

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie des Polymères

Par

NEHAOUA Kamel

THÈME

**Contribution à l'élaboration électrochimique d'un
composite Semiconducteur/Polypyrrole-Cu/In pour
application en électronique.**

Soutenue le 15 / 07 / 2020 devant le Jury :

BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ZEGADI Ameer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-directeur de thèse
TELLI Laid	Professeur	Univ. Mohamed Boudiaf M'sila	Examineur
DADACHE Derradji	MCA	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
SELLOUM Djamel	MCA	Univ. Kasdi Merbah Ouargla	Examineur



Résumé



Cette thèse décrit la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite polypyrrole-particules métalliques de cuivre ou d'indium sur des substrats d'ITO et de n-silicium. Après une étude cinétique de l'électrodéposition du cuivre et de l'indium sur les substrats, Des composites ont été élaborées par insertion de particules métalliques de cuivre et d'indium dans les films de polypyrrole. Les films de polymères ont été obtenus par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile. L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique a montré l'insertion du cuivre et d'indium dans les films de polypyrrole. La caractérisation du matériau composite polypyrrole-cuivre par la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique a montré la présence de microparticules de cuivre dispersés dans le film de polymère.

Mots-Clés : Matériaux composites ; Electrodeposition ; Hétérostructures ; Polypyrrole ; Silicium ; ITO ; Cuivre ; Indium.

Abstract



Thesis title: Contribution to an electrochemical elaboration of a composite Semiconductor/Polypyrrole-Cu/In for application in electronics

Abstract:

This thesis reports on the synthesis and characterization of a composite polypyrrole-metallic particles of copper or indium on ITO and n-silicon substrates. After a kinetic study of the electrodeposition of copper and indium on the substrates, composites were developed by inserting metallic particles of copper and indium in the polypyrrole films. The polymer films were obtained by electrochemical oxidation of the monomer in acetonitrile medium. The electrochemical study by cyclic voltammetry has shown the insertion of copper and indium in polypyrrole films. Characterization of the polypyrrole-copper composite material by scanning electron microscopy and atomic force microscopy has shown the presence of copper microparticles dispersed in the polymer film.

Keywords: Composite Materials; Electrodeposition; Heterostructures; Polypyrrole; Silicon; ITO; Copper; Indium.



ملخص

العنوان: المساهمة في تطوير كهروكيميائي لمركب نصف ناقل/In/Cu-Polypyrrole للتطبيق في الإلكترونيات

ملخص:

تقدم هذه الرسالة تقريراً عن تركيب وتوصيف جزيئات مركب polypyrrole-metal من النحاس أو الإندسيوم على ركائز ITO و n-silicon. بعد دراسة حركية للإفراز الكهربائي للنحاس والإندسيوم على الركائز ، تم تطوير المواد المركبة عن طريق إدخال جزيئات معدنية من النحاس والإندسيوم في أفلام polypyrrole. تم الحصول على أفلام البوليمر عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية للمونومر في وسط الأسيتونيتريل. أظهرت الدراسة الكهروكيميائية التي أجريت بواسطة قياس الجهد الدوري إدخال النحاس والإندسيوم في أفلام بولي برون. أظهر توصيف المواد المركبة من مادة البولي بروبيلين عن طريق المسح المجهرى للإلكترون والمجهرى للقوة الذرية وجود جسيمات دقيقة من النحاس مشتتة في فيلم البوليمر.

الكلمات المفتاحية: المواد المركبة، الترسيب الكهروكيميائي، متعدد الهياكل، البوليبيرول، السيليسيوم، ITO، النحاس، الإندسيوم.

Dédicace





Remerciements



Allah merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire à l'aboutissement de ce travail.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés dans le laboratoire de recherche :

Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS) - Université Ferhat Abbas – Sétif 1.

Ma gratitude profonde et mes vifs remerciements au Prof. ZEGADI Ameer de l'Université Ferhat Abbas de Sétif, en sa qualité de directeur de thèse, pour sa disponibilité ainsi de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, et pour avoir dirigé ce travail dans un esprit de confiance et d'amitié.

Je tiens à remercier Prof. ZOUAOUI Ahmed, co-directeur de thèse, qui m'a fait don de ses compétences, de ses connaissances et de son temps avec chaleur tout au long de ce travail.

Je suis honoré que Monsieur BENANIBA Mohamed Tahar, Prof. à l'Université Ferhat Abbas de Sétif 1, ait accepté de présider le jury de ma thèse. Je le remercie chaleureusement. Je remercie aussi Monsieur TELLI Laid, Prof. à l'Université de Mohamed Boudiaf de M'sila, Monsieur, DADACHE Derradji Maître de Conférences A à l'Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou-Arréridj, et Monsieur, SELLOUM Djamel Maître de Conférences A à l'Université Kasdi Merbah d'Ouargla, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse en qualité d'examineurs. Que leurs remarques et leurs critiques soient les bienvenues.

Je tiens à remercier tous mes collègues et membres du laboratoire CCNS de l'Université Ferhat Abbas – Sétif 1.

Je tiens également à remercier tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'élaboration de ce travail.



Liste des Acronymes



PPy	Polypyrrole
Si	Silicium
ITO	Oxyde d'étain dopé à l'indium (Indium Tin Oxide)
PV	Photovoltaïque
CV	Voltammétrie cyclique
MET	Microscope à Effet Tunnel
MEB	Microscope Electronique à Balayage (SEM : Scanning Electronic Microscope)
AFM	Microscope à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
TCO	Oxyde Conductif Transparent
IR	Infrarouge
PANI	Polyaniline
PTh	Polythiophène
PCE	Polymère Conducteur Electrique
PCI	Polymère Conducteur Ionique
LCD	Ecran à cristaux liquides
CIS	CuInSe_2
ECS	Electrode au Calomel Saturé
UV	Ultraviolet
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
EDX	Energie Dispersive de rayons X
HF	Acide fluorhydrique

Liste des Figures



Figure	Titre	Page
Introduction générale		
1	<i>Les applications potentielles de l'électronique organique selon l'association OE-A (Organic and Printed Electronics) [10].</i>	3
2	<i>La configuration schématique de l'hétérojonction hybride (semiconducteur/Polymère modifié) à réaliser. Le schéma à gauche montre la zone de charges ainsi créée.</i>	6
Chapitre 1		
1	<i>Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction.</i>	11
2	<i>Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par M.E.T [27].</i>	13
3	<i>Structure cristalline du silicium (type diamant).</i>	13
4	<i>Variation de la mobilité de Si en fonction de la concentration des impuretés [28].</i>	14
5	<i>Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons [29].</i>	15
6	<i>Structure de quelques polymères organiques conducteurs [41].</i>	20
7	<i>Structure conjuguée des PCI, avec (a) Polyacétylène ; (b) Polypyrrole ; (c) Polythiophène ; (d) Polyphénylène vnylène et (e) Polyaniline.</i>	20
8	<i>Diagramme de Pourbaix Tension-pH du cuivre à 10^{-2} M [54].</i>	24
9	<i>Diagramme de Pourbaix Tension-pH de l'indium [54].</i>	27
10	<i>Principe d'opération d'une cellule solaire.</i>	29
11	<i>Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole N-substitués.</i>	30
12	<i>Mécanisme rédox du polypyrrole.</i>	31

Liste des Figures



13	<i>Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)-M(0) ; M est Pd ; Pt ou Rh . V^{2+}/V^+ est le couple rédoxdication / radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrrolique [81].</i>	32
14	<i>Boucles d'hystérésis AGFM d'électrodes modifiées : ITO/film polymère après (a) une seule insertion de cobalt; (b) après trois insertions de cobalt [86].</i>	33
15	<i>Caractéristiques I(V) des hétérostructures Si/PPy-Cu [87].</i>	34

Chapitre 2

1	<i>Structure chimique du pyrrole.</i>	36
2	<i>Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.</i>	39
3	<i>Voltammétrie cyclique pour la réaction rédox $Ox+né \rightleftharpoons Red$ avec, Ox et Red fixés à la surface de l'électrode sous forme de monocouches. E_0 surf : Potentiel standard du couple Ox/Red fixé à l'électrode.</i>	39
4	<i>Circuit équivalent de Randle.</i>	44
5	<i>Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).</i>	46

Chapitre 3

1	<i>Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées dans une solution qui contient $4 \times 10^{-3} M$ $CuSO_4$ et $0.1 M$ Na_2SO_4. a) pH= 4,95 ; b) pH= 2,56 avec $v = 100$ mV/s.</i>	48
2	<i>Diagrammes d'impédances correspondant aux différents temps de traitement de n-silicium (100), en milieu aqueux contenant $0.1 M$ de Na_2SO_4. A : avant traitement, b : après 2 minutes, c : après 5 minutes, d : après 10 minutes et e : après 35 minutes.</i>	50
3	<i>Electrodéposition de cuivre sur une électrode de n-Si(111) ($S=1 \times 0.30$ cm²). (a) Un cycle ; (b) Un balayage répétitif, avec $v = 0.1$ V/s, pH=3 [109].</i>	51

Liste des Figures



4	<i>Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydoréduction électrochimique du cuivre. (a) 10 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50 mV/s et (d) 100 mV/s.</i>	52
5	<i>Variation des courants de pics (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (\sqrt{v}).</i>	53
6	<i>Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution qui contient 5×10^{-3} M de chlorure de cuivre et 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium de type n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), à $v = 100 \text{ mV/s}$.</i>	54
7	<i>Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de 0,5 M de KCl, après une coulométrie d'une solution de 5×10^{-3} M de chlorure de cuivre et 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium-n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), le potentiel appliqué -1200 mV/ECS et à différentes quantités de charge.</i>	56
8	<i>Electrodéposition de l'indium sur une électrode de n-Si(111), $S = 0.30 \text{ cm}^2$. a) Un cycle ; b) Balayage répétitif, à $v = 0.1 \text{ V/s}$ et pH 3.</i>	57
9	<i>Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution contenant 8×10^{-3} M de chlorure de l'indium et 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium-n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), à $v = 100 \text{ mV/s}$ à différents pH.</i>	58
10	<i>Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de 0,5 M de KCl, après une coulométrie d'une solution de 8×10^{-3} M de chlorure de l'indium et de 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium-n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), le potentiel appliqué $E = -1400 \text{ mV/ECS}$ avec les charges passées : a : 5 mC ; b : 10 mC ; c : 20mC.</i>	59
11	<i>Courbe de voltammétrie cyclique du substrat ITO dans une solution aqueuse de 0.008 M de CuSO_4 et 0.5 M de Na_2SO_4, avec pH 5, à $v = 0.05 \text{ V/s}$.</i>	60
12	<i>Courbes de voltammétrie cyclique du substrat ITO dans une solution aqueuse de 0.008 M de CuSO_4 et 0.5 M de Na_2SO_4, avec pH 5, à différentes vitesses de balayage.</i>	61
13	<i>Tracé de la densité de courant (I_{pc}) par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage (\sqrt{v}).</i>	62
14	<i>Tracés des courants transitoires à différents potentiels imposés. (a) données expérimentales ; (b) modélisation théorique.</i>	64
15	<i>La portion initiale du courant transitoire en fonction de : (a) \sqrt{t} et (b) $t^{3/2}$.</i>	66

Liste des Figures



16	<i>Comparaison entre les courbes expérimentales de $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) par rapport aux prédictions théoriques pour les nucléations instantanée et progressive.</i>	67
17	<i>Vues 3D d'images AFM montrant la topographie de surface de : (a) ITO; (b) Cu/ITO préparé par électrodéposition.</i>	68

Chapitre 4

1	<i>Voltampérogramme du monomère pyrrole sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile et LiClO_4 0.1M à $v = 20$ mV/s.</i>	71
2	<i>Voltampérogrammes du monomère pyrrole sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile et LiClO_4 0.1M par balayage successif (30 cycles) à $v=20$mV/s.</i>	71
3	<i>Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après un dépôt d'un film de polymère à $E = 1.1$ V/ECS à $v = 20$ mV/s sur une électrode de platine.</i>	72
4	<i>Voltampérogramme cyclique d'une solution CH_3CN et 0.1 M en LiClO_4 sur une électrode de n-Si(111), $S=0,30\text{cm}^2$ et $v = 0.1$ V/s.</i>	73
5	<i>Voltampérogramme cyclique sur une électrode de n-Si(111) dans CH_3CN 0,1M en LiClO_4 et 4×10^{-3}M en Pyrrole, à $v = 0.1$ V/s.</i>	74
6	<i>Electropolymérisation du Pyrrole par des balayages répétitifs sur n-Si(111), $S = 0.30$ cm^2, dans CH_3CN 0,1 M en LiClO_4 et 4×10^{-3}M en Pyrrole à $v = 100$ mV/s.</i>	75
7	<i>a) Courbe de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant 4×10^{-3} M en monomère et 0,1 M en LiClO_4, sur une électrode de silicium ($S=0.30$ cm^2), à $I_{\text{imposé}} = 0.5$ mA. b) Schéma de croissance du film de polymère par zone.</i>	76
8	<i>Courbe de chronopotentiométrie d'une solution de CH_3CN contenant 4×10^{-3} M en monomère et 0,1 M en LiClO_4 sur une électrode de n-silicium ($S=0.30$ cm^2).</i>	78
9	<i>a) Image MEB du film de polypyrrole déposé sur n-Si (111) par la méthode galvanostatique, $i = 0.3$ mA/cm^2, $Q = 250$ mC/cm^2. b) Image AFM du film.</i>	79

Liste des Figures



10	<i>Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode d'ITO dans une solution d'acétonitrile contenant 10^{-1} M de LiClO_4 et 4×10^{-3} M pyrrole, à $v = 0.02$ V/s.</i>	79
11	<i>Electropolymérisation du monomère par un balayage répétitif dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 et 4×10^{-3} M en monomère à $v = 0.02$ V/s, sur une électrode d'ITO.</i>	80
12	<i>Méthode de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de cuivre/indium.</i>	81
13	<i>Electrodéposition de cuivre sur le polypyrrole sur une électrode de n-Si(111) ($S=0.30$ cm²), entre -1.5 à -0.2 V/ECS, avec $v = 10$ mV/s à pH 5.</i>	82
14	<i>Electrodéposition de cuivre sur n-Si/polypyrrole par balayage à $v = 10$ mV/s après complexation dans une solution de chlorure de cuivre 5×10^{-3} M pendant 20 minutes.</i>	83
15	<i>Electrodéposition de l'indium sur le polypyrrole/n-Si(111), de surface $S=0,30$ cm², avec $v = 10$ mV/s à pH 3.</i>	84
16	<i>Electrodéposition de l'indium sur n-Si/polypyrrole par balayage à $v = 10$ mV/s après trempage dans une solution de chlorure de l'indium 8×10^{-3} M pendant 20 minutes.</i>	85
17	<i>Electrodéposition de l'alliage cuivre-indium sur polypyrrole/n-Si(111) ($S=0,30$ cm²), par balayage répétitif (10 cycles), avec $v = 0.05$ V/s et à pH 3.</i>	86
18	<i>Images AFM des films de matériaux composites sur le Silicium (111). a) PPY ; b) Cu incorporé ; c) Cu directe ; d) In incorporé ; e) In directe ; f) Cu-In directe.</i>	87
19	<i>Images MEB obtenues après dépôt de cuivre sur polypyrrole à -1,2 V/ECS dans la solution de 0.1 M de CuSO_4. a) 100 secondes ; b) 200 secondes.</i>	88

Liste des Tableaux



Tableau	Titre	Page
Chapitre 1		
1	<i>Eléments dopants du silicium.</i>	16
2	<i>Propriétés physiques d'ITO.</i>	17
3	<i>Propriétés physico-chimiques du cuivre.</i>	23
4	<i>Propriétés physico-chimiques de l'indium.</i>	25
Chapitre 3		
1	<i>Valeurs des courants (I_{pc}) et des potentiels (E_{pc}).</i>	53
2	<i>Détermination du coefficient de diffusion de cuivre aux différents potentiels imposés.</i>	68

Sommaire



	Page
Résumé	<i>i</i>
Abstract	<i>ii</i>
ملخص	<i>iii</i>
Dédicace	<i>iv</i>
Remerciements	<i>v</i>
Liste des acronymes	<i>vi</i>
Liste des Figures	<i>vii</i>
Liste des Tableaux	<i>xii</i>
 Sommaire	
Introduction Générale	1
 Chapitre 1 Généralités sur les Semiconducteurs et les Polymères Organiques Conducteurs	8
1.1 RAPPELS SUR LES SEMICONDUCTEURS	9
1.1.1 Introduction	9
1.1.2 Principe de la structure des bandes	9
1.1.3 Modification des propriétés électriques	10
1.1.3.1 Semiconducteur intrinsèque	10
1.1.3.2 Dopage	11
1.2 GENERALITES SUR LE SCILICIUM	12
1.2.1 Introduction	12
1.2.2 Structure cristalline	13
1.2.3 Propriétés électriques	14
1.2.4 Propriétés optiques	15
1.2.5 Le dopage	16
1.3 OXYDE D'ETAIN DOPE A L'INDIUM (ITO)	16
1.3.1 Définition	16
1.3.2 Propriétés structurales	17
1.3.3 Propriétés physiques	17
1.3.4 Propriétés électriques	17
1.3.5 Propriétés optiques	18
1.3.6 Applications	18
1.4 LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS	19
1.4.1 Historique	19
1.4.2 Types de polymères conducteurs	20
1.4.2.1 Polymères conducteurs électroniques	20

Sommaire



1.6.2.2	Polymères conducteurs ioniques	21
1.4.3	Applications	21
1.4.3.1	Electrochromisme	21
1.4.3.2	Transport électrique	21
1.4.3.3	Photovoltaïque	21
1.4.3.4	Inhibiteurs de corrosion	22
1.4.3.5	Electrocatalyse	22
1.5	LES METAUX	22
1.5.1	Le cuivre	22
1.5.1.1	Description et propriétés du cuivre et ses alliages	22
1.5.1.2	Applications du cuivre	23
1.5.1.3	Diagramme d'équilibre tension-pH du cuivre	24
1.5.2	L'indium	24
1.5.2.1	Propriétés de l'indium	24
1.5.2.2	Domaines d'application de l'indium	25
1.5.2.3	Diagramme d'équilibre tension-pH de l'indium	27
1.6	LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES	27
1.6.1	Définition	27
1.6.2	Historique	28
1.6.3	Principe de fonctionnement	28
1.7	MATERIAUX COMPOSITES POLYMERES-METAL	29
1.7.1	Introduction	29
1.7.2	Modification d'électrodes par des films de polymères	30
1.7.3	Modification d'électrodes par des films de polypyrrole	30
1.7.4	Incorporation de particules métalliques dans des films de polymères	31
1.7.5	Application des électrodes	31
1.8	Conclusion	34
Chapitre 2		35
Techniques Expérimentales		
2.1	ELECTROCHIMIE	36
2.1.1	Les solvants	36
2.1.2	Les électrolytes supports	36
2.1.3	Les réactifs	36
2.2	APPAREILLAGE ET INSTRUMENTATION	36
2.3	TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES	38
2.3.1	Techniques électrochimiques	38
2.3.1.1	La voltampérométrie cyclique	38
2.3.1.2	La chronocoulométrie	40
2.3.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	41
2.3.2.1	Calcul de l'impédance faradique	43
2.3.2.2	Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance	44
2.4	CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE	44
2.4.1	Microscope électronique à balayage (MEB)	44
2.4.2	Microscopie à force atomique (AFM)	45

Sommaire



Chapitre 3	Etude Electrochimique du Cuivre et de l'Indium	47
3.1	ELECTRODEPOSITION DE CUIVRE	48
3.1.1	Etude sur carbone vitreux	48
3.1.2	Etude du dépôt de cuivre sur le silicium	49
3.1.2.1	Nettoyage de la surface de silicium	49
3.1.2.2	Caractérisation par spectroscopie d'impédance	49
3.1.2.3	Etude du comportement de cuivre sur n-Si(111)	50
3.1.2.4	Etude cinétique de dépôt du cuivre sur le silicium	52
3.1.3	Caractérisation par coulométrie	55
3.2	ELECTRODEPOSITION DE L'INDIUM	56
3.2.1	Etude électrochimique de l'indium sur n – Si(111)	56
3.2.2	Etude cinétique du dépôt de l'indium sur silicium	58
3.2.3	Caractérisation par coulométrie	59
3.3	ELECTROCHIMIE ET CINETIQUE DU CUIVRE SUR ITO	60
3.3.1	Etude électrochimique	60
3.3.2	Etude cinétique	61
3.3.2.1	Effet de la vitesse de balayage	61
3.3.2.2	Chronoamperométrie	62
3.3.2.3	Modélisation de la nucléation	63
3.3.2.4	Analyse du flanc montant des tracés des courants transitoires	64
3.3.2.5	Analyse du courant	65
3.3.2.6	Coefficient de diffusion	67
3.3.3	Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)	68
Chapitre 4	Etudes Electrochimique et Microscopique d'un Matériau Composite	69
4.1	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU PYRROLE	70
4.1.1	Etude électrochimique sur platine	70
4.1.2	Etude électrochimique sur le silicium	73
4.1.2.1	Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte	73
4.1.2.2	Electropolymérisation du monomère sur le silicium-n	74
4.1.2.3	Caractérisation par coulométrie	76
4.1.2.4	Caractérisation du film par MEB et AFM	78
4.1.3	Etude électrochimique sur ITO	78
4.2	INSERTION DE CUIVRE/INDIUM DANS LE POLYPYRROLE	80
4.2.1	Déposition du cuivre dans le polypyrrole	81
4.2.1.1	Dépôt par voltammétrie cyclique	81
4.2.1.2	Dépôt par trempage et réduction	82
4.2.2	Déposition de l'indium dans le polypyrrole	83
4.2.2.1	Dépôt par réduction directe	83
4.2.2.2	Dépôt par trempage et réduction	84
4.2.3	Déposition de l'alliage cuivre- indium dans le polypyrrole	85

Sommaire

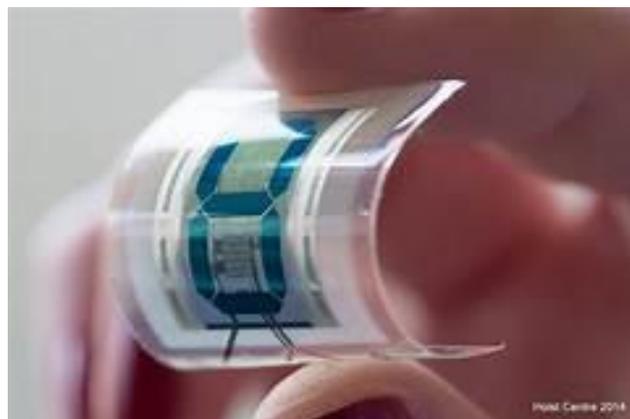


4.2.4	Analyse par microscopie à force atomique (AFM)	86
4.2.5	Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)	88
	Conclusion Générale	89
	Bibliographie	92
Annexe		106
	Article	107

Introduction Générale



A sample of the ultra-thin and ultra-flexible electronic material that could be printed and rolled out like newspaper, for the touchscreens of the future. Source: RMIT University



Introduction Générale



Le domaine des matériaux a été révolutionné depuis maintenant plusieurs décennies et ceci depuis la découverte des semiconducteurs organiques en raison de leurs propriétés électriques et optiques [1]-[4]. Cette découverte a permis le développement de procédés à faible coût basant sur des techniques simples de dépôts pour des applications très variées dans les domaines de l'électronique, l'optoélectronique, la photonique, ou encore le domaine des capteurs [5]-[7].

Basés sur la délocalisation électronique résultant de l'alternance entre simples et doubles liaisons [5], les matériaux organiques π -conjugués, seuls ou structurés en films minces, présentent une configuration électronique apparentée à celle des semiconducteurs inorganiques conventionnels, avec un gap optique facilement modulable par ingénierie moléculaire.

Les premières démonstrations de propriétés d'électroluminescence sur ces matériaux, en particulier concernant les polymères conjugués [3], ont ouvert la voie aux domaines aujourd'hui très dynamiques de l'optoélectronique plastique et de l'électronique en général. La possibilité d'exploiter ces nouveaux matériaux sous la forme d'encres imprimables en conditions ambiantes (basses températures et aux pressions proches de la pression atmosphérique) par des technologies compatibles avec les grandes surfaces a ouvert la voie à une électronique grand public capable d'adresser certains des besoins spécifiques des sociétés contemporaines reposant sur les technologies de la communication, tout en permettant des approches vertes plus respectueuses du contexte énergétique. Les applications sont ainsi nombreuses [8]-[9], voir la figure 1, qui incluent l'électronique nomade grand public ; production, le cas des cellules solaires, et récupération d'énergie, le cas des micro-sources pour les systèmes énergétiques autonomes ; affichage et éclairage ; capteurs variés pour le domaine industriel, pour l'habitat et dans le cadre hospitalier pour l'autonomie des personnes ; emballages intelligents ; diagnostics médicaux.

Introduction Générale



Figure 1 : Les applications potentielles de l'électronique organique selon l'association OE-A (Organic and Printed Electronics) [10].

Les matériaux et dispositifs électroniques et optoélectroniques inorganiques traditionnels ou classiques ont changé la façon dont les gens vivent et pensent au 20^{ème} siècle. Le développement des théories mécaniques classiques et quantiques, en particulier la découverte et le développement de semiconducteurs inorganiques classiques et d'appareils électroniques/optoélectroniques ultérieurs tels que radios, téléphones, télévisions, circuits intégrés et ordinateurs, a donné naissance à la société humaine d'une "ère de l'information" et un "village planétaire", où les informations sont traitées et transférées au niveau et à la vitesse des électrons et des photons. Néanmoins, la demande et la motivation pour une vitesse plus rapide, une plus grande capacité, une taille plus petite, un poids plus léger, une forme flexible et des appareils à faible coût et respectueuse de l'environnement ont poussé les gens à prêter attention aux matériaux électroniques et optoélectroniques à base organique et polymère à développement rapide, en particulier depuis la découverte de polymères conducteurs dans les années 1970 [11]–[13]. Le prix Nobel de chimie 2000, décerné à MacDiarmid, Heeger et Shirakawa, a démontré les progrès et le potentiel de ce domaine. Il existe des similitudes ainsi que des différences

Introduction Générale



entre les semiconducteurs inorganiques et organiques, et certains mécanismes fondamentaux des processus optoélectroniques organiques/polymères sont toujours à l'étude et en discussion.

Les matériaux semiconducteurs polymériques amorphes ont suscité un intérêt significatif dans le domaine de l'électronique organique en raison de leurs avantages de traitement [14]–[17]. La possibilité d'appliquer ces matériaux à basse température en utilisant des techniques de revêtement en solution a entraîné une intense activité de recherche ces dernières années. Les développements dans les domaines des transistors à effet de champ organiques (OFET ou OTFT), des diodes électroluminescentes organiques (OLED), des photodétecteurs organiques et du photovoltaïque organique (OPV) ont désormais rendu l'électronique organique commercialement viable. La capacité de traitement de la solution à basse température permet une impression ou un revêtement rouleau par rouleau sur des substrats en plastique flexible, ce qui devrait conduire à des appareils électroniques légers et peu coûteux, y compris entre autres des écrans, des appareils photovoltaïques et des batteries en couches minces.

Notre contribution du travail réalisé dans le cadre de cette thèse rentre dans ce contexte qui consiste à l'élaboration et la caractérisation d'hétérojonctions hybrides en vue d'applications dans les domaines d'électronique et d'optoélectronique. Une hétérojonction est une jonction formée par deux matériaux (semiconducteurs ou polymères) différents ou par un métal et un matériau (semiconducteurs ou polymères).

Les polymères conducteurs sont des matériaux de base pour un grand nombre de nanocomposants, leurs applications potentielles sont nombreuses et concernent en particulier la microélectronique et l'optique non linéaire. Parmi ces polymères, le polypyrrole (PPy) est l'un des plus populaires en raison de sa conductivité élevée [18]–[19].

L'impact du dépôt électrochimique de cuivre ou autres métaux tel que l'indium sur des substrats métalliques ou semiconducteurs est significatif en fabrication électronique [20]. Le contrôle des propriétés du film métallique électrodéposé est un

Introduction Générale



aspect important à résoudre. L'addition de composés organiques aux bains électrolytiques est largement utilisée pour contrôler le processus d'électrodéposition ainsi que la qualité et les propriétés des dépôts [21]. Les mécanismes d'électro-cristallisation et de morphologie du dépôt sur les divers substrats (métalliques et semiconducteurs) sont largement étudiés à l'aide de diverses techniques [22].

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

La modification de la surface d'une électrode par le dépôt d'un polymère contenant une espèce électro-active peut être réalisée à partir de :

- ✚ Un polymère préformé portant sur son squelette l'espèce électro-active. Le dépôt est obtenu par immersion de l'électrode dans un solvant solubilisant le polymère électro-actif ou par évaporation sur l'électrode d'une goutte de cette solution. Les polymères utilisés dans cette procédure sont pour la plupart non conducteurs électroniques.
- ✚ La polymérisation directe sur l'électrode d'un monomère polymérisable substitué par des groupes électro-actifs. La procédure la plus courante est la polymérisation électrochimique (appelée aussi électro-polymérisation).

Notre objectif dans ce travail repose sur la l'étude et la réalisation d'un dispositif électronique, une fois achevé aura la configuration schématique montrée dans la figure 2. Il est à base d'une hétérojonction composée d'un semiconducteur, dans notre cas le silicium (Si) ou l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), et d'un polymère conducteur, dans notre cas le polypyrrole (PPy). Le monomère a été synthétisé au Département de Chimie Moléculaire, Université Joseph Fourier Grenoble (France). L'insertion de particules

Introduction Générale



métalliques dans des films polymériques améliore les propriétés de ces composites polymère/métal.

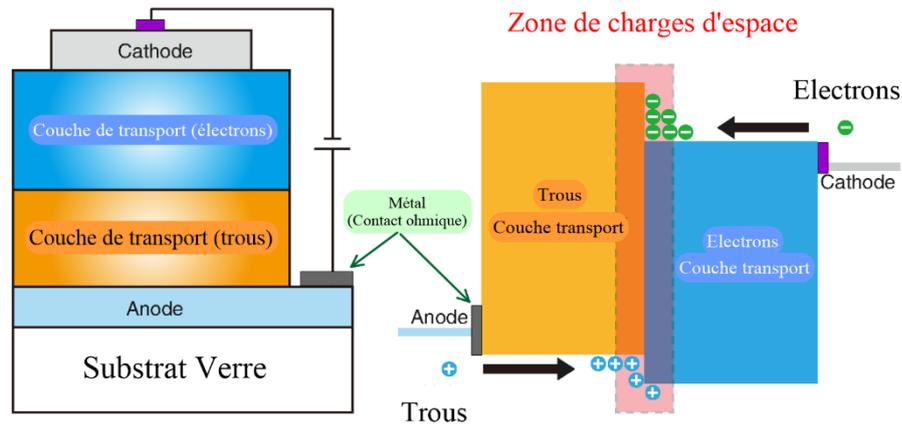


Figure 2 : La configuration schématique de l'hétérojonction hybride (semiconducteur/Polymère modifié) à réaliser. Le schéma à gauche montre la zone de charges ainsi créée.

Cette thèse comprend une introduction générale, quatre chapitres et une conclusion générale.

- ✚ Le premier chapitre rappelle des notions sur :
 - les semiconducteurs et leurs propriétés physiques avec une attention particulière donnée à ceux utilisés dans ce travail : le silicium (Si) et l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ;
 - les polymères organiques conducteurs et leurs applications ;
 - les métaux en général, et le cuivre et l'indium, en particulier, ceux que l'on utilise dans ce travail ;
 - les cellules photovoltaïques comme application ;
 - les matériaux composites Semiconducteurs/Polymère-Métal et leur applications.

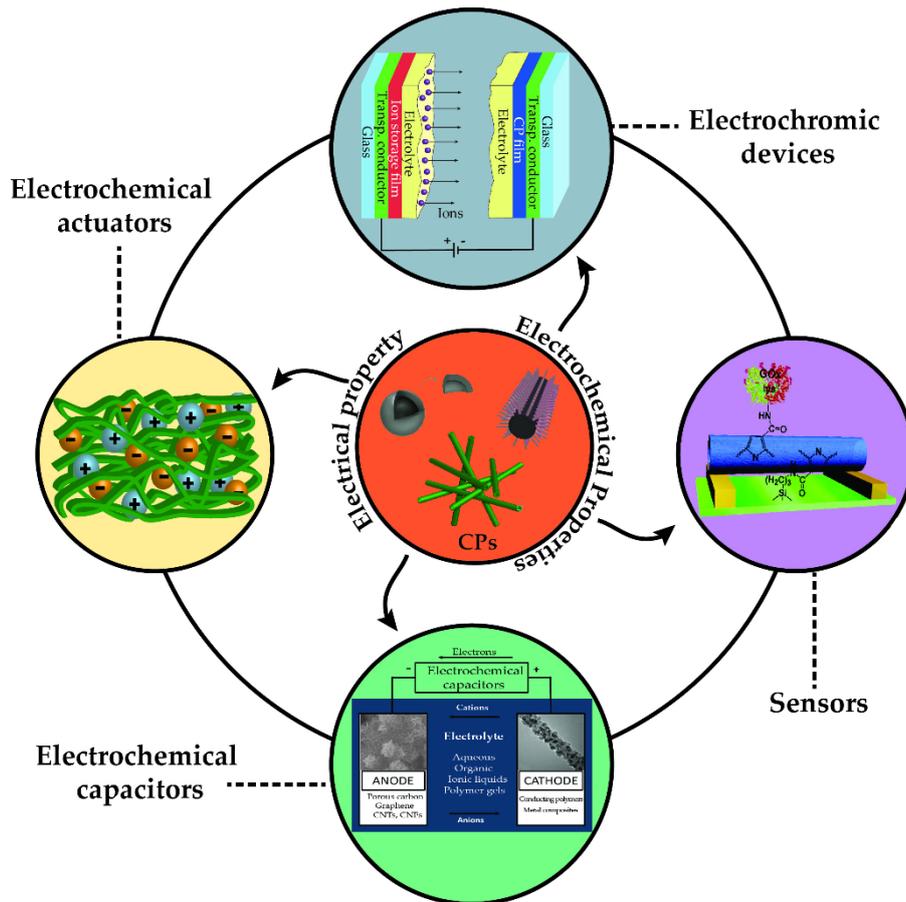
Introduction Générale



- ✚ Dans le deuxième chapitre, on y décrit les différentes techniques expérimentales que l'on a utilisé dans l'électrodéposition des couches minces et les méthodes de caractérisation physique telles que la voltammétrie cyclique, la coulométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique, le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope à force atomique (AFM).
- ✚ Dans le troisième chapitre, on présente les résultats expérimentaux sur le comportement électrochimique du cuivre et de l'indium sur divers substrats. Ceci est suivi par une étude électrochimique et cinétique du cuivre sur des substrats en verre revêtus d'oxyde d'étain dopé à l'indium.
- ✚ Dans le quatrième chapitre on présente les résultats expérimentaux obtenus sur l'électrochimie et la morphologie de l'insertion de particules métalliques de cuivre et d'indium dans un film de polypyrrole (PPy) déposé à la surface de substrats de silicium.

Une synthèse des résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement discutés dans la conclusion générale.

Chapitre 1



Généralités sur les Semiconducteurs et les Polymères Organiques Conducteurs

1.1 RAPPELS SUR LES SEMICONDUCTEURS

1.1.1 Introduction

Un semiconducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est possible quoique faible. En effet, la conductivité électrique d'un semiconducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants.

Le comportement électrique des semiconducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semiconducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction. Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement des électrons et ceux des trous qu'ils laissent dans la bande de valence.

Le silicium (Si) est le matériau semiconducteur le plus utilisé commercialement, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle. D'autres semiconducteurs sont aussi utilisés, comme le germanium (Ge), l'arséniure de gallium (GaAs), le carbure de silicium (SiC), l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), etc...

1.1.2 Principe de la structure des bandes

Le comportement des semiconducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme bandes, plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparés par d'autres bandes appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier :

- La dernière bande complètement remplie appelée bande de valence ;
- La bande d'énergie permise suivante appelée bande de conduction.

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (cas des températures proches du zéro absolu) soit semi-remplie d'électrons (cas des métaux). Cependant, c'est la bande de conduction qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

Dans les métaux (conducteurs), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semiconducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court *gap*. L'unique différence entre un semiconducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives. Dans un isolant cette valeur est tellement grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple), les électrons ne peuvent pas passer de la bande valence à la bande de conduction et par conséquent les électrons ne circulent pas dans le solide.

Dans les semiconducteurs cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium). Si on apporte cette énergie (ou plus) aux électrons, par exemple en chauffant le matériau, ou en lui appliquant un champ électromagnétique, ou encore dans certains cas en l'illuminant, les électrons sont alors capables de passer de la bande de valence à la bande de conduction, et de circuler dans le matériau (la figure 1) [23].

1.1.3 Modification des propriétés électriques

1.1.3.1 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur (sans défaut structurel ou impuretés chimiques), son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau. Réellement, il n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le cas du silicium monocristallin pur qui correspond à un semiconducteur parfait [23].

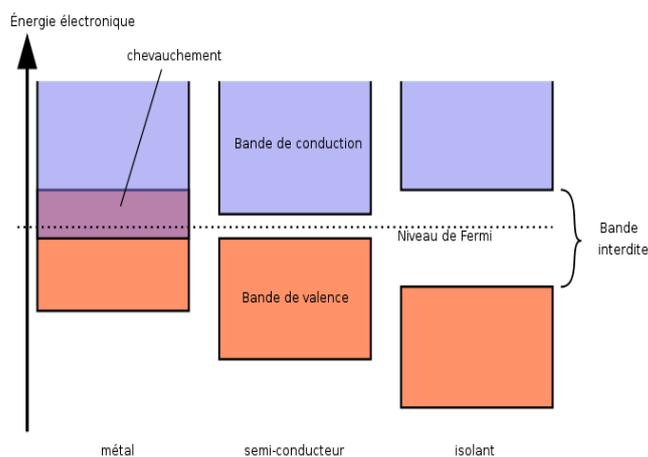


Figure 1 : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant suivant les cas la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction.

1.1.3.2 Dopage

La formation des bandes énergétiques est due à la régularité de la structure cristalline. Toute perturbation de celle-ci tend à créer des états accessibles à l'intérieur de la bande interdite, rendant le gap plus perméable. Le dopage consiste à implanter des atomes correctement sélectionnés (impuretés) à l'intérieur d'un semiconducteur intrinsèque afin d'en contrôler les propriétés électriques.

La technique de dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semiconducteur. Si c'est la densité d'électrons qui augmente, il s'agit d'un dopage de type *N*. Par contre c'est celle des trous qui augmente, il s'agit d'un dopage de type *P*. Les matériaux ainsi dopés sont appelés des semiconducteurs extrinsèques [23].

a) Dopage du type *N*

Le dopage de type *N* consiste à augmenter la densité en électrons dans le semiconducteur intrinsèque. Pour ce faire, on inclut un certain nombre d'atomes riches en électrons dans le semiconducteur. Par exemple, dans le cas du silicium (Si), l'atome de Si a quatre électrons de valence, chacun étant lié à un autre atome de Si voisin par une liaison covalente. Pour doper le silicium en *N*, on inclut un atome ayant cinq électrons de valence, comme ceux de la colonne V du tableau périodique (le phosphore, l'arsenic ou l'antimoine) [24].

b) Dopage de type P

Le dopage de type P consiste à augmenter la densité en trous dans le semiconducteur intrinsèque. Il consiste à inclure un certain nombre d'atomes pauvres en électrons dans le semiconducteur afin de créer un excès de trous. Dans l'exemple du silicium, un atome trivalent (colonne III du tableau périodique) est inclus, généralement un atome de bore. Cet atome n'ayant que trois électrons de valence ne peut créer que trois liaisons covalentes avec ses quatre voisins créant ainsi un trou dans la structure, trou qui pourra être rempli par un électron donné par un atome de silicium voisin, déplaçant ainsi le trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Ils sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires [23]-[24].

1.2 GENERALITES SUR LE SCILICIUM

1.2.1 Introduction

Le silicium a été et restera très probablement le matériau dominant dans la technologie des composants semiconducteurs [23]-[25]. Son abondance riche dans la nature (25,7% de la masse de la croûte terrestre) et sa propriété de toxicité minimale sont des avantages commerciaux le distinguant des autres matériaux synthétiques [26]. Il fait partie de la famille des cristallogènes, son symbole est "Si" et son numéro atomique est "14". Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous formes de composées : soit sous forme de silice, qui est un dioxyde de silicium (SiO_2) et que l'on trouve dans le sable ; soit sous forme de silicates qui sont des sels dérivants de la silice et qui rentrent dans la composition d'une quantité importante de minéraux puisqu'ils constituent 97% de la croûte terrestre. Il est de couleur marron foncé sous sa forme amorphe et gris-noir sous sa forme cristallisée, il est quasi insoluble dans l'eau.

Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre. Il a été, et est, en tant que corps simple, principalement utilisé comme élément d'alliage avec l'aluminium. Près de 55% de la consommation mondiale de silicium est dans l'utilisation industrielle des alliages silicium-aluminium. C'est avec l'arrivée de l'électronique qu'on lui a trouvé de nouveaux usages comme semiconducteur.

1.2.2 Structure cristalline

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristallisé qui est caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité. Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est ininterrompue dans tout le volume, ou des poly-cristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme.

Dans la microphotographie de la figure 2, prise par MET (Microscope à Effet Tunnel), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité [27]. Sa structure cristalline est cubique à face centrée (la figure 3) [28].

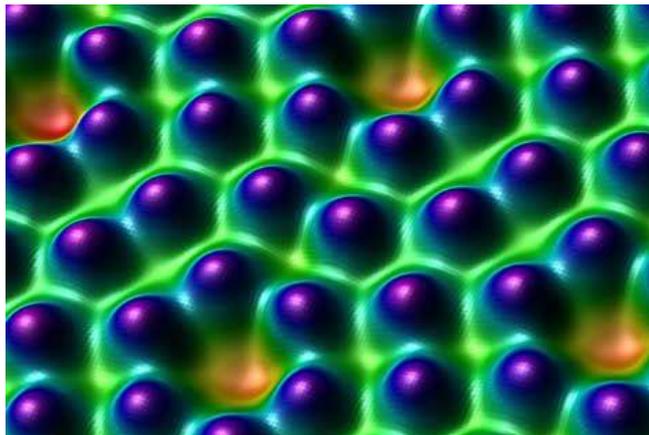


Figure 2 : Microphotographie du réseau cristallin du silicium prise par MET [27].

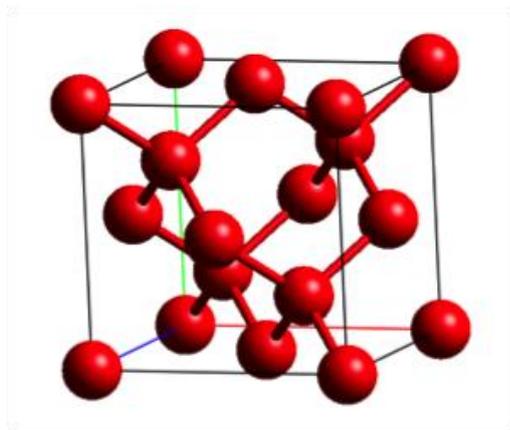


Figure 3 : Structure cristalline du silicium (type diamant).

Dans ce type de structure, chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre. Elle peut être décrite comme étant formée de 2 structures cubiques à faces centrées (cfc) déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale. Ses paramètres caractéristiques : $a = 5,43 \text{ \AA}$ et $r = 2,35 \text{ \AA}$ [23],[28], où a est le paramètre cristallin de la maille et r la distance la plus courte entre deux atomes voisins.

1.2.3 Propriétés électriques

La mobilité

Pour les semiconducteurs non polaires, tel que le silicium, la présence des phonons acoustiques et des impuretés ionisées affectent d'une manière significative la mobilité (μ). La mobilité des semiconducteurs est donnée en générale par la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{\left(\frac{1}{\mu_p} + \frac{1}{\mu_i}\right)} \quad (1)$$

où μ_p est la mobilité due à la présence des phonons acoustiques et μ_i est la mobilité des impuretés ionisées.

La figure 4 montre les mobilités mesurées du silicium en fonction de la concentration des impuretés à la température ambiante. La mobilité diminue avec l'augmentation de la concentration des impuretés (à la température ambiante, les impuretés les plus superficielles sont ionisées).

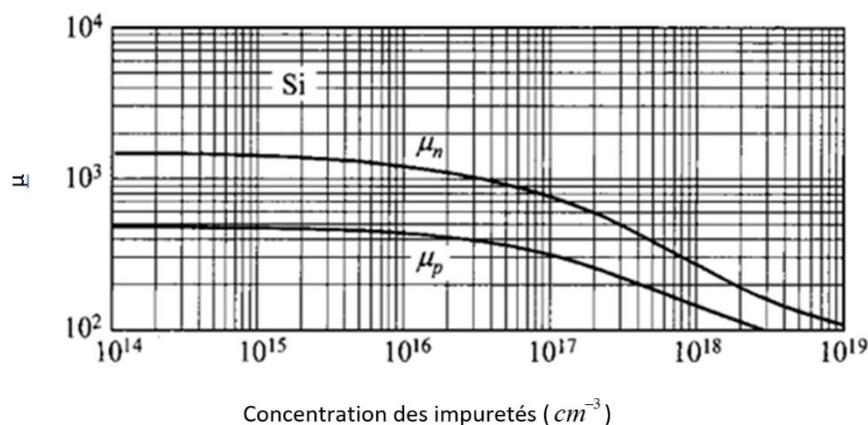


Figure 4 : Variation de la mobilité de Si en fonction de la concentration des impuretés [28].

1.2.4 Propriétés optiques

Le coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante est illustré dans la figure 5. L'absorption augmente rapidement juste au-dessus de 3 eV et passe par un maximum auprès de 3.5 eV. Il y a un pic relativement pointu près de 4.3 eV [29].

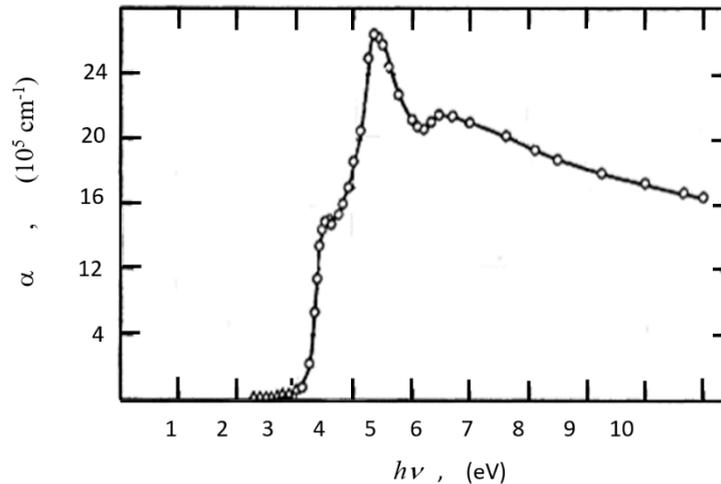


Figure 5 : Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons [29].

Le silicium a un gap indirect. Son coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon est donné par la relation suivante [30]-[31].

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (2)$$

Le coefficient d'absorption du silicium pour une transition avec émission d'un phonon est donné comme suit [30]-[31] :

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (3)$$

où A est une constante indépendante de l'énergie de phonon et E_g le gap. E_p est l'énergie de phonon. Puisque l'émission et l'absorption d'un phonon ne sont possibles qu'à la condition $h\nu > E_g + E_p$, alors, on aura un coefficient d'absorption additif comme suit :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad (4)$$

1.2.5 Le dopage

Le dopage des semiconducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semiconducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide [28]. Compte tenu des propriétés électroniques intéressantes des semiconducteurs, ils ne sont pas utilisables en cet état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques qui est le dopage.

Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (les éléments dopants) dans le silicium (ou dans tout autre semiconducteur en général). Les dopants sont de deux natures :

- ✚ Donneurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives ;
- ✚ Accepteurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives.

Dans le cas du silicium qui est situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments. Les éléments dopants les plus utilisés sont présentés donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Eléments dopants du silicium.

Type	Accepteurs	Donneurs
Colonne	III	V
	Bore	Phosphore & Arsenic

1.3 OXYDE D'ETAIN DOPE A L'INDIUM (ITO)

1.3.1 Définition

L'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), connu en Anglais sous le nom Indium Tin Oxyde, est un solide. Il est composé de 90 % d' In_2O_3 et de 10% de SnO_2 . Jaunâtre à gris, en

masse ou en poudre, il est transparent et incolore en couche minces. Il devient réfléchissant en infrarouge [32]. L'ITO est insoluble dans l'eau. C'est un oxyde conducteur, utilisé sur des substrats de verre dans divers dispositifs d'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche antireflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, l'isolation thermique. L'ITO est très utilisé en industrie.

1.3.2 Propriétés structurales

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium (In_2O_3) avec l'existence de lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes : la première est cubique et la deuxième est hexagonale [33].

1.3.3 Propriétés physiques

L'ITO est un oxyde non stoechiométrique. Sa structure cristalline est très proche de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium (In_2O_3) [34]. Les propriétés d'ITO sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés physiques d'ITO.

Synonyme	Oxyde d'étain dopé à l'indium
Formule	ITO
Structure	Cubique, Hexagonale
Point de fusion	1900°C
Densité	7,14 g/cm ³

1.3.4 Propriétés électriques

L'ITO est un semiconducteur de type *N* fortement dégénéré (son niveau de Fermi atteint celui de la bande de conduction), à gap direct variant d'environ 3,5 à 4,3 eV. Sa dégénérescence

est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et le dopant en étain. Sn^{+4} remplace In^{+3} et se comporte donc comme un donneur de type-N [34].

La conductivité est assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène. La concentration de porteurs est comprise entre 10^{20} et 10^{21} cm^{-3} . Le dopage implique une augmentation de la densité de porteurs et une diminution de la largeur de bande interdite. La résistivité électrique est d'autant plus faible que la concentration de porteurs est importante :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{N e \mu} \quad (5)$$

où σ est la conductivité électrique, N est la concentration en porteurs et μ est la mobilité qui est comprise entre 2 et $50 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$.

Pour l'ITO, la résistivité électrique ρ est comprise entre 10^{-3} et $10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ [35].

1.3.5 Propriétés optiques

L'ITO présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infrarouge. En fait, la transmission est importante dans la gamme $0,2 < \lambda < 8 \text{ } \mu\text{m}$. La forte décroissance pour $\lambda < 0,4 \text{ } \mu\text{m}$ est liée à l'absorption dans le gap du semiconducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une diminution de la transmission dans l'infrarouge. Par ailleurs au-delà de 10^{18} porteurs/ cm^3 , le gap augmente. L'ITO a un indice de réfraction de l'ordre de 1,7 à une longueur d'onde de 633 nm [35]-[36].

1.3.6 Applications

L'ITO fait partie de la famille des TCOs de type n, ses caractéristiques principales sont sa bonne conductivité électrique et sa bonne transparence optique qui permettent de l'utiliser dans plusieurs domaines technologiques (optique, électrique, optoélectronique, mécanique, énergétique...). Les couches minces d'ITO sont utilisées comme enrobage transparent conducteur pour les dispositifs optoélectronique tels que les dispositifs électroluminescents des écrans plats FPD (Flat-Panel Displays), des écrans tactiles et les afficheurs des écrans à cristaux liquides LCD. L'ITO est utilisé aussi comme électrode transparente pour assurer la conductivité électrique sans altérer la transparence du verre dans les dispositifs optoélectroniques organiques.

L'ITO est employé aussi comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR, miroirs chauds, et en particulier pour les verres architecteurs automobiles. Il est utilisé comme fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est en particulier utilisé pour les détecteurs de gaz en raison de sa stabilité. Enfin, il est utilisé comme un revêtement de barrière entre deux couches pour empêcher la diffusion des atomes [35]-[37].

1.4 LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

1.4.1 Historique

Les polymères organiques conducteurs sont des matériaux qui présentent un intérêt important dans différents domaines. Ils présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles. Dans leur état neutre, ils sont non conducteurs comme les polymères classiques. Par contre, leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on oxyde ou lorsque l'on réduit la matrice polymérique ; on parle alors de *dopage* du polymère.

La découverte à la fin des années 70 d'une conductivité pour du polyacétylène oxydé a suscité un grand intérêt dans le monde de la recherche et de la technologie. Le polyacétylène est le premier polymère organique conducteur synthétisé en 1971 par Shirakawa et al. [38] en utilisant un excès du catalyseur de Ziegler-Natta. Ce travail est suivi en 1977 par la découverte par Shirakawa, Heeger, MacDiarmid et Hideki [39]-[41] que le polyacétylène traité (ou dopé) par des vapeurs d'iode a une plus grande conductivité de l'ordre de 10^5 S/cm, presque équivalente à celle des métaux. L'importance de cette découverte a été reconnue puisqu'elle a valu à ces chercheurs le prix Nobel 2000 de chimie.

Les résultats prometteurs ont régénéré de grands efforts en vue de concevoir des batteries à base de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh), (figure 6).

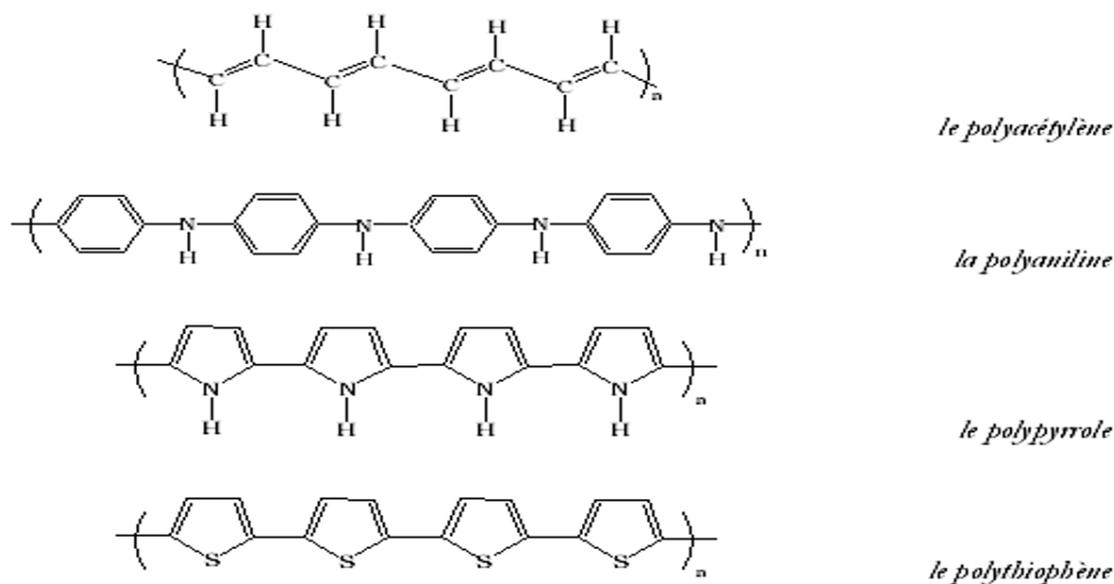


Figure 6 : Structure de quelques polymères organiques conducteurs [41].

1.4.2 Types de polymères conducteurs

Suivant la nature et la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- ❖ Polymères conducteurs électroniques ;
- ❖ Polymères conducteurs ioniques.

1.4.2.1 Polymères conducteurs électroniques

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs : les polymères conducteurs extrinsèques et les polymères conducteurs intrinsèques [42]. Quelques structures conjuguées sont représentées dans la figure 7.

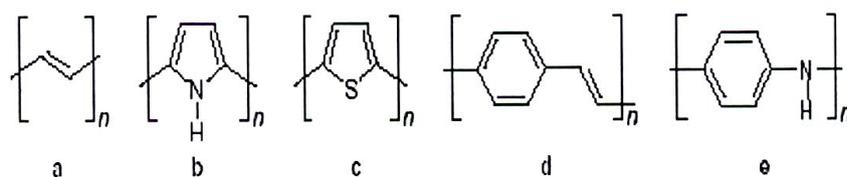


Figure 7 : Structure conjuguée des PCI, avec (a) Polyacétylène ; (b) Polypyrrole ; (c) Polythiophène ; (d) Polyphénylène vinyllène et (e) Polyaniline.

1.4.2.2 Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [42].

1.4.3 Applications

Les applications potentielles sont diverses : électroluminescence, électrochromisme, inhibiteurs de corrosion, batteries, électrodes modifiées, transport électrique, membranes de séparation, etc.... [43].

1.4.3.1 Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène. Une simple variation de potentiels électriques conduit à un changement de couleurs du film qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision [44].

1.4.3.2 Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (les conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressants pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion, etc...) [43].

1.4.3.3 Photovoltaïque

Les semiconducteurs organiques ont également trouvé une application dans le domaine de l'énergie solaire. Après la découverte des diodes, l'équipe de Heeger est parvenue à créer

une cellule photovoltaïque en plastique qui utilise de l'énergie lumineuse pour produire un courant électrique [45]. Néanmoins, l'énergie solaire plastique est encore en phase de développement et le rendement reste très inférieur aux cellules solaires classiques utilisant les semiconducteurs [46]-[47].

1.4.3.4 Inhibiteurs de corrosion

Les films de polymères conducteurs peuvent servir de substituts non polluants dans les revêtements de protection anticorrosion pour les métaux passivants comme le fer, l'acier et l'aluminium [48]-[50].

1.4.3.5 Electrocatalyse

L'élaboration des électrodes modifiées nécessite le dépôt d'un film de polymère à sa surface dans le but d'incorporer des particules métalliques dans ce dernier. Ainsi, ce type de matériau est largement utilisé dans les réactions d'oxydoréduction et en particulier dans les réactions d'hydrogénation électrocatalytique de molécules. Le potentiel d'oxydation ou de réduction est abaissé par rapport à celui trouvé sur l'électrode métallique nue grâce à la présence du catalyseur comme le platine, le palladium ou le nickel [51].

1.5 LES METAUX

1.5.1 Le cuivre

La découverte du cuivre et ses premières utilisations remontent au néolithique, environ 8000 ans av J.C. Déjà à l'époque, les contemporains de l'âge de la pierre connaissaient la malléabilité du métal, rencontré à l'état natif, qui permettait de fabriquer de façon simple des outils en les modelant par martelage.

1.5.1.1 Description et propriétés du cuivre et ses alliages

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, il est rarement utilisé pur. Sa couleur est rougeâtre résistant à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonates. Le

cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statue. Il est l'un des métaux les plus conducteurs de l'électricité et de la chaleur après l'argent. Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité. Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans le tableau 3 [52]-[53].

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques du cuivre.

Masse atomique	63,536 g/mole
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Etat de la matière	Solide
Température de fusion	1357,6 K
Etats d'oxydation (oxyde)	2, 1 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique Face Centrée
Résistivité électrique	$1,73 \times 10^{-8} \Omega.m$
Susceptibilité magnétique	- 0,086
1 ^{er} Potentiel d'ionisation	745,5 kJ/mol
Conductivité électrique	$59,6 \times 10^6 S/m$
Conductivité thermique	401 W/(m ² .K)

1.5.1.2 Applications du cuivre

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans de nombreux domaines [52]-[53].

- ✚ Dans toute l'industrie électrique, comme la distribution de l'énergie électrique, la fabrication du matériel électrique et des composants électroniques. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un airbus sont en cuivre.
- ✚ Dans l'industrie métallique telles que la fabrication de pièces de monnaie, les ustensiles de cuisine, la robinetterie, les pompes et canalisations d'eau de mer.
- ✚ Aux laboratoires, on peut citer son utilisation comme cible dans les tubes à rayons X pour la diffraction sur poudres.

- ✚ En catalyse chimique et électrochimique dans les réactions de synthèses organiques comme catalyseur.

1.5.1.3 Diagramme d'équilibre tension-pH du cuivre

Le diagramme de Pourbaix Tension-pH [54] du cuivre est présenté dans la figure 8. Elle se caractérise par la présence du cuivre sous différentes espèces en fonction du potentiel et du pH du milieu.

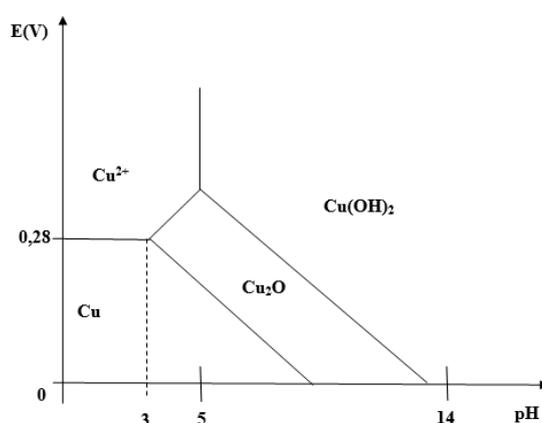


Figure 8 : Diagramme de Pourbaix Tension-pH du cuivre à $10^{-2} M$ [54].

1.5.2 L'indium

L'indium a été découvert en 1863 par les métallurgistes allemands Ferdinand Reich (1799-1882) et Hieronunus Theodor Richter (1824-1898) à l'aide d'une spectroscopie. Ce métal présente une raie indigo d'où le nom indium [55]-[57].

1.5.2.1 Propriétés de l'indium

L'indium est un métal du groupe IIIA, situé sous le bore, l'aluminium et le galium et juste au-dessus du thallium, de couleur gris-brillant, très mou et malléable. Il est plus rare que l'argent, mais plus cher parce qu'il est plus difficile à extraire, il se trouve sous forme de traces dans les minerais de zinc et de plomb, d'abondance naturelle environ de 0,1 ppm [55]-[57]. Le point de fusion de ce métal est bas par rapport à d'autres métaux ($157^{\circ}C$), pour cela il est utilisé avec des quantités faibles dans les alliages pour abaisser le point de fusion. En électronique, il

est utilisé pour la préparation des semiconducteurs [28]. Les principales propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de l'indium.

Masse atomique	11.82 g/mole
Etat de la matière	Solide
Température de fusion	156,6 C°
Energie de fusion	3.263 kJ/mol
Etats d'oxydation (oxyde)	3
Structure cristalline	Tétragonal
Résistivité électrique	$8.8 \times 10^{-8} \Omega.m$
Conductivité électrique	$11,6 \times 10^6 S.m^{-1}$
Conductivité thermique	$81,6 W.m^{-1}.K^{-1}$
1 ^{er} Potentiel d'ionisation	5,78636 eV

1.5.2.2 Domaines d'application de l'indium

L'indium a une grande section transversale pour les neutrons lents, il est par conséquent, facilement activé en utilisant l'alliage InAs ou InSb pour l'industrie des semiconducteurs, dans les thermistors, et les transistors [58]-[59]. L'indium et ses composés ont majoritairement des applications dans le domaine de la haute technologie. Les principaux secteurs de l'indium sont récapitulés ci-après :

a) Revêtements

L'utilisation d'indium dans le domaine des revêtements sur verre ou sur plastique, principalement sous la forme d'ITO, constitue 79% de la consommation mondiale. On distingue deux types d'applications pour les revêtements : les revêtements conducteurs de l'électricité et les revêtements réflecteurs de chaleur.

L'ITO est majoritairement utilisé dans la fabrication des écrans à cristaux liquides (LCD), des panneaux solaires et des fenêtres isolantes.

Les revêtements de type chaleur sont utilisés notamment sur les fenêtres des immeubles pour éviter le transfert de chaleur à travers les vitres et augmenter ainsi l'efficacité des systèmes de chauffage et de climatisation.

b) Alliages et soudures

L'indium associé à des métaux forme des alliages à bas point de fusion. Ce sont les alliages formés avec le bismuth (Bs), la cadmium (Cd), le plomb (Pb) et l'étain (Sn). Ces alliages sont utilisés dans les fusibles électriques et le meulage de matériaux délicats.

Des alliages avec des métaux précieux, l'or (Au) et le palladium (Pd), sont utilisés pour leurs propriétés ductile, dans le domaine dentaire.

Les alliages à base de l'indium présentent de nombreux avantages comparés aux alliages ordinaires. A titre d'exemple, on peut citer le point de fusion bas, la flexibilité sur une large gamme de température et le lessivage négligeable des composants en or présents dans les appareils électriques.

c) Composants électriques et semiconducteurs

L'indium est utilisé comme agent dopant des semiconducteurs à base de germanium (Ge) et arsenic-gallium (As-Ga) ainsi que de composés semiconducteurs à base d'antimoine, d'arsenic et de phosphore, comme gallium indium arsenic phosphore (Ga-In-As-P), indium antimoine (In-Sb) ou indium gallium arsenic (In-Ga-As). Les autres applications des semiconducteurs à base d'indium concernent aussi les télécommunications à fibre optique, les diodes lasers, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les circuits intégrés et les photodétecteurs.

La majorité des cellules photovoltaïques (plus de 95%) sont des cellules à base de silicium (monocristallin, polycristallin ou amorphe). Cependant, les cellules photovoltaïques utilisant le diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2), dénoté CIS, permettent d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus par les photopiles ordinaires [46]-[47],[60]. Cette récente utilisation entraîne une augmentation de la demande en indium dans ce domaine.

1.5.2.3 Diagramme d'équilibre tension-pH de l'indium

Dans la figure 9 est présenté le diagramme d'équilibre tension-pH d'une solution d'indium [54]. Ce diagramme se caractérise par la présence de plusieurs espèces.

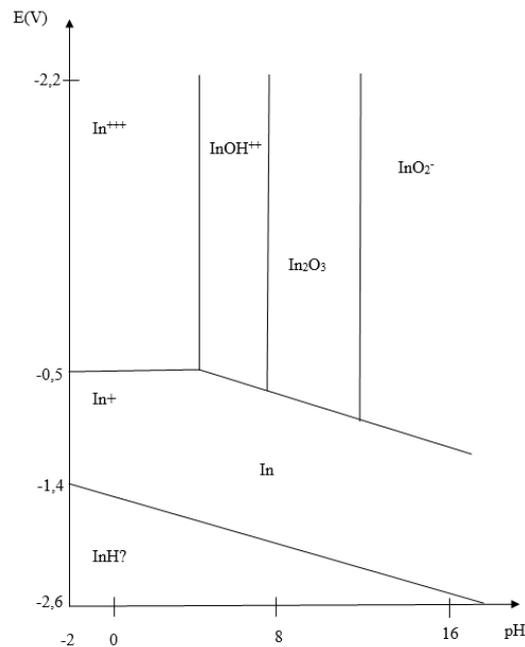


Figure 9 : Diagramme de Pourbaix Tension-pH de l'indium [54].

1.6 LES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

1.6.1 Définition

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière (photons), génère de l'électricité. C'est l'effet photovoltaïque qui est à l'origine du phénomène. Le courant obtenu est fonction de la lumière incidente. L'électricité produite est fonction de l'éclairement, la cellule photovoltaïque produit un courant continu [61]-[63].

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées de semi-conducteurs, principalement à base de silicium (Si) sous ses différentes formes (monocristallin, polycristallin, amorphe, H-Si, C-Si, massif et en couches minces) [46]-[47],[64]. D'autres semiconducteurs tels l'arséniure de gallium (GaAs), les alliages Cu(In,Ga)Se₂ et le tellure de cadmium (CdTe) sont plus performants et commencent à envahir le marché du photovoltaïque.

1.6.2 Historique

Le principe de l'effet photoélectrique a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel [65]. Plus tard, le sélénium puis le silicium, se sont montrés aptes à la production des premières cellules photovoltaïques. L'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans. Les cellules solaires organiques et les cellules solaires en polymère sont construites à partir de films minces (généralement 100 nm) de semiconducteurs organiques tels que des polymères et des composés à petites molécules comme le polyphénylène vinylène, la phtalocyanine de cuivre (un pigment organique bleu ou vert) et des fullerènes de carbone. Les rendements de conversion d'énergie obtenus à ce jour en utilisant des polymères conducteurs sont faibles par rapport aux matériaux inorganiques, avec le rendement le plus élevé rapporté de 6,5 à 7% pour une architecture de cellules en tandem. Cependant, ces cellules pourraient être bénéfiques pour certaines applications où la flexibilité est importante.

L'invention des polymères conducteurs peut conduire au développement de cellules beaucoup moins chères basées sur des plastiques peu coûteux. Cependant, toutes les cellules solaires organiques fabriquées à ce jour souffrent de dégradation lors de l'exposition aux rayons UV et ont donc des durées de vie beaucoup trop courtes pour être viables. Les systèmes conjugués à double liaison dans les polymères, qui portent la charge, sont toujours susceptibles de se briser lorsqu'ils sont rayonnés avec des longueurs d'onde plus courtes. De plus, la plupart des polymères conducteurs, étant hautement insaturés et réactifs, sont très sensibles à l'humidité atmosphérique et à l'oxydation, ce qui rend les applications commerciales difficile [62].

1.6.3 Principe de fonctionnement

Au cœur de toute cellule solaire se trouve la jonction pn. La modélisation et la compréhension sont très simplifiées en utilisant le concept de jonction pn. Cette jonction pn résulte du dopage qui produit des contacts sélectifs en bande de conduction ou en bande de valence, l'un devenant le côté n (beaucoup de charge négative), l'autre le côté p (beaucoup de charge positive).

La figure 10 montre le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque avec les principales régions (Emetteur, Zone de Charge d'Espace et Base) dans lesquelles les photons incidents peuvent créer des porteurs libres. Le comportement de ces porteurs libres diffère

suivant la région de leur création. Dans les zones électriquement neutres (p) et (n), les porteurs minoritaires générés par les photons diffusent, ceux qui atteignent la zone de charge d'espace (ZCE) sont propulsés par le champ électrique E_r vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces porteurs de charges contribuent donc au courant de la cellule photovoltaïque par leurs diffusions, cette composante est appelée courant de diffusion. Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons-trous créées par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type n et le trou vers la région de type p , donnant naissance à un courant de génération [63].

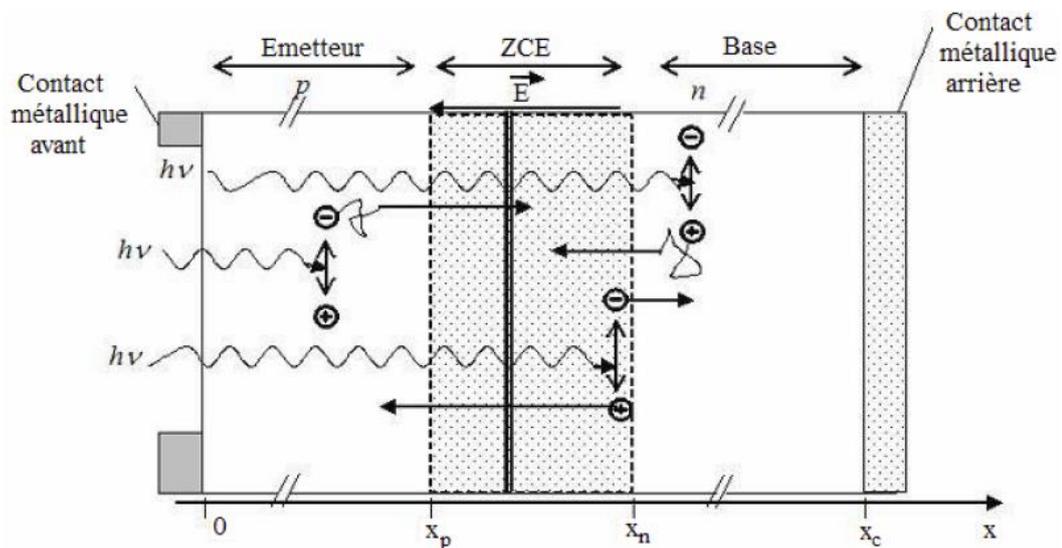


Figure 10 : Principe d'opération d'une cellule solaire.

1.7 MATERIAUX COMPOSITES POLYMERES-METAL

1.7.1 Introduction

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard [66]-[67]. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

1.7.2 Modification d'électrodes par des films de polymères

La modification d'une électrode par un film de polymère peut être réalisée selon deux techniques principales : le dépôt d'un film de polymère préformé et l'électropolymérisation d'un monomère [68].

1.7.3 Modification d'électrodes par des films de polypyrrole

Parmi les différentes fonctions chimiques électropolymérisables, le pyrrole apparaît bien adapté pour permettre l'accumulation de films de polymères comportant des centres rédox ou catalytiques à la surface d'une électrode. Les films sont obtenus par électropolymérisation anodique en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés aux potentiels de 1 à 1,2 V/ECS.

Il a été montré que cette polymérisation se fait selon le mécanisme décrit dans le schéma de la figure 11 [19]. L'oxydation du pyrrole est suivie de la dimérisation du radical cation, puis d'une aromatisation par perte de deux protons qui conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère dont le potentiel d'oxydation est inférieur à celui du pyrrole. Le polypyrrole est caractérisé par un système rédox réversible selon le schéma montré dans la figure 12 [19]. Il est conducteur sous sa forme oxydée et isolant sous sa forme réduite.

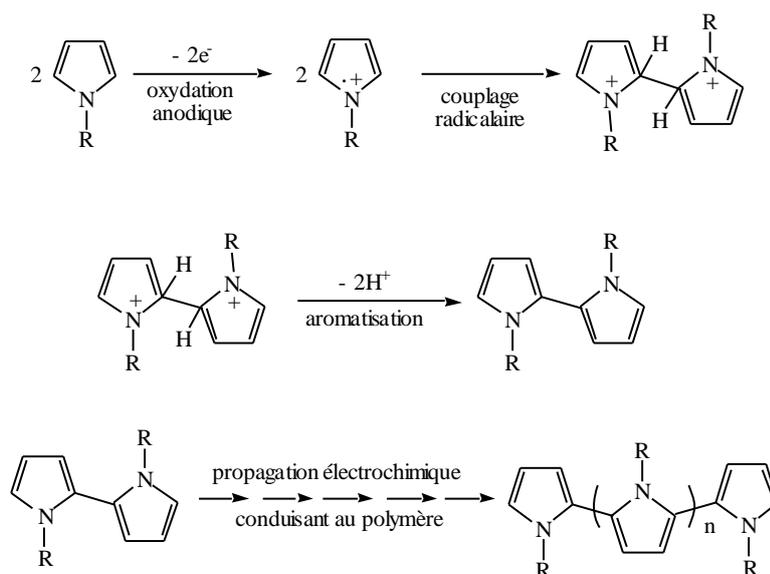


Figure 11 : Mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole N-substitués.

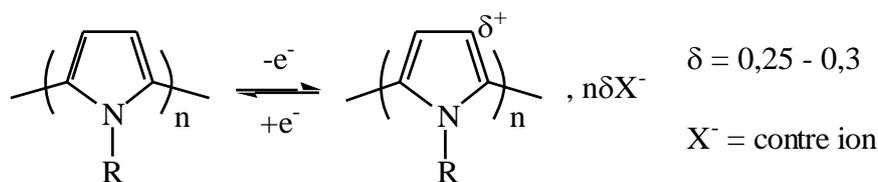


Figure 12 : Mécanisme rédox du polypyrrole.

1.7.4 Incorporation de particules métalliques dans des films de polymères

Dans le but d'améliorer les propriétés photocatalytiques et électrocatalytiques des électrodes, un nombre important d'électrodes modifiées par des films de polymères contenant des microparticules métalliques dispersées dans ces films a été mis au point. Wrighton et al. ont été les premiers à avoir modifié des électrodes en incorporant des microparticules métalliques de platine ou de palladium dans des films de polymère rédox du type poly(siloxane-viologène) [69]-[71] ou poly(siloxane-cobaltocénium) [72]. Cette incorporation est facilitée par la nature cationique des sites médiateurs contenus dans le film.

Les polymères conducteurs électroniques ou rédox comme la polyaniline [73], le poly(3-méthylthiophène) [74], le poly(mercaptahydroquinone) ou le poly(mercapta-*p*-benzoquinone) [75], le polypyrrole [76]-[77], ainsi que les polypyrroles fonctionnalisés par des groupements viologène [78], alkylammonium [79] et acide carboxyliques [80], ont été largement employés comme matrice poreuse pour l'incorporation des microparticules métalliques de métaux nobles ou de métaux de transition.

1.7.5 Application des électrodes

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont nombreux, citant à titre d'exemples : l'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse, le magnétisme et l'électronique.

a) Hydrogénation électrocatalytique

Les premiers travaux sur les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux nobles pour l'hydrogénation électrocatalytique des composés

organiques ont été mises au point dans le laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie Rédox (LEOPR) à Grenoble [78]. Il a été montré que l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium dans des films de poly(pyrrole-viologène), permet de réaliser des électrodes modifiées très efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique de certains composés organiques en milieu hydroorganiques (eau-alcool) [81]. Dans ce polymère, le groupe viologène assure le transport des électrons à un potentiel (-0,5 V/ECS) où la réduction des protons en hydrogène est en milieu acide ($\text{pH} \leq 4$). Cette réduction est catalysée par les microparticules de métaux nobles, permettant ainsi l'hydrogénation de substrats organiques insaturés. La technique de fonctionnement de ces électrodes modifiées est représentée dans la figure 13.

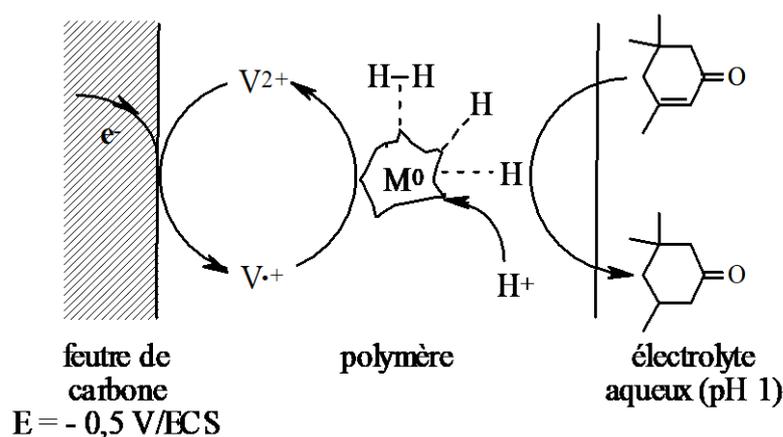


Figure 13 : Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)-M(0) ; M est Pd ; Pt ou Rh. $\text{V}^{2+}/\text{V}^{\cdot+}$ est le couple rédoxidation / radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrrolique [81].

Des électrodes modifiées par des films de polypyrrole substitué par un groupement alkylammonium et contenant des microparticules de cuivre [82]-[83] ou de nickel [84] ont été élaborées et utilisées pour l'hydrogénation électrocatalytique de composés organiques. Notons aussi la synthèse des électrodes modifiées par des films de polypyrrole fonctionnalisé par des groupements carboxyliques tels que l'acide malonique, l'acide benzoïque et l'acide succinique utilisé pour l'hydrogénation de cétones et des énones [85].

b) Electromagnétisme

Des travaux en cours sur la synthèse des composites à base du polypyrrole fonctionnalisé par l'acide benzoïque et des particules de cobalt ont montré qu'ils présentent des propriétés magnétiques malgré l'utilisation de très faibles quantités de cobalt (ne dépassant pas 10^{-8} M) [86]. Dans la figure 14 est montrée la boucle d'hystérésis AGFM d'une électrode modifiée par un dépôt direct du cobalt à potentiel imposé -1,1 V/ECS sur une électrode d'ITO modifiée par un film de poly [acide 4(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque].

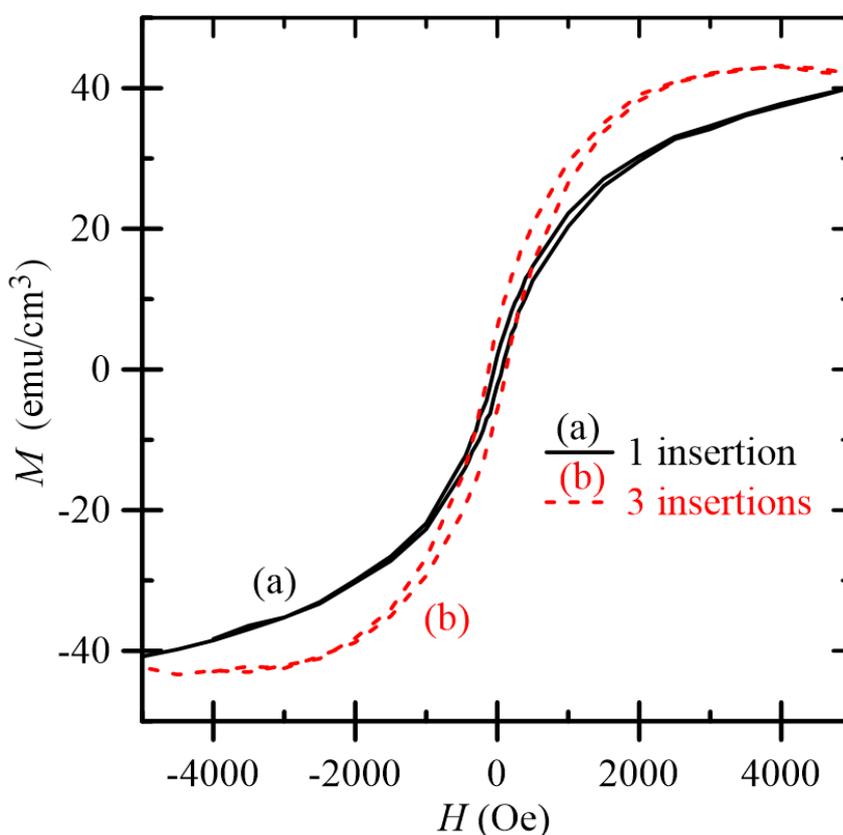


Figure 14 : Boucles d'hystérésis AGFM d'électrodes modifiées : ITO/film polymère après (a) une seule insertion de cobalt; (b) après trois insertions de cobalt [86].

c) Electronique

Les matériaux composites Substrat/Polymère-Cuivre peuvent être appliqués dans le domaine de l'électronique. A titre d'exemple, on peut citer la synthèse de matériau composite par dépôt de polypyrrole (PPy) sur un substrat de silicium suivi de l'insertion de particules de

cuivre métallique. Les caractéristiques courant-tension de l'hétérostructure (Si/PPy – Cu) ont indiqué un comportement de diode similaire à diodes semiconductrices de puissance [87], la figure 15.

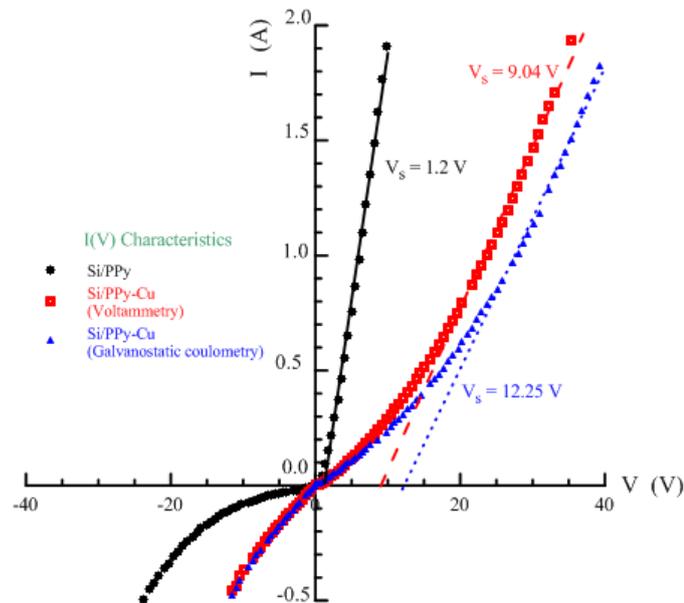
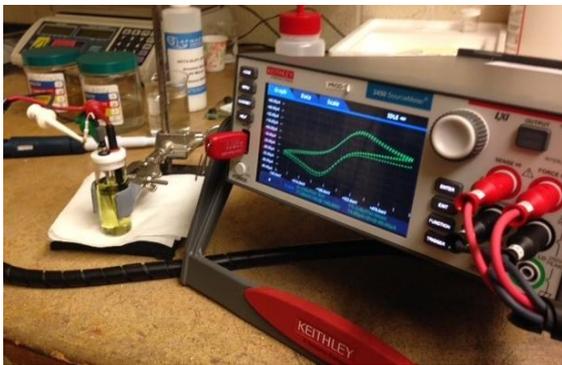


Figure 15 : Caractéristiques $I(V)$ des hétérostructures Si/PPy-Cu [87].

1.8 CONCLUSION

En résumé, c'est donc dans ce cadre que nous allons apporter notre contribution par une étude électrochimique et cinétique de l'électrodéposition du cuivre et de l'indium sur différents substrats et après des dépôts de film de polypyrrole pour des applications éventuelles en électronique.

Chapitre 2



Techniques Expérimentales

Avant d'aborder les résultats propres à ce travail de recherche, il est approprié de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées qui ont permis de les obtenir. Les techniques expérimentales de caractérisation sont décrites.

2.1 ELECTROCHIMIE

2.1.1 Solvants

Le solvant utilisé en milieu organique est l'acétonitrile (CH_3CN), produit Rathburn de qualité HPLC (grade S, $[\text{H}_2\text{O}] \leq 100$ ppm). En milieu aqueux, l'eau utilisée est l'eau distillée.

2.1.2 Les électrolytes supports

Le perchlorate de lithium LiClO_4 est un produit de G.F. Smith Chemical Co. Le sulfate de sodium (Na_2SO_4), le chlorure de potassium (KCl) et l'acide chlorhydrique (HCl) sont des produits Prolabo ou Fluka pour analyse.

2.1.3 Les réactifs

Le monomère pyrrole (figure 1) et le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sont des produits commerciaux de Prolabo.

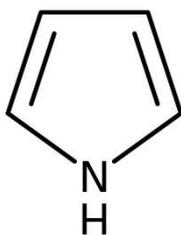


Figure 1 : Structure chimique du pyrrole.

2.2 APPAREILLAGE ET INSTRUMENTATION

L'appareillage d'électrochimie pour les études d'électrodéposition du cuivre et d'indium, l'électropolymérisation du pyrrole et les études spectroscopiques du silicium est

constitué d'un potentiostat/galvanostat de marque BioLogic SP300, piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel EC-Lab.

Les études électrochimiques (voltammétrie cyclique et coulométrie) et spectroscopique d'impédances ont été effectuées dans une cellule à un seul compartiment de volume 10 ml.

Le système conventionnel à trois électrodes a été utilisé pour l'enregistrement des courbes de voltammétrie cyclique, de spectroscopie d'impédance et pour la préparation des échantillons pour analyse.

L'électrode de travail est une plaque d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), du silicium type n (n-Si) ou un disque de platine.

L'ITO est un substrat obtenu de SIGMA-ALDRICH, de dimensions de $25 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}^3$ découpés en plaque de dimension moyenne $0.5 \times 1 \text{ cm}^2$, ayant une résistivité de surface allant de 8 à $12 \Omega/\text{Sq}$. Avant l'électrodéposition, les substrats d'ITO ont été d'abord dégraissés dans de l'acétone et de l'éthanol pendant 15 minutes, puis rincés dans un bain à ultrasons contenant de l'eau distillée.

Le silicium de surface moyenne a subi un traitement préalable dans l'acide fluorhydrique. Le protocole sera décrit dans le chapitre 3. L'électrode de platine de diamètre 1 cm est nettoyée à l'aide d'une pate diamantée.

L'électrode de référence utilisée en milieu organique et en milieu aqueux est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS) (Tacussel C10) munie d'un pont électrolytique.

L'électrode Auxiliaire (contre électrode) choisie dans notre étude est une plaque de platine inoxydable ou une tige de carbone.

L'appareillage utilisé pour la microscopie à balayage électronique est du type GEOL 7001F munis d'un spectromètre à sélection d'énergie EDX. Les images AFM de nos échantillons sont réalisées avec un appareil du type nanoscope, le balayage d'image a été effectué avec 0.5 Hz/s sur une surface $10 \mu\text{m}$. Ces appareils se trouvant à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.

2.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

2.3.1 Techniques électrochimiques

2.3.1.1 La voltampérométrie cyclique

a) Principe de la méthode

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [88]-[89]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle. Dans ce cas on dénomme la méthode "Voltammétrie cyclique" (appellation standard). La voltammétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire de potentiel à partir d'un potentiel initial E_i , tel que :

$$E = E_i \pm vt \quad (1)$$

où v est la vitesse de balayage, le signe (+) correspond à un balayage vers les potentiels positifs et le signe (-) à un balayage vers les potentiels négatifs.

La figure 2 représente l'allure générale d'un voltampérogramme $I = f(E)$. Les grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont I_{pc} et I_{pa} qui sont les courants de pic cathodique et anodique ; E_{pc} et E_{pa} qui sont les potentiels de pic cathodique et anodique ; $E_{pc}/2$ et $E_{pa}/2$ qui sont les potentiels à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, et enfin ΔE_p qui est la différence de potentiels entre E_{pc} et E_{pa} .

L'évolution du courant $I(t)$ qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de $E(t)$, porte le nom de voltammogramme ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation.

b) Epaisseur d'une couche de polymère déposée sur électrode

La figure 3 montre la courbe de voltammétrie cyclique caractéristique d'un système redox fixé sous forme de monocouche à la surface de l'électrode. Le voltammogramme présente un pic cathodique au potentiel E_{pc} et un pic anodique E_{pa} . Dans le cas d'une monocouche

d'une espèce redox $\Delta E = 0$ si le système est rapide ($E_p = E_0$), ΔE_p est indépendant de la vitesse de balayage et le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage.

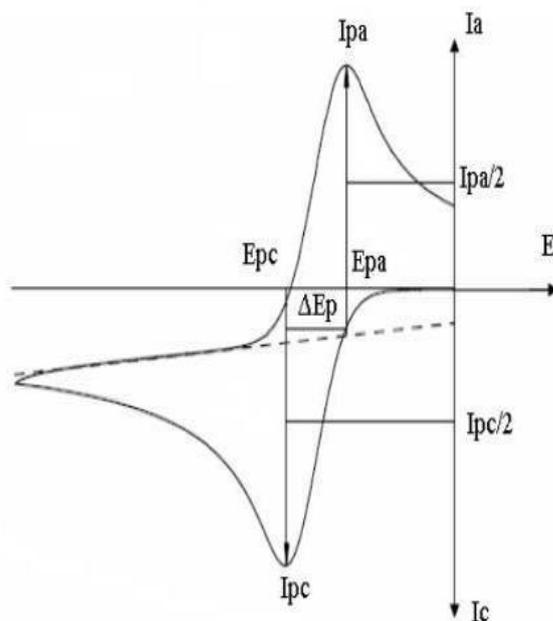


Figure 2 : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

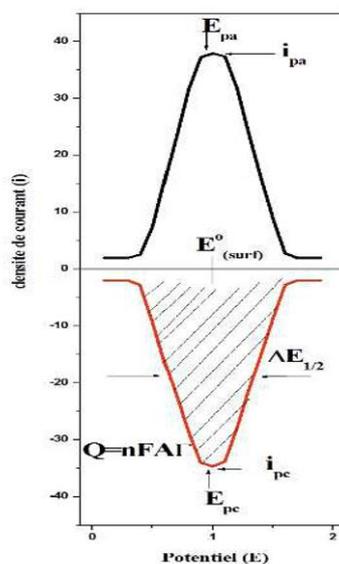


Figure 3 : Voltammétrie cyclique pour la réaction rédox $Ox+né \rightleftharpoons Red$ avec, Ox et Red fixés à la surface de l'électrode sous forme de monocouches. $E_0 surf$: Potentiel standard du couple Ox/Red fixé à l'électrode.

$\Gamma = Q/nFA$, cette grandeur calculée à l'aide de l'intégration du pic cathodique représente dans ce cas, la quantité totale de Ox ou de Red fixée à l'électrode. Γ est indépendante de la vitesse de balayage, elle représente l'épaisseur de la couche évaluée en moles par unité de surface. Dans cette relation, Q est la charge comprise sous le pic de réduction, n est le nombre des électrons impliqués dans le processus électronique, F est le nombre de faraday et A est la surface de l'électrode.

Dans le cas d'une électrode modifiée par fixation de multicouches, les processus électrochimiques sont plus complexes, plusieurs paramètres interviennent, en particulier :

- ✚ Transfert d'électrons entre les sites redox ;
- ✚ L'épaisseur du film ;
- ✚ La diffusion du solvant et des contre-ions dans le polymère.

2.3.1.2 La chronocoulométrie

C'est une méthode qui consiste à intégrer le courant de la réaction électrochimique se déroulant à l'interface de l'électrode pour obtenir la charge échangée en fonction du temps. Cette méthode a été développée par Anson et ses collaborateurs, elle est largement utilisée à la place de la chronoampérométrie car elle présente des avantages expérimentaux importants [90]. Elle est basée sur la loi de Faraday et sa mise en œuvre si la réaction électrochimique satisfait aux trois conditions suivantes :

- Sa stoechiométrie doit être connue ;
- Elle doit être une réaction simple ou du moins elle ne doit pas donner lieu à des réactions parallèles de stoechiométrie différente ;
- Elle doit s'effectuer dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100% [91].

La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_t = Q_e + Q_r \quad (2)$$

où Q_e est la quantité d'électricité dépensée pour la réaction, Q_r est la quantité d'électricité résiduelle.

La quantité de substance électrolysée est déduite de la mesure du nombre de coulombs consommée au cours de l'électrolyse, l'électrode de travail est maintenue à un potentiel constant par rapport au potentiel de référence. Puisque le potentiel de l'électrode de travail est la variable fondamentale qui régit, dans la plupart des cas, le cours d'un processus électrolytique. Les méthodes à potentiel contrôlé sont les mieux adaptées aux macroélectrolyses [90]. La variation du courant instantané i_t obéit alors à une loi, en fonction du temps, de la forme [91] :

$$i_t = i_0 \exp(-at) \quad (3)$$

où i_0 est la valeur de l'intensité du courant au temps initial $t = 0$. La constante de vitesse a , homogène à l'inverse d'un temps, est égale à :

$$a = K_D(S/V) \quad (4)$$

où S est la surface de l'électrode de travail, V est le volume de la solution et K_D est la constante de diffusion.

L'intégrale, relativement au temps, de i_t , conduit à la quantité d'électricité Q_t :

$$Q_t = \int i_t dt = \int i_0 \exp(-at) dt = \left(\frac{i_0}{a} \right) [1 - \exp(-at)] = \frac{(i_0 - i_t)}{a} \quad (5)$$

où $t = i_0 - aQ_t$.

Donc, on peut extraire l'allure de la variation de Q_t en fonction du temps, et de i_t en fonction de Q_t d'autre part. On constate aisément que $i_t = f(Q_t)$ est une droite de même pente que la droite représentative de la variation de $\log(i_t)$ en fonction de t , puisque :

$$\log(i_t) = \log(i_0 - at) \quad (6)$$

2.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode électrochimique de mesures d'impédances a été introduite en 1960 par Sluyters [92]. Elle est l'une des plus puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux. Elle donne des informations sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes se produisant aux interfaces de l'électrode qui y prennent place dans la solution en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont

une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec des courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne. La méthode d'impédance consiste à imposer une perturbation sinusoïdale en potentiel à l'électrode de travail et à mesurer la réponse en courant de l'électrode également sinusoïdale [93]-[94]. Le signal perturbateur est de la forme :

$$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t) \quad (7)$$

Le signal doit être de faible amplitude afin de conserver la linéarité du système électrochimique. Le courant induit est ainsi de forme sinusoïdale déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = \Delta I \sin(\omega t - \varphi) \quad (8)$$

L'impédance Z est définie par l'équation suivante :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j \omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))} = |Z| \exp(j \varphi) \quad (9)$$

$|Z|$ est le module de Z et φ est le déphasage. L'impédance peut être représentée dans l'espace des nombres complexes comme la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (10)$$

Son module s'écrit alors :

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad (11)$$

avec son angle de déphasage :

$$\varphi = \text{arctg} \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) \quad (12)$$

D'où il découle deux types de tracés, le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Nous savons que le courant est dû à un transport de charge qui donne un courant faradique I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales. Il importe donc bien de préciser le rôle des circuits électriques : ils interviennent comme intermédiaire de calcul destiné à faciliter l'obtention des constantes cinétiques ou la prévision de l'évolution des diagrammes d'impédance.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charges) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption, ...) se manifestent aux basses fréquences [94]. Des modèles plus complexes ont été introduits, comme l'impédance de Warburg (qui modélise des phénomènes de diffusion) pour tenir compte des comportements plus fins.

La composante imaginaire de l'impédance du circuit représentée sur la figure 4 est due au seul terme en C_d . Sa contribution devient nulle aux fréquences élevées, car le circuit ne présente aucune impédance. Tout le courant est alors un courant de charge, et la seule impédance qu'il rencontre est la résistance ohmique. Lorsque la fréquence diminue, l'impédance de C_d prend une valeur finie significative $\text{Im}(Z)$. Aux très faibles fréquences, la capacité C_d présente une forte impédance, et par suite, le courant passe surtout dans R_{ct} et R_Ω . Dans ces conditions la composante imaginaire de l'impédance diminue à nouveau. De façon générale, c'est dans le domaine des basses fréquences que l'on peut espérer voir apparaître un écart de la courbe, du fait que l'impédance de Warburg devient importante.

2.3.2.1 Calcul de l'impédance faradique

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

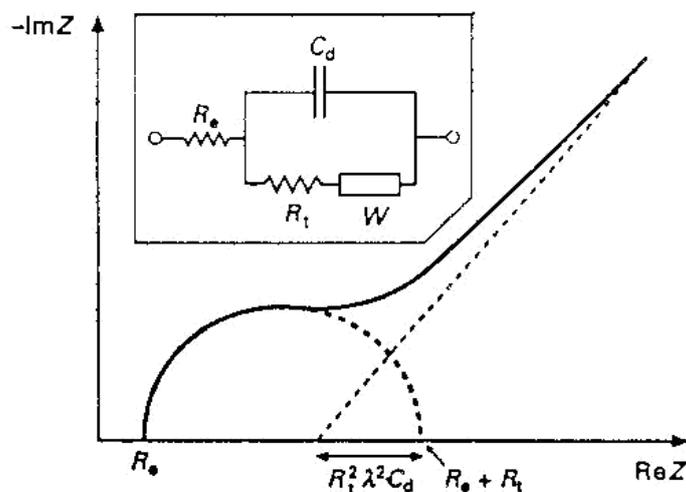


Figure 4 : Circuit équivalent de Randle.

2.3.2.2 Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de systèmes linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [95].

2.4 CARACTERISATIONS MORPHOLOGIQUE ET STRUCTURALE

2.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface.

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et

de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

2.4.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de la microscopie à force atomique trouve ses racines dans le travail de Tabor et ses collaborateurs [96]-[98]. Les interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules sont à l'origine des forces de Van der Waals. En effet, les fluctuations de densité électronique se manifestent généralement par la création de dipôles instantanés aboutissant à l'existence de ces forces. La détection des forces interatomiques peut s'effectuer dans deux modes différents : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif dans le cas où les distances sont inférieures à la distance d'équilibre. Des mesures de forces d'interaction entre surfaces [99] ou entre une sphère et une surface [100] ont été réalisées bien avant l'invention du microscope à force atomique. Ce dernier a permis d'augmenter la précision sur ces mesures tout en ayant un caractère local conduisant à une étude microscopique à très haute résolution.

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface de l'objet par un atome unique et détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en termes de force. Ceci est, pour l'instant, impossible à réaliser expérimentalement du fait de la difficulté de manipuler un atome isolé.

La figure 5 décrit le fonctionnement d'un AFM commercial. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le microlevier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixé par rapport au détecteur.

Le balayage est piloté par un micro-ordinateur. Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du

microlevier) ou à deux quadrants (détection des déplacements transversaux seulement). Un troisième mode de fonctionnement de l'AFM est appelé mode résonnant [101]-[102]. Ce dernier mode consiste à faire vibrer dans un plan vertical, l'ensemble pointe et microlevier, avec une faible amplitude en régime répulsif et une grande amplitude en régime attractif.

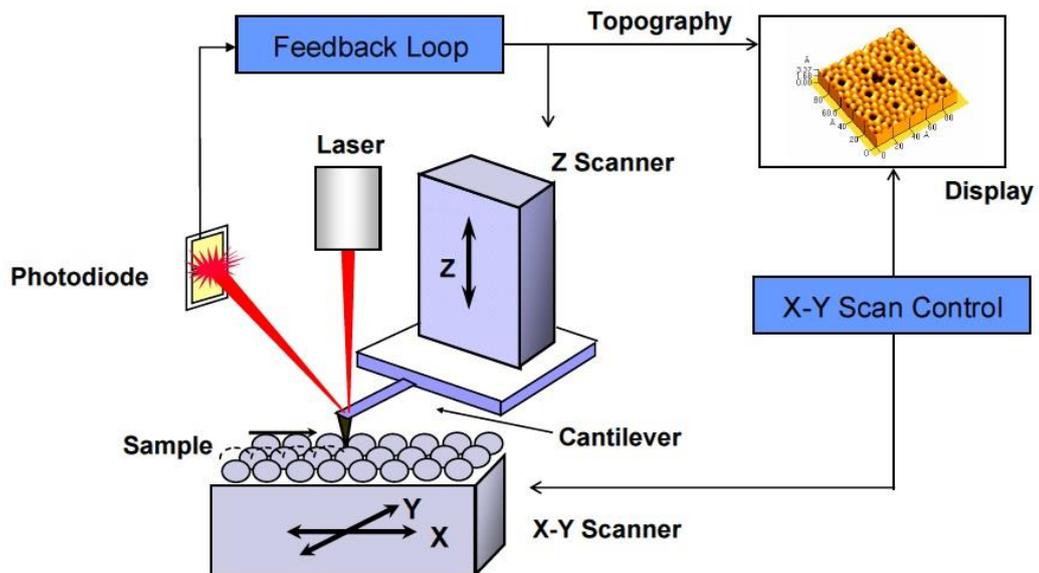
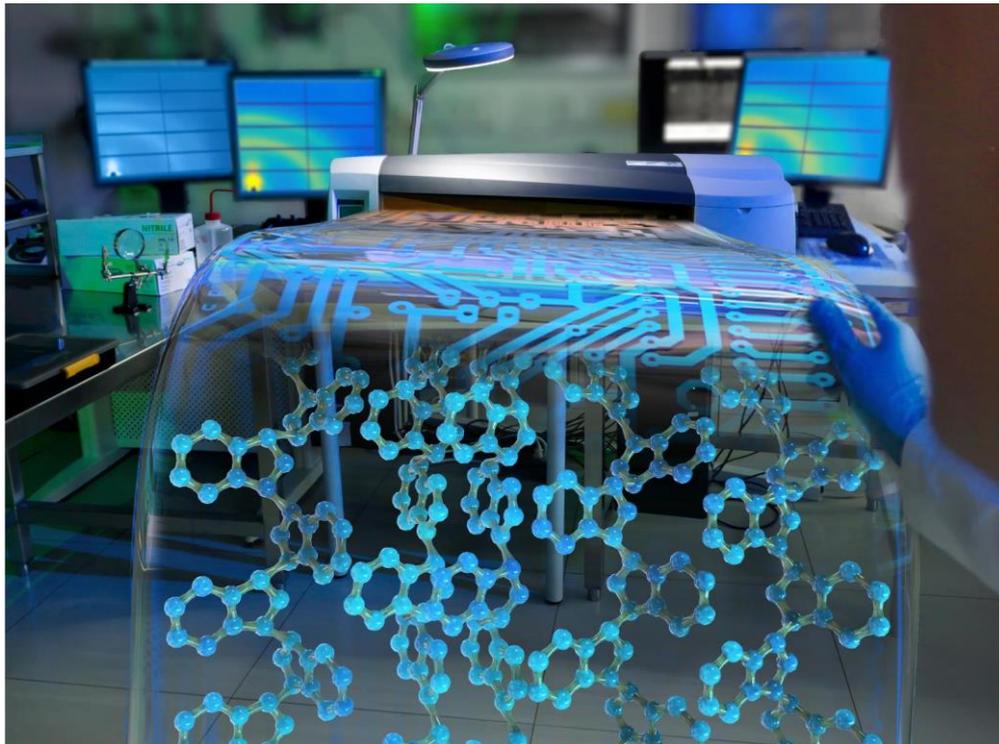


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique (AFM).

Chapitre 3



Etude Electrochimique du Cuivre et de l'Indium

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration de couches minces de cuivre et d'indium par voie électrochimique sur divers substrats et l'étude de leurs propriétés électrochimiques.

3.1 ELECTRODEPOSITION DE CUIVRE

3.1.1 Etude sur carbone vitreux

Nous avons d'abord choisi d'étudier le comportement du cuivre en milieu aqueux par voltammétrie à différents pH (figure 1).

En milieu Na_2SO_4 0,1 M de pH = 4,95, la courbe de voltammétrie cyclique, présente un pic de réduction très intense au voisinage de -0,24 V/ECS, correspondant à la réduction des ions Cu^{2+} en cuivre métallique. Au balayage retour, un pic intense est observé vers 0,04 V/ECS qui correspond à l'oxydation du cuivre déposé en réduction, la figure 1(a).

En diminuant le pH à 2,56 par addition de l'acide sulfurique, le balayage successif montre la présence d'un pic à 0,06 V/ECS qui correspond à oxydation du cuivre et un pic à -0,26 V/ECS qui correspond à la réduction du cuivre, la figure 1(b).

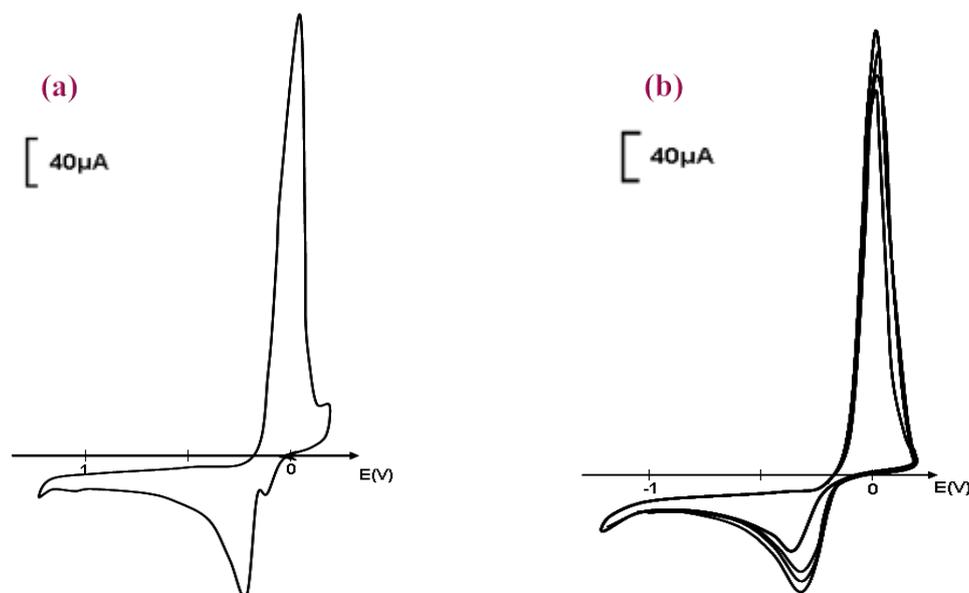


Figure 1 : Courbes de voltammétrie cyclique sur électrode de carbone vitreux (diam. 3 mm), tracées dans une solution qui contient $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ CuSO_4 et 0.1M Na_2SO_4 . a) pH= 4,95 ; b) pH= 2,56 avec $v = 100 \text{ mV/s}$.

3.1.2 Etude du dépôt de cuivre sur le silicium

3.1.2.1 Nettoyage de la surface de silicium

Dans tous les processus de déposition, la surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à sa surface. Pour la déposition d'un métal sur un substrat semiconducteur tel que le silicium, les conditions expérimentales (temps, nature de milieu de traitement, ... etc.) doivent être bien déterminées pour avoir une surface stable durant tout le processus de déposition.

Avant chaque expérience électrochimique, le substrat de silicium subit un traitement préalable. Les plaques de silicium sont dégraissées par l'acétone et l'éthanol, respectivement, pendant 10 minutes et puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée. Ces plaques subissent ensuite un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 10%, pendant cinq minutes [103]. Au cours de ce traitement, il est admis que la passivation de la surface du silicium par l'hydrogène est obtenue par l'immersion dans HF [104]-[106], et la formation des liaisons Si-H_x après la dissolution de la couche d'oxyde de silicium (SiO₂) [107]-[108]. Il est à noter qu'avant chaque expérience, un barbotage de la solution par un gaz inerte comme l'azote pendant 15 minutes permet d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans la solution. Enfin, le substrat de silicium est activé dans une solution d'acide chlorhydrique (1 M) pendant une minute.

3.1.2.2 Caractérisation par spectroscopie d'impédance

Dans le but de déterminer le meilleur temps de traitement du substrat par l'acide fluorhydrique pour obtenir des surfaces plus conductrices, nous avons trempé le substrat dans la solution d'acide pour des durées différentes puis étudié, par la méthode de spectroscopie d'impédance, la conductivité des substrats traités. L'analyse a été effectuée dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de sulfate de sodium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz. Les diagrammes d'impédances obtenus sont représentés dans la figure 2. On remarque qu'à partir de cette figure que le traitement du substrat à l'acide fluorhydrique a une influence très importante sur sa conductivité. En effet, le traitement du substrat permet d'obtenir des surfaces plus conductrices. A titre d'exemple, la résistance du substrat avant le traitement avoisine 150 kΩ/cm², la figure 2-A. Par contre, le traitement du substrat pendant

deux minutes permet de diminuer la résistance jusqu'à $17 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, la figure 2-b. Ce résultat est en parfait accord avec la littérature, car le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique permet d'éliminer la couche passivante d'oxyde de silicium et de créer des pores à sa surface. L'étude des spectres du silicium traité dans un domaine plus étroit ($0 - 32 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$) montre clairement l'effet de la durée de trempage sur les propriétés électriques du silicium.

On note aussi que le meilleur temps de traitement est obtenu après cinq minutes de trempage. La résistance obtenue est minimale, elle est approximativement de l'ordre de $15 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, la figure 2-c.

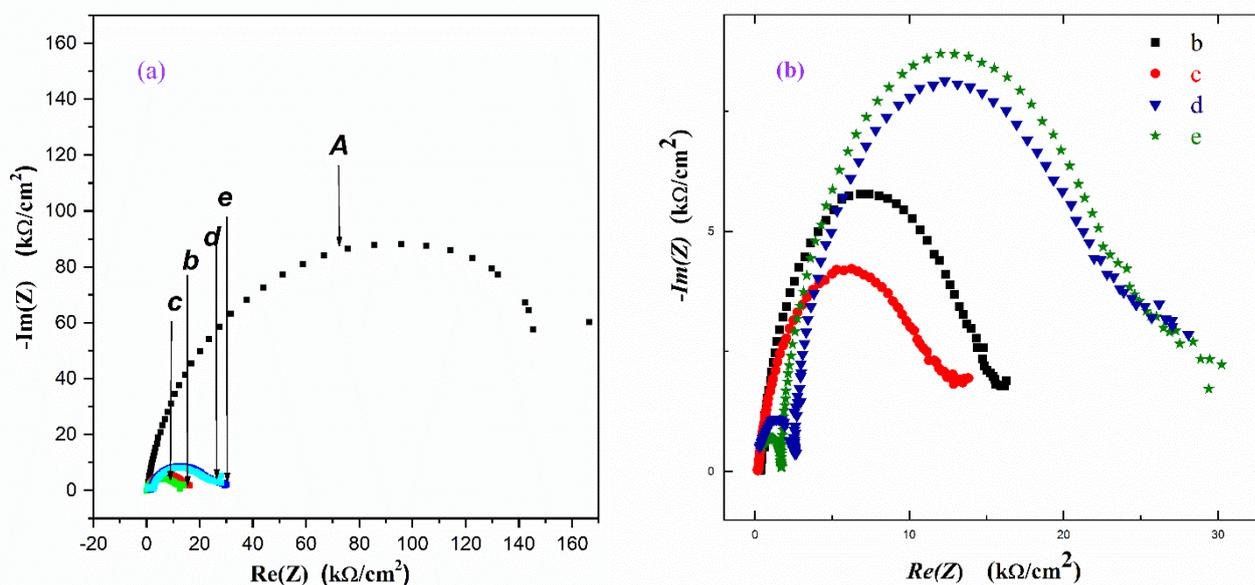


Figure 2 : Diagrammes d'impédances correspondant aux différents temps de traitement de n-silicium (100), en milieu aqueux contenant 0.1M de Na_2SO_4 . A : avant traitement, b : après 2 minutes, c : après 5 minutes, d : après 10 minutes et e : après 35 minutes.

3.1.2.3 Etude du comportement de cuivre sur n-Si(111)

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique de cuivre sur le silicium de type n, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de chlorure de cuivre (CuCl_2) [87],[109] et de 0.5 M de KCl sur une électrode de n-Si d'orientation (111) de surface $1 \times 0.30 \text{ cm}^2$ et où le pH de la solution est de l'ordre 3.

Le voltamogramme, que l'on montre dans la figure 3(a), enregistré dans une gamme de potentiels allant de -1.3 à 0.6 V/ECS, à une vitesse de balayage $\nu = 100$ mV/s est caractérisé par la présence de deux pics de réductions, l'un intense au voisinage de -750 mV/ECS correspondant probablement à la réduction du cuivre bivalent (Cu^{2+}) en cuivre monovalent (Cu^+), et l'autre à -1200 mV/ECS attribué à la réduction du cuivre monovalent en cuivre métallique sur le silicium-n. Au balayage retour un pic d'oxydation est observé au voisinage de 0 mV/ECS, il correspond à l'oxydation de cuivre métallique déposé à la surface de silicium-n au cours de la réduction.

Le balayage successif, que l'on montre dans la figure 3(b), montre clairement le déplacement des deux pics de réduction du cuivre vers les potentiels les moins négatifs, -500 mV/ECS pour le cuivre bivalent et -1000 mV/ECS pour le cuivre monovalent, avec une diminution de la densité du courant cathodique et anodique, par rapport au premier cycle, mais dès le cinquième cycle, la densité du courant augmente. Ce phénomène est probablement dû à la déposition d'une couche passivante sur le silicium au cours des quatre premiers cycles, modifiant la surface de l'électrode qui devient moins conductrice que celle obtenue au premier cycle, puis la formation du cuivre métallique.

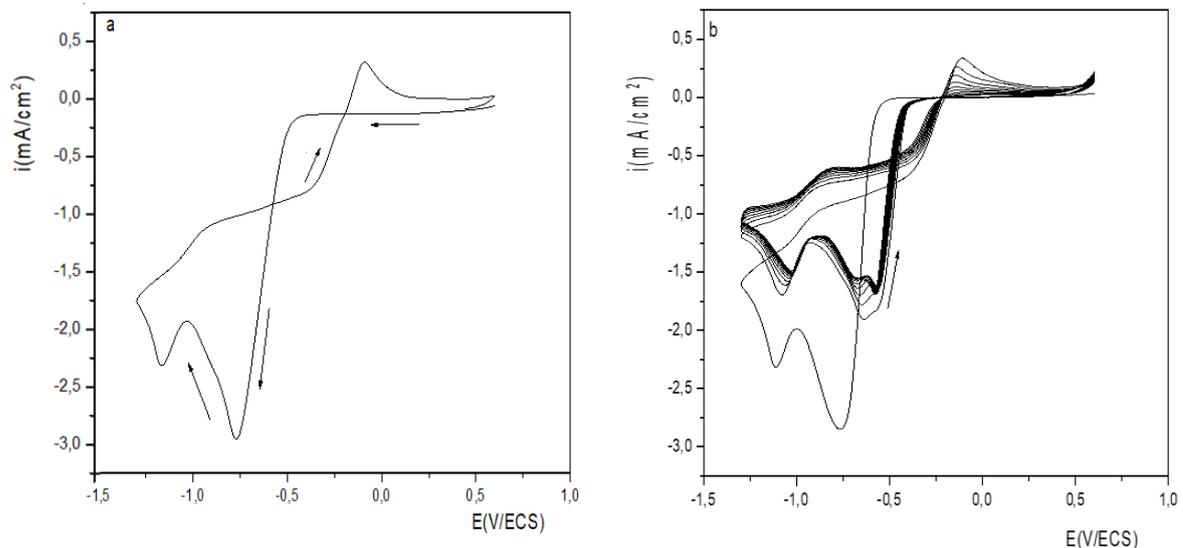


Figure 3 : Electrodeposition de cuivre sur une électrode de n-Si(111) ($S=1 \times 0.30$ cm²). (a) Un cycle ; (b) Un balayage répétitif, avec $\nu = 0.1$ V/s, pH=3 [109].

3.1.2.4 Etude cinétique de dépôt du cuivre sur le silicium

a) Influence de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du cuivre, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage : $v = 10, 20, 50$ et 100 mV/s, le pH de la solution égale à 3. Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure 4.

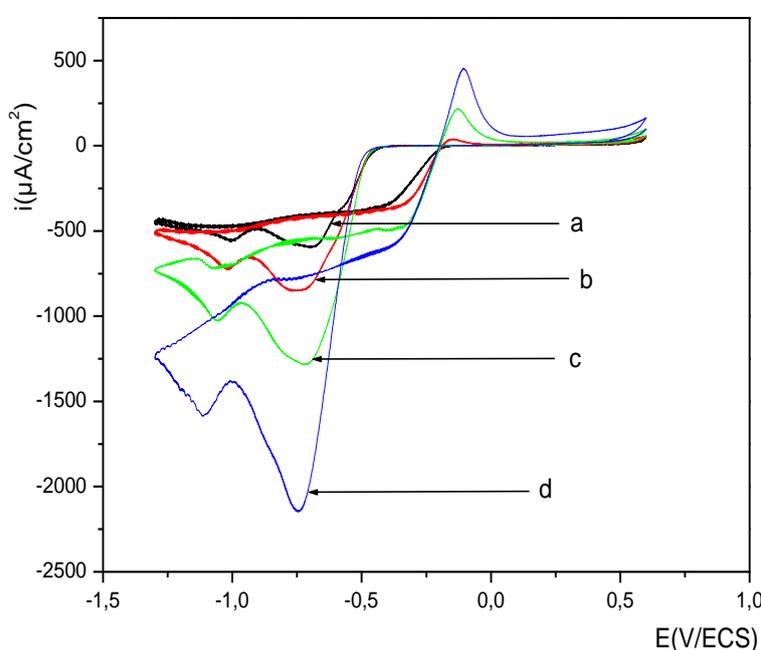


Figure 4 : Effet de la vitesse de balayage sur l'oxydoréduction électrochimique du cuivre. (a) 10 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 50 mV/s et (d) 100 mV/s.

L'ensemble de ces courbes est caractérisé par une réduction et une oxydation du cuivre sur la surface de silicium de type n. L'intensité des pics augmente avec l'augmentation de vitesse de balayage, et un léger déplacement de ces pics est observé [87]. A titre d'exemple, à 10 mV/s le potentiel de réduction du premier pic prend la valeur $E_1 = -690$ mV/ECS et à 100 mV/s, le potentiel prend la valeur $E_2 = -747$ mV/ECS. Les valeurs des différents potentiels des pics (E_{pc}) ainsi que celles des courants des pics cathodiques I_{pc} (deuxième pic de réduction) sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs des courants (I_{pc}) et des potentiels (E_{pc}).

v (mV/s)	10	20	50	100
E_{pc} (V/ECS)	-0.990	-1.013	-1.050	-1.111
I_{pc} (mA)	-0.165	-0.215	-0.319	-0.476

A partir de ces valeurs, on trace la variation des courants des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage que l'on montre dans la figure 5.

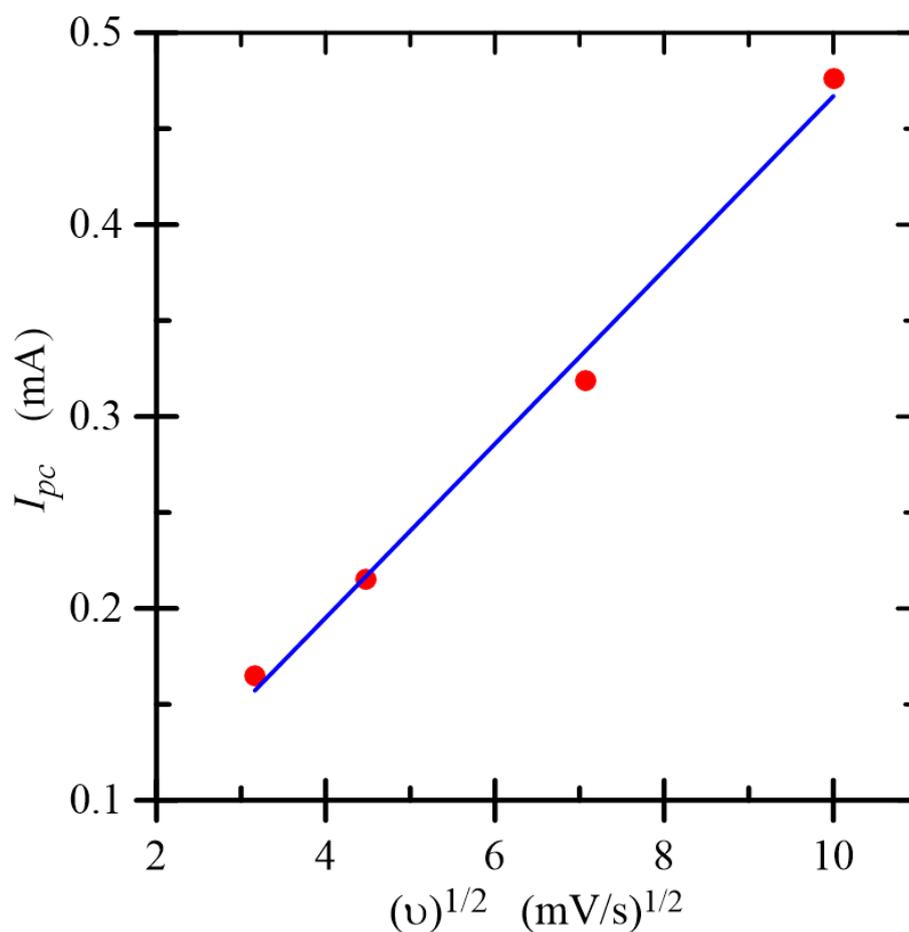


Figure 5 : Variation des courants de pics (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (\sqrt{v}).

L'intensité des pics cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage suit une droite indiquant que la réaction de réduction est contrôlée par la diffusion des espèces électro-actives vers l'électrode de travail.

b) Influence du pH de la solution électrolytique

Il est bien connu que le pH du milieu a une grande influence sur l'électrodéposition du cuivre. Nous avons donc préparé des solutions de chlorure de cuivre à différent pH, puis étudié par voltammétrie cyclique l'effet du pH sur le comportement électrochimique d'une solution de chlorure de cuivre sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure 6.

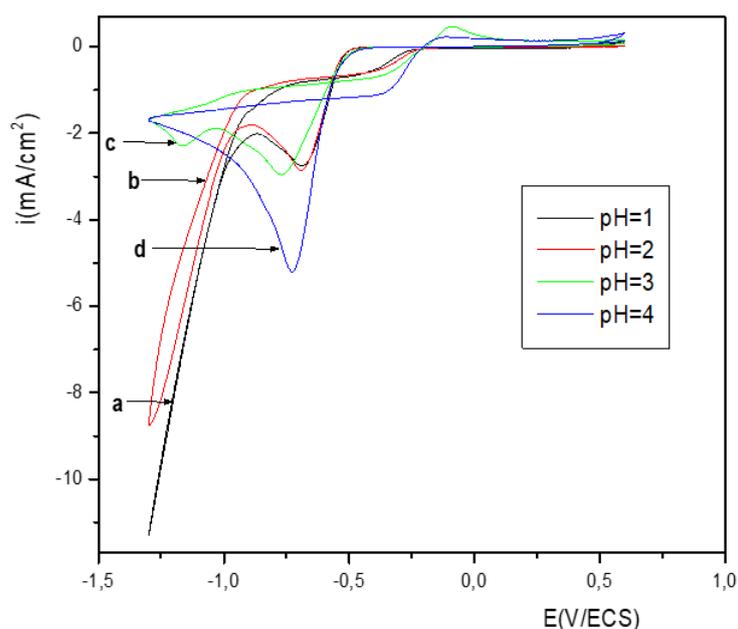


Figure 6 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution qui contient 5×10^{-3} M de chlorure de cuivre et 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium de type n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), à $v = 100 \text{ mV/s}$.

D'après le voltamogramme, on peut constater que l'intensité du pic de réduction du cuivre varie avec le pH. La valeur la plus intense est obtenue à pH 4 (figure 6-d). Il apparaît que la réduction du cuivre s'effectue en deux étapes.

- ✚ A pH 1, 2 et 4, un seul pic de réduction est observé au voisinage de -600 mV/ECS, il est attribué à la réduction des ions cuivriques bivalent en cuivre monovalent puisqu'au balayage retour, aucun pic d'oxydation n'est observé.
- ✚ En revanche, à pH 3, on constate la présence d'un second pic vers -1200 mV/ECS correspondant à la réduction du cuivre monovalent en cuivre métallique. Car, un pic de réoxydation du cuivre est observé vers -100 mV/ECS (figure 6-c).

Ce résultat confirme l'électrodéposition du cuivre à la surface de l'électrode du silicium. On peut conclure que le pH 3 est l'optimale pour l'électrodéposition du cuivre sur une électrode de n-silicium.

3.1.3 Caractérisation par coulométrie

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique, nous a permis de déterminer le potentiel applicable à l'électrode n-Si (111) pour l'électrodéposition du cuivre, dans notre cas il est de l'ordre de -1200 mV/ECS. Nous avons ensuite effectué une électrodéposition du cuivre par coulométrie à ce potentiel en utilisant différentes quantités de charges (2, 3, 4 et 7 mC). La solution aqueuse est composée de 5×10^{-3} M de chlorure de cuivre et de 0,5 M de chlorure de potassium comme électrolyte, le pH de la solution est égal à 3.

Pour vérifier l'électrodéposition du cuivre à la surface de l'électrode, nous avons effectué une voltammétrie cyclique entre -390 et 0 mV/ECS dans une solution qui contient 0,5 M de chlorure de potassium exempte des ions cuivriques. Les courbes obtenues sont représentées dans la figure 7.

D'après ces courbes, on constate l'apparition d'un pic vers -60 mV (Q passée 2 mC) correspondant à la dissolution du cuivre. Cependant, la quantité déposée décroît avec la charge passée en réduction.

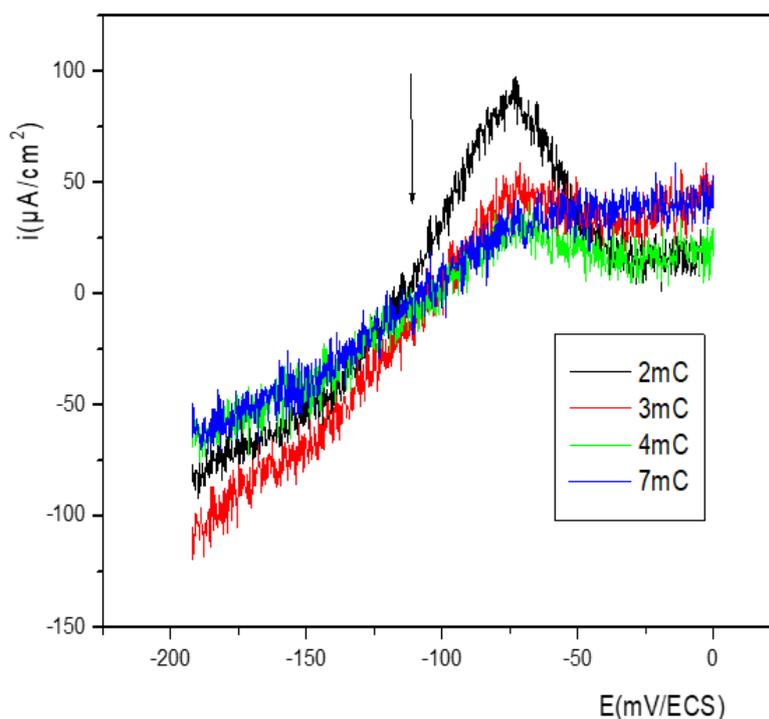


Figure 7 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de 0,5 M de KCl, après une coulométrie d'une solution de 5×10^{-3} M de chlorure de cuivre et 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium-n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), le potentiel appliqué -1200 mV/ECS et à différentes quantités de charge.

3.2 ELECTRODEPOSITION DE L'INDIUM

3.2.1 Etude électrochimique de l'indium sur n – Si(111)

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique de l'indium sur un substrat de silicium (111) de type n, nous avons effectué une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse contenant 8×10^{-3} M de chlorure de l'indium (InCl_3) [110] et 0.5 M de KCl sur une électrode de travail de surface 0.30 cm^2 , le pH de la solution est de l'ordre 3.

Les voltamogrammes que l'on montre dans la figure 8(a) pour le cas d'un seul cycle et celui de plusieurs cycles, la figure 8(b), ont été enregistrés dans une gamme de potentiels allant de -1.6 à 0 V/ECS , à une vitesse de balayage $v = 100 \text{ mV/s}$.

Le voltamogramme pour un cycle est caractérisé par la présence d'un pic de réduction au voisinage de -1400 mV/ECS correspondant à la réduction de l'indium trivalent (In^{3+}) vers l'indium métallique (In^0), et par la présence d'un pic d'oxydation au voisinage de -590 mV/ECS qui correspond à l'oxydation de l'indium métallique déposé sur la surface de silicium-n [111].

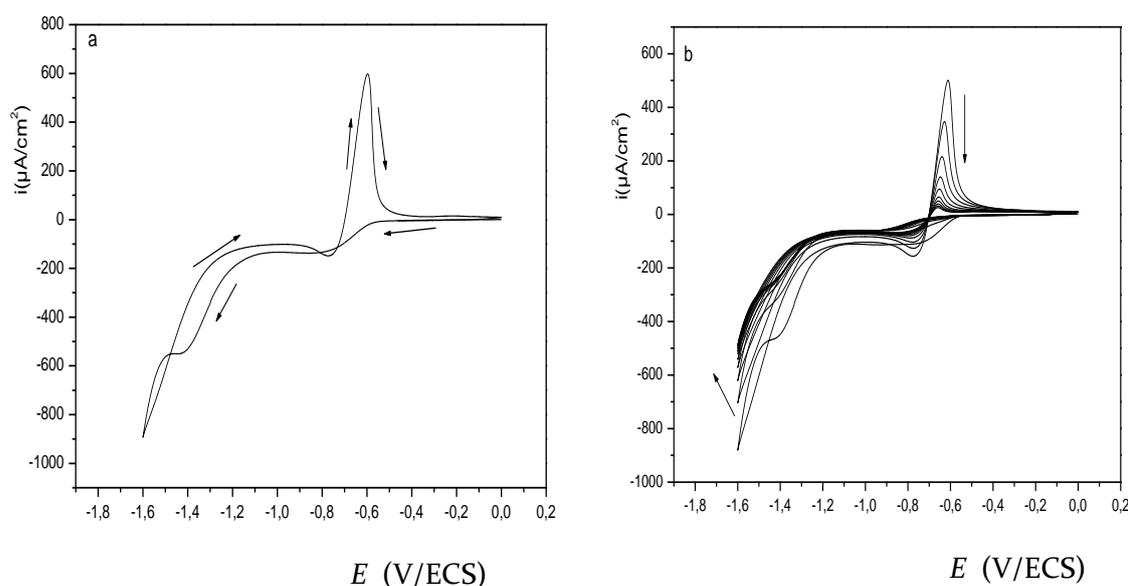


Figure 8 : Electrodeposition de l'indium sur une électrode de $n\text{-Si}(111)$, $S=0.30\text{cm}^2$. a) Un cycle ; b) Balayage répétitif, à $v = 0.1$ V/s et pH 3.

Le balayage successif montre clairement la diminution de l'intensité du courant des pics anodiques et cathodiques avec un léger déplacement des potentiels des pics vers les valeurs les plus négatives. Ce phénomène est probablement dû à la déposition d'une couche passivante sur le silicium dès le premier cycle, modifiant la surface de l'électrode qui devient moins conductrice.

3.2.2 Etude cinétique du dépôt de l'indium sur silicium

Influence du pH de la solution électrolytique

Afin d'analyser l'effet du pH du milieu sur l'électrodéposition de l'indium, nous avons préparé des solutions de chlorures de l'indium à différent pH pour les étudier par voltammétrie cyclique. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure 9.

Ces courbes montrent clairement que le plus approprié pH pour l'électrodéposition de l'indium est de l'ordre 3. En effet, le voltamogramme se caractérise par un pic de réduction vers -1400 mV/ECS, qui est attribué à la réduction des ions de l'indium trivalent en indium métallique, et un pic de réoxydation au voisinage de -600 mV/ECS correspondant à la dissolution de l'indium déposé. Par contre, à pH 1, 2 et 4, aucun pic correspondant à la réduction de l'indium n'est observé. La courbe obtenue à pH 4 présente une allure étrange par rapport à la réduction de l'indium.

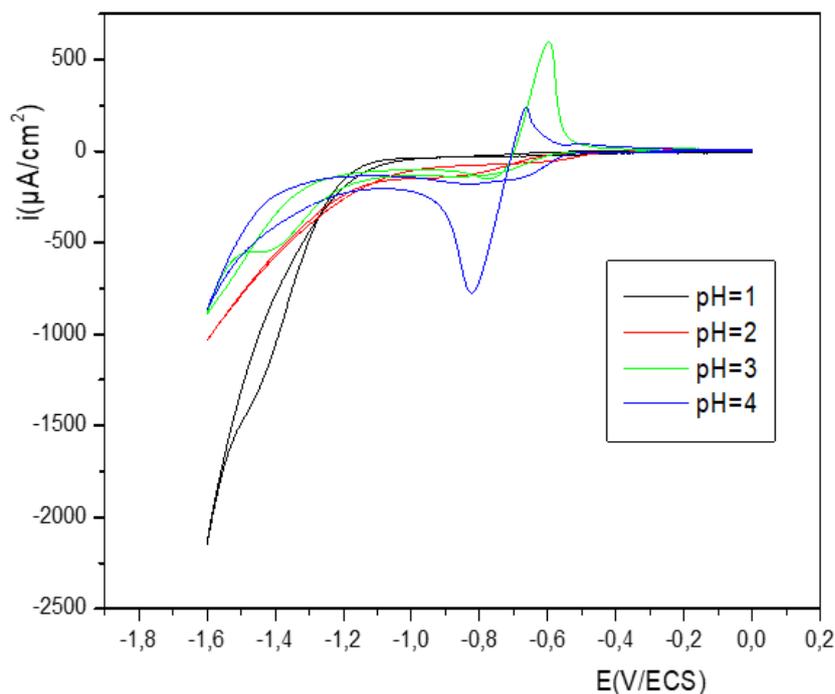


Figure 9 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution contenant $8 \times 10^{-3} \text{M}$ de chlorure de l'indium et $0,5 \text{M}$ de KCl sur une électrode de silicium-n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), à $v = 100 \text{ mV/s}$ à différents pH.

3.2.3 Caractérisation par coulométrie

Comme dans le cas du cuivre, nous avons effectué une coulométrie à potentiel imposé ($E = -1400$ mV/ECS) dans une solution contenant 8×10^{-3} M de chlorure de l'indium et de 0.5 M de KCl à pH 3. Les quantités de charges passées sont 5, 10 et 20 mC. On a tracé un cycle d'analyse entre -800 et 0 mV/ECS dans une solution de 0.5 M de chlorure de potassium que l'on montre dans la figure 10.

D'après ces voltammogrammes, on peut constater la présence du pic d'oxydation de l'indium métallique à -0.59 V/ECS en son ion et une augmentation de l'intensité des pics en fonction de l'augmentation de la quantité de charge appliquée. A titre d'exemple pour une quantité de charge appliquée $Q = 5$ mC, la densité de courant est d'environ $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et elle atteint $3400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une charge de 20 mC.

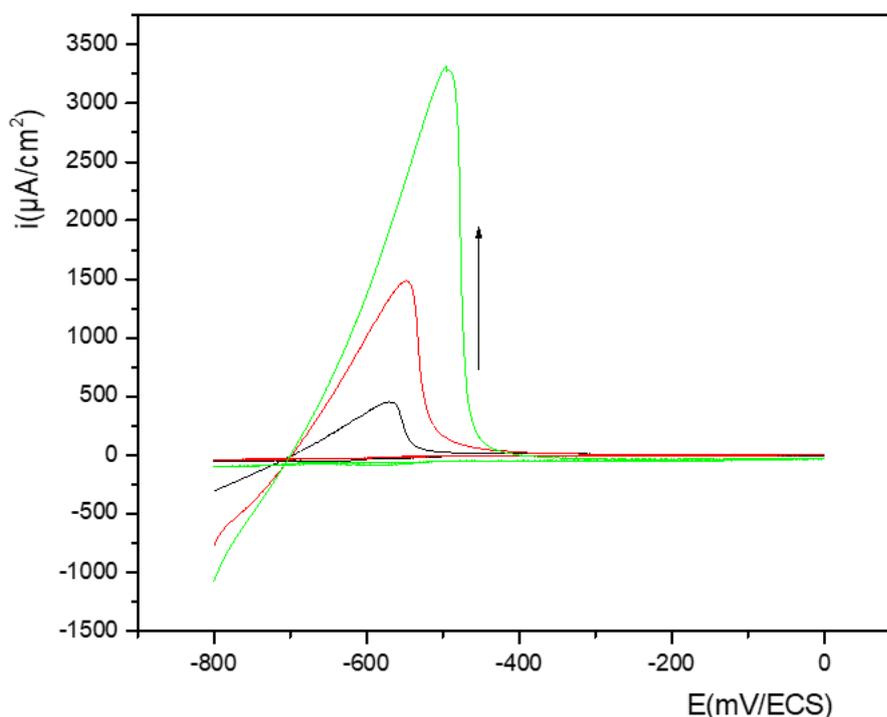


Figure 10 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de 0,5 M de KCl, après une coulométrie d'une solution de 8×10^{-3} M de chlorure de l'indium et de 0,5 M de KCl sur une électrode de silicium-n ($S = 0,30 \text{ cm}^2$), le potentiel appliqué $E = -1400$ mV/ECS avec les charges passées : **a** : 5 mC ; **b** : 10 mC ; **c** : 20mC.

3.3 ELECTROCHIMIE ET CINETIQUE DU CUIVRE SUR ITO

3.3.1 Etude électrochimique

Le comportement électrochimique d'une solution de cuivre a été étudié sur un substrat d'ITO. La figure 11 représente le voltammogramme cyclique (CV) d'une solution aqueuse contenant 8×10^{-3} M de sulfate de cuivre (CuSO_4) et de 0,5 M de sulfate de sodium (Na_2SO_4). La courbe a été enregistrée entre + 0.6 et - 0.6 V/ECS à une vitesse de balayage $v = 0.05$ V/s et à pH 5. Un pic de réduction est observé à - 0,26 V/ECS du cuivre, il est attribué à la réduction des ions de cuivre Cu^{2+} en cuivre métallique selon la réaction suivante :



Au balayage retour, un pic d'oxydation est apparu au voisinage 0,11 V/ECS correspondant à la dissolution du cuivre déposé. Il est à noter la présence d'un croisement entre les branches cathodique et anodique, typique d'une nouvelle formation de phase, qui implique une nucléation suivie d'un processus de croissance à diffusion limitée [112]. D'après la courbe obtenue, on constate la possibilité de déposer le cuivre à partir du potentiel du pic de réduction - 0,15 V/ECS.

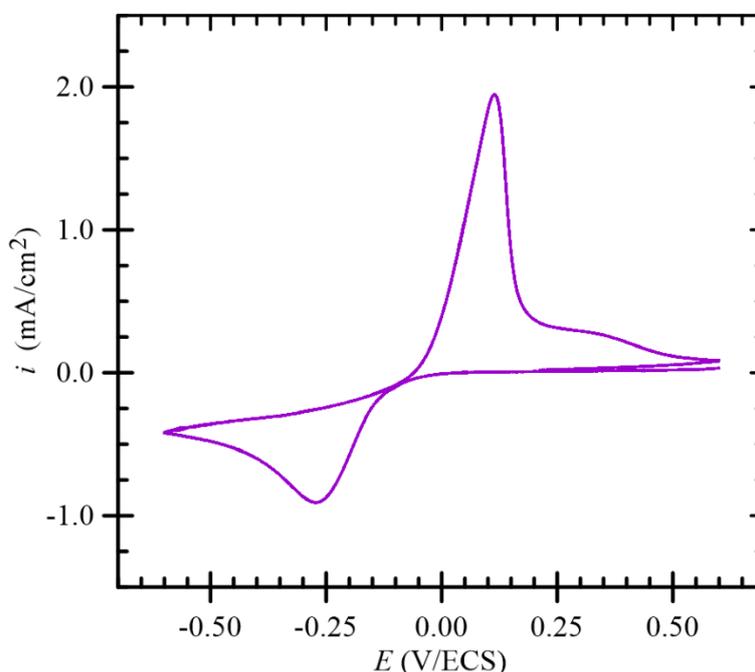


Figure 11 : Courbe de voltammétrie cyclique du substrat ITO dans une solution aqueuse de 0.008 M de CuSO_4 et 0.5 M de Na_2SO_4 , avec pH 5, à $v = 0.05$ V/s.

3.3.2 Etude cinétique

3.3.2.1 Effet de la vitesse de balayage

Dans la figure 12 sont présentées les courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre obtenues à différentes vitesses de balayage. On constate une augmentation, avec la vitesse de balayage de la densité de courant des pics de réduction et d'oxydation et un déplacement du potentiel de réduction vers les valeurs négatives et vers les valeurs positive en oxydation. Ils sont caractérisés par les pics cathodiques et anodiques. Elles sont typiques du comportement de dépôt électrochimique de métaux.

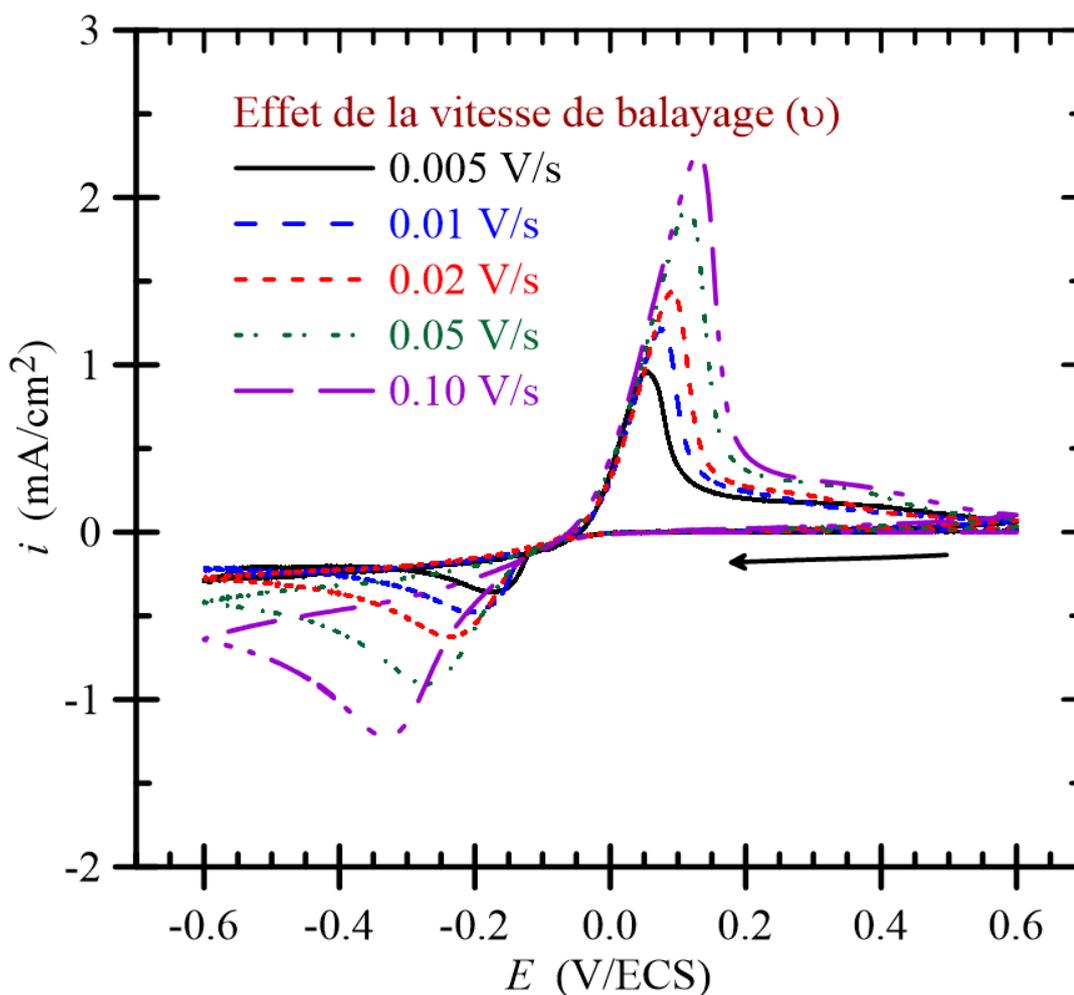


Figure 12 : Courbes de voltammétrie cyclique du substrat ITO dans une solution aqueuse de 0.008 M de CuSO_4 et 0.5 M de Na_2SO_4 , avec pH 5, à différentes vitesses de balayage.

Afin de déterminer le type de contrôle limitant le processus de dépôt de cuivre, un tracé de la densité courant du pic (I_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (\sqrt{v}). La courbe obtenue, que l'on montre dans la figure 13, est une droite qui ne passe pas par l'origine. Ceci est caractéristique d'un processus de nucléation qui peut être défini comme un processus à diffusion limitée.

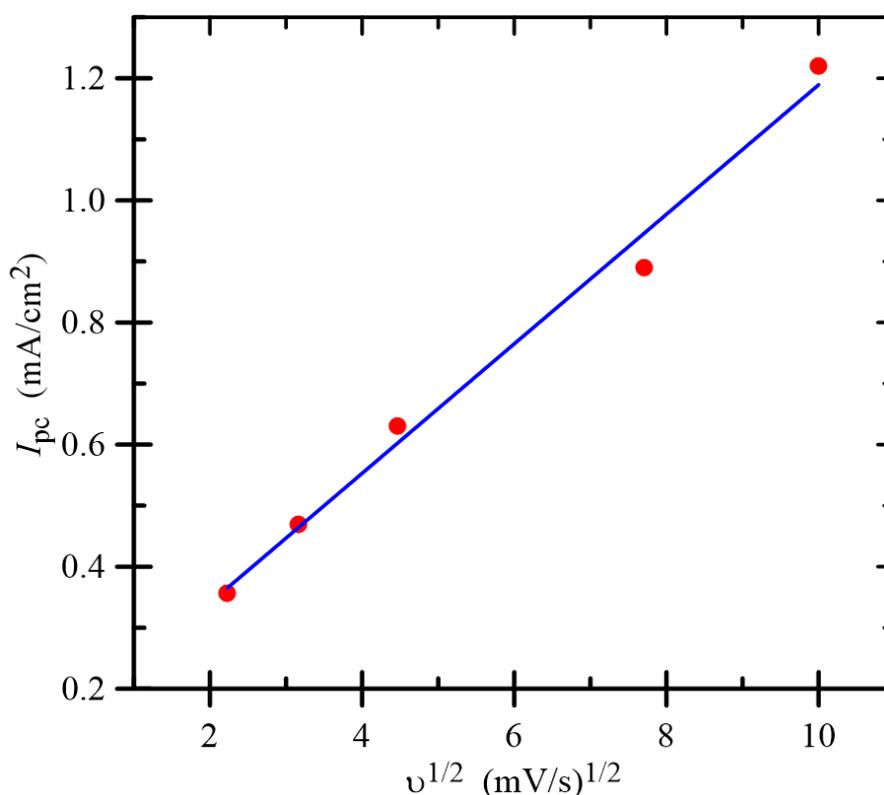


Figure 13 : Tracé de la densité de courant (I_{pc}) par rapport à la racine carrée de la vitesse de balayage (\sqrt{v}).

3.3.2.2 Chronoamperométrie

L'étude entreprise précédemment nous a permis de choisir les potentiels à appliquer à l'électrode d'ITO afin de déposer les couches minces de cuivre. Dans notre cas la chronoampérométrie (CA) est utilisée pour étudier les mécanismes de nucléation du cuivre. Les potentiels ont été choisis à partir des courbes de voltammétrie cyclique de réduction. En absence de processus de nucléation, l'équivalent électrochimique du potentiel est représenté par un

courant transitoire qui persiste jusqu'à ce que la réaction en régime permanent due au transport de masse contrôlé soit atteinte, comme décrit par l'équation de Cottrell [113] :

$$i(t) = nFC_0\sqrt{D/\pi t} \quad (1)$$

où i est la densité de courant, n le nombre d'électrons impliqués, F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion, C_0 la concentration des espèces dans la massif et t le temps. D'une part, pour des réactions homogènes, le courant transitoire commence comme un signal brusque puis diminue jusqu'à une valeur en régime permanent. D'autre part, pour les réactions hétérogènes, le courant transitoire résultant s'écarte de la théorie, comme décrit par l'équation de Cottrell (1), et commence comme un pic pas aussi net que dans le premier cas, et la réaction se termine dans un état stationnaire.

3.3.2.3 Modélisation de la nucléation

Pour étudier la cinétique de nucléation et de croissance au cours des premiers stades du dépôt de cuivre, une méthode de potentiels par échelon a été utilisée. Le processus de nucléation a été analysé en choisissant un potentiel de départ de -0.15 V/ECS, où aucun dépôt de cuivre n'a été détecté, et une valeur finale du potentiel E_f qui a été choisie dans la région du pic du courant cathodique, c'est-à-dire dans la plage $-0.325 < E_f < -0.225$ V/ECS. La figure 14 montre les dépendances temporelles des densités de courant transitoire $i(t)$ obtenues à différents potentiels de dépôt de cuivre sur les surfaces d'ITO dans une solution de 0.008 M de CuSO_4 . On observe que les courbes présentent comme prévu la tendance habituelle avec une augmentation initiale de la densité de courant due au processus de nucléation avec une valeur maximale i_{max} à t_{max} . Après avoir atteint i_{max} , les courbes diminuent avec le temps selon un processus de contrôle diffusionnel tel que décrit par l'équation de Cottrell (1).

Généralement, les courbes montrent trois intervalles de temps distincts [104] :

- ✚ Au début, le premier intervalle (courbe b, région 1), le courant augmente brusquement avant de baisser. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche.

- ✚ Dans la deuxième région, (courbe b, région 2), une augmentation du courant est observée. Cette augmentation est due à la croissance indépendante des noyaux, à laquelle s'ajoute un nouveau développement de noyaux.
- ✚ La troisième région, (courbe b, région 3), se traduit par une baisse de courant qui est observée ce qui explique le régime de diffusion qui régit la croissance du film formé, ce comportement est décrit par l'équation de Cottrell [114]. La diminution du courant est probablement due à une diminution de la concentration des espèces électro-actives à la surface de l'électrode.

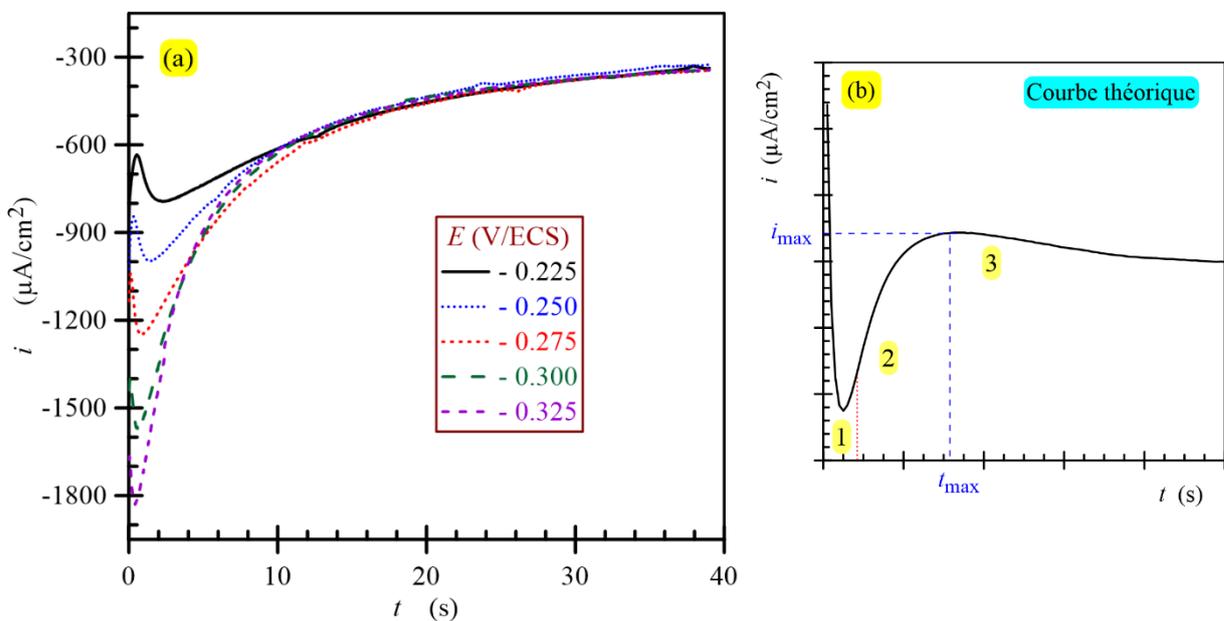


Figure 14 : Tracés des courants transitoires à différents potentiels imposés. (a) données expérimentales ; (b) modélisation théorique.

3.3.2.4 Analyse du flanc montant des tracés des courants transitoires

Si nous supposons qu'il n'y a pas de chevauchement de croissance des noyaux, c'est-à-dire que seuls les noyaux isolés sont présents à la surface. Scharifker et Hills ont étudié deux types de nucléation [115]. Ils ont proposé pour la dépendance temporelle du courant la relation:

$$i(t) = z_F D^{3/2} \sqrt{C} N k \sqrt{t} \quad (2)$$

où

$$k = \sqrt{8\pi CM/\rho}$$

pour une nucléation instantanée; et

$$i(t) = z_F D^{3/2} \sqrt{C} A N_\infty k' t^{3/2} \quad (3)$$

où

$$k' = 4/3 \sqrt{8\pi CM/\rho}$$

pour une nucléation progressive.

Ici, D est le coefficient de diffusion, C est la concentration du massif, z_F est la charge molaire transférée pendant le processus d'électrodéposition, M est le poids moléculaire, ρ est la densité du matériau, N est le nombre total de noyaux, A est la constante du taux de nucléation à l'état stationnaire par site et N_∞ est le nombre de sites actifs.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques du processus d'électrodéposition, il est important d'évaluer le processus de nucléation comme étant instantané ou progressif. Les premiers stades du dépôt ont été analysés en représentant la portion initiale du courant transitoire en fonction de \sqrt{t} pour un processus de nucléation instantanée, Eq. (2), et en fonction de $t^{1.5}$ pour une nucléation progressive, Eq. (3), en utilisant les données expérimentales de la figure 14. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 15. On peut clairement observer qu'une meilleure linéarité est obtenue pour i en tant que \sqrt{t} .

3.3.2.5 Analyse du courant

Les relations de la nucléation 3D avec la croissance contrôlée par diffusion ont été normalisées. Celles-ci décrivent les différentes parties des courbes de courant transitoire [116]-[117]. Pour le cas de nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]^2 \quad (4)$$

et pour le cas d'une nucléation progressive:

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (5)$$

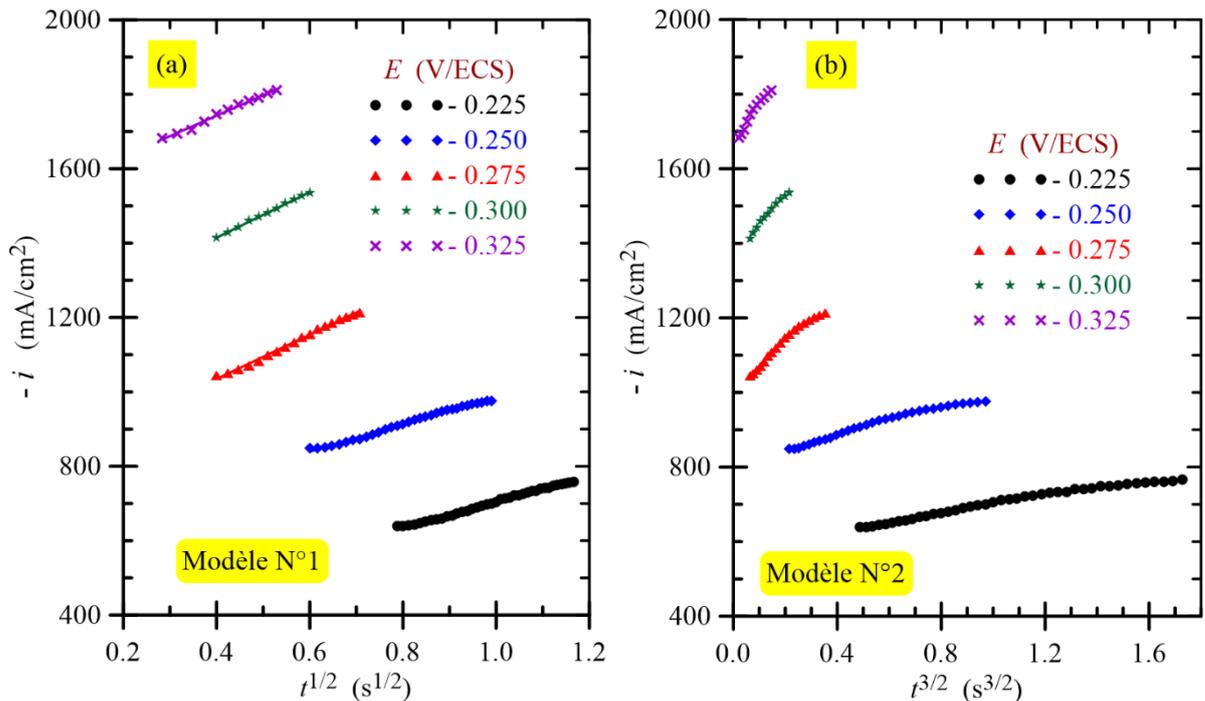


Figure 15 : La portion initiale du courant transitoire en fonction de : (a) \sqrt{t} et (b) $t^{3/2}$.

Pour pouvoir distinguer entre ces deux cas, nous comparons les données expérimentales d'un tracé $(i/i_{max})^2$ contre (t/t_{max}) à celles des prédictions théoriques données dans les relations (4) et (5). La figure 16 montre des courbes comparatives des résultats expérimentaux obtenus à différents potentiels imposés à ceux des modèles théoriques de croissance de nucléation 3D. Il indique que le processus de nucléation du cuivre sur les surfaces ITO est instantané, ce qui est conforme aux résultats obtenus grâce à l'analyse de la figure 15. Les résultats suggèrent également que, à des potentiels de dépôt allant de $-0.325 < E_f < -0.225$ V/ECS, les sites de nucléation deviennent saturés après un court laps de temps par rapport à celui du pic transitoire.

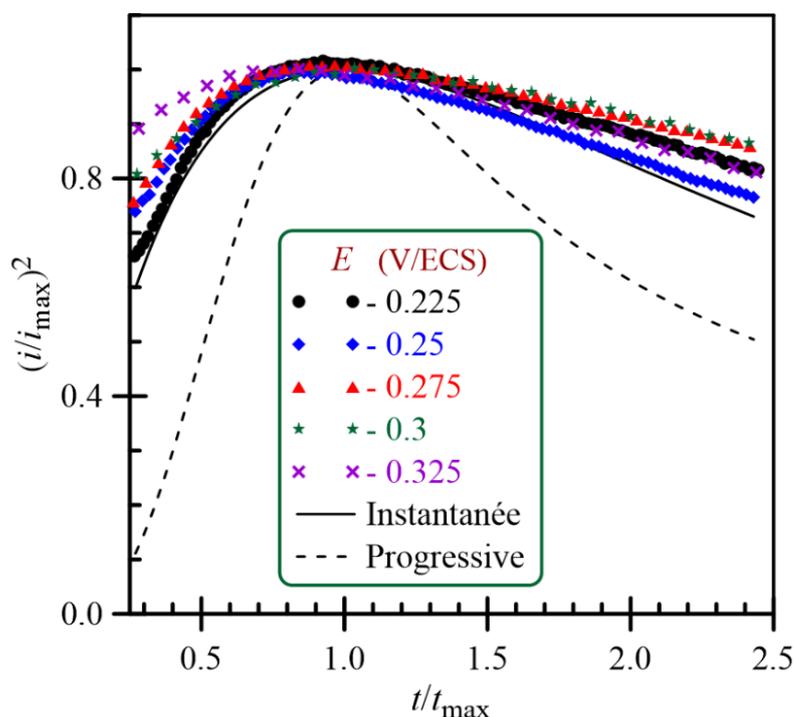


Figure 16 : Comparaison entre les courbes expérimentales de $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) par rapport aux prédictions théoriques pour les nucléations instantanée et progressive.

3.3.2.6 Coefficient de diffusion

Selon la relation de Cottrell (1), le coefficient de diffusion des espèces réactives peut être déterminé à partir de la pente du chronoampérogramme $i(1/\sqrt{t})$. Etant donné que la partie initiale du courant transitoire s'écarte de l'équation (1) en raison des processus de nucléation, la linéarisation ne peut être effectuée qu'après la réduction de la réaction. Une autre confirmation du mécanisme de croissance peut également être obtenue en extrayant le coefficient de diffusion D du courant transitoire de dépôt. Selon le modèle de nucléation instantanée, D est donné par [115] :

$$D = i_{max}^2 t_{max} / 0.1629 (z_F C)^2 \quad (6)$$

Le tableau 2 présente les valeurs du coefficient d'absorption, D , aux différents potentiels imposés.

Tableau 2 : Détermination du coefficient de diffusion de cuivre aux différents potentiels imposés.

E (V/ECS)	-0.225	-0.250	-0.275	-0.3	-0.325
D ($10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	3.04	3.48	2.71	3.85	3.69

3.3.3 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La topographie de surface à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM) apporte un soutien supplémentaire à ces résultats des mécanismes de nucléation. La figure 17 montre l'AFM d'images 3D typiques avant et après le dépôt électrochimique de cuivre sur des substrats ITO. Le film de cuivre a été électrodéposé au potentiel de -0.3 V/ECS pendant 200 secondes.

Les films ont une distribution uniforme et compacte sur tous les substrats ITO et leur structure est granulaire. La rugosité de surface était de 362 nm, ce qui indique clairement que les dépôts étaient enrichis en cuivre.

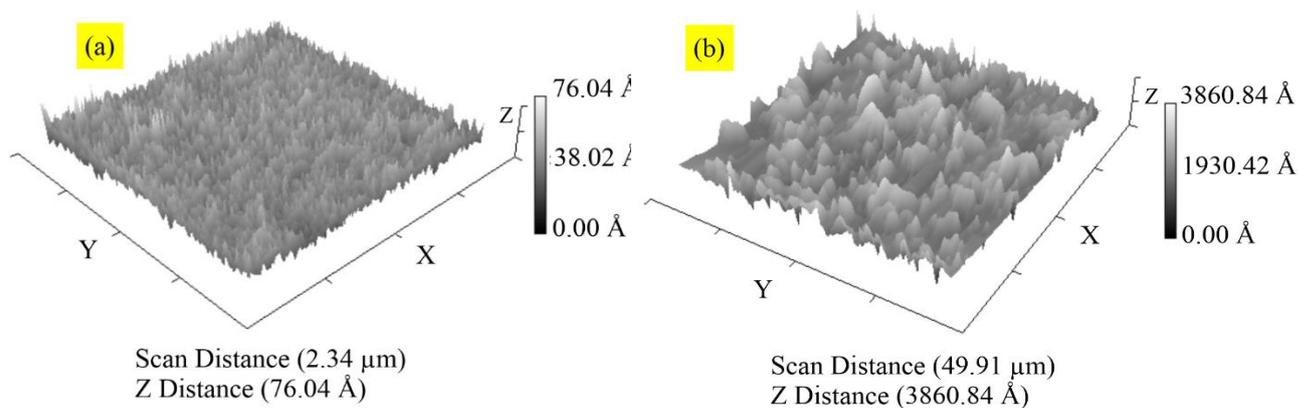
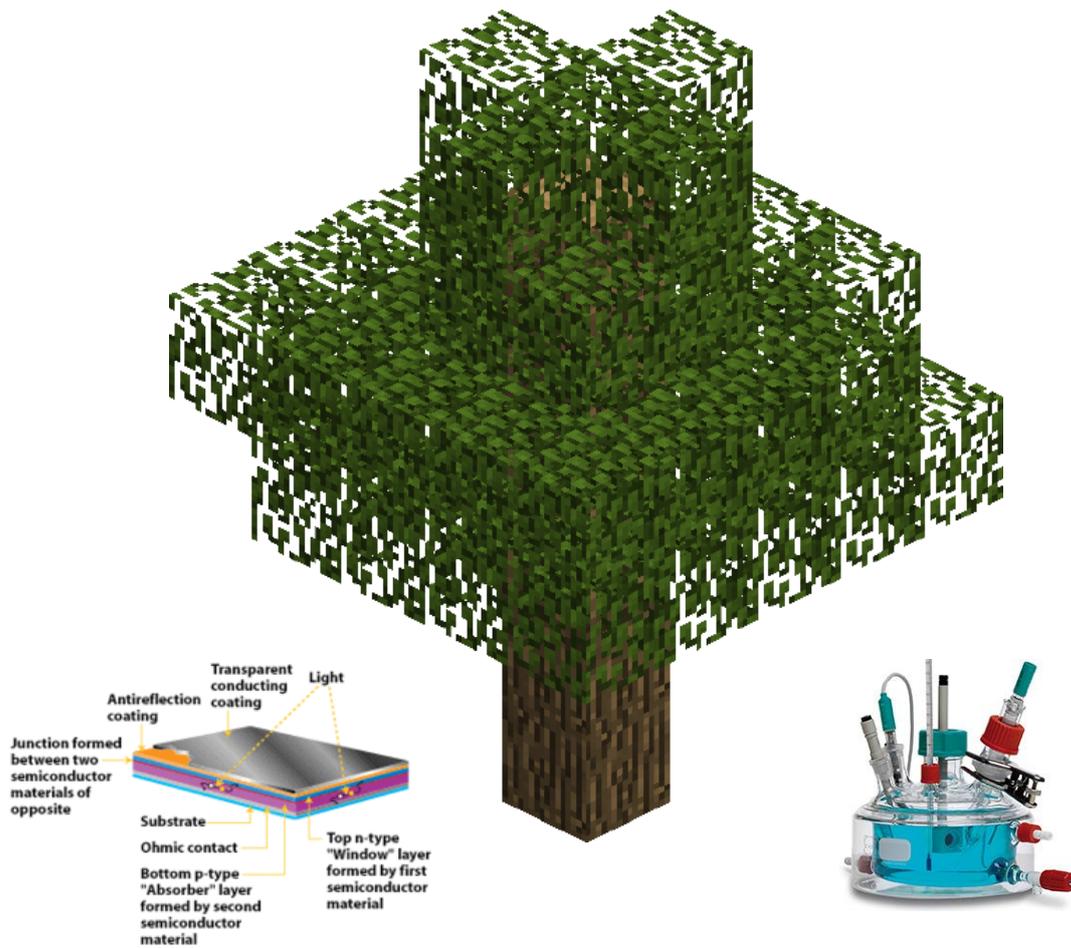


Figure 17 : Vues 3D d'images AFM montrant la topographie de surface de : (a) ITO; (b) Cu/ITO préparé par électrodéposition.

Chapitre 4



Etudes Electrochimique et Microscopique d'un Matériau Composite

Après avoir étudié les processus électrochimiques de l'électrodéposition du cuivre et de l'indium sur divers substrats (le carbone vitreux, le silicium et le verre revêtu d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO)), on présente ici les résultats obtenus sur l'insertion de particules métalliques de cuivre et de l'indium dans un film de polypyrrole déposé à la surface de substrats de silicium. Dans un premier temps, on va étudier la polymérisation électrochimique du monomère pyrrole en milieu acétonitrile sur une électrode de platine, des substrats d'ITO et de silicium de conductivité électrique de type n. Dans un deuxième temps, le dépôt de cuivre et d'indium par réduction électrochimique à partir de sels métalliques dans le film de polymère, suivi d'une caractérisation par microscopie à force atomique du matériau composite.

4.1 ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU PYRROLE

4.1.1 Etude électrochimique sur platine

Le comportement électrochimique du monomère pyrrole a été étudié par voltamétrie cyclique dans une solution qui contient 0,1 M d'acétonitrile en perchlorate de lithium et contenant 4×10^{-3} M en monomère. La courbe obtenue, la figure 1, se caractérise par l'apparition d'un pic d'oxydation irréversible au voisinage de 1,2 V/ECS attribué à l'oxydation du monomère pour former le polymère correspondant.

Le dépôt de films de polymères à la surface des électrodes peut être effectué soit par des balayages répétitifs de potentiels, soit par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé. Des balayages successifs entre 0 et 1,25 V/ECS entraînent la croissance d'un système de pics observés vers 0,6 V/ECS correspondant à l'oxydation réversible du polypyrrole qui s'accumule à la surface de l'électrode, la figure 2. La modification irréversible de la surface de l'électrode par un film de polymère est confirmée par la réponse électrochimique obtenue après son transfert dans un électrolyte exempt de monomère, qui est caractérisée par la même vague d'oxydation réversible.

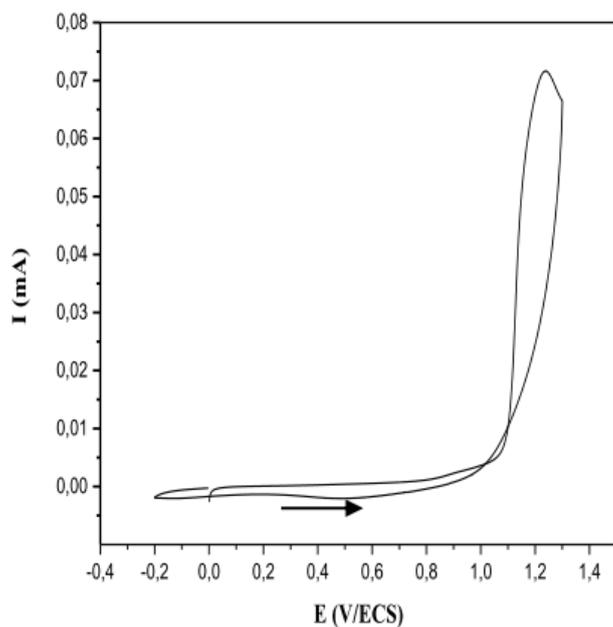


Figure 1 : Voltampérogramme du monomère pyrrole sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile et LiClO_4 0.1M à $v = 20 \text{ mV/s}$.

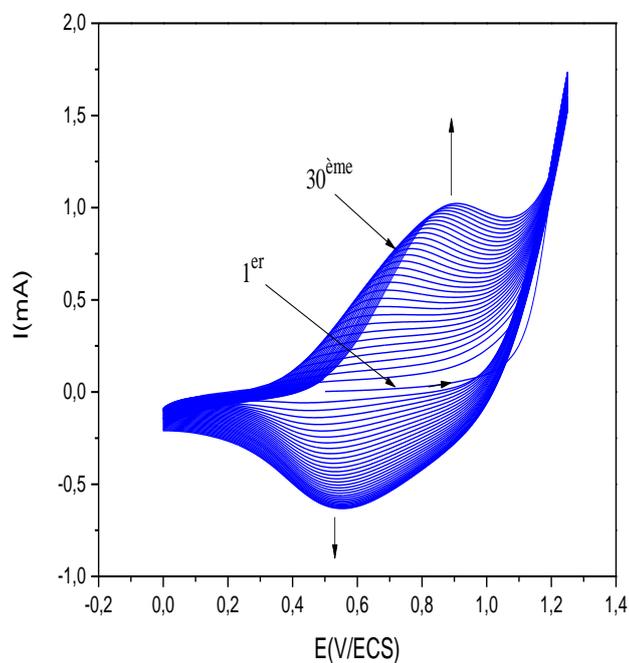


Figure 2 : Voltampérogrammes du monomère pyrrole sur électrode de platine, dans une solution d'acétonitrile et LiClO_4 0.1M par balayage successif (30 cycles) à $v=20\text{mV/s}$.

L'électropolymérisation du pyrrole est réalisée par oxydation à potentiel contrôlé (de 1.2 à 1.3 V/ECS), le voltampérogramme d'une électrode modifiée après dépôt de polymère est obtenu dans une solution de 0.1 M de CH₃CN en électrolyte support exempt de monomère entre une gamme de potentiels variante de 0 à 1.1 V/ECS avec une vitesse de balayage de $v = 20$ mV/s. La figure 3 montre la présence d'une vague d'oxydo-réduction (rédox) au voisinage de 0.7 V/ECS attribuée à l'oxydation et à la réduction du polymère formé à la surface de l'électrode de platine.

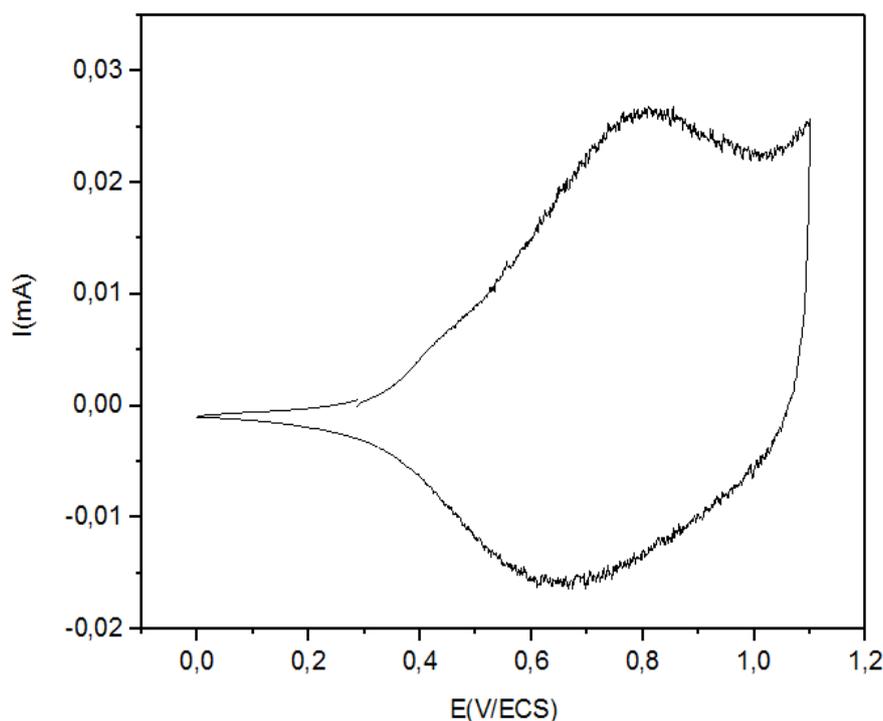


Figure 3 : Courbe de voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée après un dépôt d'un film de polymère à $E = 1.1$ V/ECS à $v = 20$ mV/s sur une électrode de platine.

L'épaisseur du film de polymère ainsi déposé peut être déterminée à partir de l'intégration de la charge Q sous le pic anodique ou le pic cathodique, et se caractérise par une grandeur Γ qui est la concentration apparente en site carboxylique par unité de surface, en considérant que le polypyrrole s'oxyde à raison d'un électron pour trois cycles pyrrole ($n=0,3$). Elle est calculée selon la relation suivante :

$$\Gamma = Q/nFA \quad (1)$$

où F est le nombre de Faraday, et A est la surface de l'électrode.

La comparaison entre l'épaisseur d'un film du polymère électrodéposé sur une électrode de platine et sur une électrode de carbone, après le passage d'une même charge, montre que cette dernière est plus importante sur l'électrode de platine que sur le carbone. En effet, l'intégration du pic anodique conduit à une épaisseur de $\Gamma = 3.47 \times 10^{-7}$ M/cm² pour l'électrode de platine et de $\Gamma = 2.98 \times 10^{-7}$ M/cm² pour l'électrode de carbone.

4.1.2 Etude électrochimique sur le silicium

4.1.2.1 Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte

Avant tout processus de dépôt, l'électrode de travail subit soigneusement un traitement de dégraissage avec l'acétone, suivi d'un trempage de l'électrode dans une solution équimolaire (1 M) d'acide chlorhydrique et d'eau oxygéné, suivi d'un rinçage à l'eau distillée. Le matériau est ensuite trempé dans une solution d'acide fluorhydrique 40% pendant cinq minutes, rincé à l'eau distillée puis au méthanol pour éliminer les traces de l'acide fluorhydrique.

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, une voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile 0,1 M en LiClO₄ a été effectuée sur une plaque de silicium de type n, ayant une orientation (111), de surface d'environ 0,30 cm², à une vitesse du balayage de 100 mV/s, la figure 4.

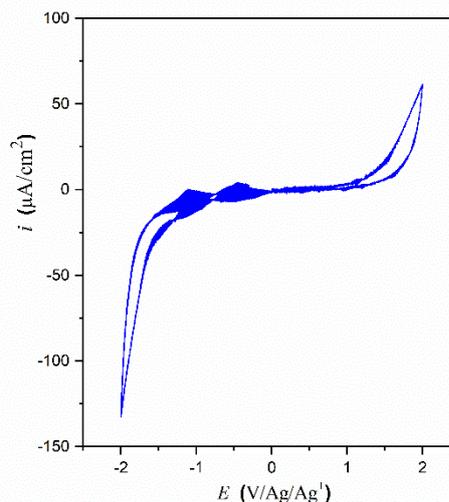


Figure 4 : Voltampérogramme cyclique d'une solution CH₃CN et 0.1 M en LiClO₄ sur une électrode de n-Si(111), $S=0,30\text{cm}^2$ et $v = 0.1$ V/s.

D'après la courbe de voltammétrie cyclique, on constate que le domaine de stabilité de notre solvant et électrolyte est très large (-1,6 à +1,6 V/ECS) et favorable à l'étude électrochimique du monomère.

4.1.2.2 Electropolymérisation du monomère sur le silicium-n

La voltammétrie cyclique est l'une des méthodes qui nous permet de déterminer les conditions opératoires pour l'électrodéposition d'un film de polymère à la surface d'un nouveau matériau à savoir le silicium. Nous avons étudié par cette méthode le comportement électrochimique de notre monomère en milieu organique sur une électrode de n-silicium.

Le domaine d'étude choisi est situé dans la zone anodique car l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique du monomère. La figure 5 montre le voltampérogramme relatif à une solution d'acétonitrile (CH_3CN) 0,1 M en perchlorate de lithium (LiClO_4) contenant 4×10^{-3} M en monomère (pyrrole) sur une électrode de n-silicium ($S=0.30 \text{ cm}^2$), enregistré sur une gamme de potentiels comprise entre -1 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 0.1 V/s.

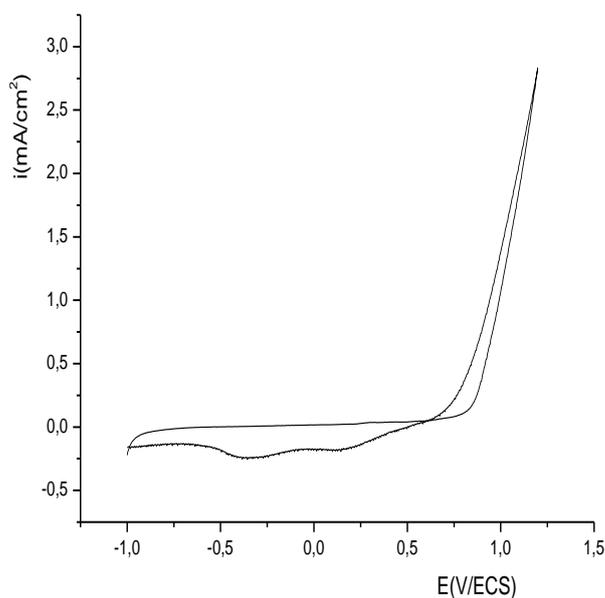


Figure 5 : Voltampérogramme cyclique sur une électrode de n-Si(111) dans CH_3CN 0,1M en LiClO_4 et 4×10^{-3} M en Pyrrole, à $v = 0.1$ V/s.

La courbe obtenue se caractérise par la présence d'un pic intense irréversible au voisinage de 1,2 V/ECS correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'une couche de film de polymère de polypyrrole. Lors du balayage retour, on observe une vague de réduction entre 0.5 et -0.5 V/ECS du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation.

Au cours du balayage successif comme il est présenté dans la figure 6, on remarque une augmentation uniquement de l'intensité de courant de la vague de réduction. Contrairement à l'électropolymérisation du pyrrole sur l'électrode classique telles que le platine et le carbone vitreux qui présentent une vague d'oxydo-réduction réversible du système polypyrrole et qui croît avec le nombre de cycles, on constate que dans le cas du substrat silicium l'absence de l'accroissement de la vague d'oxydation. Ceci est dû probablement aux propriétés spécifiques du silicium. L'observation de la couche de polymère à l'œil confirme le dépôt du film à la surface de l'électrode de n-silicium.

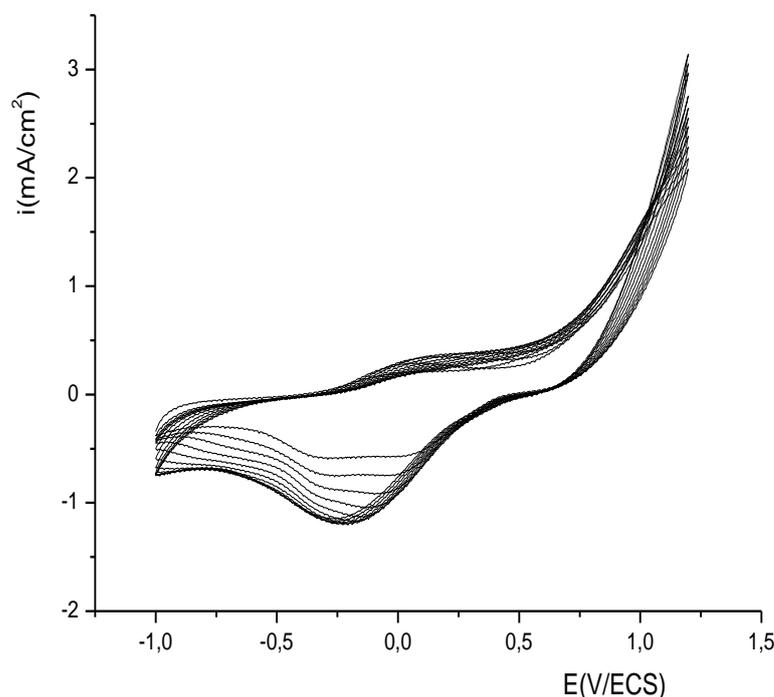


Figure 6 : Electropolymérisation du Pyrrole par des balayages répétitifs sur n-Si(111), $S = 0.30 \text{ cm}^2$, dans CH_3CN 0,1 M en LiClO_4 et $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en Pyrrole à $v = 100 \text{ mV/s}$.

4.1.2.3 Caractérisation par coulométrie

a) Electrodeposition du polymère à courant imposé

A travers les premières manipulations concernant le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de silicium par voltammétrie cyclique, nous avons constaté que le film polymère déposé est très fin même en augmentant la durée d'électrodeposition. Ceci nous a conduit à faire appel à une autre technique à savoir la coulométrie en mode galvanostatique.

Dans le but d'élaborer une couche épaisse du polymère (polypyrrole), une électropolymérisation de pyrrole 4×10^{-3} M a été effectuée sur une électrode de n-silicium ($S = 0.30 \text{ cm}^2$) en milieu acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 comme électrolyte support pour assurer la conductivité du milieu réactionnel, en imposant un courant de 0,5 mA pendant dix minutes, le courant a été choisi en se référant au résultat de la voltammétrie cyclique. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montrée dans la figure 7 [118].

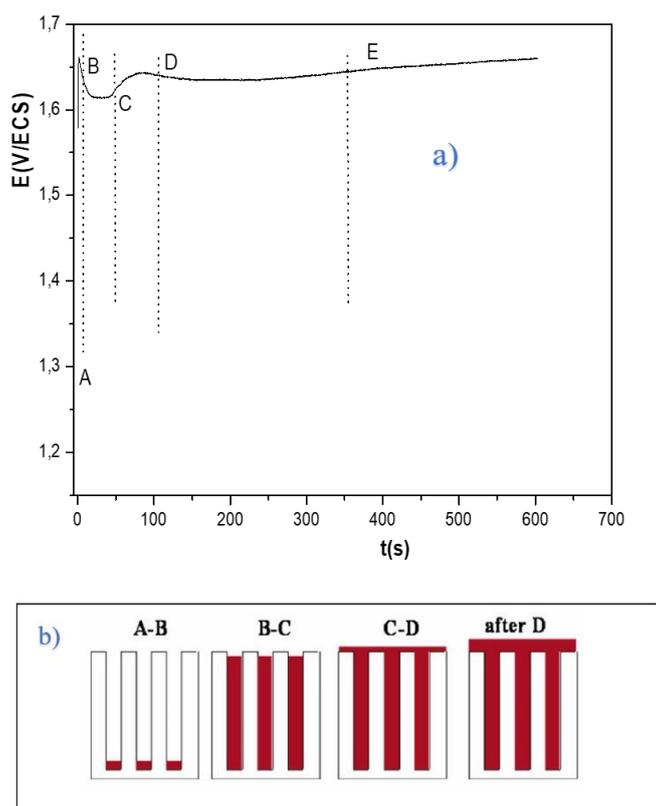


Figure 7 : a) Courbe de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant 4×10^{-3} M en monomère et 0,1 M en LiClO_4 , sur une électrode de silicium ($S=0.30 \text{ cm}^2$), à $I_{\text{imposé}} = 0.5 \text{ mA}$.

b) Schéma de croissance du film de polymère par zone.

L'enregistrement de la courbe potentiel-temps conduit à la courbe représentée sur la figure 7(a), qui peut être répartie en cinq zones distinctes schématisées dans la figure 7(b) [118]:

- ✓ Zone 1 (**A-B**) : correspond à l'oxydation du silicium et la nucléation du polypyrrole.
- ✓ Zone 2 (**B-C**) : dans cet intervalle, le potentiel diminue rapidement puis il reste constant, et le polymère commence à se déposer dans les nanopores de n-silicium.
- ✓ Zone 3 (**C-D**) : le potentiel augmente et il atteint une valeur maximale (1,64 V/ECS) au point D, ce qui implique que tous les nanopores de n-silicium ont été remplis par le polymère.
- ✓ Zone 4 (**D-E**) : le potentiel reste constant, et le polymère commence à se déposer sur la surface de silicium.
- ✓ Zone 5 (**après E**) : le potentiel réaugmente encore et le dépôt du polymère devient plus important.

b) Influence du courant imposé

Les propriétés des polymères dépendent fortement des conditions expérimentales de leurs synthèses. C'est dans ce contexte que des expériences ont été effectuées en imposant différents courants.

La figure 8 illustre les courbes de variation temporelle du potentiel pour l'électrodéposition du polymère (PPY) sur une électrode de n-Si(111) à différentes valeurs de courant dans une solution organique. On remarque que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé. Dans le cas de faibles courants, le potentiel augmente puis il reste presque stable pendant toute l'expérience (figure 8, les cas A et B). Par contre, pour un courant élevé le potentiel augmente au départ (l'oxydation du silicium et du temps nécessaire pour la formation des germes), puis il diminue et stabilise (le PPY commence à se déposer dans les nanopores), puis il atteint une valeur maximale (correspondant à la croissance des germes formés). Ces résultats montrent clairement que le dépôt du film de polymère s'effectue mieux à de fortes densités de courant.

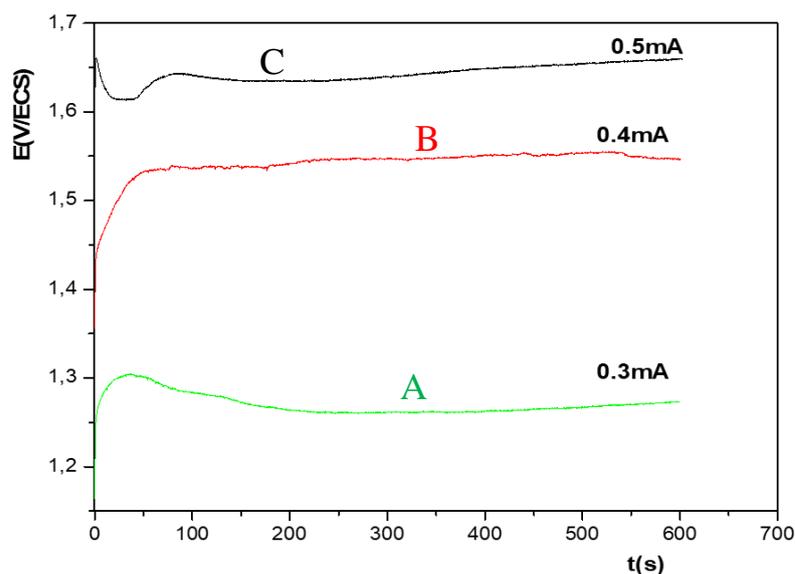


Figure 8 : Courbe de chronopotentiométrie d'une solution de CH_3CN contenant 4×10^{-3} M en monomère et 0,1 M en $LiClO_4$ sur une électrode de n-silicium ($S=0.30$ cm²).

4.1.2.4 Caractérisation du film par MEB et AFM

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) et par la microscopie à force atomique (AFM) réalisées sur une surface de polypyrrole électrodéposé par la méthode galvanostatique pendant 15 minutes sous un courant anodique de 0.3 mA/cm² sont représentées dans la figure 9.

L'image MEB du film, la figure 9(a), montre que le polymère obtenu est homogène et structuré avec une morphologie en forme de chou-fleur typique du polypyrrole de taille de grains variant entre 0.3 et 1 µm. Pour l'image AFM du polymère polypyrrole, la figure 9(b), on voit un dépôt lisse qui couvre toute la surface de silicium, d'hauteur moyenne de 4000 nm.

4.1.3 Etude électrochimique sur ITO

La courbe de voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile (CH_3CN) 0,1 M en perchlorate de lithium ($LiClO_4$) contenant 4×10^{-3} M en monomère (pyrrole) sur une électrode d'oxyde d'étain dopé à l'indium ($S=0.30$ cm²), enregistré sur une gamme de potentiels comprise entre -1 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 0.1 V/s est représentée dans la figure 10.

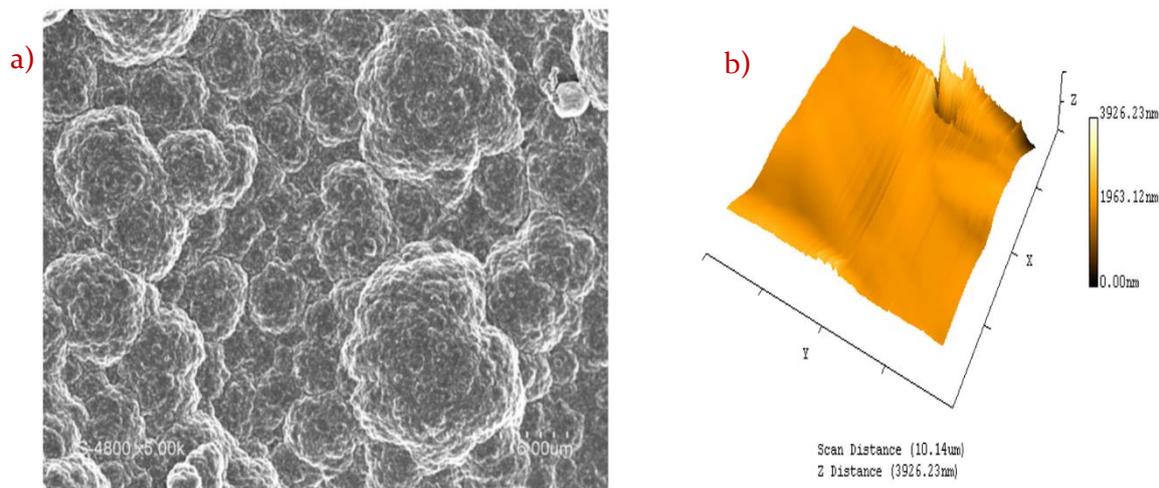


Figure 9 : a) Image MEB du film de polypyrrole déposé sur n-Si (111) par la méthode galvanostatique, $i = 0.3 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 250 \text{ mC/cm}^2$. b) Image AFM du film.

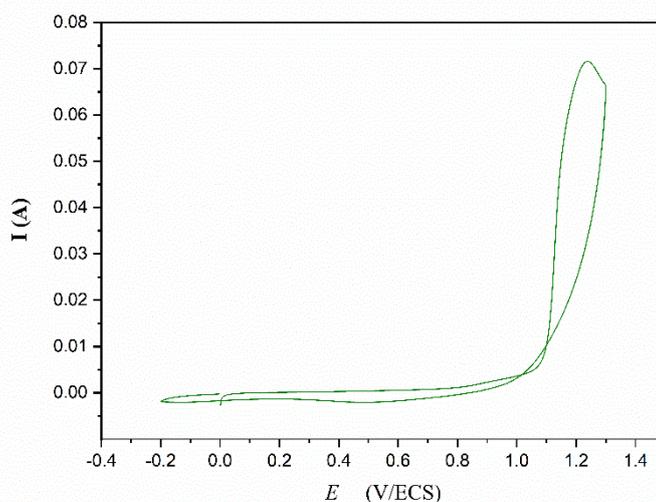


Figure 10 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode d'ITO dans une solution d'acétonitrile contenant 10^{-1} M de LiClO_4 et $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ pyrrole, à $v = 0.02 \text{ V/s}$.

La courbe obtenue montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1.24 V/ECS correspondant à l'oxydation (polymérisation) du monomère et par conséquent à la formation du polypyrrole déposé à la surface de l'électrode. Au retour, on constate une vague de réduction située à un potentiel $E_{pc} = 0.5 \text{ V/ECS}$ correspondant à la réduction du film de

polymère déposé sur l'électrode. On peut visualiser clairement dès le premier cycle que l'électrode se couvre totalement par un film de polymère de couleur noir arc-en-ciel.

Un balayage successif dans les mêmes conditions précédentes conduit à la croissance du film de polymère à la surface de l'électrode. Lors du balayage, on observe une vague d'oxydation vers 0,8 V/ECS et une vague de réduction au voisinage de 0,6 V/ECS. L'intensité des deux pics anodiques et cathodiques augmente avec le développement du film de polypyrrole, l'augmentation des pics se stabilise après plusieurs cycles, figure 11.

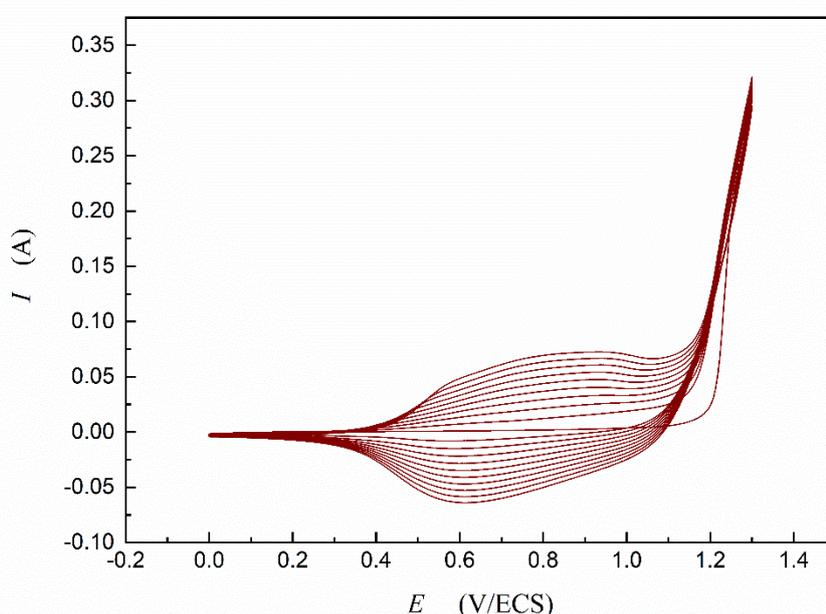


Figure 11 : Electropolymérisation du monomère par un balayage répétitif dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 et 4×10^{-3} M en monomère à $v = 0.02$ V/s, sur une électrode d'ITO.

4.2 INSERTION DE CUIVRE/INDIUM DANS LE POLYPYRROLE

Dans le but d'insérer des particules de cuivre ou de l'indium dans le film de polypyrrole déposé à la surface du substrat silicium, nous avons choisi la méthode d'insertion indirecte basée sur l'immersion de l'électrode de silicium modifié par une couche de polypyrrole dans une solution de sels métalliques suivie d'une électroréduction pour précipiter les particules de cuivre

ou d'indium sous la forme métallique dans le film de polymère. La technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère et contenant des particules de cuivre est représenté dans la figure 12.

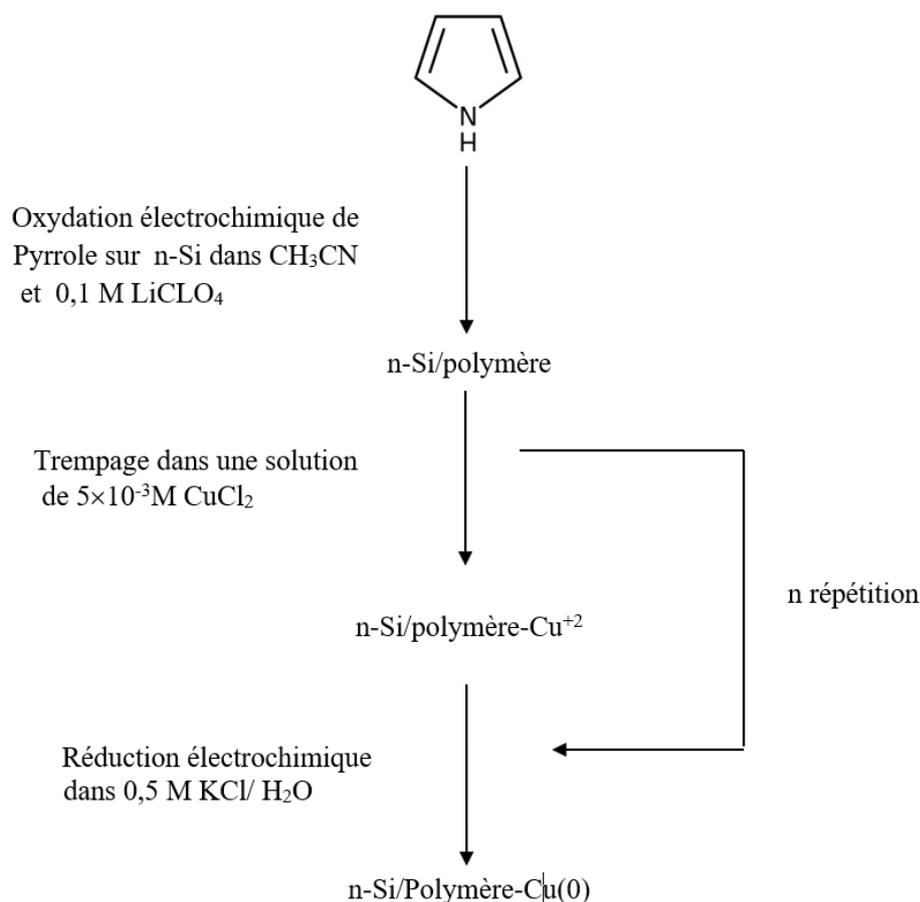


Figure 12 : Méthode de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de cuivre/indium.

4.2.1 Dépôt du cuivre dans le polypyrrole

4.2.1.1 Dépôt par voltammétrie cyclique

Après le dépôt du polymère sur le silicium de type n, par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) dans une solution d'acétonitrile, 10⁻¹ M en LiClO₄, nous avons déposé le cuivre sur le polymère (polypyrrole) par une voltammétrie cyclique (10 cycles) d'une solution

de chlorure de cuivre 5×10^{-3} M et 0.5 M en KCl entre -1,5 et -0,2 V/ECS à pH=5 que l'on montre dans la figure 13.

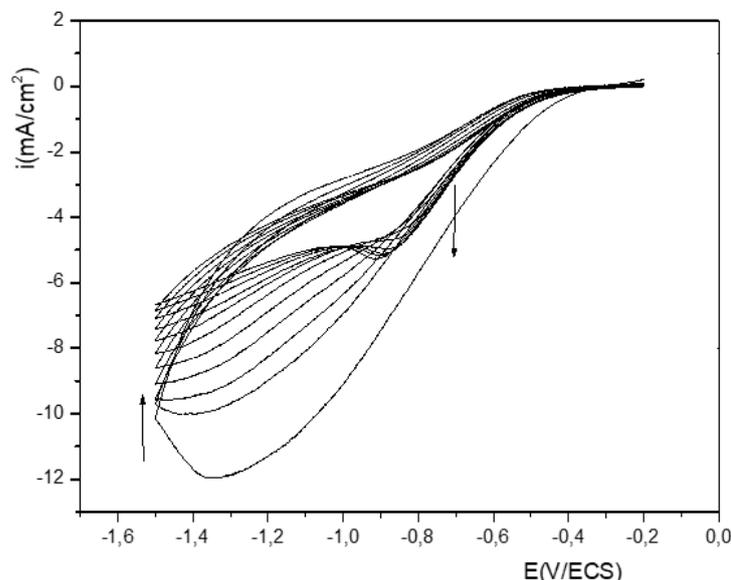


Figure 13 : *Electrodéposition de cuivre sur le polypyrrole sur une électrode de n-Si(111) ($S=0.30 \text{ cm}^2$), entre -1.5 à -0.2 V/ECS, avec $v = 10 \text{ mV/s}$ à pH 5.*

Les voltammogrammes obtenus présentent un pic de réduction au voisinage de -1,3 V/ECS (1er cycle) du cuivre bivalent en cuivre métallique qui se dépose sur le polypyrrole pour former une couche métallique de cuivre. Un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les plus positifs est observé après quelques cycles de balayages (6 cycles). Ceci est probablement dû à la formation du cuivre métallique à la surface du silicium qui joue le rôle d'un catalyseur. Il est à noter que le dépôt du cuivre (couleur brique) est confirmé même à l'œil nu.

4.2.1.2 Dépôt par trempage et réduction

Une électrode de n-Si(111) modifiée par le dépôt d'un film de polymère est plongée dans une solution de chlorure de cuivre 5×10^{-3} M pendant vingt minutes pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par interaction, le pH de la solution étant égale à 5, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium exempte de cation Cu^{2+} par balayage de potentiels entre -1,5V et -0,2 V/ECS, la figure 14.

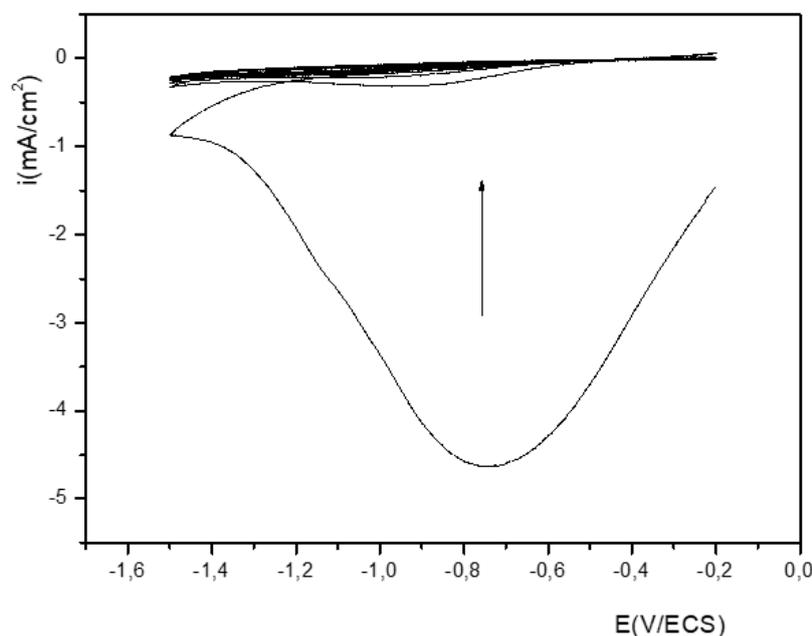


Figure 14 : Electrodeposition de cuivre sur n-Si/polypyrrole par balayage à $v = 10 \text{ mV/s}$ après complexation dans une solution de chlorure de cuivre $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ pendant 20 minutes.

La courbe de réduction du cuivre présente un large pic intense vers $-0,7 \text{ V/ECS}$ attribué au dépôt du cuivre sur l'électrode de silicium modifiée par le film de polypyrrole. Le second cycle ne présente que l'activité électrochimique du solvant et de l'électrolyte. En effet, la totalité retenue des ions de cuivre par le film de polymère est réduite au cours du premier cycle.

Ces résultats confirment sans ambiguïté l'incorporation de particules de cuivre dans le film de polymère.

4.2.2 Déposition de l'indium dans le polypyrrole

4.2.2.1 Dépôt par réduction directe

Après le dépôt du polymère sur le silicium du type n (comme dans le cas du cuivre), par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans une solution d'acétonitrile $0,1 \text{ M}$ en LiClO_4 , nous avons déposé l'indium sur le polymère (polypyrrole) par une voltammétrie cyclique (10 cycles) d'une solution de chlorure de l'indium $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ et $0,5 \text{ M}$ en KCl entre $-0,8$ et $-1,6 \text{ V/ECS}$ à $\text{pH}3$, la figure 15.

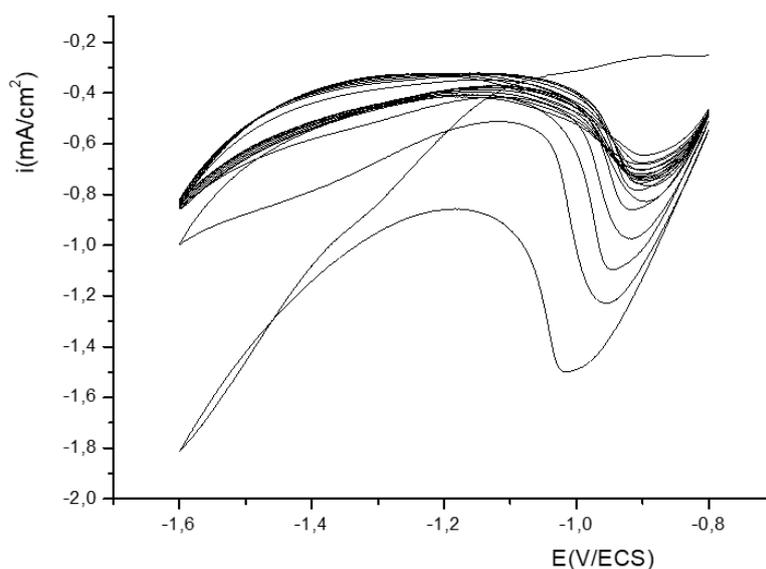


Figure 15 : Electrodeposition de l'indium sur le polypyrrole/n-Si(111), de surface $S=0,30 \text{ cm}^2$, avec $v = 10 \text{ mV/s}$ à pH 3.

Les voltamogrammes indiquent la présence d'un pic de réduction au voisinage de $-1,03 \text{ V/ECS}$ attribué à la réduction de l'indium trivalent en indium métallique qui se dépose sur le polypyrrole pour former une couche métallique. Ce pic intense qui apparaît à $-1,03 \text{ V/ECS}$ se déplace vers les valeurs les plus positives avec une diminution de la densité de courant avec le nombre de cycles. La couleur grise argentée de l'indium est observée à l'œil nu sur l'électrode modifiée.

Il est important de signaler le déplacement du potentiel du pic de réduction vers les valeurs les plus positives par rapport à celui obtenu sur le silicium-n nu.

4.2.2.2 Dépôt par trempage et réduction

Comme dans le cas de cuivre, une électrode de n-Si(111) modifiée par un film de polymère est plongée dans une solution de chlorure de l'indium $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ pendant vingt minutes pour permettre l'incorporation de l'indium dans le film par interaction, le pH de la solution étant égale à 5, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium par balayage de potentiels entre -0.8 et -1.6 V/ECS , la figure 16.

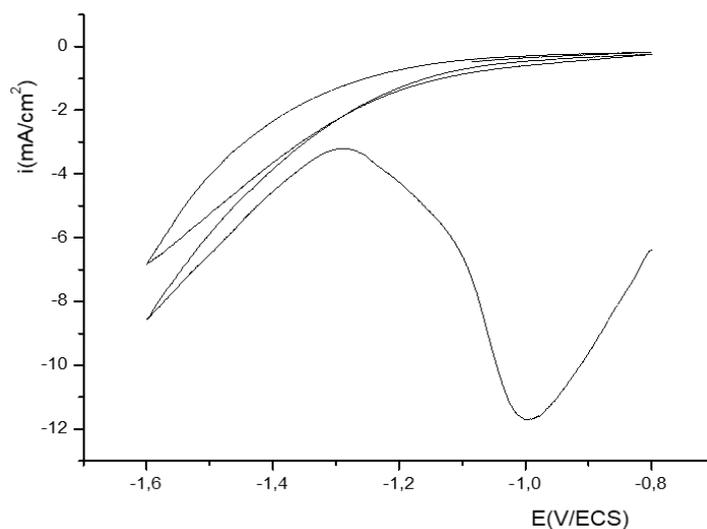


Figure 16 : Electrodeposition de l'indium sur n-Si/polypyrrole par balayage à $v = 10 \text{ mV/s}$ après trempage dans une solution de chlorure de l'indium $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ pendant 20 minutes.

On remarque au cours du premier cycle l'apparition d'un pic de réduction de l'indium trivalent vers l'indium métallique au voisinage de -1 V. La totalité des cations d'indium est réduite dès le premier cycle puisque le second cycle ne présente aucun pic. Ce résultat confirme l'incorporation de l'indium dans le film de polymère.

4.2.3 Déposition de l'alliage cuivre- indium dans le polypyrrole

Dans le but de tester la possibilité de déposer l'alliage cuivre-indium sur l'électrode de silicium, nous avons préparé une solution qui contient $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ en chlorure de cuivre et $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ en chlorure d'indium, le pH de la solution étant fixé à 3.

Les tracés voltampérométriques, la figure 17, dans la zone cathodique ne présentent aucun pic de réduction net, mais un épaulement est observé vers le front du solvant. Bien que l'analyse par microscopie à force atomique ait donné des résultats prometteurs, figure 18(f), une étude plus approfondie doit être effectuée pour déterminer les meilleures conditions opératoires pour la formation de l'alliage.

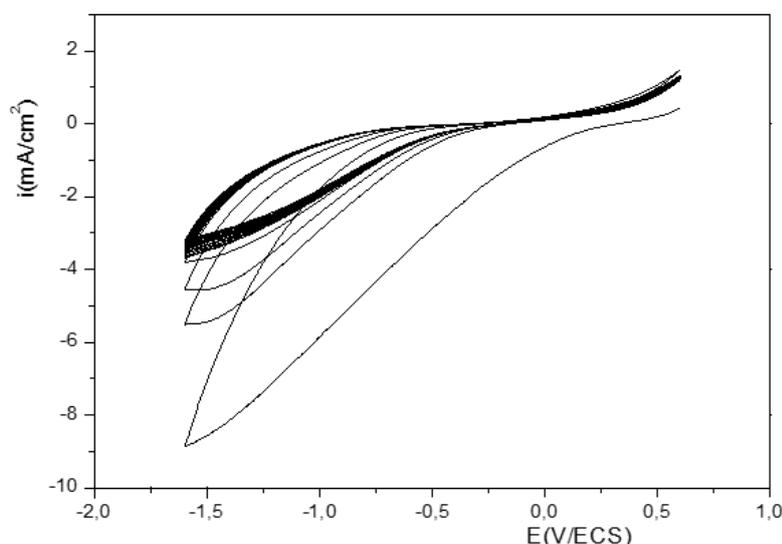


Figure 17 : Electrodeposition de l'alliage cuivre-indium sur polypyrrole/n-Si(111) ($S=0,30 \text{ cm}^2$), par balayage répétitif (10 cycles), avec $v = 0.05 \text{ V/s}$ et à pH 3.

4.2.4 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Afin de vérifier la morphologie de la surface de silicium modifiée par une couche de polypyrrole et contenant l'alliage cuivre/indium, nous avons préparé des échantillons par dépôt d'un film de polypyrrole à la surface d'un substrat de silicium suivi de l'insertion du cuivre par réduction directe à -1 V/ECS d'une solution de sulfate de cuivre ou immersion dans la solution de sulfate de cuivre suivi d'une réduction dans une solution exempte de cuivre. De la même manière ont été préparés ceux de l'indium, le potentiel imposé était de $-1,2 \text{ V/ECS}$.

La figure 18 montre des images topographiques tridimensionnelles des différents films (polymère, cuivre ou indium incorporé dans le polymère, ou l'alliage) électrodéposés sur une électrode semiconductrice de silicium.

Pour l'image du polymère polypyrrole, la figure 18(a), on voit un dépôt lisse qui couvre toute la surface de silicium d'hauteur moyenne de 4000 nm et donne une valeur de rugosité proche de 160 nm .

Pour le dépôt de cuivre incorporé dans le PPY, la figure 18(b), on voit l'apparition de gonflements répartis dans tout le PPY d'hauteur moyenne de 2200 nm et de rugosité 200 nm , représentant peut être le cuivre incorporé. Pour le cuivre déposé par la méthode directe dans le

PPY, la figure 18(c), il se présente sous forme d'îlots au bord de la surface d'hauteur 4600 nm. La rugosité est plus importante (270 nm) que dans le cas du cuivre incorporé.

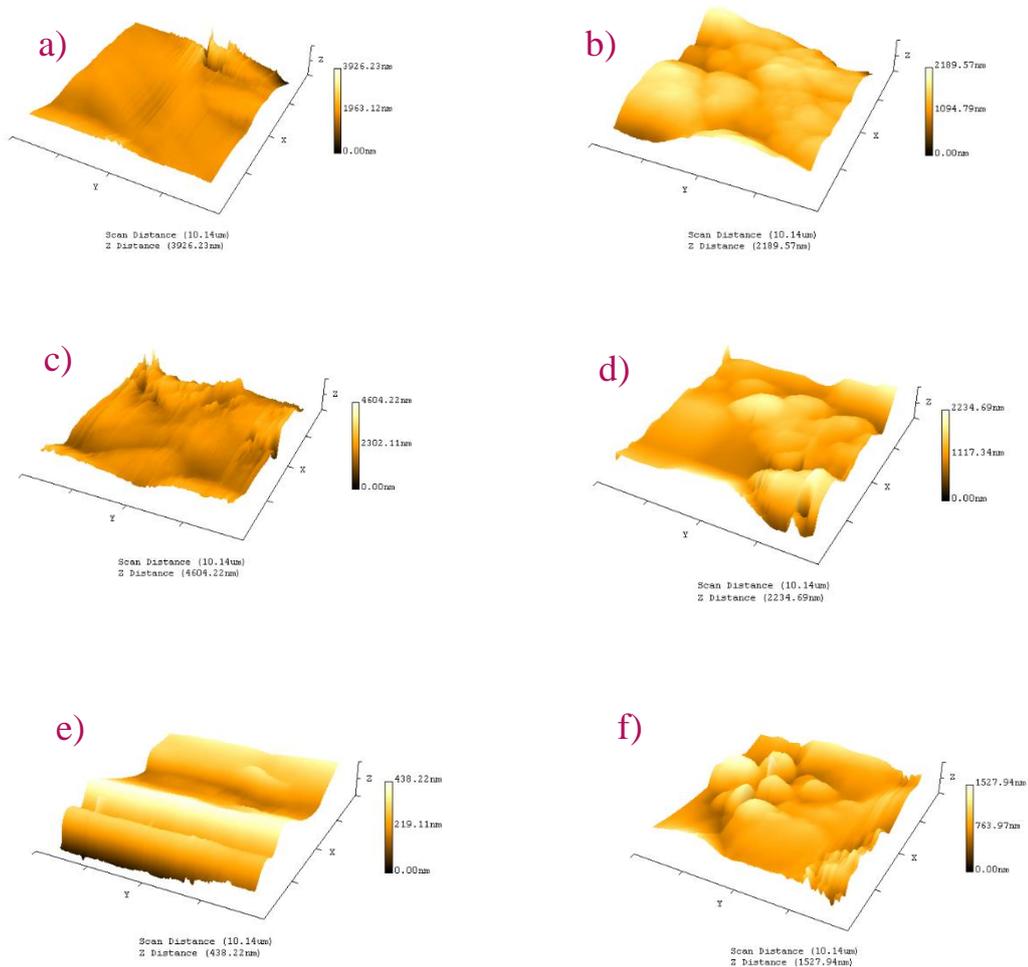


Figure 18 : Images AFM des films de matériaux composites sur le Silicium (111). a) PPY ; b) Cu incorporé ; c) Cu directe ; d) In incorporé ; e) In directe ; f) Cu-In directe.

Pour l'image de l'alliage cuivre-indium déposé par voie directe, montrée dans la figure 18(f), la surface du matériau est aussi modifiée en raison du dépôt de l'alliage qui donne des hauteurs moins élevées (1527 nm). Cette valeur est plus élevée que celle de l'indium seul (430 nm) et moins élevée que dans le cas du cuivre seul (4000 nm). Ce qui confirme la formation de l'alliage. La rugosité est de l'ordre de 129 nm.

4.2.5 Analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

Dans le but de confirmer l'insertion du cuivre dans le film de polypyrrole déposé à la surface de silicium, une analyse des échantillons préparés a été effectuée par microscopie à balayage électronique. Pour mieux caractériser nos échantillons après dépôt direct du cuivre aux premiers stades de l'électrodéposition, nous avons élaboré des dépôts de cuivre pendant 100 et 200 secondes à partir d'une solution 0.1 M CuSO_4 contenant 1 M de Na_2SO_4 (pH 5). Le potentiel appliqué a été fixé à $-1,2$ V/ECS.

Les images obtenues, que l'on présente dans la figure 19, montrent deux morphologies bien distinctes l'une de l'autre : une morphologie globulaire conférée au polypyrrole avec des globules de tailles presque identiques variant entre 0,7 et 1 μm et une autre morphologie concernant les cristaux de cuivre dispersés clairement en surface sur les globules du polypyrrole. D'après les images de la figure 19, on constate que la quantité de cuivre déposée dépend de la durée d'électrodéposition. En effet, les surfaces de polypyrrole sont plus occupées pour une durée d'électrodéposition de 200 secondes (image b) que 100 secondes d'électrolyse (image a). Ceci est bien évident car d'après la loi de Faraday, la quantité du cuivre déposée est proportionnelle à la charge électrique consommée.

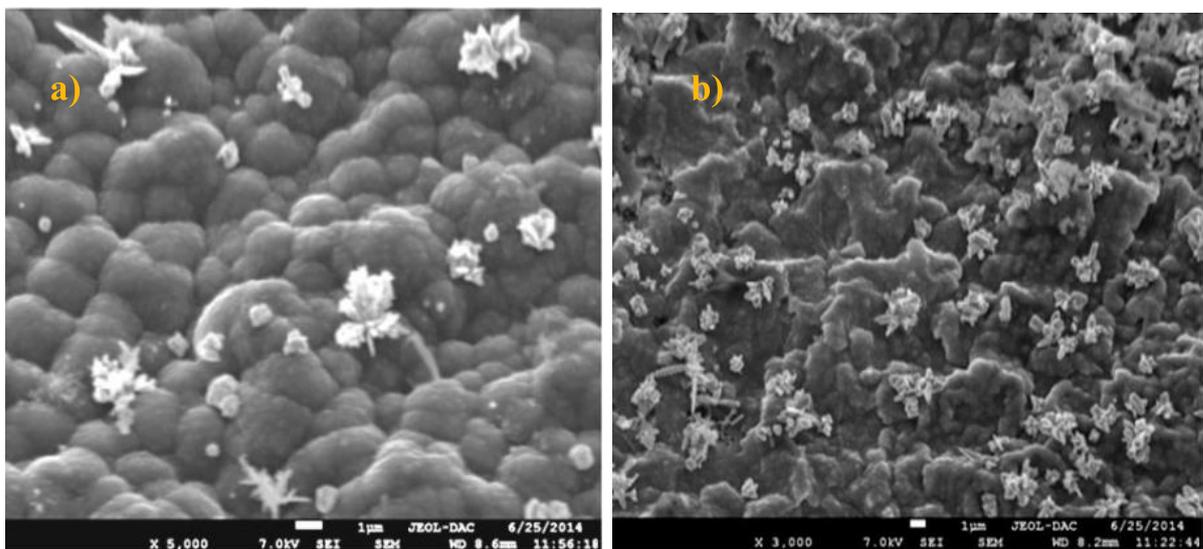
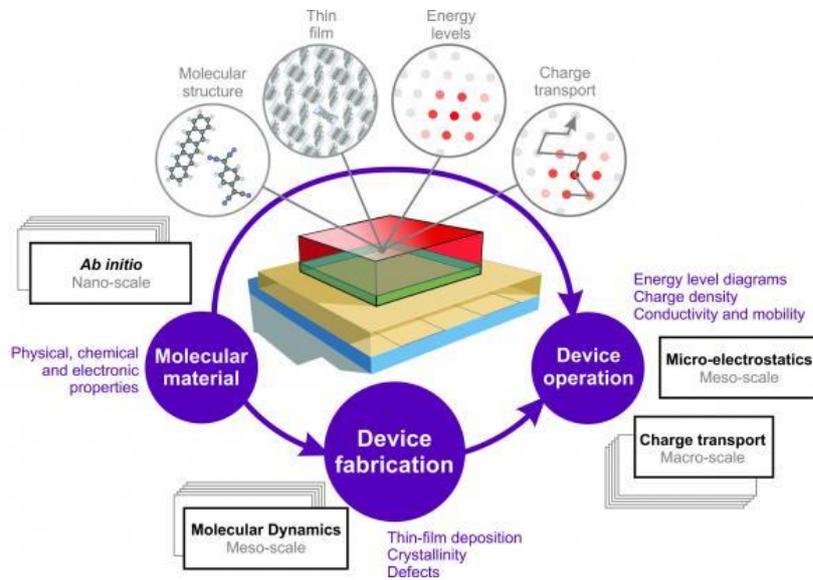


Figure 19 : Images MEB obtenues après dépôt de cuivre sur polypyrrole à $-1,2$ V/ECS dans la solution de 0.1 M de CuSO_4 . a) 100 secondes ; b) 200 secondes.

Conclusion Générale



Conclusion Générale



En conclusion de ce travail et après une approche théorique sur le cuivre et l'indium, les polymères conducteurs et les cellules photovoltaïques, une étude électrochimique a été réalisée afin de déterminer les conditions de travail pour l'élaboration d'un nouveau matériau d'électrodes composites.

Nous avons étudié dans un premier temps le dépôt d'une couche de cuivre ou d'indium sur un substrat de silicium ou d'ITO. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'insertion de ces métaux dans le film de polypyrrole déposé à la surface de ces substrats.

L'électrodéposition du cuivre et de l'indium, à la surface des substrats n-silicium et ITO, a été réalisée par une réduction électrochimique directe des ions de chlorures des métaux en milieu aqueux. Cette étude a montré qu'il est possible de déposer ces métaux sur les substrats. Le pH optimal pour l'électrodéposition des métaux est au voisinage de 3.

L'étude électrochimique du cuivre a montré que sa réduction est plus facile sur le substrat ITO que sur le silicium. En effet, dans le cas du substrat ITO, le potentiel de réduction du cuivre est de l'ordre de $-0,26$ V/ECS. Par contre, dans le cas du substrat de silicium, le potentiel de réduction est au voisinage de $-0,69$ V/ECS.

Les résultats de l'étude cinétique de l'électrodéposition du cuivre sur le substrat d'ITO ont montré que :

- Le processus de nucléation est un processus à diffusion limitée ;
- Les courbes comparatives obtenues à différents potentiels imposés à celles des modèles théoriques de croissance de nucléation 3D indiquent que le processus de nucléation du cuivre sur les surfaces ITO est instantané ;
- Les coefficients de diffusion obtenus à différents potentiels sont presque similaires, ils sont estimés à $3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Conclusion Générale



Dans le cas des composites Polypyrrole-cuivre ou indium, leurs synthèses s'effectuent en deux étapes. La première étape consiste à déposer un film de polypyrrole à la surface de l'électrode de n-silicium et d'ITO, par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. La deuxième étape est une insertion des particules métallique de cuivre et d'indium dans le film de polymère.

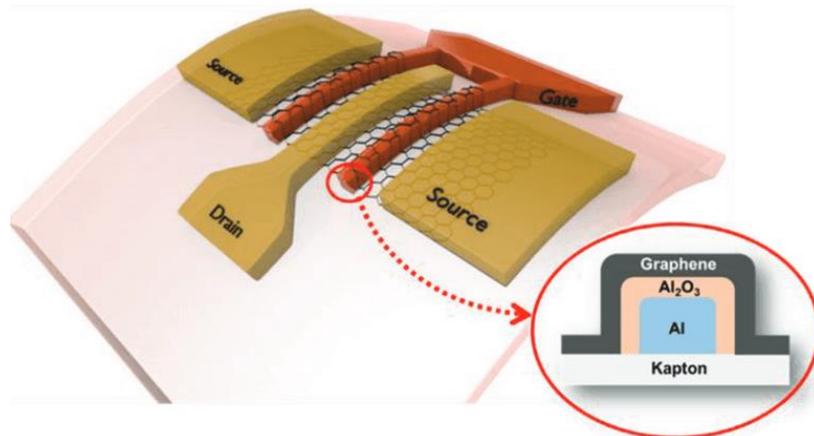
L'étude du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique du monomère pyrrole a montré que son activité électrochimique sur l'électrode d'ITO est similaire à celle de l'électrode de carbone vitreux. En revanche, celle-ci est moins importante sur l'électrode de silicium. La coulométrie en mode galvanostatique permet d'obtenir un dépôt plus épais du polymère.

L'électrodéposition des métaux dans le film de polymère est obtenue soit par électroréduction directe des ions métalliques ou par interaction de ces ions avec le film de polymère suivi d'une électroréduction pour précipiter les particules métalliques dans le film de polymère. L'étude électrochimique a montré l'incorporation des métaux à pH 5, grâce aux interactions entre les ions et le polymère.

L'analyse des matériaux composites obtenus par la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique a montré l'insertion de cuivre sous la forme de microparticules de taille estimée à 1 μm dans le film de polypyrrole avec des morphologies différentes des états de surface pour chaque échantillon.

Comme perspectives, on peut envisager l'élaboration de matériaux composites à grande surface pour des applications dans le domaine de l'électronique, tout particulièrement celui des cellules photovoltaïques, et éventuellement dans le domaine de l'électrocatalyse.

Bibliographie



Références



- [1] A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *Organic metals and semiconductors: the chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives*, Synth. Metals (1980), Vol. 1, pp. 101-118.
- [2] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers*, Science (1998), Vol. 280, pp. 1741-1744.
- [3] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund and W.R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*, Nature (1999), Vol. 397, pp. 121-128.
- [4] A.G. MacDiarmid, *"Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel lecture)*, Angewandte Chemie – Int. Ed. (2001), Vol.40, pp. 2581-2590.
- [5] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, Springer, (2011).
- [6] F. So (Ed.), *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, (2010).
- [7] F. Gardiner and E. Carter (Eds.), *Polymer Electronics – A Flexible Technology*, Smithers, Shawbury, (2009).
- [8] Association OE-A, *Organic and Printed Electronics*, <https://oe-a.org>.
- [9] G. Nisato, D. Lupo, S. Ganz (Eds.), *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*, Jenny Stanford Publishing, (2016).
- [10] D. Lupo, W. Clemens, S. Breitung, and K. Hecke, *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*, in: E. Cantatore (Ed.), *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution*, Springer, (2013), pp. 1-26.

Références



- [11] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, *Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x*, J. Am. Chem. Soc. (1978), Vol. 100, pp. 1013–1015.
- [12] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds (eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, (2007).
- [13] H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, American Scientific Publishers, Los Angeles, (2008).
- [14] E. Cantatore (ed.), *Applications of organic and printed electronics: a technology-enabled revolution*, Springer, Boston, (2013).
- [15] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*, Nature (1999), Vol. 401, p. 685.
- [16] A.R. Brown, A. Pomp, C.M. Hart, D.M. de Leeuw, *Logic Gates Made from Polymer Transistors and Their Use in Ring Oscillators*, Science (1995), Vol. 270, p. 972.
- [17] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N.S. Sariciftci (eds.), *Organic photovoltaics: concepts and realization*, Springer, London, Vol. 60, (2003).
- [18] J.B. Street, in *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim (ed.), Marcel Dekker, New York, (1986), Vol. 1, p. 265.
- [19] J. Heinze, in *Topics in Current Chemistry*, E. Steckhan (ed.), Springer, Berlin, (1990), Vol. 152, p. 1.
- [20] D. Landolt, *Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century*, J. Electrochem. Soc. (2002), Vol. 149, pp. S9-S20.

Références



- [21] D. Grujicic and B. Pesic, *Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon*, *Electrochim. Acta* (2005), Vol. 50, pp. 4426-4443.
- [22] A.L. Portela, M.L. Teijelo and G.I. Lacconi, *Mechanism of copper electrodeposition in the presence of picolinic acid*, *Electrochim. Acta* (2006), Vol. 51, pp. 3261-3268.
- [23] S.M. Sze, Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley, New Jersey, (2007).
- [24] S.S. Li, *Semiconductor physical electronics*, 2nd ed., Springer, New York, (2006).
- [25] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley, (2002).
- [26] S. Basu, *Crystalline Silicon Properties and Uses*, In Tech, Rijeka, (2011).
- [27] <https://www.pinterest.com/ucirvine/>
- [28] H. Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*, 5th ed., Dunod, Paris, (2001).
- [29] H.R. Taft, E.A. Philipp, *Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV*, *Phys. Rev.* (1960), Vol. 20, pp. 37-38.
- [30] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd ed., Wiley, New York, (1984).
- [31] J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover, New York, (1971).
- [32] S. Li, M. Tian, Q. Gao, M. Wang, T. Li, Q. Hu, X. Li, and Y. Wu, *Nanometre-thin indium tin oxide for advanced high-performance electronics*, *Nature Mater.* (2019), Vol. 18, pp. 1091-1097.

Références



- [33] F. Hadjersi, *Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF, Effet du recuit*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2011).
- [34] D. Vaufrey, *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, (2003).
- [35] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, *Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films*, Thin Sol. Films (1989), Vol. 176, pp. 33-44.
- [36] H. Han, D. Adams, J.W. Mayer, T.L. Alford, *Characterization of the physical and electrical properties of Indium tin oxide on polyethylene naphthalate*, J. Appl. Phys. (2005), Vol. 98, N°083705.
- [37] S. De Wolf, A. Descoedres, Z.C. Holman, C. Ballif, *High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review*, Green (2012), Vol. 2, pp. 7-24.
- [38] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. (1974), Vol. 12, pp. 11-20.
- [39] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977), Vol. 16, pp. 578-580.
- [40] C.K. Chiang, S.C. Gau, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and compensation*, Phys. Rev. Lett. (1977), Vol. 33, pp. 18-20.
- [41] S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod, Paris, (2002).

Références



- [42] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plumer, P. Decroly, *Matériaux Polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne, (2001).
- [43] J.M. Margolis, *Conductive polymers and plastics*, Chapman et Hall, New York, (1989).
- [44] C. Degrand and L.L. Miller, *An electrode modified with polymer-bound dopamine which catalyzes NADH oxidation*, J. Am. Chem. Soc. (1980), Vol. 102, pp. 5728-5732.
- [45] A.J. Heeger, *Light emission from semiconducting polymers: light-emitting diodes, light-emitting electrochemical cells, lasers and white light for the future*, Sol. State Commun. (1998), Vol. 107, pp. 673-679.
- [46] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, *Solar cell efficiency tables (Version 53)*, Prog. Photovolt. Res. Appl. (2019), Vol. 27, pp. 3-12.
- [47] <http://nrel.gov/pv/assets/best-research-cell-efficiency-records>. Accessed 20 November (2019).
- [48] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *The use of polythiophene for mild steel protection*, Prog. Org. Coat. (2004), Vol. 51, pp. 205-212.
- [49] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Polypyrrole/polythiophene coating for copper protection*, Prog. Org. Coat. (2005), Vol. 53, pp. 38-45.
- [50] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Graphite intercalated polymer coatings on stainless steel*, Surf. Coat. Technol. (2007), Vol. 202, pp. 425-432.
- [51] A.F. Diaz, J.A. Logan, *Electroactive polyaniline films*, J. Electroanal. Chem. (1980), Vol. 111, pp. 111-114.

Références



- [52] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed., CRC Press, (2009).
- [53] T.R. Dulski, *A manual for the chemical analysis of metals*, Vol. 25, ASTM International, (1996).
- [54] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Nace Int. Cobelcor, (1974).
- [55] R.F. Richter, *Ueber das Indium*, Journal für Praktische Chemie (1863), Vol. 90, pp. 172–176.
- [56] S. Venetskii, *Indium*, Metallurgist (1971), Vol. 15, pp. 148–150.
- [57] M.E. Weeks, *The Discovery of the Elements: XIII. Some Spectroscopic Studies*, J. Chem. Education (1932), Vol. 9, pp. 1413–1434.
- [58] T.F. Kuech, *III-V compound semiconductors: Growth and structures*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. (2016), Vol. 62, pp. 352-370.
- [59] H.C. Freyhardt, *III-V Semiconductors (Crystals)*, Springer, Berlin, (2011).
- [60] A. Benhenni, F.Z. Satour, A. Zouaoui, A. Zegadi, *Deep defect levels in CuInSe₂ single crystals using DLTS, MCTS and photoacoustic spectroscopy*, Infrared Phys. Technol. (2019), Vol. 99, pp. 172-179.
- [61] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of photovoltaic science and engineering*, Wiley, (2003).
- [62] B. Sorensen, *Renewable energy: physics, engineering, environmental impacts, economics & planning*, 4th ed., Academic press, (2011).
- [63] S.J. Fonash, *Solar cell device physics*, 2nd ed., Academic press, (2010).
- [64] J. Poortmans and V. Arkhipov (eds.), *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*, Wiley, (2006).

Références



- [65] E. Becquerel, *On Electron Effects under the Influence of Solar Radiation*, Compt. Rend. (1839), Vol. 9, p. 561.
- [66] R.F. Lane and A.J. Hubbard, *Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents*, J. Phys. Chem. (1973), Vol. 77, pp. 1401-1410.
- [67] R.F. Lane and A.J. Hubbard, *Electrochemistry of chemisorbed molecules. II. Influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes*, J. Phys. Chem. (1973), Vol. 77, pp. 1411-1421.
- [68] M. Kaneko and D. Wörhle, *Advances in Polymer Sciences*, in: *Electrochemistry IV*, Vol. 84, Springer, Berlin (1988), p. 141.
- [69] R.N. Dominey, N.S. Lewis, J.A. Bruce, D.C. Bookbinder and M.S. Wrighton, *Improvement of photoelectrochemical hydrogen generation by surface modification of p-type silicon semiconductor photocathode*, J. Am. Chem. Soc. (1982), Vol. 104, pp. 467-482.
- [70] J.A. Bruce, T. Murahashi and M.S. Wrighton, *Synthesis and characterization of structured interfaces for hydrogen generation. Study of an N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium redox polymer/palladium catalyst system*, J. Phys. Chem. (1982), Vol. 86, pp. 1552-1563.
- [71] D.J. Harrison and M.S. Wrighton, *Catalysis of hydrogen evolution via deposition of palladium onto electrodes modified with an N,N'-dialkyl-4,4'-bipyridinium-based polymer: dependence of rate of palladium coverage*, J. Phys. Chem. (1984), Vol. 88, pp. 3932-3935.

Références



- [72] R.A. Simon, T.E. Mallouk, K.A. Daube and M.S. Wrighton, *Electrochemical characterization of surface-bound redox polymers derived from 1,1'-bis[[(3-(triethoxysilyl)propyl)amino)carbonyl]cobaltocenium: charge transport, anion binding, and use in photoelectrochemical hydrogen generation*, *Inorg. Chem.* (1985), Vol. 24, pp. 3119-3126.
- [73] K.M. Kost, D.E. Bartak, B. Kazee and T. Kuwana, *Electrodeposition of platinum microparticles into polyaniline films with electrocatalytic applications*, *Anal. Chem.* (1988), Vol. 60, pp. 2379-2384.
- [74] G. Tourillon and F. Garnier, *Inclusion of metallic aggregates in organic conducting polymers. A new catalytic system, [poly(3-methylthiophene)-Ag-Pt], for proton electrochemical reduction*, *J. Phys. Chem.* (1984), Vol. 88, pp. 5281-5285.
- [75] G. Arai, K. Matsumoto, T. Murofushi and I. Yasumori, *Electrochemical Studies of Poly(mercaptohydroquinone) and Poly(mercapto-p-benzoquinone) Film Prepared by Electrochemical Polymerization. IV. Preparation of Palladium Microparticles on the Polymer Film*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1990), Vol. 63, pp. 121-125.
- [76] F.T.A. Vork and E. Barendrecht, *The reduction of dioxygen at polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particle*, *Electrochim. Acta* (1990), Vol. 35, pp. 135-139.
- [77] A. Leone, W. Marino and B.R. Scharifker, *Electrodeposition and Electrochemical Behavior of Palladium Particles at Polyaniline and Polypyrrole Films*, *J. Electrochem. Soc.* (1992), Vol. 139, pp. 438-443.
- [78] L. Coche and J.-C. Moutet, *Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds on carbon electrodes modified by precious metal microparticles in redox active polymer film*, *J. Am. Chem. Soc.* (1987), Vol. 109, pp. 6887-6889.

Références



- [79] I.M.F. De Oliveira, J.-C. Moutet and S. Hamar-Thibault, *Electrocatalytic hydrogenation activity of palladium and rhodium microparticles dispersed in alkylammonium- and pyridinium- substituted polypyrrole films*, J. Mater. Chem. (1992), Vol. 2, pp. 167-173.
- [80] T. Melki, A. Zouaoui, B. Bendemagh, I.M.F. De Oliveira, G.F. De Oliveira, J.-C. Leprêtre, C. Bucher, J.-C. Moutet, *Electrosynthesis and Catalytic Activity of Polymer-Nickel Particles Composite Electrode Materials*, J. Braz. Chem. Soc. (2009), Vol. 20, pp. 1523-1534.
- [81] L. Coche, *Préparation et étude électrochimique d'électrodes modifiées par des films de polymères rédox : application à la catalyse électrochimique rédox*, Thèse de doctorat, UJF-Grenoble, (1989).
- [82] J.-C. Moutet and A. Zouaoui, *Poly[(3-pyrrol-1-ylpropyl)malonic acid]: synthesis, ion-exchange properties and complexation of copper cations*, Electrochim. Acta (2001), Vol. 46, pp. 4035-4041.
- [83] A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, J.-C. Moutet, *Electrodeposition of copper into functionalized polypyrrole films*, J. Electroanal. Chem. (1999), Vol. 474, p. 113-122.
- [84] A. Zouaoui, O. Stéphan, A. Ourari, J.-C. Moutet, *Electrocatalytic hydrogenation of ketones and enones at nickel microparticles dispersed into poly(pyrrole-alkylammonium) film*, Electrochim. Acta (2000), Vol. 46, pp. 49-58.
- [85] T. Melki, *Développement de matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métalliques dans des films polymères complexants, application en électrocatalyse*, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, (2013).

Références



- [86] N. Hakimi, A. Zouaoui, F.Z. Satour, A. Sahari, A Zegadi, *Electrochemical synthesis and properties of the composite material ITO/Polypyrrole-benzoic: Cobalt for electronic storage applications*, J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. (2020), Vol. 30, pp. 330-336.
- [87] B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, and A. Zegadi, *Preparation and properties of the composite material silicon/polypyrrole-copper for electronic devices applications*, Mater. Sci. Semicond. Proc. (2014), Vol. 27, pp. 689–694.
- [88] A. Deronzier, M.-J. Marques, *Electrodes modified by a Ni-dibenzotetraaza [14] annulene complex via reductive electropolymerization of an α -dibromobenzyl derivative or oxidative electropolymerization of a dipyrrole derivative*, J. Electroanal. Chem. (1989), Vol. 265, pp. 341-353.
- [89] B.L. Gorrec, *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*, Masson, Paris, (2005).
- [90] A.J. Bard, L.R. Faulkner, J.L. Brisset, *Electrochimie: principes, méthodes et applications*, Paris, Masson, (1983).
- [91] R. Molina, *Technique de l'Ingénieur*, P2, p. 185.
- [92] J.H. Sluyters, *On the impedance of galvanic cells: I. theory*, Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas (1960), Vol. 79, pp. 1092-1100.
- [93] F. Martin et al., *Impedance studies of the passive film on aluminium*, Corrosion Sci. (2005), Vol. 47, pp. 3187-3201.
- [94] J. Öijerholm, J. Pan, C. Leygraf, *In-situ measurements by impedance spectroscopy of highly resistive α -alumina*, Corrosion Sci. (2006), Vol. 48, pp. 243-257.

Références



- [95] E.L. Din-Stirbu, *Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage*, Thèse de Doctorat, (2005), INSA Lyon.
- [96] D. Tabor, R.H.S. Winterton, *The direct measurement of normal and retarded Vander Waals forces*, Proc. Royal Soc. London (1969), Vol. 312, pp. 435-450.
- [97] J.N. Israelachvili, G.E. Adams, *Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0 100 nm*, J. Chem. Soc. (1978), Vol. 74, pp. 975-1001.
- [98] J.N. Israelachvili, D. Tabor, *Van der Waals forces: theory and experiment*, Prog. Surf. Memb. Sci. (1973), Vol. 7, pp. 1-55.
- [99] J.N. Israelachvili, D. Tabor, *The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm*, Proc. Roy. Soc. London (1972), Vol. 331, pp. 19-38.
- [100] A. Tonck, J. Georges, J. Loubet, *Measurements of intermolecular forces and the rheology of dodecane between alumina surfaces*, J. Coll. Interf. Sci. (1988), Vol. 126, pp. 150-163.
- [101] Q. Zhong et al., *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, Surf. Sci. Lett. (1993), Vol. 290, pp. L688-L692.
- [102] C. Ehrenbeck, K. Jüttner, *Development of an anion/cation permeable free-standing membrane based on electrochemical switching of polypyrrole*, Electrochim. Acta (1996), Vol. 41, pp. 511-518.
- [103] S. Sam, G. Forast, A. Guittoum, N. Gabouze, S. Djebbar, *Electrodeposition of NiFe films on Si(100) substrate*, Surf. Sci. (2007), Vol. 601, pp. 4270-4273.
- [104] A.A. Pasa, W. Schwarzacher, *Electrodeposition of thin films and multilayers on silicon*, Phys. Stat. Sol. (a) (1999), Vol. 173, pp. 73-84.

Références



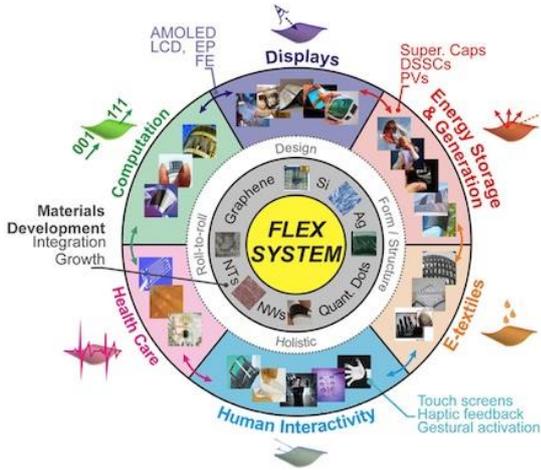
- [105] K. Marquez, R. Ortiz, J.W. Schlitze, O.P. Marquez, J. Marquez, G. Staikov, *In situ FTIR monitoring of Ag and Au electrodeposition on glassy carbon and silicon*, *Electrochim. Acta.* (2003), Vol. 48, pp. 711-720.
- [106] H. Gomez, R. Henniquez, R. Schrebler, R. Cordova, D. Ramirez, G. Riveros, E.A. Dalchiele, *Electrodeposition of CdTe thin films onto n-Si(100): nucleation and growth mechanisms*, *Electrochim. Acta.* (2004), Vol. 50, pp. 1299-1305.
- [107] G.S. Higashi and Y.J. Chabal, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications*, W. Kern (Ed.), Noyes, (1993).
- [108] D. Graf, M. Grundner, R. Schulz, *Reaction of water with hydrofluoric acid treated silicon(111) and (100) surfaces*, *J. Vac. Sci. Technol. A* (1989), Vol. 7, pp. 808-813.
- [109] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Electrochemical nucleation and growth of copper deposition onto FTO and n-Si(100) electrodes*, *Mater. Chem. Phys.* (2009), Vol. 115, pp. 385–390.
- [110] R.C. Valderrama, M. Miranda-Hernández, P.J. Sebastian, A.L. Ocampo, *Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films*, *Electrochim. Acta* (2008), Vol. 53, pp. 3714-3721.
- [111] S. Zein El Abedin, H.K. Farag, E.M. Moustafa, U. Welz-Biermann and F. Endres, *Electroreduction of tantalum fluoride in a room temperature ionic liquid at variable temperatures*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005), Vol. 7, pp. 2333-2339.
- [112] R. Sonnenfeld, J. Schneier, P.K. Hansma, R.E. White and J.O'M. Bockris, in: B.E. Conway (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 21, Plenum, New York, (1990).

Références



- [113] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (1980).
- [114] J. Sasano, R. Murota, Y. Yamauchi, T. Sakka and Y.H. Ogata, *Re-dissolution of copper deposited onto porous silicon in immersion plating*, J. Electroanal. Chem. (2003), Vol. 559, pp. 125-130.
- [115] B. Scharifker and G. Hills, *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*, Electrochim. Acta (1983), Vol. 28, pp. 879-889.
- [116] R. Bertazzoli and D. Pletcher, *Studies of the mechanism for the electrodeposition of Fe-Co alloys*, Electrochim. Acta (1993), Vol. 38, pp. 671-676.
- [117] A.N. Correia, S.A.S. Machado and L.A. Avaca, *Direct observation of overlapping of growth centres in Ni and Co electrocrystallisation using atomic force microscopy*, J. Electroanal. Chem. (2000), Vol. 488, pp. 110-116.
- [118] F.A. Harraz, M.S. Salem, T. Sakka, Y.H. Ogata, *Hybrid nanostructure of polypyrrole and porous silicon prepared by galvanostatic technique*, Electrochim. Acta (2008), Vol. 53, pp. 3734-3740.

Annexe



Article

*Analysis of Kinetic and Nucleation
Mechanisms of Electrodeposited Copper on
Indium Tin Oxide Thin Films*

**K. Nehaoua, A. Zouaoui, B. Khaniche,
F. Z. Satour & A. Zegadi**

Journal of Electronic Materials

ISSN 0361-5235

Volume 49

Number 2

Journal of Elec Materi (2020)

49:1308-1313

DOI 10.1007/s11664-019-07793-4

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Analysis of Kinetic and Nucleation Mechanisms of Electrodeposited Copper on Indium Tin Oxide Thin Films

K. NEHAOUA,¹ A. ZOUAOUI,¹ B. KHANICHE,¹ F.Z. SATOUR,¹
and A. ZEGADI^{1,2}

1.—Laboratoire: Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs (LCCNS), Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria. 2.—e-mail: ameur_zegadi@yahoo.fr

In this paper, we report an electrochemical study using cyclic voltammetry and chronoamperometry on the kinetic and nucleation mechanisms of electrodeposited copper on indium-doped tin oxide-coated glass substrates from sulfate solutions. The present investigation has been carried out in an acid solution at pH = 5. The Scharifker–Hills model was used to analyze current transients. At relatively low overpotentials, copper deposition is observed to follow a model that involves instantaneous nucleation and diffusion-controlled 3D growth. The diffusion coefficient for Cu^{2+} for various applied potentials is determined. Atomic force microscopy (AFM) has been used to check the surface morphology of the electrodeposited thin films.

Key words: Indium tin oxide, copper, thin films, electrodeposition, nucleation, AFM

INTRODUCTION

The impact of electrochemical copper deposition on metallic substrates is significant in electronic fabrication engineering.¹ Monitoring the electrodeposited copper film properties is an important aspect to solve. The addition of organic compounds to electrolytic baths is widely used to control the plating process as well as the quality and properties of the copper deposits.² Copper electro-crystallization and morphology deposition mechanisms on foreign metal substrates are being extensively studied using various techniques.³

The mechanisms of copper nucleation have been studied on substrates such as vitreous carbon,⁴ sputtered TiN⁵ and copper,⁶ from solutions containing sulfates,⁷ pyrophosphate⁶ and fluoroborate.⁵ Instantaneous copper nucleation reactions have been reported to be responsible in each of these studies. However, analysis of the electrode images of fluoroborate solutions⁵ has revealed that it is

instead due to progressive nucleation mechanisms. It has been also observed⁷ that it is highly dependent on the solution pH and the supporting electrolyte presence. Despite the technological importance of point contacts in metal/semiconductor heterostructures, copper electrodeposition on semiconductor surfaces has only received little attention in the literature. The substrate type, and hence its electrical properties, affects the deposition process characteristics as well as the deposited films' properties.⁸

Indium tin oxide (ITO) continues to attract attention both in research and in industry because of its electronic properties in applications in the field of optoelectronics.⁹

In this paper, we present results on the kinetic and nucleation that govern copper electrodeposition on indium-doped tin oxide-coated glass electrodes from acid solutions. This study is essentially intended to gather information on the kinetics of copper electrodeposition on semiconductor substrates and to determine the optimal conditions for its deposition in the form of particles dispersed in a uniform and three-dimensional way in order to increase the specific surface of the deposited

material for applications in electrocatalysis,¹⁰ optoelectronics¹¹ and magnetism.¹²

MATERIALS AND METHODS

Copper has been electrodeposited from a sulfate solution containing $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Na_2SO_4 . The deposition process has been carried out at room temperature in a cell containing three electrodes, a platinum wire counter electrode and a saturated calomel reference electrode (SCE) that is + 0.24 V with respect to the standard hydrogen electrode (SHE), and the working electrode. The latter was an indium-doped tin oxide-coated glass substrate with an exposed area of $0.5 \times 1.0 \text{ cm}^2$. These were bought from Sigma-Aldrich with dimensions of $25 \times 25 \times 1.1 \text{ mm}$ and a surface resistivity of 8–12 Ω/Sq . Prior to the electrodeposition, ITO substrates were first degreased in acetone and ethanol for 15 min and then rinsed in ultrasonic bath containing distilled water. The electrochemical depositions were performed using a standard potentiostat PGZ-301 VoltaLab coupled with a microcomputer equipped with a software VoltaMaster 4 program. The aim in using cyclic voltammetry is to determine the electrochemical potentials for the deposition and dissolution of copper. The latter nucleation behavior was analyzed on the basis of existing growth theoretical models.

RESULTS AND DISCUSSION

Cyclic Voltammetry

Figure 1 depicts the cyclic voltammogram (CV) of the electrochemical behavior of Cu during the electrodeposition process onto the ITO surface substrate in the sulfate solution. The CV curve was recorded between + 0.6 and – 0.6 V/SCE at a scan rate of $\nu = 0.05 \text{ V/s}$ in relation to the deposition and dissolution of copper. The copper reduction current

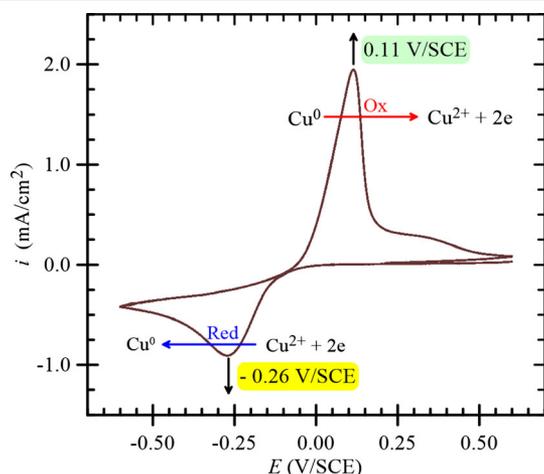


Fig. 1. Cyclic voltammogram of copper onto ITO-coated glass substrate recorded in an aqueous solution of 0.008 M of CuSO_4 and 0.5 M of Na_2SO_4 , with pH = 5, at $\nu = 0.05 \text{ V/s}$.

peak is observed at – 0.26 V/SCE. In the reverse scan, the intense anodic peak due to the dissolution of copper is observed at around 0.11 V/SCE with the appearance of a shoulder during the copper dissolution. It is worth noting the presence of a crossover between the cathodic and anodic branches, which is typical to a new phase formation, and involves a nucleation that is followed by a diffusion-limited growth process.¹³ The figure also indicates that copper can be deposited at a potential that is lower than – 0.15 V/SCE during the negative potential scan and that an underpotential copper deposition is not happening. The absence of underpotential copper deposition is an indication of weak interactions between the deposited metal and the substrate, i.e. the early stages of the electrodeposition of Cu on ITO, corresponding to a Volmer–Weber growth mechanism.¹⁴

Scanning Rate Effect

Figure 2 depicts the scanning rate effect on voltammetry cycles. They all start from the potential + 0.6 V/SCE and were scanned towards the negative direction at various scanning rates from 0.005 V/s to 0.1 V/s. They are characterized by the cathodic and anodic peaks. It is typical to the electrochemical deposition behavior of metals.

In order to determine the type of control limiting the copper deposition process, a plot of peak current (i) versus the square root of scan rate (ν) for the deposition process is shown in Fig. 3. A linear relationship was found, and as a result, the nucleation process can be defined as a diffusion-limited process.

It is well known that new phases generally raise in the structure from the reactions of growth and nucleation processes. Their corresponding current transients is a source of information that concern electrodeposition kinetics.^{15,16}

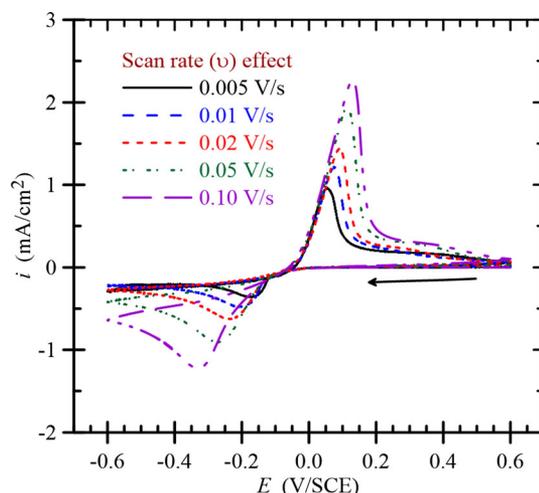


Fig. 2. Cyclic voltammograms recorded at various scanning rates of Cu^{2+} , pH = 5.

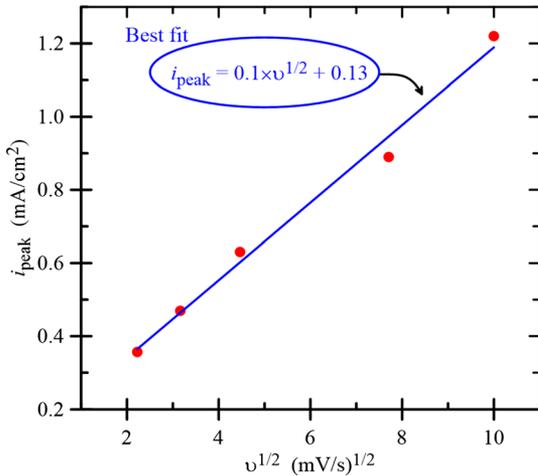


Fig. 3. Plot of the peak deposition current (i_{peak}) against the square root of the scan speed ($v^{1/2}$) of copper deposition onto ITO-coated glass substrates.

Chronoamperometry

The previous undertaken study allowed us to choose the potentials to be applied to the ITO electrode in order to deposit desired copper thin films. Herein, chronoamperometry (CA) is employed to investigate copper nucleation mechanisms. Consequently, the potentials were chosen from CV curves on the negative side of the cathodic peak. In the absence of nucleation processes, the electrochemical equivalent of the potential step is represented by a transient current that perseveres until the steady-state reaction due to controlled mass-transport is reached, as described by the Cottrell equation¹⁷:

$$i(t) = nFC_0\sqrt{D/\pi t} \quad (1)$$

where i is the current density, n the number of electrons involved, F the Faraday constant, D the diffusion coefficient, C_0 the species concentration in the bulk and t is the time. On one hand, for homogeneous reactions, the transient current starts as an abrupt signal and then decreases to a steady-state value. On the other hand, for heterogeneous reactions, the resulting transient current deviates from the theory, as described by Cottrell Eq. 1, and starts as a peak not as sharp as in the first case, and the reaction ends to a steady state.

Nucleation Modeling

To investigate nucleation and growth kinetics during copper deposition early stages a potential method by step was employed. The nucleation process was analyzed by choosing a starting potential of -0.15 V/SCE, where no copper deposition was detected, and a final value of the potential E_f that has been chosen from the region of the cathodic current peak, i.e. in the range $-0.325 < E_f < 0.225$ V/SCE. Figure 4 shows the current density-

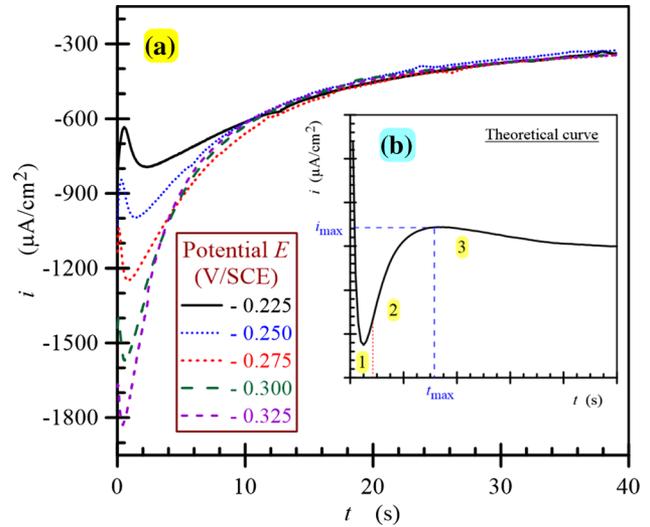


Fig. 4. Transient currents plots at various applied potentials: (a) measured data; (b) theoretical modelling.

time transients $i(t)$ obtained at various potentials for copper deposition on ITO surfaces in a solution of 0.008 M of CuSO_4 . It is observed that the curves exhibit the usual trend as expected with an initial increase in current density due to the nucleation process with a maximum value i_{max} at t_{max} . After reaching i_{max} the curves decrease with time according to a diffusional control process as described by Cottrell Eq. 1.

Generally, the plots show three distinct time intervals¹⁸:

- I. At the start, the first interval (curve b, region 1), the current increases abruptly before falling. This current corresponds to that of the charge of the double layer.
- II. The second region (curve b, region 2), an increase in the current is observed. This increase is due to independent nuclei growth, to which is added a new nuclei development.
- III. The third region (curve b, region 3), results in a current drop that is observed which explains the diffusional regime that governs the growth of the formed film, this behavior is described by Cottrell equation.⁸ The decrease in current is probably due to a decrease in the concentration of electroactive species on the surface of the electrode.

Transient Currents Rising Part Analysis

Herein, we assume that no nuclei growth overlapping exists, i.e. only isolated nuclei are present on the surface. Two nucleation types have been considered by Scharifker and Hills.¹⁹ They have proposed for the temporal current dependence the relation:

$$i(t) = z_F D^{3/2} \sqrt{CNk} \sqrt{t} \quad (2)$$

where

$$k = \sqrt{8\pi CM/\rho}$$

for instantaneous nucleation, and

$$i(t) = z_F D^{3/2} \sqrt{CAN_\infty} k' t^{3/2} \quad (3)$$

where

$$k' = 4/3 \sqrt{8\pi CM/\rho}$$

for progressive nucleation. Herein, D is the diffusion coefficient, C is the bulk concentration, z_F is the molar charge transferred during the electrodeposition process, M is the molecular weight, ρ is the material density, N is the total nuclei number, A is the steady state nucleation rate constant per site and N_∞ is the number of actives sites.

In order to determine electrodeposition process kinetic parameters, it is important to evaluate the nucleation process as either instantaneous or progressive. The early stages of the deposition were analyzed by representing the initial portion of the transient current as function of $(t^{1/2})$ for instantaneous, Eq. 2, and as function of $(t^{3/2})$ for progressive nucleation, Eq. 3, using the experimental data of Fig. 4. The obtained results are depicted in Fig. 5. It can be clearly observed that a better linearity is obtained for i as a square root of t .

Current Analysis

The relationships of the 3D nucleation with diffusion-controlled growth have been normalized. These describe the different parts of the transient current curves.^{20,21} For the case of instantaneous nucleation:

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right)\right]^2 \quad (4)$$

and for the case of progressive nucleation:

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (5)$$

To be able to distinguish between these two cases, we compare the experimental data in a plot $(i/i_{\max})^2$ against (t/t_{\max}) to that from theoretical predictions given in the relations (4) and (5).

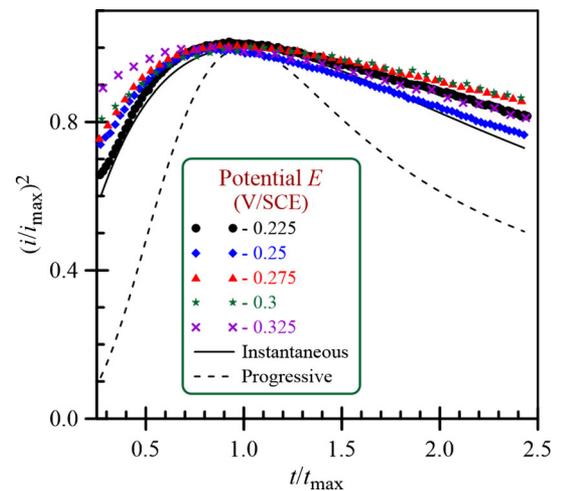


Fig. 6. Experimental plots of $(i/i_{\max})^2$ as function of (t/t_{\max}) as compared to theoretical predictions for instantaneous and progressive nucleations

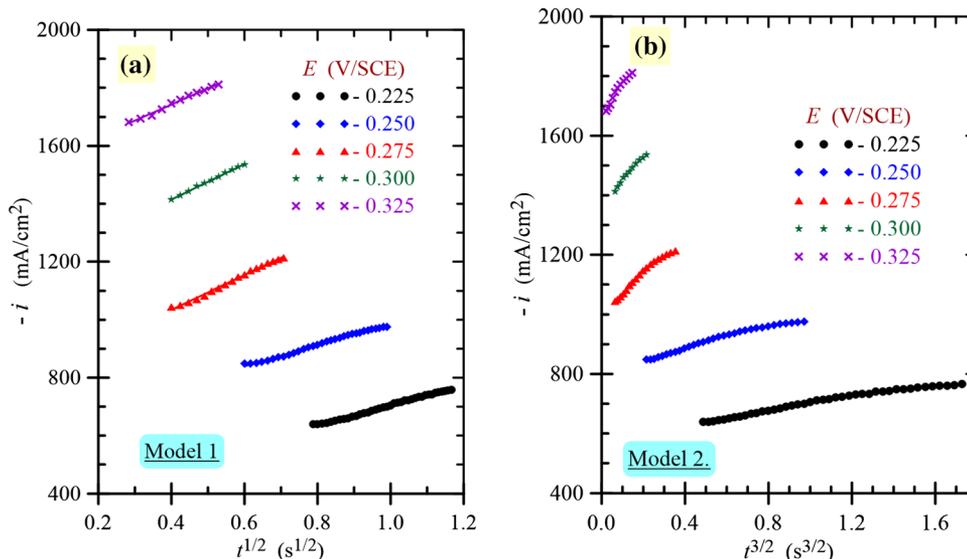


Fig. 5. The initial transient current portion dependence on: (a) $t^{1/2}$ and (b) $t^{3/2}$.

Table I. Calculated copper diffusion coefficients D at various imposed potentials E

Potential E (V/SCE)	- 0.225	- 0.250	- 0.275	- 0.3	- 0.325
D (10^{-5} cm ² s ⁻¹)	3.04	3.48	2.71	3.85	3.69

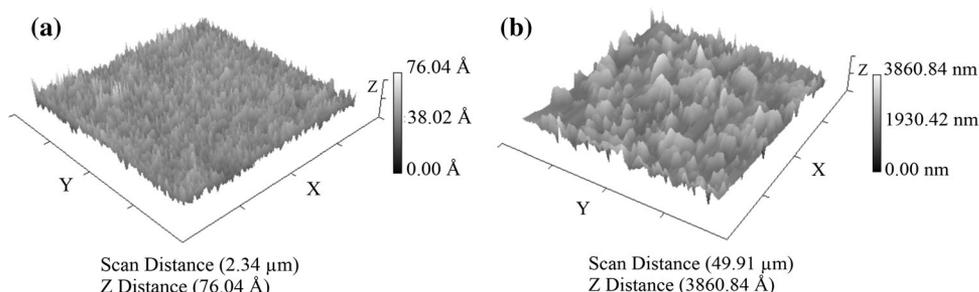


Fig. 7. 3D views of AFM images showing the surface topography of: (a) ITO, (b) electrochemically prepared Cu/ITO.

Figure 6 illustrates comparative plots of the experimental results obtained at different imposed potentials to those of 3D nucleation growth theoretical models. It indicates that the copper nucleation process on ITO surfaces is instantaneous, which is in accordance with the results obtained through the analysis of Fig. 5. The results also suggest that at deposition potentials ranging in $-0.325 < E_f < 0.225$ V/SCE the nucleation sites become saturated after a short time in comparison to that of the transient peak.

Diffusion Coefficient

According to Cottrell relation (1), the diffusion coefficient of the reacting species can be determined from the slope of the chronoamperogram $i(t - 0.5)$. Since the initial part of the transient current deviates from the Eq. 1 due to nucleation processes, the linearization can only be done after the reaction's reduction. Another confirmation of the growth mechanism can also be obtained by extracting the diffusion coefficient D from the deposition transient current. According to the instantaneous nucleation model, D is given by:¹⁹

$$D = i_{\max}^2 t_{\max} / 0.1629 (z_F C)^2 \quad (6)$$

Table I presents values of the diffusion coefficient, D , at different imposed potentials.

Morphology of the Deposits

The atomic force microscopy (AFM) surface topography gives further support to these results of nucleation mechanisms. Figure 7 shows typical 3D images AFM before and after the electrochemical deposition of copper on ITO substrates. The copper film has been electrodeposited at the potential of -0.3 V/SCE during 200 s.

The films have a uniform and compact distribution all over the ITO substrates and their structure is granular. The surface roughness was 362 nm for the root mean square (RMS), which is a clear indication that the deposits were enriched with copper.

CONCLUSION

This study confirms the possibility of obtaining copper deposits on semiconductor substrates in an electrolyte solution of sulfate with pH = 5. The electrochemical methods show that the copper electrodeposition reaction acts by diffusion-controlled electrochemical species. In addition, it has been shown that the deposited layers are acted by an instantaneous nucleation model. Morphological characterization conducted by AFM indicates an islet morphology (3D) extended over the entire surface with a homogeneous distribution of grains. The results presented here allows reducing significantly the amount of copper that could be used in developing electronic integrated circuits.

REFERENCES

1. D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 149, S9 (2002).
2. D. Grujicic and B. Pesic, *Electrochim. Acta* 50, 4426 (2005).
3. A.L. Portela, M. Lopez Teijelo, and G.I. Lacconi, *Electrochim. Acta* 51, 3261 (2006).
4. A.I. Danilov, E.B. Molodokina, A.A. Baitov, I.V. Pobelov, and YuM Polukarov, *Russ. J. Electrochem.* 38, 743 (2002).
5. G. Oskam, P.M. Vereecken, and P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 146, 1436 (1999).
6. A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffmann, and P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 148, C41 (2001).
7. D. Grujicic and B. Pesic, *Electrochim. Acta* 47, 2901 (2002).
8. J. Sasano, R. Murota, Y. Yamauchi, T. Sakka, and Y.H. Ogata, *J. Electroanal. Chem.* 559, 125 (2003).
9. S. Li, M. Tian, Q. Gao, M. Wang, T. Li, Q. Hu, X. Li, and Y. Wu, *Nature Mater.* 18, 1091 (2019).
10. A. Zouaoui, O. Stéphan, M. Carrier, and J.-C. Moutet, *J. Electroanal. Chem.* 474, 113 (1999).

11. B. Khaniche, H. Benamrani, A. Zouaoui, and A. Zegadi, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 27, 689 (2014).
12. N. Hakimi, A. Zouaoui, F.Z. Satour, A. Sahari, and A. Zegadi, *J. Inorg. Organomet. Polym.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01191-3>.
13. R. Sonnenfeld, J. Schneier, P.K. Hansma, R.E. White, and J.O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 21, ed. B.E. Conway (New York: Plenum, 1990), .
14. L. Huang, F.-Z. Yang, S.-K. Xu, and S.-M. Zhou, *Trans. Inst. Met. Finish.* 84, 47 (2006).
15. M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, and A. Kahoul, *Mater. Chem. Phys.* 115, 385 (2009).
16. M.B.Q. Argafiaraz, C.I. Vazquez, and G.I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639, 95 (2010).
17. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (New York: Wiley, 1980).
18. A.A. Pasa and W. Schwarzacher, *Phys. Status Solidi A* 173, 73 (1999).
19. B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta* 28, 879 (1983).
20. R. Bertazolli and D. Pletcher, *Electrochim. Acta* 38, 671 (1993).
21. A.N. Correia, S.A.S. Machado, and L.A. Avaca, *J. Electroanal. Chem.* 488, 110 (2000).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Résumé

Cette thèse décrit la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite polypyrrole-particules métalliques de cuivre ou d'indium sur des substrats d'ITO et de n-silicium. Après une étude cinétique de l'électrodéposition du cuivre et de l'indium sur les substrats, Des composites ont été élaborées par insertion de particules métalliques de cuivre et d'indium dans les films de polypyrrole. Les films de polymères ont été obtenus par oxydation électrochimique du monomère en milieu acétonitrile. L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique a montré l'insertion du cuivre et d'indium dans les films de polypyrrole. La caractérisation du matériau composite polypyrrole-cuivre par la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique a montré la présence de microparticules de cuivre dispersés dans le film de polymère.

Mots-clés : Matériaux composites ; Electrodeposition ; Hétérostructures ; Polypyrrole ; Silicium ; ITO ; Cuivre ; Indium.



Title: Contribution to an electrochemical elaboration of a composite Semiconductor/Polypyrrole-Cu/In for application in electronics

Abstract

This thesis reports on the synthesis and characterization of a composite polypyrrole-metallic particles of copper or indium on ITO and n-silicon substrates. After a kinetic study of the electrodeposition of copper and indium on the substrates, composites were developed by inserting metallic particles of copper and indium in the polypyrrole films. The polymer films were obtained by electrochemical oxidation of the monomer in acetonitrile medium. The electrochemical study by cyclic voltammetry has shown the insertion of copper and indium in polypyrrole films. Characterization of the polypyrrole-copper composite material by scanning electron microscopy and atomic force microscopy has shown the presence of copper microparticles dispersed in the polymer film.

Keywords: Composite Materials; Electrodeposition; Heterostructures; Polypyrrole; Silicon; ITO; Copper; Indium.



العنوان: المساهمة في تطوير كهروكيميائي لمركب نصف ناقل/Polypyrrole-Cu/In للتطبيق في الإلكترونيات

ملخص:

تقدم هذه الرسالة تقريراً عن تركيب وتوصيف جزيئات مركب polypyrrole-metal من النحاس أو الإنديوم على ركائز ITO و n-silicon. بعد دراسة حركية للإفراز الكهربائي للنحاس والإنديوم على الركائز، تم تطوير المواد المركبة عن طريق إدخال جزيئات معدنية من النحاس والإنديوم في أفلام polypyrrole. تم الحصول على أفلام البوليمر عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية للمونومر في وسط الأسيتونيتريول. أظهرت الدراسة الكهروكيميائية التي أجريت بواسطة قياس الجهد الدوري إدخال النحاس والإنديوم في أفلام بولي برونول. أظهر توصيف المواد المركبة من مادة البولي بروبيلين عن طريق المسح المجهر الإلكتروني والمجهرية للقوة الذرية وجود جسيمات دقيقة من النحاس مشتتة في فيلم البوليمر.

الكلمات المفتاحية: المواد المركبة، الترسيب الكهروكيميائي، متعدد الهياكل، البوليبيرول، السيليبيوم، ITO، النحاس، الإنديوم.