007) 4443.
- [57] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta. 50 (2005) 4426.
- [58] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palmar-Pardavé, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) C265.
- [59] A. Radisic, J. G. Long, P. M. Hoffmann, P. C. Searson, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C41.
- [60] J. C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, J. Electroanal. Chem. 645 (2010) 94.
- [61] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 385.
- [62] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, A. Kahoul, Mater. Lett. 64 (2010) 2403.
- [63] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, M. Boubatra, A. Kahoul, Mater. Chem. Phys. 122 (2010) 449.
- [64] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, Trans. Inst. Met. Finish. 89 (2011) 143.
- [65] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirgan, G. Schmerber, A. Dinia, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3907.
- [66] V. Richoux, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, France (2008).
- [67] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1993).

Chapitre IV

Caractérisations des dépôts de Co-Cu

IV. Caractérisations des dépôts de Co-Cu

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'alliage granulaire Co-Cu électrodéposé sur n-Si(100). Dans cette partie, nous allons étudier les effets de potentiel appliqué :

- ✓ Sur le comportement de dépôt de film par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).
- ✓ Sur l'analyse élémentaire de couches minces d'alliage obtenues par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).
- ✓ Sur la topographie et la morphologie des couches minces granulaires par une étude quantitative des images obtenues par la microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Sur la structure cristalline ainsi que la texture des couches de l'alliage Co-Cu.
- ✓ Sur les propriétés magnétiques (cycles d'hystérésis) des couches à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

IV.1 Mesure de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) des dépôts électrochimiques sur n-Si(100) a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution à pH=3.5. Les diagrammes d'impédances ont été tracés pour les différents potentiels de déposition de l'alliage granulaire Co-Cu dans un domaine de la fréquence entre 50 KHz et 10 mHz.

Dans tous les cas, le dépôt est en contact avec une solution de 1M Na₂SO₄ + 0.5M H₃BO₃. La courbe d'impédance représentée sur la figure IV.1 montre clairement la présence d'une seule boucle. La gamme des hautes fréquences (HF) > 50 KHz correspond à la réponse de l'électrolyte avec une résistance de 0.1 KΩ. La gamme de fréquence située à < 50 KHz correspond à la réponse de l'électrode et au processus de transfert de charge ($R_{tc} = 104.2 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$). La capacité de la double couche est de $3.82 \mu\text{Fcm}^{-2}$.

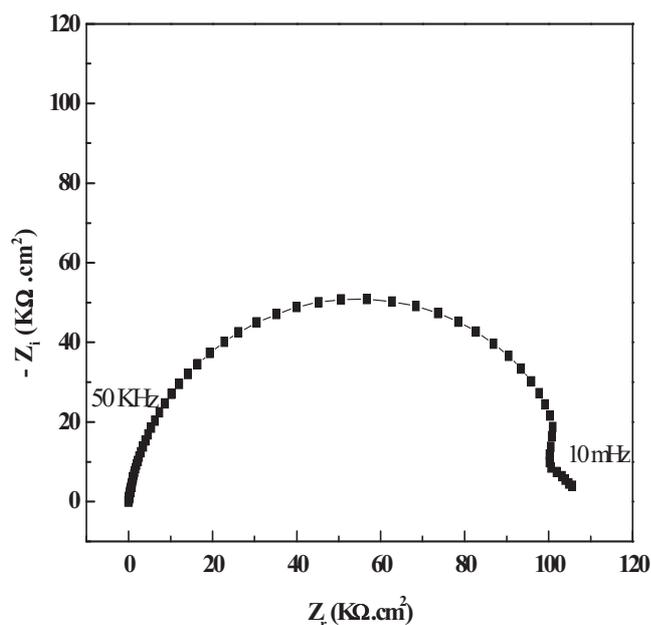
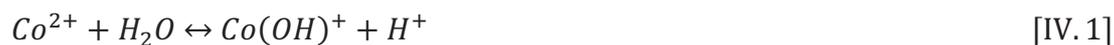


Figure IV.1 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE réalisée sur une électrode de *n*-Si(100) dans une solution de 1M Na₂SO₄ + 0.5M H₃BO₃. La gamme de fréquence est comprise entre 50 KHz et 10 mHz.

Afin d'étudier le comportement électrochimique de dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu, des tests de la SIE ont été effectués à différents potentiels allant de - 0.7 à - 1.3 V/SCE. Les diagrammes de Nyquist obtenus à différents potentiels dans un bain de 0.005M CuSO₄+ 0.25M CoSO₄+ 1M Na₂SO₄ + 0.5M H₃BO₃ sont présentés dans la figure. IV.2. Pour le film élaboré à - 0.7 V, on remarque une seule boucle capacitive caractéristique d'un processus de transfert de charge (§ Figure IV2a). Cependant, à - 0.9 V la courbe présente une boucle capacitive dans le domaine à HF suivie par une droite aux basses fréquences (BF), qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre processus de diffusion (§ Figure IV.2b). Egalement, les couches déposées à - 1.0, - 1.1 et - 1.2 V/ECS sont montrées sur la figure IV.2c, d et e, respectivement. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à HF et d'une boucle inductive suivie par une droite à BF. Par ailleurs, la réponse à basse fréquence montre une boucle inductive traduit l'adsorption de l'hydrogène et les espèces présentes dans la solution, la droite est caractéristique d'un processus instable [1]. Pour le film élaboré à - 1.3 V/SCE, deux constantes de temps peuvent être distinguées sur le diagramme de Nyquist (§ Figure IV.2f). La première qui apparaît comme une boucle capacitive à hautes fréquences appartient à la capacité de la double couche et à la résistance de transfert de charge [2]. La deuxième constante de temps, qui apparaît comme une boucle inductive à basses

fréquences est probablement dûe à l'adsorption de l'hydrogène et des composants intermédiaires, comme il est indiqué également dans la littérature [3, 4].

L'étude de la déposition électrochimique du Co indique que les ions d'hydroxyde de cobalt (CoOH^+), est une espèce importante dans les étapes de transfert de charge dans les solutions aqueuses [5]:



Où $\text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$ représente le composé active intermédiaire lors de l'électrodéposition. La réaction de dégagement d'hydrogène se produit souvent pendant le dépôt de cobalt en solution aqueuse aussi. Généralement il existe deux mécanismes reconnus pour cette réaction : (i) la décharge (réaction de Volmer) suivie par la recombinaison de Tafel ou (ii) la décharge suivie par la désorption électrochimique [5]:



Généralement, une grande partie de l'hydrogène réagit pour donner des molécules d'hydrogène après une étape de désorption selon la réaction (IV.6a), ce qui implique que les H_{ads} sont mobiles sur la surface, ou le second proton est impliqué dans la réaction (IV.6b).

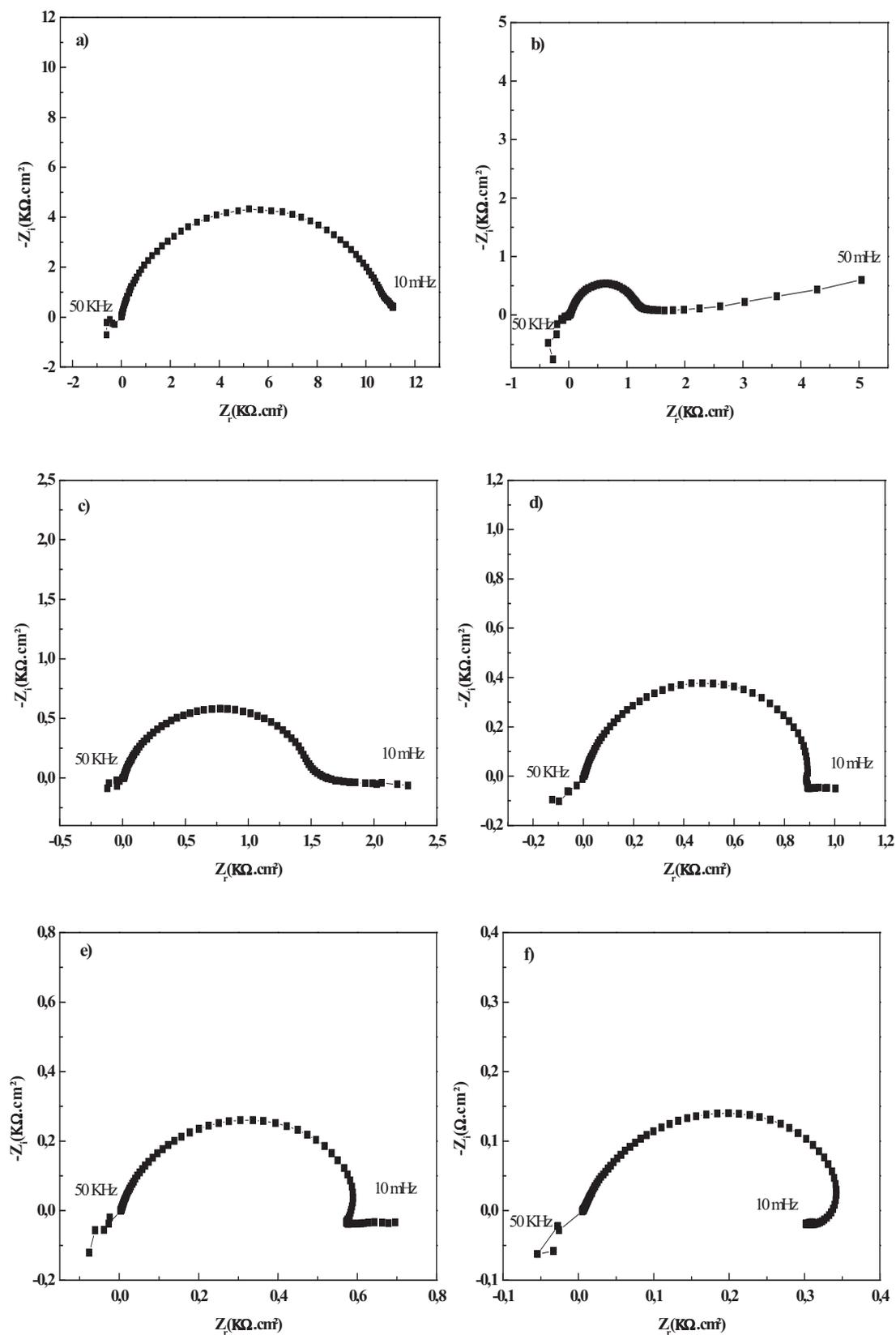


Figure IV.2 : Représentation de Nyquist de spectre de SIE réalisée lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur une électrode de n-Si(100) à différents potentiels : (a) -0.7, (b) -0.9, (c) -1.0, (d) -1.1, (e) -1.2, et (f) -1.3 V/ECS. La gamme de fréquences est comprise entre 50 KHz et 10 mHz.

La figure IV.3 représente la variation de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel appliqué. Les résistances de transfert de charge ont été extraites à partir des diagrammes de Nyquist (§ Figure IV.2). Le diamètre de ce cercle est considéré comme la résistance de transfert de charge. La résistance de transfert de charge comme elle est montrée sur la figure IV.3 est réduite dans les films quand le potentiel de déposition augmente. Cette diminution de charge peut-être liée à l'augmentation de la diffusion des adions sur la surface [3]. Il a été proposé que le transfert de charge typique se déroule à travers trois étapes: le transfert d'ions à des sites actifs (étape 1), la diffusion des adions sur les sites actifs de surface (étape 2), et la diffusion des adions sur les défauts de sites de surface (l'étape 3) [6]. Il est bien connu que l'augmentation de la diffusion des adions sur la surface facilite le flux vers les sites de croissance active et accélère ainsi la croissance des grains. Par conséquent, si la vitesse de croissance de grain est plus élevée, sa taille est donc plus importante pour des potentiels plus négatifs [6].

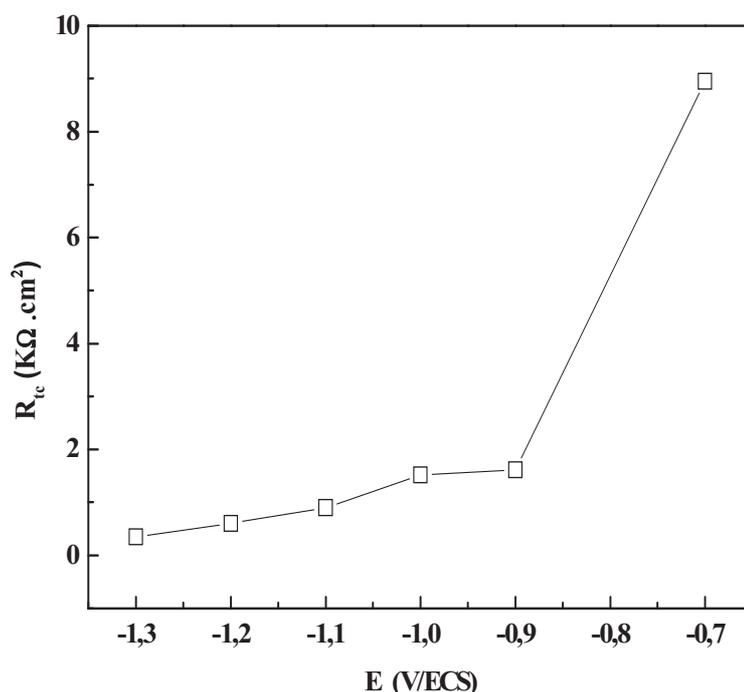


Figure IV.3 : Représentation de la résistance de transfert de charge en fonction du potentiel cathodique lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

L'effet d'augmenter le potentiel cathodique est la réduction des espèces électrochimiques adsorbées. Dans la figure IV.2, une boucle à basse fréquence est observée à fort potentiel cathodique. Cette boucle inductive est liée à l'adsorption de

l'hydrogène avec des sources métalliques telles que le CoH^+ et des composants d'adsorption CoOH^+ [5]. L'adsorption de l'hydrogène et les complexes des composants intermédiaires qui sont censées se produisent sur les sites actifs et qui peuvent bloquer la croissance des grains.

Dans le film de l'alliage Co-Cu, la capacité de la double couche augmente avec l'augmentation du potentiel cathodique. Les valeurs de la capacité de la double couche sont très élevées, d'un ordre de grandeur comparable à celui observé au potentiel d'abondant (§ Figure IV.1). Ces valeurs peuvent être justifiées par le fait que la boucle capacitive peut représenter à la fois le processus de déposition contrôlé par le transfert de charge et le processus de l'électrodéposition sous contrôle du transport de matière. A partir de - 1.3 V/ECS, la capacité décroît fortement et régulièrement avec le potentiel appliqué (§ Figure IV.4), atteignant une valeur très faible ($26.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) à - 0.7 V/ECS. Ces observations suggèrent l'établissement d'un film superficiel relativement épais à la surface de l'électrode. La boucle capacitive observée représente donc à la fois l'effet de la couche déposée et le transfert de charge.

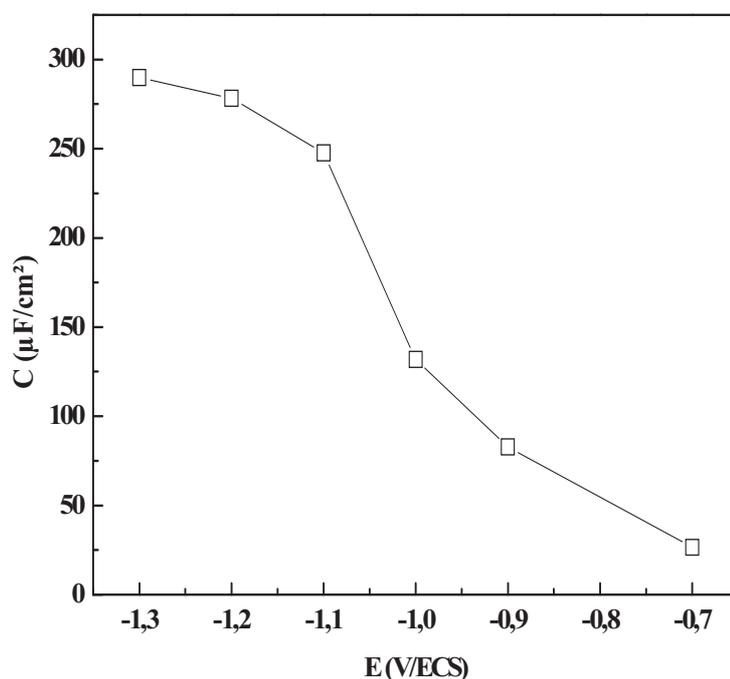


Figure IV.4 : Représentation de la capacité de la double couche en fonction du potentiel cathodique lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

IV.2 Analyse de la composition de l'alliage

L'étude de l'analyse élémentaire menée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) des couches d'alliage Co-Cu électrodéposées sur substrat de n-Si(100), a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Shimadzu. Les codépôts de Cu-Co sont obtenus en appliquant un potentiel constant pendant 5 minutes. Pour l'étude de leur composition, les dépôts sont dissous dans 5 cm³ d'acide nitrique (HNO₃). Le concentré obtenu est ensuite dilué avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 25 cm³. La figure IV.5 montre les pourcentages massiques (%) du Cu et de Co dans le film métallique de l'alliage Co-Cu en fonction du potentiel appliqué. La teneur en Co dans le film augmente de 27 à 94 % avec l'augmentation du potentiel appliqué de - 0.7 à - 1.1 V/ECS, respectivement. L'augmentation de la teneur en Co dans le film est aussi observée par de nombreux chercheurs [7-12]. Il a été démontré que lors de l'augmentation de la densité du courant (potentiel appliqué); l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur n-Si(100) conduit à une augmentation de la quantité de Co dans le film. Cette observation est confirmée aussi par Garcia-Torres et al. [13]; qui ont montré que l'augmentation de potentiel conduit également à l'augmentation de la quantité de Co dans le film Co-Ag. Pour des potentiels plus négatives (- 1.1 à - 1.5 V/ECS), la teneur de Co dans le film métallique a tendance à se saturer vers la valeur de 94 %. Pour des potentiels plus négatifs que - 1.5 V/ECS, la teneur en Co dans l'alliage diminue jusqu'à 92 % à cause du fort dégagement de l'hydrogène. Par contre, le comportement de la teneur en Cu dans de l'alliage Co-Cu est inversement proportionnel au comportement de Co. Ceci confirme bien les résultats de l'effet de la limite cathodique sur la voltampérométrie cyclique (§ Figure III.5), où on a trouvé un seul pic anodique à un potentiel de - 0.7 V/ECS, ce pic est caractéristique d'un alliage riche en Cu (Co₂₇Cu₇₃). Pour les deux limites cathodiques - 1.0 et - 1.1 V/ECS, on a trouvé deux pics caractéristiques de Co et du Cu dans le film (Co₈₆Cu₁₄) et (Co₉₃Cu₀₇) respectivement. Ainsi, pour les deux potentiels - 1.2 et - 1.3 V/ECS on a observé un seul pic caractéristique d'un alliage riche en Co dans le film (Co₉₄Cu₀₆). L'effet du potentiel appliqué lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu est cité dans la littérature comme un paramètre influençant la teneur en métaux (Co et Cu), permettant ainsi d'obtenir des dépôts de faible teneur en Co lorsque le potentiel cathodique est faible [14, 15].

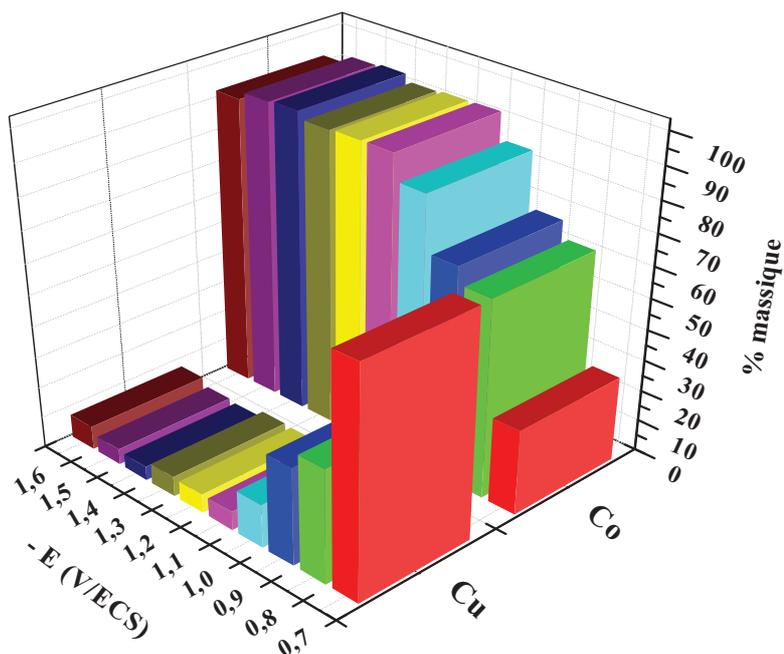


Figure IV.5 : Pourcentage massique (% massique) du Cu et du Co dans le film mince de l'alliage Co-Cu en fonction du potentiel appliqué.

Le tableau IV.1 montre le pourcentage massique du Cu et du Co dans le film d'alliage Co-Cu en fonction du potentiel appliqué obtenu par électrodéposition.

-E (V)	Cu (%)	Co (%)
0.7	72.53	27.47
0.8	36.55	63.45
0.9	31.26	68.74
1.0	14.01	85.99
1.1	5.97	94.03
1.2	6.09	93.91
1.3	6.51	93.49
1.4	4.39	95.61
1.5	5.07	94.93
1.6	7.59	92.41

Tableau IV.1 : pourcentage massique du Cu et du Co dans le film d'alliage granulaire Co-Cu en fonction du potentiel appliqué sur n-Si(100).

Ces résultats montrent clairement l'importance du potentiel appliqué de déposition dans le processus de formation des couches minces, en permettant de prévoir le pourcentage massique des éléments déposés Cu et Co dans le film et d'ajuster ainsi leurs propriétés magnétiques.

IV.3 Morphologie de la croissance

Nous venons de montrer que la teneur en Co dans le dépôt d'alliage Co-Cu en mode potentiostatique dépend des conditions d'électrolyse notamment le potentiel appliqué. Il est donc important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par le potentiel. Pour observer cette modification nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à balayage (MEB). Cette caractérisation a été réalisée à l'université de Bejaïa.

La figure IV.6 montre une série d'images de MEB à différents agrandissements obtenues lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100) à différents potentiels de dépôt - 0.9, - 1.0 et - 1.1 V/ECS. On remarque sur ces images que la surface de dépôt d'alliage Co-Cu n'est pas homogène pour chaque potentiel appliqué. Ainsi, pour un potentiel de - 0.9 V/ECS on remarque la présence de petits grains et leur taille n'est pas homogène (§ Figure IV.6a). En revanche à - 1.0 V/ECS, le film présente une morphologie presque homogène, et la répartition des grains est presque homogène sur l'ensemble de la surface (§ Figure IV.6b). L'état de surface présenté sur la figure IV.6c est différent, on distingue des modifications structurales ; ces modifications ont été accompagnées par de changements morphologiques ou les cristallites formées ne sont pas nombreuses et leurs tailles sont relativement grandes (formation des agrégats en Co). Ces séries d'images de MEB confirment bien une différence de morphologie de dépôt pour chaque potentiel imposé. Ce dernier est responsable de la taille et de la répartition des cristallites sur la surface du film. Une différence de morphologie de dépôt a été observée aussi en fonction du potentiel par de nombreux chercheurs [9, 13]. En effet, des travaux réalisés par Karaagac et al. portant sur la déposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat de Cu (110) [9] avaient montré que lorsque le potentiel imposé est égale - 1.0 V/ECS, les dépôts obtenus ont une structure dendritique qui est composée de branches latérales. L'analyse par EDX a montré que les branches et les sous-branches sont riches en Cu

tandis que la base du film est riche en Co [9]. À potentiel plus élevé (- 1.6 V/ECS), le stade initial de la croissance dendritique a été observé dans les films et ils ressemblent à des structures de chou-fleur. Par ailleurs, dans certaines régions il y a une croissance sous forme de branche riche en Cu. Pour les résultats EDX, la raison pour laquelle la structure dendritique ainsi formée est due à la teneur en Cu dans les films qui est importante.

A partir de ces observations morphologiques relevées sur les images MEB, deux hypothèses peuvent être émises. La première prévoit l'augmentation de la teneur en cobalt dans le film de l'alliage Co-Cu en fonction du potentiel cathodique. Cette augmentation conduit à une surface non-homogène. La seconde hypothèse est que le dégagement de l'hydrogène semble avoir un effet sur la morphologie des films (effet sur le développement des cristallites). Cette hypothèse est intéressante car elle montre que le dégagement d'hydrogène limite le développement des cristallites en s'adsorbant à la surface de l'électrode de travail ou bien sur la couche de cuivre déjà formée sur cette électrode [Cu/n-Si(100)], bloquant ainsi certains sites actifs de nucléation. Ceci est confirmé par la stabilité de l'épaisseur en fonction de potentiel appliqué, ou les films élaborés pour les trois potentiels (- 0.9, - 1.0 et - 1.1 V/ECS) présentant des épaisseurs de l'ordre de 620, 620 et 590 nm, respectivement.

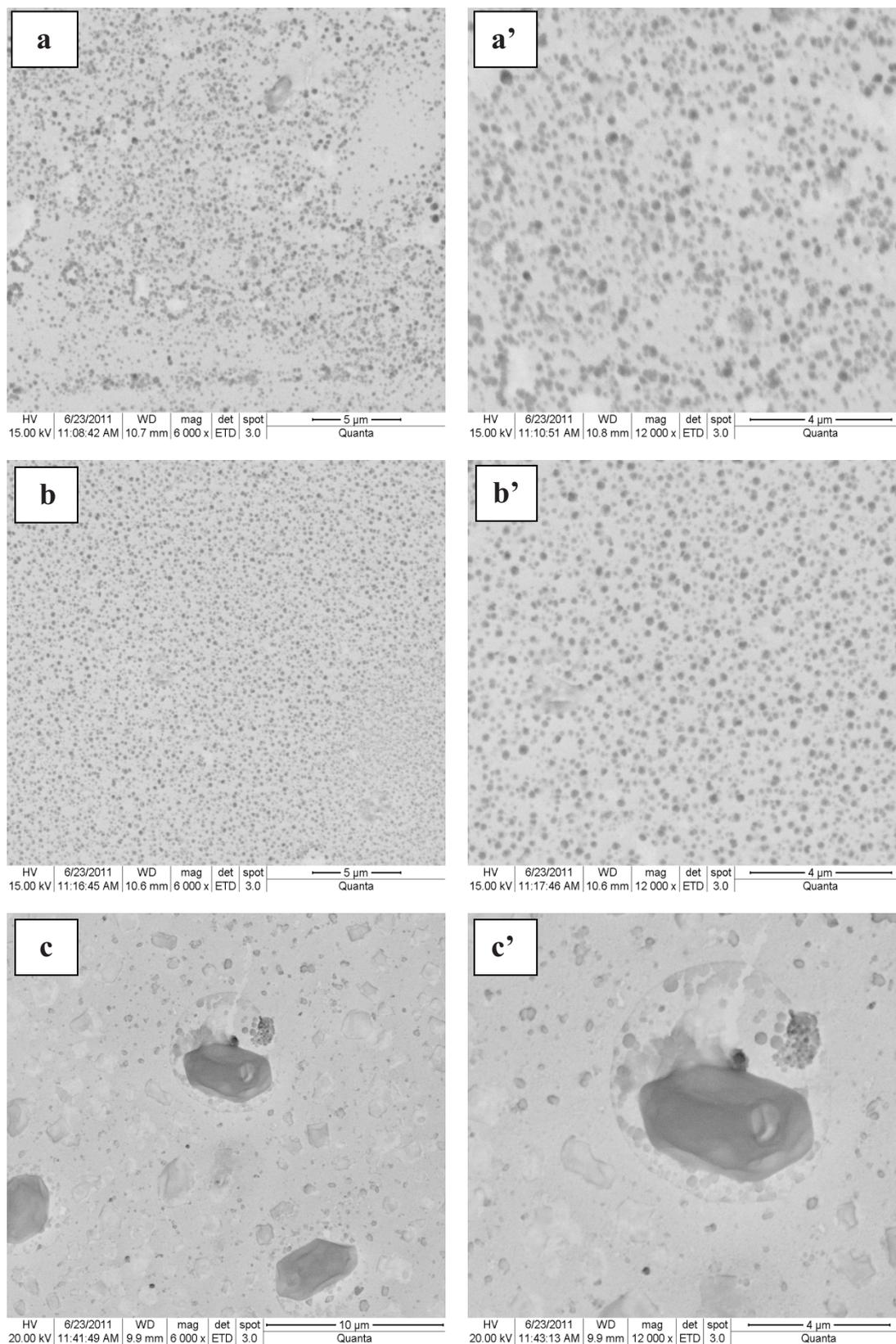


Figure IV.6 : Grossissement des images MEB d'un film d'alliage granulaire Co-Cu électrodéposé sur n-Si(100) à différents potentiels : (a) et (a') - 0.9 V/ECS ; (b) et (b') - 1,0 V/ECS ; (c) et (c') - 1.1 V/ECS. a', b' et c' se sont les agrandissements des images a, b et c, respectivement.

IV.4 Caractérisation structurale

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre D5000 Siemens sur un goniomètre $\theta/2\theta$ à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Les dépôts sont réalisés en mode potentiostatique à différents potentiels allant de - 0.7 à - 1.3 V/ECS, pendant 5 minutes sur un substrat de n-Si(100) avec un rapport de $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]=50$.

La figure IV.7 rassemble les spectres DRX réalisés sur des couches Co-Cu obtenues à différents potentiels de déposition. L'observation de l'ensemble des pics de diffraction indique que les films de l'alliage Co-Cu ont une structure cristalline mixte composée majoritairement d'une phase cubique face centrée (cfc) et faible proportion d'une phase hexagonale (hc). La comparaison de ces diagrammes de diffraction révèle une variation de la position angulaire du pic le plus intense (la phase la plus dense) quand le potentiel de la déposition change. Bien évidemment, comme il a été démontré précédemment. Ce changement est lié directement à la variation de la composition des films. En effet, le film élaboré à - 0.7 V/ECS présente trois pics à $2\theta = 43.31^\circ$, 50.43° et 47.53° . Les deux premiers pics correspondent à la structure cfc du Cu selon l'orientation (111), (200) et le troisième correspond à l'orientation (101) de la phase hc de Co. Ces résultats indiquent bien la formation d'un film riche en Cu à ce potentiel de dépôt (tableau VI.2). Ainsi, lorsque le potentiel appliqué augmente, c'est-à-dire l'augmentation du pourcentage du Co dans les films, les deux phases de Co cfc et hc apparaîtront. Les pics situés à $2\theta = 42.20^\circ$, 44.50° et 51.81° correspondent aux réflexions du Co hc (100), cfc (111) et cfc (200), respectivement. Cela signifie que les plans (111) du Co et du Cu développés de façon indépendante pendant la croissance du film. Il est à noter que le système Co-Cu n'est pas miscible comme il est bien connu dans la littérature [9,18-20]. D'autre part, il apparaît clairement que l'intensité de Cu (111) devient plus faible lorsque le potentiel de déposition augmente. Cela est probablement dû à une augmentation de la teneur en Co dans le film à des potentiels de déposition plus négative comme on le voit dans les données de la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) dans le tableau IV.2.

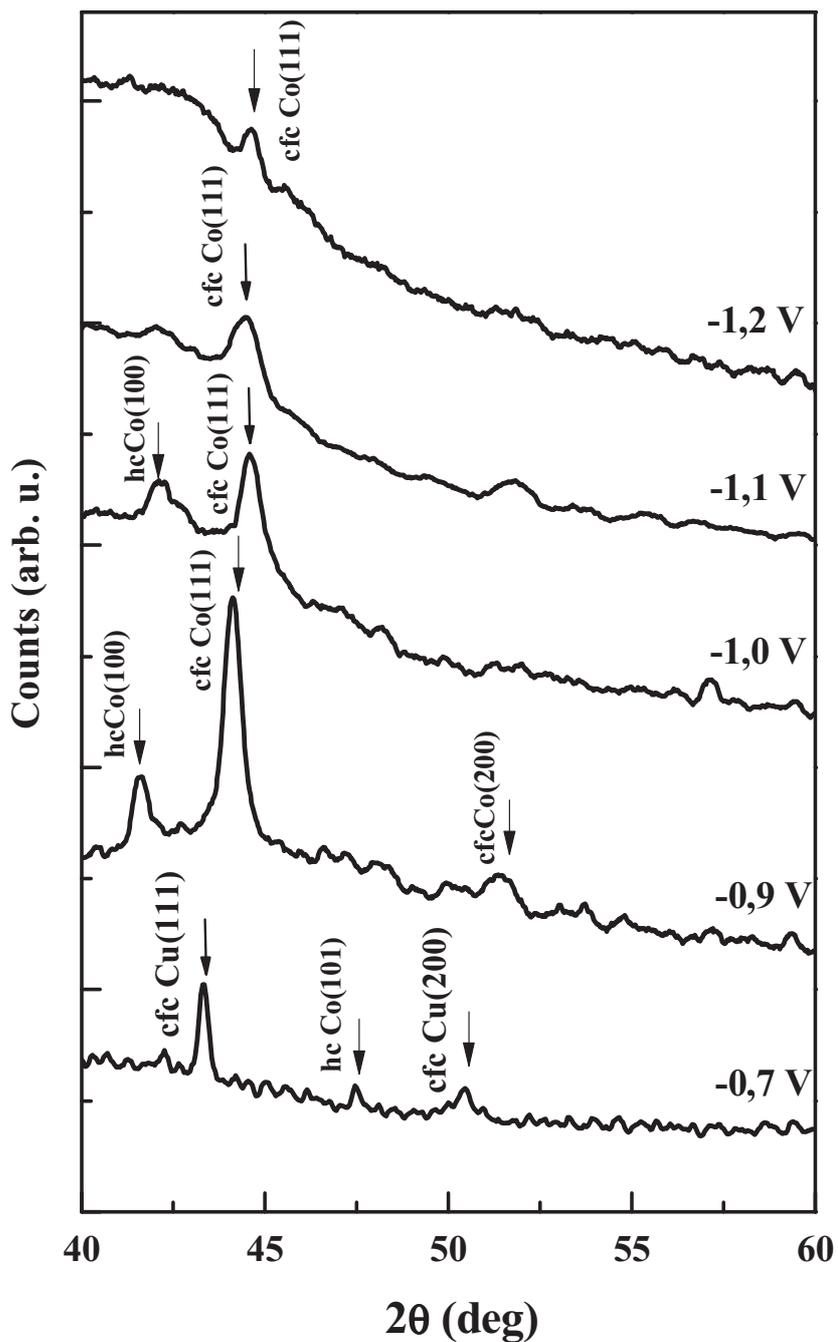


Figure IV.7 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage granulaire Co-Cu obtenus sur n-Si(100) à différents potentiels cathodiques.

-E (V)	Composition (%)	Orientation θ (°)	Position du pic
0.7	Co ₂₇ Cu ₇₃	43.31	Cu cfc (111)
		50.43	Cu cfc (200)
		47.53	Co hc (101)
0.9	Co ₆₉ Cu ₃₁	41.63	Co hc (100)
		44.15	Co cfc (111)
1.0	Co ₈₆ Cu ₁₄	42.24	Co hc (100)
		44.56	Co cfc (111)
1.1	Co ₉₃ Cu ₀₇	44.50	Co cfc (111)
		51.81	Co cfc (200)
1.2	Co ₉₄ Cu ₀₆	44.64	Co cfc (111)

Tableau IV.2 : Composition et paramètres dérivés des diffractogrammes de RX à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100).

Par ailleurs, nous observons une augmentation de la largeur à mi-hauteur (β) des pics de diffraction en fonction de la teneur en Co dans les films minces. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces films. Nous avons ainsi estimé la taille des grains (D), les paramètres de maille (a et c) ainsi que le taux de contraintes (ϵ) des différents dépôts élaborés.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [21] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad [\text{IV. 7}]$$

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), β est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction, λ est longueur d'onde des rayons X ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ Cu) et θ est la position du pic.

Concernant les paramètres de maille (a et c) pour les deux structures cfc et hcp, ou les paramètres sont donnés par les équations suivantes pour les deux systèmes [22].

✓ Le système cubique (cfc) :

$$a = d(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad [\text{IV. 8}]$$

✓ Le système hexagonal (hc) :

$$a = d(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}) \quad [\text{IV. 9}]$$

$$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}}a \quad [\text{IV. 10}]$$

Où d est la distance interréticulaire, (h, k, l) sont les plans interréticulaires, a est l'arête du cube (cfc) ou bien les arêtes des bases hexagonales (hc) est c est la hauteur du prisme.

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation suivante [23].

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta d}{d} \times 100 = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100 \quad [\text{IV. 11}]$$

Où d_0 est la distance interréticulaire initial dans l'état non déformé et d est la distance interréticulaire dans l'état déformé.

La taille des grains ainsi que les paramètres de maille ont été déterminés pour ces films. Le tableau VI.3 présente les résultats obtenus qui montrent une variation dans les valeurs de la taille des grains quand le potentiel appliqué augmente. Les tailles moyennes des grains de la phase cfc selon la direction (200) sont très faibles par rapport à l'orientation préférentielle (111) des grains. En outre, ces tailles selon la direction (100) sont également très faibles. Cela indique que la taille des grains dépend des conditions d'élaboration des dépôts tels que le potentiel appliqué. On remarque aussi que ces valeurs des tailles des cristallites sont relativement faibles.

-E (V)	Orientations	θ (°)	β (nm)	D (nm)	a (Å)	ϵ (%)
0.7	Cu cfc (111)	43.31	0.147	65.8	3.615	0.161
	Cu cfc (200)	50.43	0.960	09.3	3.616	0.889
	Co hc (101)	47.53	0.840	10.5	2.156	0.839
$c = 3.515$						
0.9	Co hc (100)	41.63	0.708	12.3	2.168	0.812
	$c = 3.542$					
	Co cfc (111)	44.15	0.288	31.8	3.540	0.309
1.0	Co hc (100)	42.24	0.945	09.2	2.140	1.067
	$c = 3.490$					
	Co cfc (111)	44.56	0.288	31.8	3.515	0.306
1.1	Co cfc (111)	44.50	0.576	15.4	3.520	0.614
	Co cfc (200)	51.81	1.152	07.8	3.525	1.034
1.2	Co cfc (111)	44.64	0.432	20.7	3.514	0.460

Tableau IV.3 : Evolution des paramètres structurales de l'alliage granulaire Co-Cu électrodéposé sur *n*-Si(100) à différentes valeurs de potentiel appliqué.

Par comparaison des paramètres de maille de Cu obtenus à partir des spectres DRX avec les valeurs théoriques ($a_{Cu} = 3.6150 \text{ \AA}$ selon la fiche ASTM n° 7440-50-8 [24]) montrent des valeurs très proches. De même, le paramètre a_{Co} (tableau IV.3) est très proche aux valeurs du Co à l'état massif ($a_{Co} = 3.5447 \text{ \AA}$ selon la fiche ASTM n° 7440-48-4 [25]). Egalement, pour la phase hc du Co les paramètres de maille (a et c) sont donc calculées. La comparaison avec les données théoriques ($a_{Co} = 2.5031 \text{ \AA}$ et $c_{Co} = 4.0605 \text{ \AA}$) révèle que ces valeurs expérimentales sont relativement inférieures à celle de l'état massif.

Il est important de noter ici que le pourcentage de la variation des contraintes varient inversement avec la taille des cristallites.

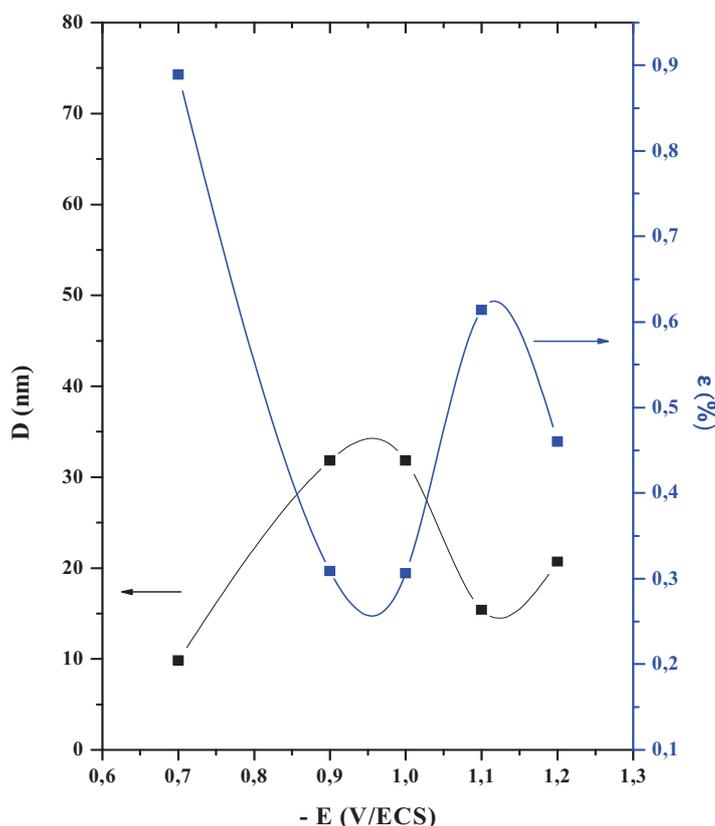


Figure IV.8 : Représentation des tailles des cristallites et le pourcentage de la variation des contraintes pour la phase cfc lors de l'électrodéposition d'un l'alliage Co-Cu, à différents potentiels cathodiques.

IV.5 Mesure des propriétés magnétiques

Dans le cadre de cette thèse, les propriétés magnétiques des couches minces granulaires de l'alliage Co-Cu ont été déterminées, à température ambiante à des champs magnétiques allant jusqu'à 15 KOe à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM), à l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPSMS). Lors des mesures, le champ étant appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan des couches. Après soustraction du signal diamagnétique provenant du substrat, nous disposons de l'aimantation de la couche de l'alliage Co-Cu seule en fonction du champ magnétique appliqué.

La figure IV.9 présente une série des cycles d'hystérésis réalisée à 300 K sur nos couches minces de l'alliage Co-Cu, électrodéposée sur n-Si à différents potentiels. A - 0,7 V/ECS, le champ coercitif est de 8,33 Oe lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement et de 22,77 Oe pour un champ appliqué perpendiculairement

(tableau IV.4). Ce comportement traduit la présence d'une contribution superparamagnétique [10, 26, 27] ou l'alliage Co-Cu est riche en Cu ($\text{Co}_{27}\text{Cu}_{73}$). Ce comportement peut être expliqué par l'inclusion d'impuretés de Co dispersées aléatoirement dans la matrice de cuivre. La taille moyenne des cristallites augmente avec la quantité de cobalt dans le film, c'est-à-dire les petits cristallites sont superparamagnétiques tandis que les grandes sont ferromagnétiques [26]. À faibles quantités de Co, il y a une majorité de petits cristallites de Co qui sont superparamagnétiques sans interactions et nécessitent de grands champs pour se saturer. Par contre, à -0.9 VECS l'aimantation augmente plus rapidement pour l'orientation parallèle et elle atteint la valeur de 1080.24 emu/cm^3 (la saturation est atteinte). Le champ coercitif est plus élevé avec une valeur de 63.5 Oe lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement et de 111.18 Oe lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement (tableau IV.4). Ceci montre deux contributions dans le film élaboré à ce potentiel ($\text{Co}_{69}\text{Cu}_{31}$), l'une ferromagnétique et l'autre superparamagnétique. La contribution ferromagnétique est liée à la présence du précipité magnétique dont la taille est suffisamment importante pour bloquer leur moment magnétique dont l'interaction est facile à saturer le champ magnétique. La contribution superparamagnétique suggère l'existence de précipités nanométriques, superparamagnétiques à -0.9 V/ECS . Errahmani et al. [28, 29] ont trouvé aussi deux contributions (superparamagnétique et ferromagnétique) dans l'alliage granulaire ($\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$). Pour des potentiels plus négatifs que -1.0 V/ECS , l'aimantation est caractéristique d'un comportement ferromagnétique dans le film ($\text{Co}_{94}\text{Cu}_{06}$) pour tous les potentiels, ce comportement est clairement observé lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan des films (§ Figure IV.9). Ce comportement ferromagnétique dans l'alliage Co-Cu est aussi observé par plusieurs chercheurs [11, 30, 31]. Dans leurs études, Fan et al. [30] ont montré que l'alliage Co-Cu présente un comportement ferromagnétique dans les courbes de magnétisations pour les systèmes $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$, $\text{Co}_{50}\text{Cu}_{50}$ et $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ représentés dans les cycles d'hystérésis.

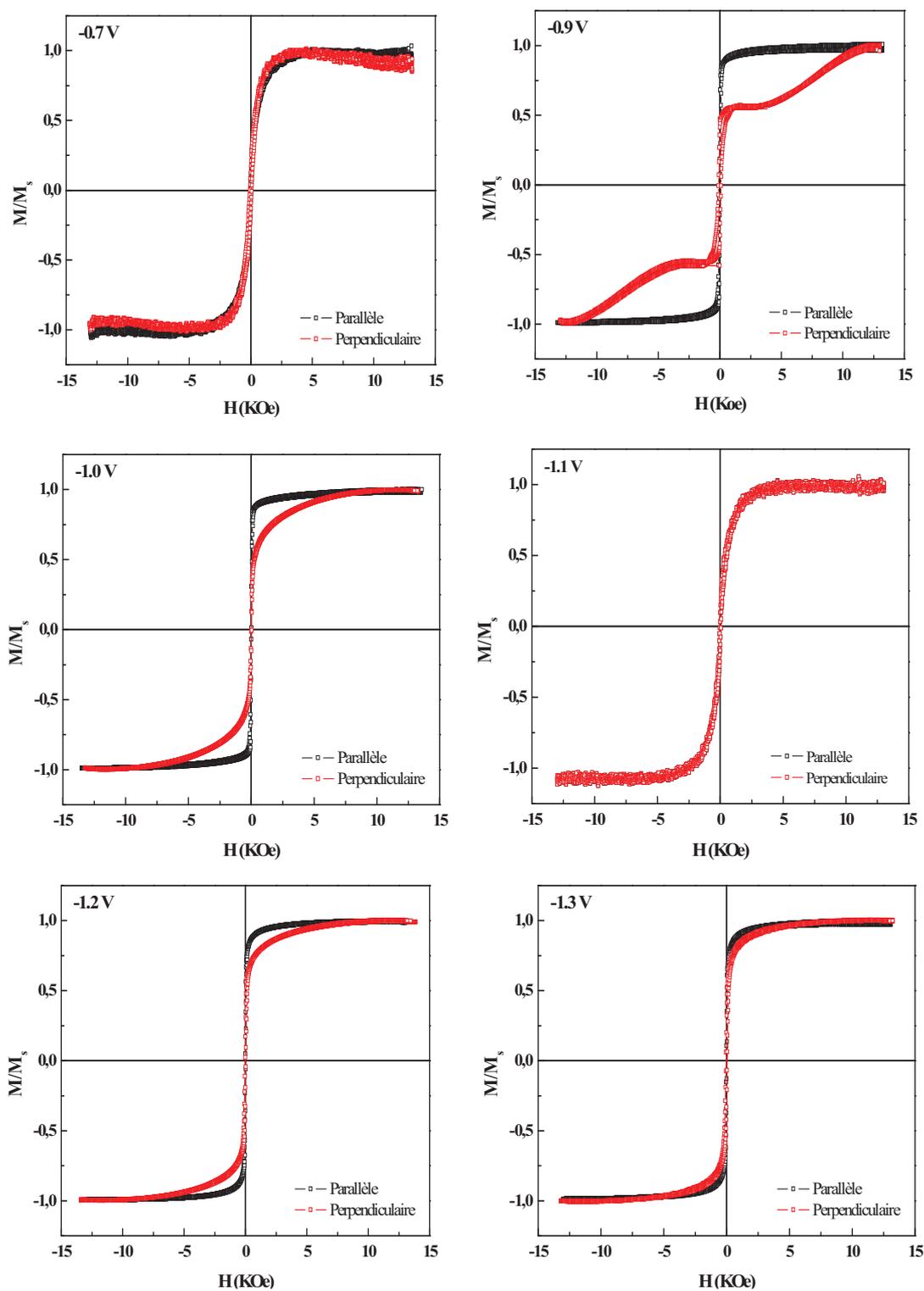


Figure IV.9 : Cycles d'hystérésis mesurés à 300 K pour l'électrodéposition des couches minces granulaires de l'alliage Co-Cu sur un substrat n-Si(100) à différents potentiels. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches et l'aimantation est normalisée à l'aimantation à saturation au champ maximum appliqué.

E (V / ECS)	H _c (Oe)		M _s (emu/cm ³)		M _r (emu/cm ³)		M _r /M _s	
	H _c //	H _c ⊥	M _s //	M _s ⊥	M _r //	M _r ⊥	$\frac{M_r}{M_s}$ //	$\frac{M_r}{M_s}$ ⊥
-0,7	08.33	22.77	26.60	26.60	15.28	7.77	0.05	0.07
-0,9	65.50	111.18	1080.2	179.30	310.08	71.72	0.31	0.40
-1,0	50.33	74.53	300.84	116.60	02.28	03.77	0.08	0.13
-1,1	64.05	64.25	0.10	02.20	0.01	0.14	0.06	0.06
-1,2	23.80	34.05	233.14	141.10	31.44	21.07	0.14	0.15
-1,3	26.72	57.50	830.53	483.70	187.16	133.35	0.23	0.28

Tableau IV. 4 : Valeurs de M_r , M_s , H_c et M_r/M_s lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat de n-Si(100) où le champ magnétique est appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches.

La variation du champ coercitif en fonction de la concentration de cobalt (tableau IV.4) est en accord avec la description ci-dessus des particules de cobalt. Les petites particules, qui sont superparamagnétique, n'ont pas de champ coercitif. L'augmentation de la taille, conduit à une augmentation du champ coercitif. Le maximum de champ coercitif manifeste des particules ferromagnétiques, qui ont un seul domaine. Dans ce cas, le retournement de l'aimantation se produit par un mécanisme de rotation cohérent. Pour de plus grandes particules, les particules sont multi-domaines et les mouvements des parois de domaines sont possibles conduisant à de plus petits champs coercitifs. Les résultats obtenus par les cycles d'hystérésis sont rassemblés dans le tableau IV.4 montrant aussi des variations du champ de saturation (H_s) et du champ coercitif (H_c) avec le potentiel appliqué. Cet effet peut être attribué à la taille des grains dans le film provoqué par la charge du potentiel de déposition. Mais dans la littérature, il a été trouvé que lorsque la surtension augmente le champ coercitif augmente et le champ de saturation diminue [13, 31]. Karaagac et

al. [9] ont expliqué l'effet de l'augmentation de coercivité et la saturation par la variation du rapport Co/Cu dans le film provoqué par le potentiel de déposition.

IV.6 Electrodeposition et microstructure

Selon l'analyse de SIE, SAA et MEB une surface non homogène de dépôt de l'alliage Co-Cu est formée. La grande partie du film de Cu-Co est plus riche en Co tandis que la surface de substrat et le bas du film sont riches en Cu (§ Figure IV.10). Il semble que l'alliage non homogène est formé en raison d'un changement dans la vitesse de déposition des deux métaux (Cu et Co). Les vitesses de déposition du cuivre et du Co présentent des tendances opposées ; la vitesse de déposition des ions du Co est faible au début du processus d'électrodeposition, tandis que la vitesse de déposition de Cu diminue légèrement pendant l'étape intermédiaire du processus d'électrodeposition.

L'explication possible de la différence dans la vitesse de déposition de chaque élément est due au changement du recouvrement du substrat avec le temps. Au début, les germes de Cu sont formés sur le substrat de Si, tandis que le processus de déposition subi un changement de substrat sous forme de cuivre pur ou bien un mélange de Co-Cu, soit comme une solution métastable solides ou bien en tant que nano clusters de cobalt inséré à l'intérieur de la matrice du cuivre. La nucléation du Cu sur le Co est difficile car l'atome du Co est grand. Selon Coyle et al. [32], l'énergie de liaison Cu-Co est probablement supérieure à 0,19 eV pour les plus proches voisins, et de l'ordre de 0.271 eV et 0.19 eV pour les liaisons Co-Co et Cu-Cu, respectivement. Suivant ces valeurs d'énergies de liaison, au début du processus d'électrodeposition la vitesse de déposition du Cu sur lui-même devrait être plus rapide que le dépôt de cuivre sur n-Si(100). Ainsi, lorsque le processus de déposition se poursuit on constate que la vitesse de déposition du Co sur le Cu est plus rapide que le Cu sur Co. La courbe de la voltampérométrie cyclique (VC) de l'électrolyte utilisé pour le dépôt d'alliage Co-Cu (§ Figure III.4) a montré que les densités du courant ont été plus élevées lors du balayage retour, quand le Co a été déjà déposé, ce qui signifie un taux plus élevé de dégagement d'hydrogène. Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans l'électrolyte qui contenait à la fois des ions cuivre et du cobalt ($\text{Co}^{2+}/\text{Cu}^{2+}=50$) a présenté une boucle capacitive à HF et une boucle inductive suivie par un droit à BF. La première constante de temps qui

apparaît comme une boucle capacitive à hautes fréquences appartient à la capacité de la double couche et à la résistance transfert de charge [2]. La réponse à basse fréquence montre une boucle inductive traduit l'adsorption de l'hydrogène et les espèces présentes dans la solution, la droite est caractéristique d'un processus instable. Il semble que l'adsorption de l'hydrogène influence peu le taux de déposition. Cependant, elle est la cause principale d'une structure non-homogène de la surface de dépôt.

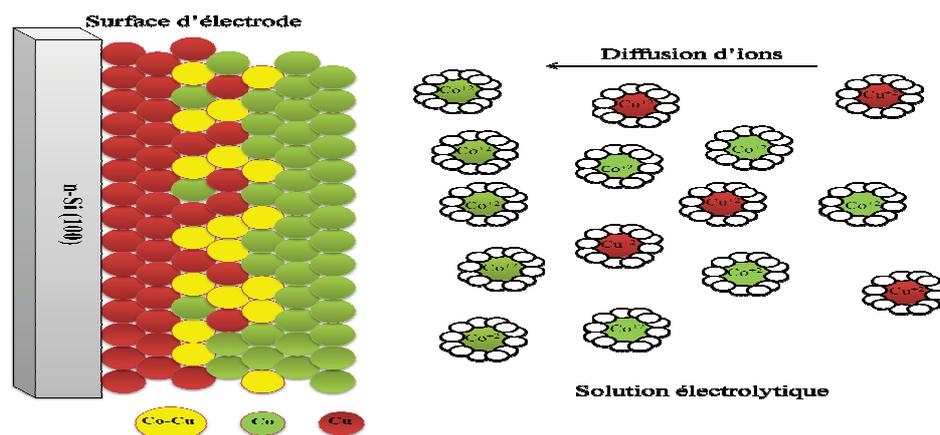


Figure IV.9 : Schéma d'un processus d'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur un substrat de n-Si (100).

La grande différence entre le potentiel de déposition du Cu et du Co peut être la cause du non homogénéité du film. Le coefficient de diffusion d'ions du cobalt (0.25 M) et du cuivre (0.005 M) dans les solutions électrolytique est de l'ordre $9.810^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ et $8.410^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivement. Étant donné que le cuivre est plus noble que le cobalt, la vitesse de déposition du Co est faible par rapport au Cu pendant les premiers stades du processus de l'électrodéposition ; malgré une grande concentration et un coefficient de diffusion plus grand du cobalt dans le bain électrolytique. Ceci peut être expliqué par le potentiel élevé pour le dépôt de Co sur le Cu. La vitesse de déposition du cuivre est limitée par la diffusion au premier stade du processus de l'électrodéposition, ce qui permet une vitesse de dépôt relativement élevée de cobalt. L'analyse des courbes courant-temps (§ Figure III.12a, b et c) montre également l'électrodéposition du Cu, Co et de l'alliage Co-Cu est contrôlée par la diffusion. Cependant, la densité du courant lors de la déposition de l'alliage Co-Cu atteint son maximum approximativement deux fois plus vite que lors de la déposition du Co. Ceci signifie que le potentiel appliqué lors de la déposition de l'alliage Co-Cu agit sur la vitesse de nucléation en augmentant la participation des espèces dans la solution

électrolytique vers les sites actifs de nucléation. Cette évolution peut être attribuée à la couche du cuivre déjà formé sur la surface du substrat. En revanche, la déposition du Co sur n-Si(100) est plus difficile que la déposition du Co sur la couche du Cu déjà formé.

L'électrodéposition des couches minces sur des substrats étrangers ont souvent une morphologie en îlots due à une nucléation et une croissance de type Volmer-Weber [30]. En particulier, la déposition électrochimique des métaux sur les semi-conducteurs se produit généralement suivant une croissance tridimensionnelle (mode Volmer-Weber), due à la faible énergie d'interaction métal-semi-conducteur. Dans la déposition sous vide, les métaux ayant des températures de fusion plus élevées, tels que le Co, Cr, Fe et Ti présentent une mobilité de surface faible et sont caractérisés par une croissance cylindrique. La taille des grains est essentiellement constante à travers l'épaisseur du film. À basse température de fusion, les métaux tels que Ag, Au et Cu, ont une mobilité de surface plus élevée favorisant ainsi la croissance des grains lors de la déposition sous vide. Les tailles de grain de ces films augmentent avec l'épaisseur du film en raison de la recristallisation au cours du processus de déposition. Dans le processus d'électrodéposition, un comportement similaire peut être envisagé et la recristallisation du cuivre peut se poursuivre après le processus d'électrodéposition. Les différentes morphologies de surface sont attendues pour le dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu, comme il est montré dans les images de MEB (§ Figure IV.6) où l'électrodéposition de l'alliage suit attentivement une croissance de type de Volmer-Weber, tandis que le film de Co-Cu élaborée à des potentiels (- 0.7 V/ECS) présente une teneur en cobalt plus faible. Par conséquent, l'analyse par la SAA a montré qu'un film avec une teneur plus élevée en cobalt dans l'alliage, devrait être élaboré à des potentiels plus négatifs que - 1.0 V/ECS (§ Figure IV.5). Cela peut être la raison de la structure non-homogène de la surface de dépôt.

Suivant la courbe de la voltampérométrie cyclique qui contiennent que les ions Co^{2+} (§ Figure III.4b), le taux de déposition du Co reste constant jusqu'au commencement du dégagement d'hydrogène. Il bien connu que pendant le dépôt du Co il y a une formation de l'hydrure ou l'hydroxyde de Co dans le film, due au dégagement d'hydrogène [33]. Cela peut être la cause de la diminution du taux de dépôt du Co dans un film élaboré à - 1.6 V/ECS. Autre possibilité de la diminution du taux de dépôt est que lorsque les hydrure/hydroxyde de Co sont formés, certains

courants peuvent être consommé par la réduction des ces espèces, et donc le taux de dépôt du cobalt est réduit dans le film. De même, l'évolution du rendement en courant et de la composition en Co, en fonction du potentiel appliqué met en évidence le pouvoir de dégagement d'hydrogène sur la morphologie des films formés. Les résultats de la figure IV.11 montrent que l'augmentation progressive du rendement en courant au fur et à mesure que le potentiel appliqué augmente et que la composition en Co augmente aussi, pour atteindre une valeur constante de 94 %. En effet, il avait été établi que l'augmentation du potentiel appliqué a pour conséquence d'appauvrir les films en Cu mais de les enrichir en Co (§ Figure IV.5). A partir de la figure IV.11, une corrélation peut être réalisée entre la morphologie et la composition des films déterminée précédemment. Celle-ci montre que lorsque les dépôts s'enrichissent en Co, une morphologie déférente est observée (formation des agrégats en Co).

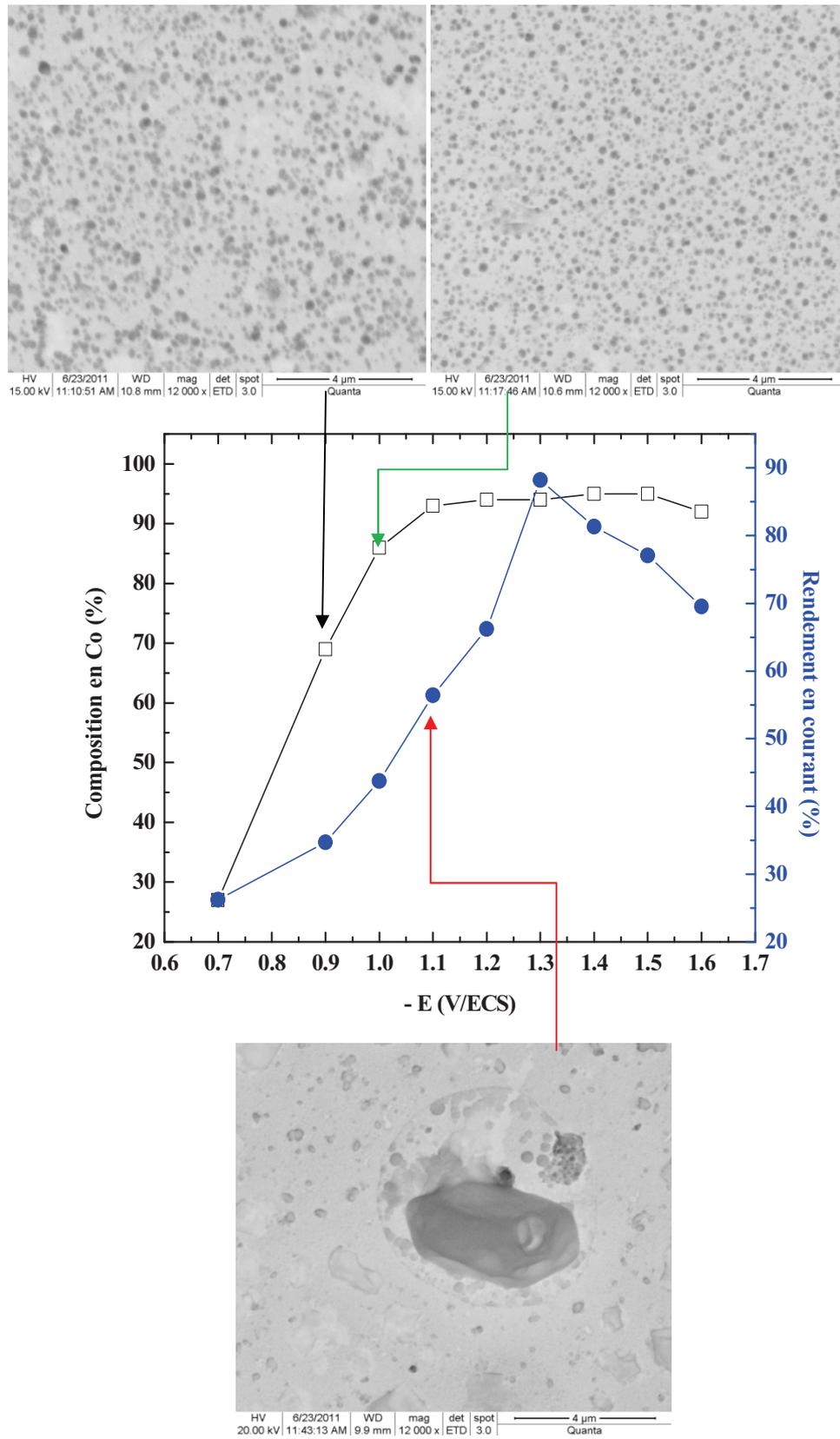


Figure IV.11 : Représentation du rendement en courant et de la composition en Co lors de l'électrodéposition d'un l'alliage granulaire Co-Cu obtenus sur n-Si(100) à différents potentiels cathodiques corrélées avec des images MEB.

IV.7 Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre montré que le potentiel cathodique à une influence significative sur les propriétés des couches minces de l'alliage Co-Cu électrodéposé sur n-Si(100).

Les résultats obtenus par SIE ont montré que l'impédance mesurée au potentiel appliqué de l'alliage granulaire Co-Cu correspond à l'impédance de la couche formée sur n-Si(100). Cette impédance se caractérise par une boucle capacitive haute fréquence (HF) suivie d'une boucle inductive basse fréquence (BF). La contribution capacitive est caractéristique de la capacité de la double couche et d'un processus de transfert de charge. Ainsi, la contribution inductive est liée à l'adsorption de l'hydrogène et aux composants intermédiaires formés sur la surface du substrat. La résistance de transfert de charge (R_{tc}) est réduite dans les films avec la diminution du potentiel cathodique. La diminution de la résistance du transfert de charge peut-être liée à l'augmentation de la diffusion des adions sur la surface. Dans le but d'augmenter la teneur en Co des films élaborés, il a été montré que l'augmentation du potentiel cathodique permet l'obtention de films possédant une proportion importante de Co.

La caractérisation des dépôts Co-Cu au microscope électronique à balayage a montré que le potentiel appliqué conduit à une différence notable dans la morphologie avec une surface non homogène des films élaborés. Ceci provient de l'augmentation de la teneur en Co dans l'alliage Co-Cu. À potentiel faible, le dépôt n'est pas homogène et les grains formés sont faibles sur l'ensemble de la surface du film. Pour un film formé à - 1.0 V/ECS, le nombre des grains augmente, la taille reste presque constante et leur répartition sur la surface est presque homogène. En revanche pour un potentiel plus négatif, le dépôt n'est pas homogène sur la surface de film avec la formation des agrégats en cobalt. L'épaisseur des films de l'alliage granulaire Co-Cu reste constante lorsque on varie le potentiel appliqué et en gardant la même quantité d'électricité.

La caractérisation de ces films par la technique de DRX a permis de mettre en évidence deux phases du Co hcp et fcc avec une prédominance de la phase fcc. En effet, le potentiel appliqué fait augmenter la phase fcc du Co dans le film. En outre, un

calcul des différents paramètres cristallographiques a montré que les valeurs de la taille des cristallites sont relativement faibles et les paramètres de maille sont très proches de la valeur à l'état massif.

L'étude des propriétés magnétiques a permis de mettre en évidence deux contributions distinctes l'une superparamagnétique (SPM) et l'autre ferromagnétique (FM). Ces deux contributions sont directement liées aux potentiels de déposition. Effectivement, un comportement FM est observée à des potentiels plus cathodiques ou le pourcentage du Co dans les films est énormément augmenté. Par contre, pour des potentiels plus positifs, une contribution superparamagnétique est observée, signe d'une insertion des précipités magnétiques dans la matrice du cuivre avec une absence des interactions entre ceux-ci.

Références Bibliographie

- [1] S. Noyel Victoria, S. Ramanathan, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 2606.
- [2] E. Chassing, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2002) C690.
- [3] S. Hassani, K. Raeissi, M. A. Golozar, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 689.
- [4] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Second Edition*, John Wiley & Sons Inc. USA (2005).
- [5] R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M. Galova, R. Smith, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 957.
- [6] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons Inc. London (2000).
- [7] G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C363.
- [8] S. K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bhattacharya, G. K. Dey, *J. Alloys. Compos.* 475 (2009) 676.
- [9] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 1098.
- [10] Y. Ueda, T. Houga, H. Zaman, A. Yamada, J. Soli. *Stat. Chem.* 147 (1999) 274.
- [11] J. H. Min, J. H. Wu, J. U. Cho, Q. X. Liu, J. H. Lee, Y. D. Ko, J. S. Chung, J-H. Lee, Y. K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) e100.
- [12] Q. Liu, J. H. Min, J. U. Cho, Y. K. Kim, *IEES. Trans. Magn.* 41 (2005) 930.
- [13] J. Garcia-Torres, E. Gomez, E. Vallés, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 463.
- [14] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, *Trans. Inst. Met. Finish.* 89 (2011) 143.
- [15] L. Mentar, *Ionics.* 18 (2012) 223.
- [16] D. Grujicic, B. Persic, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4719.
- [17] D. Grujicic, B. Persic, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2678.
- [18] G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, *J. Magn. Magn. Mater.* 234 (2001) 294.
- [19] R. Lopez-Anton, M. L. Fdez-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, *Mater. Sci. Eng.* A335 (2002) 94.
- [20] A. G. Prieto, M. L. Fdez-Gubieda, *Physica.* B354 (2004) 92.
- [21] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

- [22] S. Ravy, *Structure de la Matière Condensée*, <http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/ravy/> (2006).
- [23] H. P. Klug, L. E. Alexander; *X-ray diffraction procedures for polycrystallite and amorphous materials*, 2nd edition. John Wiley and Sons, New York 1974.
- [24] Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U.S), Circ. 539, Volume 1, Page 15 (1953).
- [25] Natl. Bur. Stand. (U.S) Monogr. 25, Volume 4, Page 10 (1966).
- [26] S. Kenane, E. Chainet, B. Nguyen, A. Kadri, N. Benbrahim, J. Voiron, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 167.
- [27] S. Kenane, J. Voiron, N. Benbrahim, E. Chainet, F. Robaut, J. Magn. Magn. Mater. 297 (2006) 99.
- [28] H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, *Mater. Lett.* 51 (2001) 4.
- [29] H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, *J. Magn. Magn. Mater.* 238 (2002) 145.
- [30] X. Fan, T. Mashimo, X. Huang, *Phys. Rev.* B69 (2004) 094432.
- [31] G. H. Yang, K. W. Geng, F. Zeng, F. Pan, *Thin. Solid. Films.* 484 (2005) 283.
- [32] S. T. Coyle, M. R. Scheinfein, J. L. Blue, *J. Vac. Sci. Technol.* 16 (1998) 1342.
- [33] T. Cohen-Hyams, *Research These (PHD)*, Institute of Technology Haifa, Israel (2003).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la formation électrochimique de dépôts de l'alliage granulaire de Co-Cu sur un substrat de silicium de type n. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition aux processus de nucléation et croissance, à la composition, à la morphologie, à la structure cristalline et aux propriétés magnétiques de ces alliages.

L'étude des processus électrochimiques impliqués dans l'électrodéposition nous a permis de mettre en évidence deux potentiels, l'un de déposition et l'autre de nucléation pour chaque métal (cuivre et cobalt). Ainsi, pour l'alliage Co-Cu, il apparaît que les deux potentiels sont liés à la déposition du cuivre et du cobalt, respectivement. La cinétique de réaction de déposition de cuivre et de cobalt est contrôlée par la diffusion. Le changement du rapport Co/Cu dans l'électrolyte a permis d'observer des modifications dans les courbes voltampérométriques selon la concentration du Cu. L'effet du potentiel appliqué sur le rendement cathodique (R_C) a montré qu'un maximum en R_C (88.22 %) a été obtenu pour un film élaboré à - 1.3 V/EC. L'étude du courant transitoire a montrée que les courbes chronoampérométrique ont toute la même allure avec une augmentation de i_{max} et une diminution de t_{max} en fonction du potentiel appliqué. Le mécanisme de la nucléation lors de l'électrodéposition du Cu, Co et de l'alliage Co-Cu est instantanée suivie d'une croissance (3D) limitée par la diffusion. Le calcul du coefficient de diffusion (D) à différents potentiels appliqués a montré que les valeurs du coefficient de diffusion sont stables. L'étude à différentes valeurs de potentiel a montré que le nombre de sites actifs de nucléation (N_∞) lorsque le potentiel tend vers des potentiels plus négatifs.

Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimie (SIE) à montré que l'impédance mesurée au potentiel appliqué correspond à l'impédance de la couche formé sur n-Si(100). Cette impédance se caractérise par une boucle capacitive à haute fréquence (HF) suivie d'une boucle inductive à basse fréquence (BF).

L'étude de la composition des films a montré que la teneur en Cu et en Co dans les films est en fonction du potentiel appliquée. Lorsque le potentiel devient plus négatif, la teneur en Co augmente dans l'alliage. Ainsi, pour des faibles potentiels (- 0,7 et - 0,9 V/ECS) la composition est de $Co_{27}Cu_{73}$ et $Co_{69}Cu_{31}$, respectivement. Par contre, pour un potentiel de - 1,13 V/ECS, la composition est de $Co_{94}Cu_{06}$.

La caractérisation morphologique des dépôts Co-Cu par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'augmentation du potentiel de déposition conduit à des films

avec des morphologies différentes. À potentiel faible (- 0.9 V/ECS), les grains observés sont faibles et leur taille n'est pas importante. Pour un potentiel de - 1.0 V/ECS, le nombre des grains visibles augmente et leur taille reste presque constante avec une répartition presque homogène sur la surface du film. En revanche à - 1.1 V/ECS, la taille des cristallites augmente (formation des agrégats en Co) et leur répartition n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface. L'épaisseur des films de l'alliage granulaire Co-Cu est constant (620 nm) lors de la variation du potentiel appliqué.

Les résultats relatifs à l'étude structurale des codépôts Co-Cu montrent que les films ont une structure cristalline composée de deux phases cubique face centrée (cfc) et hexagonale (hc).

L'étude des propriétés magnétiques a montré l'existence de deux contributions, l'une ferromagnétique (FM) et l'autre superparamagnétique (SPM) dans les films métalliques. Ces deux contributions sont directement liées aux potentiels de déposition. Effectivement, un comportement FM est observé à des potentiels plus cathodiques ou le pourcentage de Co dans les films est énormément augmenté. Par contre, pour des potentiels plus positifs, une contribution superparamagnétique est observée, signe d'une insertion des précipités magnétiques dans la matrice du cuivre avec une absence des interactions entre ceux-ci.

Publications

1. M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 385.
2. L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, A. Kahoul, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2403.
3. M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, M. Boubatra, A. Kahoul, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 449.
4. L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, *Trans. Inst. Met. Finish.* 89 (2011) 143.
5. M. R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, *Mater. Lett.* 67 (2012) 331.
6. M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirgan , G. Schmerber, A. Dinia, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3907.
7. L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, A. Kahoul, *Trans. Inst. Met. Finish.* 90 (2012) 02.

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des caractéristiques électrochimiques, morphologiques, structurales et des propriétés magnétiques des films minces d'un système granulaire de type Co-Cu, obtenus par électrodéposition sur un substrat de silicium de type n dans un bain sulfate. L'étude cinétique de dépôt du Co-Cu et de l'optimisation des conditions d'électrodéposition des couches d'alliages Co-Cu. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation de l'alliage Co-Cu suit une nucléation de type instantané suivie par une croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) limitée par la diffusion. L'analyse de la composition des alliages par la technique de la spectroscopie d'absorption atomique montre une augmentation notable de la composition en Co lorsque le potentiel tend vers des potentiels plus négatifs. La caractérisation des échantillons a été déterminée par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX) et la magnétométrie à gradient de champ magnétique alternatif (AGFM). La morphologie de la surface des films variée avec le potentiel appliqué. La diffraction X indique que les films d'alliages sont constitués de plusieurs phases : un mélange de Co fcc + hc et Cu cfc structures en fonction du potentiel appliqué. L'aimantation de ces alliages est prononcée pour concentration en Co élevée et par conséquent à des potentiels de déposition plus négatives.

Cette étude nous a permis de déterminer qualitativement les conditions d'électrodéposition du Co-Cu et en particulier l'effet du potentiel appliqué. Celle-ci est fondamentale et indispensable pour la réalisation d'un dispositif magnétique par voie électrochimique.

Mots clés : Alliage granulé, Films Co-Cu, Electrodeposition, Nucléation-Croissance, Morphologie, Structure, Propriétés magnétiques.

Abstract

In this work, we are interested in studying the electrochemical characteristics, morphological, structural and magnetic properties of Co-Cu granular system obtained by electrodeposition on an n-Si wafer from a sulfate bath. Also, the optimization of the conditions and the kinetic study of the electrodeposition of Co-Cu layers are investigated. The nucleation and growth kinetics at the initial stages of Co-Cu studied by current transients indicate a 3D island growth (Volmer-Weber); it is characterized by an instantaneous nucleation mechanism followed by diffusion limited growth. The analysis of composition reveals a variation of the deposit composition when switching potential is varied. The morphological, structural and magnetic characterizations of the obtained Co-Cu were carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and alternating gradient field magnetometers (AGFM). The surface morphology of the deposits varies greatly with the potential deposited. X-ray diffraction analysis showed that the films crystallize in varieties of phases; a mixture of Co fcc and hc, and Cu fcc structures, greatly related to applied potential. The increase of the applied potential induces a decrease in the grain size and the lattice constant. The magnetization of the alloys was found to be enhanced for high Co concentrations and consequently at high deposition potential.

This study allowed us to qualitatively determine the conditions for electrodeposition of Co-Cu and in particular the effect of applied potential. This is fundamental and indispensable for the realization of a magnetic device electrochemically.

Keyword: Granular Alloy, Cu-Co Films, Electrodeposition, Nucleation-Growth, Morphology, Structure, Magnetic properties.

ملخص

في هذا العمل نهتم بدراسة الخصائص الكهروكيميائية، الهيكلية، البنيوية والخصائص المغناطيسية لرقائق السبيكة الحبيبية كوبالت-نحاس (Co-Cu)، تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي على ركيزة سيليسيوم من نوع n في حمام يحتوي على أيونات الكبريت. الدراسة الحركية للتوضع الكهروكيميائي وتحسين شروط التوضع الكهروكيميائي للمزيج الحبيبي كوبالت-نحاس. أشار تحليل التيار الانتقالي بواسطة استعمال النموذج النظري لشريفكر هيلز إلى أن آلية إنشاء المزيج Co-Cu هي آلية لحظية متبوعة بنمو ثلاثي الأبعاد (Volmer-Weber) محدود بالانتشار. بين تحليل العناصر ل للمزيج بتقنية مطيافية الامتصاص الذري زيادة واضحة في نسبة الكوبالت عندما يكون فرق الكمون في قيمه الأكثر سلبية. لقد تم تحديد البنية للعينات بمختلف طرق التحليل أي بتقنية انحراف الأشعة X (DRX)، والمجهر الإلكتروني (MEB) والمائتومتري المدرج ذو حقل مغناطيسي متناوب (AGFM). وأظهرت الخصائص المورفولوجية التي أجريت بواسطة MEB أن مورفولوجية سبائك تختلف باختلاف فرق الكمون الموضوع. أكد التحليل البنيوي DRX أن سبائك المزيج تتكون من عدة أطوار: خليط من fcc + hc Co و cfc Cu بنيات يدلالة فرق الكمون المطبق. الخصائص المغناطيسية (AGFM) لهاته السبائك واضحة لأجل التركيز العالي في الكوبالت الناتج عن فروق الكمون الأكثر السلبية للترسيب الكهروكيميائي.

هذه الدراسة سمحت لنا نوعا ما بتحديد شروط التوضع الكهروكيميائي لمزيج Co-Cu وخاصة تأثير فرق الكمون المطبق. هذا أساسي وضروري لتحقيق جهاز أو تركيب مغناطيسي بواسطة طريقة كهر وكيميائية.

الكلمات الفاتحة: مزيج حبيبي، سبائك Co-Cu، التوضع الكهر وكيميائي، إنشاء- نمو، مورفولوجي، بنية، خصائص مغناطيسية