

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences
Département de Chimie
Pour L'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Chimie Appliquée

Par

Mr. KHELLADI MOHAMED REDHA

THEME

**Croissance et étude des propriétés des nanostructures de cobalt obtenues par
électrodéposition**

Soutenu le : 03/07/ 2007

Devant le jury :

PRESIDENT:	Dr. N. Chellali	Professeur	CU. BBA
RAPPORTEUR:	Dr. A. Azizi	Professeur	UFA. SETIF
EXAMINATEURS :	Dr. A. Layadi	Professeur	UFA. SETIF
	Dr. F. Naamoune	Professeur	UFA. SETIF
INVITE:	Mr. G. Schmerber	Ing. Rech	CNRS Strasbourg

Remerciements

Ce mémoire présente le travail effectué au Laboratoire d'Énergétique et d'Électrochimie des Solides de l'Université de Sétif sous la direction de Monsieur le Professeur Amor Azizi.

Mes remerciements les plus sincères vont donc à Monsieur A. Azizi qui a dirigé mes travaux, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour les nombreuses discussions que nous avons eues pendant ces deux ans.

Je suis très honoré par la présence, dans le jury, de Monsieur N. Chellali, Professeur au centre universitaire de Bordj-Bou-Argeridj, je le remercie d'avoir accepté d'en être le président. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Monsieur A. Layadi, Professeur à l'Université de Sétif et Monsieur F. Naamoune, Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur Ali Sahari, Maître assistant à l'Université de Sétif, pour ses réponses à mes questions d'électrochimie et pour ses conseils efficaces.

Une partie importante de ce travail a été réalisée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), je tiens à remercier vivement Monsieur G. Schmerber, Ingénieur de recherche au CNRS de Strasbourg pour les mesures structurales (DRX) et magnétiques (AGFM).

Je remercie vivement Monsieur J. P. Bucher, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour son accueil chaleureux dans son équipe de recherche à l'IPCMS.

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel, thésards et ex-thésards avec les quelles j'ai pu passer deux mois à l'IPCMS de Strasbourg: Mircea, Cristian et Benjamin.

Je remercie également très chaleureusement tous mes amis qui par leurs conseils et soutien, depuis de nombreuses années, m'ont permis d'arriver: Chaabane, Messaoud, Abdellali et Abdelghani.

Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents et grands parents, ma profonde reconnaissance ainsi que pour leur patience et leur amour.

Sommaire

Introduction	6
Chapitre I: Dépôt Electrolytique d'un Métal sur le Silicium	9
I.1. L'électrochimie et les semi-conducteurs.....	9
I.1.1 Quelques définitions et notions générales de l'électrochimie.....	9
I.1.1.1 Potentiel de Nernst.....	9
I.1.1.2 Electrolyse.....	10
I.1.1.3 Cinétique électrochimique.....	10
I.1.2 Les bandes d'énergie et les semi-conducteurs.....	12
I.1.2.1 Excitation des semi-conducteurs.....	12
I.1.2.2 Dopage des semi-conducteurs.....	13
I.1.2.2.1 Semi-conducteur de type n.....	13
I.1.2.2.2 Semi-conducteur de type p.....	14
I.1.3 L'électrolyte-Le modèle de Marcus-Gerischer	14
I.1.4 L'interface semi-conducteur-électrolyte.....	16
I.1.4.1 Couche de charge d'espace.....	16
I.1.4.2 Equation de Mott-Schottky.....	16
I.1.4.3 Influence de l'électrolyte.....	18
I.1.5 Transfert de charge à la surface de semi-conducteur-électrolyte.....	19
I.2 Contacts métal-silicium.....	22
I.3 Nucléation et croissance en milieu liquide.....	24
I.3.1 Mécanisme d'une réaction électrochimique.....	24
I.3.2 Les différents modes de croissance	25
I.3.3 Mécanismes de nucléation électrochimique.....	27
I.3.3.1 Nucléation instantanée.....	27

I.3.3.2 Nucléation progressive.....	27
I.4 Dépôt des métaux sur le silicium.....	29
I.5 Surface de silicium.....	30
I.6 Dépôt du Cu, Au et Pt sur Si.....	31
I.6.1 Dépôt du Cu sur Si.....	31
I.6.2 Dépôt d' Au sur Si.....	34
I.6.3 Dépôt du Pt sur Si.....	36
Références bibliographiques.....	37

Chapitre II: Méthodes expérimentales 40

II.1 Méthodes d'élaboration des matériaux.....	40
II.1.1 Introduction.....	40
II.1.2 Dispositifs expérimentaux.....	40
II.1.2.1 Cellule électrochimique.....	40
II.1.2.2 Electrodes.....	40
II.1.2.3 Solution d'électrolyse.....	41
II.1.2.4 Epaisseur des couches déposée.....	41
II.1.3 Description du protocole d'électrodéposition de nanostructures.....	42
II.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques.....	43
II.2.1 Introduction.....	43
II.2.2 Voltampérométrie cyclique (VC).....	43
II.2.3 Chronoampérométrie.....	46
II.3 Caractérisations par microscopie à force atomique et diffraction des rayons X.....	47
II.3.1 Introduction.....	47
II.3.2 Caractérisation morphologique.....	48
II.3.2.1 Modes de fonctionnement de l'AFM.....	48
II.3.2.2 Mesure de la rugosité du dépôt.....	49
II.3.3 Caractérisation structurale.....	50
II.4 Caractérisation magnétique.....	51
Références bibliographiques.....	54

Chapitre III: Nucléation, croissance et propriétés des nanostructures de cobalt	55
III.1 Caractérisations électrochimiques.....	55
III.1.1 Voltampérométrie cyclique.....	55
III.1.1.1 Effet de la vitesse de balayage.....	57
III.1.1.2 Variation de $i=f(V^{1/2})$	59
III.1.1.3 Effet de la borne cathodique.....	59
III.1.1.4 Effet du pH de la solution.....	61
III.1.2 Chronoampérométrie.....	62
III.1.2.1 Courants-temps.....	62
III.1.2.2 Etude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant.....	63
III.1.3 Conclusion.....	65
III.2 Caractérisation des électrodépôts.....	66
III.2.1 Caractérisation morphologique.....	66
III.2.2 Analyse structurale.....	68
III.2.3 Mesures magnétiques.....	70
III.2.4 Conclusion.....	73
Références bibliographiques	74
Conclusion	76

Introduction

Introduction

Le travail présenté dans ce mémoire est le résultat d'une collaboration scientifique entre le laboratoire Energétique et d'Electrochimie des Solides de l'Université de Sétif (LEES) et l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

La déposition électrochimique des métaux et des alliages sur des substrats métalliques ou semi-conducteurs joue un rôle très important dans différents domaines de la technologie moderne. Elle est utilisée très largement dans divers applications potentielles telles que: la microélectronique, les dispositifs électro-optiques, la prévention des corrosions chimiques, les biotechnologies, les cellules solaires, l'isolation thermique, la décoration, etc.

Ces dernières années, l'électrodéposition des métaux sur différents substrats a été largement étudiée [1,2]. En particulier, un intérêt considérable a été porté sur les études des mécanismes d'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [3-7]. Effectivement, la thermodynamique et la cinétique de la déposition des métaux sur ces surfaces sont influencées par différents facteurs. En premier lieu, il est intéressant de noter que l'énergie d'interaction des métaux avec plusieurs semi-conducteurs est relativement faible, ce qui résulte que la déposition se produit généralement suivant une croissance tridimensionnel (mode Volmer-Weber) [4, 8-11]. Comme le processus d'électrodéposition implique le transfert des charges à travers l'interface solide-électrolyte, la structure des bandes de semi-conducteurs joue un rôle très important dans la détermination du processus de déposition. A la surface du métal, le transfert des charges à la solution fait impliquer des électrons aux niveaux de l'énergie de Fermi. Par contre, à la surface des semi-conducteurs, le transfert de charge à la solution fait intervenir la bande de conduction (semi-conducteur n), soit la bande de valence (semi-conducteur p).

Le but de ce travail est en fait d'étudier la nucléation, la croissance et les propriétés des nanostructures de cobalt électrodéposés sur une surface monocristalline de Si(111) à deux types de conductivités : n et p. Cette étude se veut une contribution à l'élucidation et à la compréhension des mécanismes d'électrodéposition des nanostructures magnétiques sur des surfaces semi-conductrices.

Le mémoire de ce travail est composé d'une introduction générale plus trois chapitres et se termine par une conclusion finale.

Le premier chapitre de ce mémoire traite des notions théoriques concernant l'électrochimie, les semi-conducteurs-électrochimie (bandes d'énergies et le transfert des charges) et les différents modes de nucléation et croissance en milieu liquide. Ce chapitre se termine par une étude bibliographique sur l'électrodéposition des métaux (Cu, Or et Pt) sur le silicium.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Dans cette partie, les conditions opératoires, le dispositif expérimental, et les techniques de d'électrodéposition et de caractérisation des nanoparticules de cobalt sont rapidement exposées.

Le troisième chapitre traite l'essentiel des résultats obtenus. L'étude électrochimique est menée essentiellement par les techniques de la voltampérométrie cyclique suivie d'une étude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant-temps. La caractérisation morphologique des dépôts a été réalisée par microscopie à force atomique (AFM) suivie par une analyse structurale par diffraction de rayon X aux grands angles (DRX). La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à des mesures des cycles d'hystérésis obtenus par magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM).

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

Références Bibliographiques

- [1] D.M. Kolb, R. Ullmann, J.C. Ziegler, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 2751.
- [2] M. Kleinert, H.F. Waibel, G.E. Engelmann, H. Martin, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3129.
- [3] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Status Solidi. A* 173 (1999) 73.
- [4] G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 446 (2000) 103.
- [5] C. Ji, G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [6] K.H. Kim, J.D. Lee, J.J. Lee, B.Y. Ahn, H.S. Kim, Y.W. Shin, *Thin Solid Films.* 483 (2005) 74.
- [7] T.M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Mülle, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3030.
- [8] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3021.
- [9] G. Oskam, D. van Heerden, P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3241.
- [10] M.L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A.A. Pasa, *Surf. Sci.* 537 (2003) 95.
- [11] A. Reitzle, F.U. Renner, T.L. Lee, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, *Surf. Sci.* 576 (2005) 19.

Chapitre I

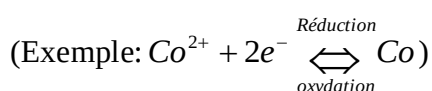
Déposition électrolytique d'un métal sur le silicium

I. Dépôt Electrolytique d'un Métal sur le Silicium

I.1 L'électrochimie et les semi-conducteurs

I.1.1 Quelques définitions et notions générales de l'électrochimie

Le processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge à travers l'interface électrode/électrolyte. L'électrode est un conducteur électronique, l'électrolyte est un conducteur ionique. Ce type d'interface est désigné par l'interface électrochimique. Un tel transfert de charge a pour principe de produire une transformation chimique (réaction électrochimique). En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons libres, le transfert de charge ne se fait que par des réactions d'oxydoréduction, faisant intervenir un couple redox (Ox/red) et donnant lieu à un échange d'électrons [1]:



I.1.1.1 Potentiel de Nernst [2,3]

Nernst a établi une relation thermodynamique entre le potentiel pris par une électrode par rapport à une électrode de référence (ENH) et le rapport des concentrations entre deux espèces réversiblement transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons. Ainsi le potentiel de Nernst (redox) est donné par l'équation suivante:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^p}{[\text{Red}]^q} \quad [\text{I.2}]$$

Où F est la constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹), n le nombre d'électrons échangés, R la constante des gaz parfait, les potentiels standards des couples redox (E⁰) sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Le tableau ci-dessous donne les potentiels standard de quelques couples redox par rapport à ENH.

<i>Couple redox</i>	<i>Réaction</i>	<i>Valeur Standard (V)</i>
Pd^{2+} / Pd	$Pd^{2+} + 2e \Leftrightarrow Pd$	0.951
Cu^{2+} / Cu	$Cu^{2+} + 2e \Leftrightarrow Cu$	0.3419
O_2 / H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e \Leftrightarrow 2H_2O$	1.229
H^+ / H_2	$2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2$	0.0000
Fe^{3+} / Fe	$Fe^{3+} + 3e \Leftrightarrow Fe$	-0.037
Ni^{2+} / Ni	$Ni^{2+} + 2e \Leftrightarrow Ni$	-0.257
Co^{2+} / Co	$Co^{2+} + 2e \Leftrightarrow Co$	-0.28

Tableau I.1: Potentiels standards des couples redox [4].

I.1.1.2 Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée.

I.1.1.3 Cinétique électrochimique

La cinétique d'une réaction électrochimique nécessite l'échange à l'électrode de n Faraday par mol d'espèces Ox ou Red (consommée ou produite). Le nombre de moles de substances électroactives transformées à une électrode est exprimé par la loi de Faraday:

$$N_{A_i} = \frac{Q}{nF} \quad [I.3]$$

Avec Q la charge électrique totale transférée pour cette transformation, n le nombre d'électrons par mole de produit formé. Le courant électrique qui traverse l'interface électrochimique traduit, à chacune des deux électrodes, la vitesse du processus électrochimique. En effet, la dérivation de la loi de Faraday par rapport au temps t (équation I.3) nous donne:

$$\frac{dN_{Ox}}{dt} = -\frac{dN_{Red}}{dt} = \frac{I}{nF} \quad [I.4]$$

L'intensité du courant et la vitesse de la réaction rédox sont proportionnelles. Par convention, le signe de courant positif correspond à l'oxydation et le courant négatif correspond à la réduction. La caractéristique essentielle des processus électrochimiques réside dans la variation de la vitesse en fonction du potentiel E (ou la surtension) de l'électrode, exprimée par la courbe courant-potentiel (§ Figure I.1).

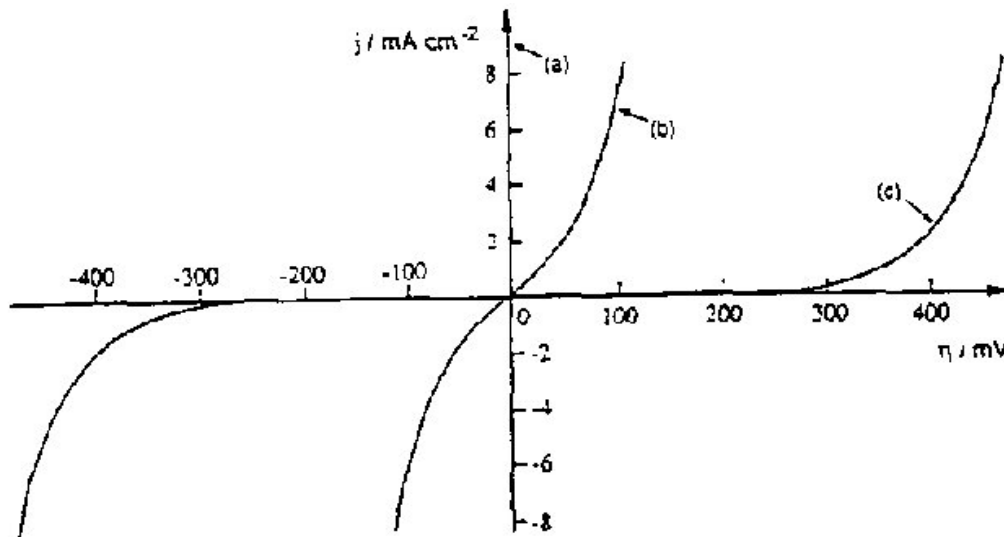


Figure I.1: Variation de la vitesse de réaction électrochimique (transfert simple) avec la surtension d'électrode : cas d'un système (a) et (b) rapide réversible, (c) lent quasi-irréversible [1].

L'expression de la densité de courant i en fonction de la surtension η peut se mettre sous la forme suivante, appelée relation de *Butler-Volmer*, ou i_{eq} est la densité de courant d'échange au potentiel d'équilibre ($\eta=0$).

$$i = i_{eq} \left[\frac{[Red]}{[Red]_0} \exp\left(\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta\right) - \frac{[Ox]}{[Ox]_0} \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad [I.5]$$

Avec α_a et α_c sont les coefficients de charge à l'anode et à la cathode respectivement [1].

1.1.2 Les bandes d'énergie et les semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [5-7]. Ainsi la figure 1.2 indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite (E_g), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semi-conducteur [8].

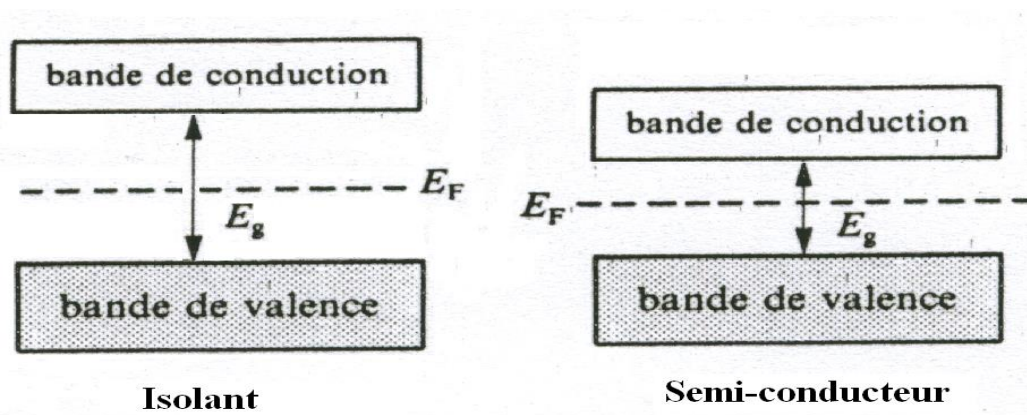


Figure 1.2: Structure des bandes dans les isolants et les semi-conducteurs.

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

1.1.2.1 Excitation des semi-conducteurs

À très basse température, ils ne comportent aucune charge électrique libre dans leur structure «isolants»; à température ambiante, la chaleur leur apporte d'énergie qui va être absorbée en priorité par les électrons; ceux-ci engagés dans des liaisons avec les électrons d'autres atomes; possèdent une énergie comprise dans la bande de valence. Si l'énergie apportée par la température est suffisante, certains passeront dans la bande de conduction et libèrent un trou dans la bande de valence, qui peut être remplie par un électron de la bande de valence. Entre ces deux bandes se trouve la bande interdite, d'une valeur de 1.12 eV pour le

Silicium contre 0.66 eV pour le Germanium (à 300 K) [12]. Il n'y a pas d'électron dont l'énergie se trouve dans cette plage à cause de la répartition quantique de niveaux d'énergie.

La densité n_i d'électrons dans la bande de valence et la densité P_i de trous dans la bande de valence sont donnés par l'expression [5]:

$$n_i = p_i \approx 2.510^{19} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) cm^{-3} (\approx 25^0 C) \quad [I.6]$$

Avec E_g c'est la bande vide (eV) et k est la constante de Boltzmann (J/K). Pour le silicium,

$$n_i = p_i \approx 1.410^{10} cm^{-3}.$$

1.1.2.2 Dopage des semi-conducteurs

La capacité des semi-conducteurs a transporté le courant est améliorée en les dopants par addition des substances en quantité contrôlée [9]. Ces impuretés auront, sur leur couche externe plus ou moins d'électron que le semi-conducteur considéré, leur taille atomique devra être voisine de celle du cristal. Pour le silicium de numéro atomique (14), ses dopants possibles sont le bore (5) et l'aluminium (13) d'un côté, l'arsenic (32) et le phosphore (15) de l'autre côté. Plus la quantité d'impureté introduite dans le cristal est grande, plus sa conductivité électrique augmente. Cependant, au dessus de 10^{19} atomes de dopants/cm³, soit 1 pour 10000 atomes de silicium, l'édifice cristallin tend à se désorganiser. Le dopage produit deux types de semi-conducteurs:

1.1.2.2.1 Semi-conducteur de type n

Lorsqu'on dope un cristal de silicium avec une quantité minime d'arsenic, les atomes d'arsenic comportent 5 électrons de valence, tandis que les atomes de silicium ont 4. Pour s'intégrer à la structure du silicium, chaque atome d'arsenic doit céder un électron. Comme l'indique l'illustration de gauche de la figure I.3, le niveau d'énergie des atomes d'arsenic, dits donneurs, est très proche de la bande de conduction. L'énergie thermique peut à elle seule entraîner le passage des électrons de valence (supplémentaire) à la bande de conduction; les atomes d'arsenic se transforment en ions immobiles, As^+ [8].

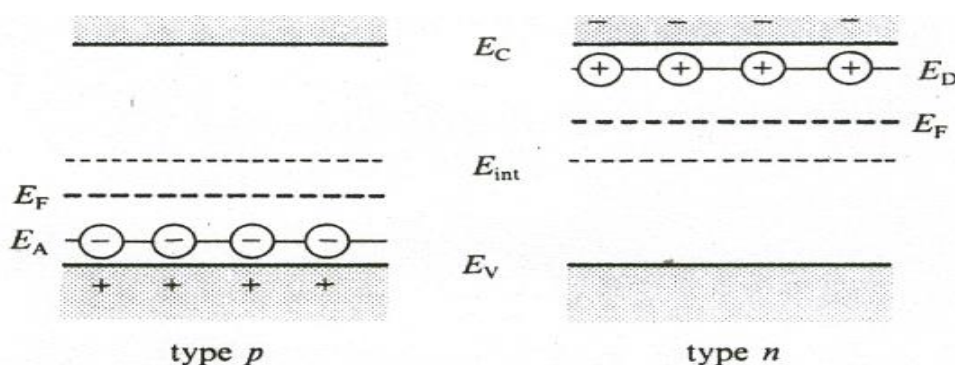


Figure I.3: Bandes d'énergies d'un semi-conducteur extrinsèque de type n et type p .

Dans ce type de semi-conducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont les transporteurs secondaires [10].

I.12.2.2 Semi-conducteur de type p

Introduisons dans un cristal un atome de l'aluminium qui n'a que 3 électrons sur sa couche. Il mettra en communs ces 3 électrons avec les 3 des 4 de silicium voisins, la figure I.3 indique que le niveau d'énergie des atomes d'aluminium, dits accepteurs, se situe légèrement au-dessus de la bande de valence. Les électrons passent donc facilement de la bande de valence au niveau accepteur, ou ils forment des ions négatifs immobiles, Al^- , en se crée simultanément des phototrous dans la bande de valence. Etant donné que la conductivité électrique, dans les semiconducteurs de ce type, est essentiellement attribuable au déplacement des phototrous [8].

Un concept important qui intervient pour les semi-conducteurs est celui de niveau de Fermi, E_F . On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est $\frac{1}{2}$. Pour un semi-conducteur de type n , E_F se trouve légèrement au-dessous de la limite de bande de conduction (§ Figure I.3). De même, pour le semi-conducteur de type p , E_F se trouve juste au-dessus de la limite de la bonde de valence (§ Figure I.3).

1.1.3 L'électrolyte-le modèle de Marcus-Gerischer

Les propriétés électroniques d'électrolytes ont été étudiées par *Marcus* et *Gerischer* [11]. Dans leur modèle, l'électrolyte est traité par analogie à un solide, où les bandes d'énergie sont remplacées par les concentrations d'ions. Les espèces oxydantes et réductrices présentent

dans l'électrolyte n'avez pas la même énergie dû à une différence en degré de solvation. Les espèces oxydées sont des accepteurs qui correspondent aux niveaux électroniques vides, pendant que les espèces réduites sont des donneurs qui correspondent aux niveaux électroniques occupés. La densité d'états $D(E)$ est donnée par:

$$D_{ox}(E) = c_{ox} W_{ox}(E) \quad [I.7]$$

et

$$D_{red}(E) = c_{red} W_{red}(E) \quad [I.8]$$

Où c_{ox} et c_{red} sont respectivement les concentrations de l'espèce oxydé et réduit, $W_{ox}(E)$ et $W_{red}(E)$ sont les probabilités de trouver un état vide (oxydé) ou un état occupé (réduit). La forme Gaussienne $W(E)$ montre que la distribution des niveaux électroniques du système redox est représentée schématiquement dans la figure I.4.

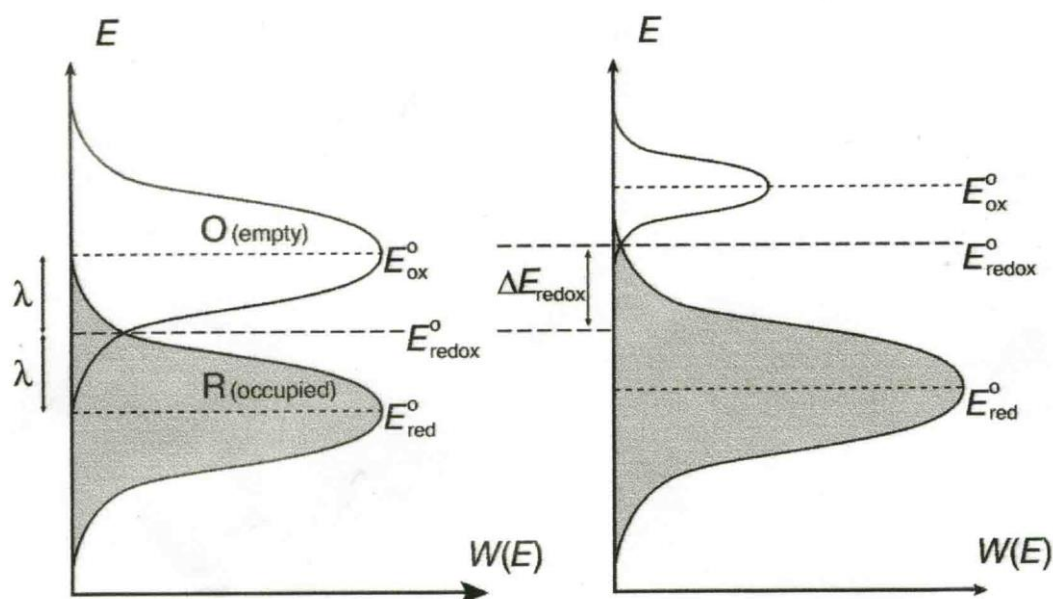


Figure 1.4 : Diagramme d'énergie d'un électrolyte : a) sous les conditions standards ($c_{ox} = c_{red}$), b) $c_{ox} \ll c_{red}$. λ L'énergie de la réorganisation de la couche de solvation. ΔE_{redox} La variation du potentiel du couple redox.

Comme la structure électronique dépend de la concentration, un changement dans la concentration mènera automatiquement à un changement dans le potentiel du couple redox (E_{red}); l'équation de Nernst donne:

$$E_{redox} = E_{redox}^0 + \frac{RT}{zF} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad [I.9]$$

Avec E_{redox}^0 le potentiel standard du couple redox, R constante de gaz parfait, z le nombre d'électrons implique dans la réaction et F la constante de *Faraday*.

I.1.4 Interface semi-conducteur-électrolyte [12,13]

Lorsqu'un semi-conducteur de type n et une solution contenant un système redox O/R sont en contact (§ Figure I.5), on constate qu'une région de charge d'espace large s'est formée dans le semi-conducteur, à l'interface. La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les trous créés en excès se déplacent de cette région vers la surface, et que tous les électrons en excès se déplacent vers le semi-conducteur. Le comportement d'un semi-conducteur de type p en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type n (§ Figure I.5).

I.1.4.1 Couche de charge d'espace

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

I.1.4.2 Equation de Mott-Schottky

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

$$\Delta\Phi_{sc} = \Phi_{sc,b} - \Phi_{sc,s} \quad [I.10]$$

Par analogie avec la charge de la couche de *Gouy-Chapman*, on peut calculer q_{sc} (la capacité d'un semi-conducteur intrinsèque) pour la couche de charge d'espace. S'il s'agit d'un semi-conducteur intrinsèque:

$$q_{sc} = \frac{2\epsilon\epsilon_0 RT}{FL_{sc}} \sinh\left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{2RT}\right) \quad [I.11]$$

Où L_{sc} est la longueur de *Debye* qui représente l'épaisseur de la couche:

$$L_{sc} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{2F^2 c_{pn}} \right) \quad [I.12]$$

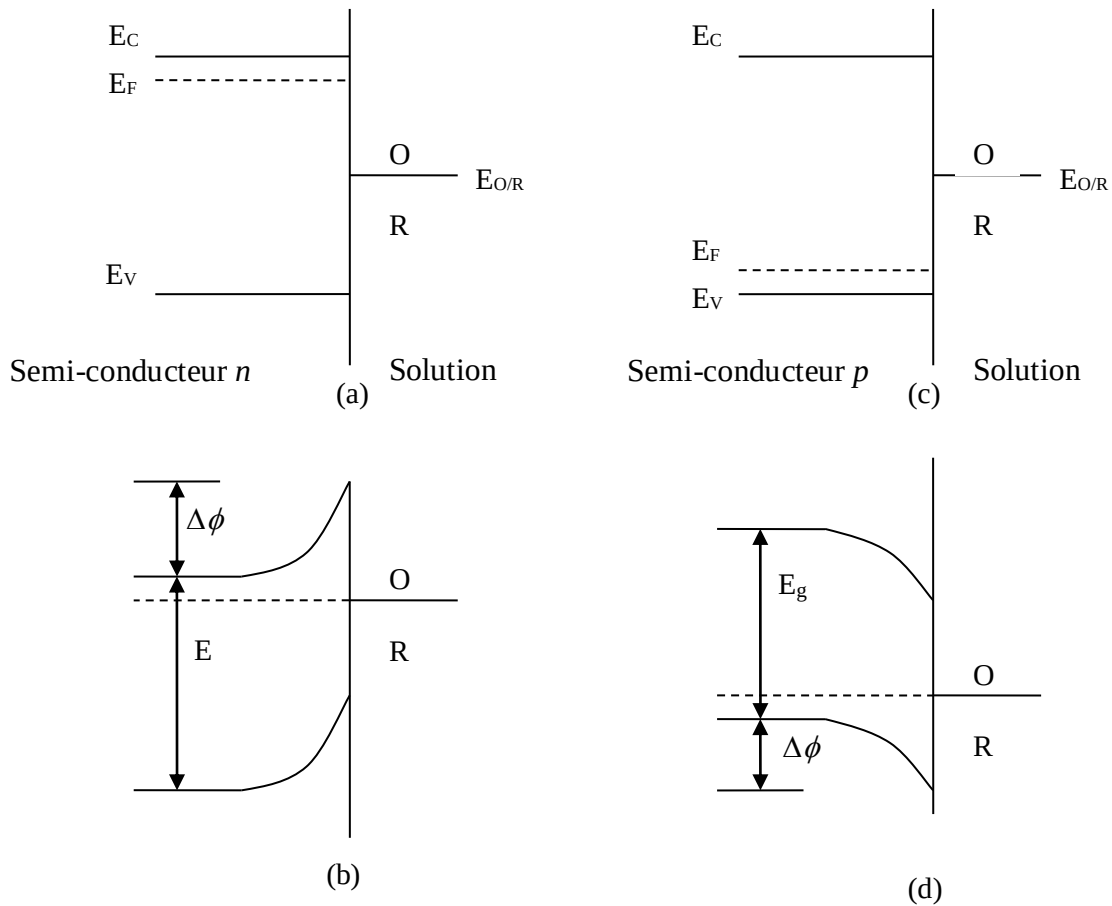


Figure I.5: Formation d'une jonction entre les semi-conducteurs de type n et p et une solution contenant le couple O/R. (a) et (c) Avant contact, (b) et (d) Après contact.

Ici, c_{pn} désigne la concentration de porteurs de charge à l'intérieur du semi-conducteur.

La capacité de la couche de charge d'espace vaut:

$$C_{sc} = \frac{dq_{sc}}{d\Delta\Phi_{sc}} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{L_{sc}} \cosh\left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{2RT}\right) \quad [I.13]$$

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

$$q_{sc} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 RT}{FL_{sc}} \psi(\lambda, \Delta\Phi_{sc}) \quad [I.14]$$

Où $\psi(\lambda, \Delta\Phi_{sc})$ est une fonction de $\Delta\Phi_{sc}$ et du rapport $\lambda = c_{pn}/c_n = c_p/c_{pn}$, caractérisant le dopage. Si la concentration en porteurs majoritaires dans la couche de charge d'espace est plus petite qu'à l'intérieur (couche de déplétion ou d'appauvrissement), l'équation (I.15), appelée équation de *Mott-Schottky*, exprime la variation de la capacité avec le potentiel.

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2L_{sc}}{\varepsilon\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{F\Delta\Phi_{sc}}{RT} - 1\right) \quad [I.15]$$

$$L_{sc} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2F^2 c_n}\right) \quad [I.16]$$

Pour un semi-conducteur du type *p*, on remplace c_n par c_p dans l'équation I.15.

I.1.4.3 Influence de l'électrolyte

La différence de potentiel à l'interface semi-conducteur-électrolyte est la somme de trois termes: $\Delta\Phi_{sc}$ due à la couche de charge d'espace dans le semi-conducteur, $\Delta\Phi_H$ dû à la couche de *Helmholtz* et $\Delta\Phi_{GC}$ dû à la couche de *Gouy-Chapman* (§ Figure I.6).

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{sc} + \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}. \quad [I.17]$$

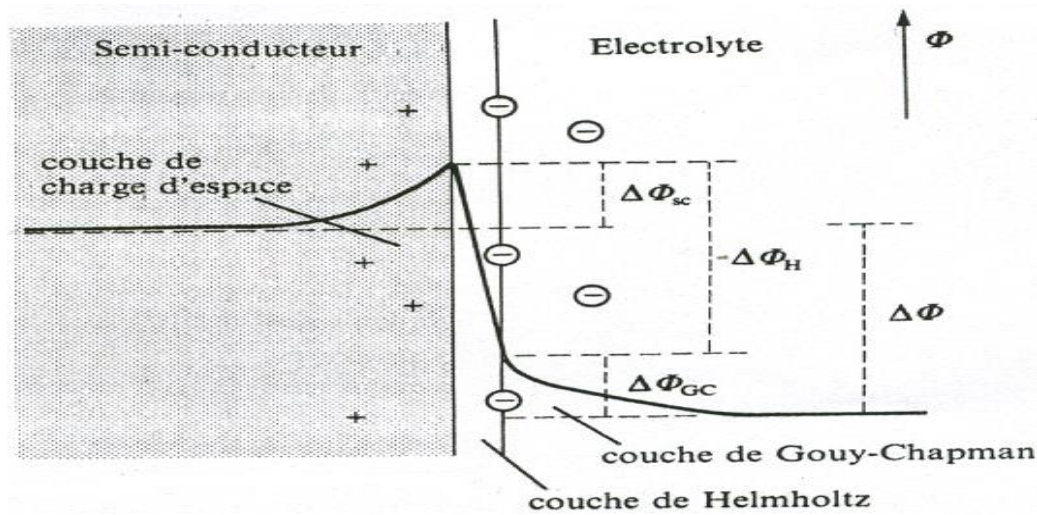


Figure I.6: Double couche à l'interface semi-conducteur-électrolyte.

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

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [\text{I.18}]$$

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

$$\frac{1}{C} \approx \frac{1}{C_{sc}} \quad [\text{I.19}]$$

Puisque la courbe $1/C_{sc}^2 = f(E)$ doit être une droite, comme le cas où la courbe est une droite lors de dépôt Au/Si-n (100) [14], la pente de la droite permet de déterminer la concentration des porteurs de charge majoritaires dans le semi-conducteur. Ainsi les courbes de *Mott-Schottky* aient été utiles pour caractériser l'interface semi-conducteur-électrolyte (fournit des informations directes sur la couche de charge d'espace), elles doivent être employées avec précautions, parce que des effets perturbateurs tels que ceux qui sont attribuables aux états de surface peuvent causer des déviations par rapport au comportement prévu [15].

1.1.5 Transfert de charge à la surface de semi-conducteur-électrolyte [13]

Les réactions de transfert des charges (d'électrons) aux interfaces semi-conducteur-électrolyte impliquent l'un des deux mécanismes suivants:

- échange d'électrons avec la bande de conduction (semi-conducteur de type n)



- échange de trous avec la bande de valence (semi-conducteur de type p)



Dans cette partie, il est préférable d'étudier ces phénomènes sur un système d'oxydo-réduction dont le nombre de charge vaut 1. Pour un semi-conducteur de type n , la densité de courant partiel anodique, $i_{a,cond}$, correspond à:

$$i_{a,cond} = Fk_{a,cond}N_{cond}c_{Fe^{2+}}D_{red} \quad [I.22]$$

L'indice $cond$ signifie (bande de conduction). D'après l'équation (I.22), $i_{a,cond}$ est proportionnelle à la concentration des électrons inoccupés dans la bande de conduction, N_{cond} , ainsi qu'à la concentration d'états occupés dans l'électrolyte: $c_{Fe^{2+}}D_{red}$. Ici, $c_{Fe^{2+}}$ correspond à la concentration des ions Fe^{2+} supposée uniforme en solution et D_{red} représente la fonction de densités d'états. L'expression (I.22) ne comporte aucun paramètre dépendant du potentiel appliqué, démontrant ainsi l'égalité suivante :

$$i_{a,cond} = i_{a,cond}^0 \quad [I.23]$$

Où $i_{a,cond}^0$ ne varie qu'en fonction des propriétés du système.

Pour un semi-conducteur de type n , la densité de courant partiel cathodique, $i_{c,cond}$ est proportionnelle à la concentration d'électrons dans la bande de conduction à la surface du semi-conducteur, $c_{n,s}$ ainsi qu'à la concentration des ions Fe^{3+} en solution, $c_{Fe^{3+}}$.

$$i_{c,cond} = -Fk_{c,cond}c_{n,s}c_{Fe^{3+}}D_{ox} \quad [I.24]$$

Dans cette équation D_{ox} représente la fonction de densité d'états et le produit $c_{Fe^{3+}}D_{ox}$ correspond à la concentration d'états électroniques inoccupés en solution.

La concentration des électrons à la surface du semi-conducteur, $c_{n,s}$ dépend de la différence de potentiel qui règne à travers la couche de charge d'espace, $\Delta\Phi_{SC}$.

$$c_{n,s} = c_{n,b} \exp\left(-F \frac{\Delta\Phi_{SC}}{RT}\right) \quad [I.25]$$

$$\Delta\Phi_{SC} = \Phi_{SC,b} - \Phi_{SC,s} \quad [I.26]$$

Avec $c_{n,b}$ qui représente la concentration d'électrons, $\Phi_{SC,b}$ le potentiel à l'intérieur et $\Phi_{SC,s}$ le potentiel à la surface du semi-conducteur. La polarisation d'une électrode semi-conductrice modifiée principalement $\Delta\Phi_{SC}$. Ceci donne une relation pour la surtension :

$$\eta \approx \Delta\Phi_{SC} - \Delta\Phi_{SC}^0 \quad [I.27]$$

Où $\Delta\Phi_{SC}^0$ désigne la différence de potentiel à travers la couche de charge d'espace à l'équilibre. La définition (I.28) permet d'écrire la relation (I.29) qui remplace l'équation (I.24).

$$i_{c,cond}^0 = Fk_{c,cond}c_{n,b}c_{Fe^{3+}}D_{ox} \exp\left(-F \frac{\Delta\Phi_{SC}^0}{RT}\right) \quad [I.28]$$

$$i_{c,cond} = -i_{c,cond}^0 \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad [I.29]$$

La densité du courant mesurée, i équivaut à la somme des densités des courants partiels, anodique et cathodique :

$$i = i_{a,cond} + i_{c,cond} \quad [I.30]$$

Par définition, on a au potentiel d'équilibre :

$$i_{a,cond}^0 = i_{c,cond}^0 = i_{cond}^0 \quad [I.31]$$

Avec les équations (I.23) et (I.29), on obtient ainsi pour un semi-conducteur de type n :

$$i = i_{cond}^0 - i_{cond}^0 \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad [I.32]$$

Cette équation donne une relation entre la densité qui traverse l'interface et le potentiel.

Pour un semi-conducteur du type p impliquant le transfert de trous entre les ions ferriques et la bande de valence (indice v), un développement analogue donne :

$$i_{a,v} = i_{a,v}^0 \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right) \quad [I.33]$$

$$i_{c,v} = -i_{c,v}^0 \quad [I.34]$$

$$i = i_v^0 \exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right) - i_v^0 \quad [I.35]$$

Avec $i_{a,v}$ et $i_{c,v}$ correspondent respectivement aux densités des courants partiels anodique et cathodique. Les variables $i_{c,v}^0 = i_{a,v}^0 = i_v^0$ représentent des paramètres cinétiques, indépendants du potentiel. La figure I.7 montre les courbes de polarisations adimensionnelles

correspondantes aux équations (I.32) et (I.35) sous forme adimensionnelle. Le comportement est comparable à celui d'une diode qui conduit le courant dans une seule direction.

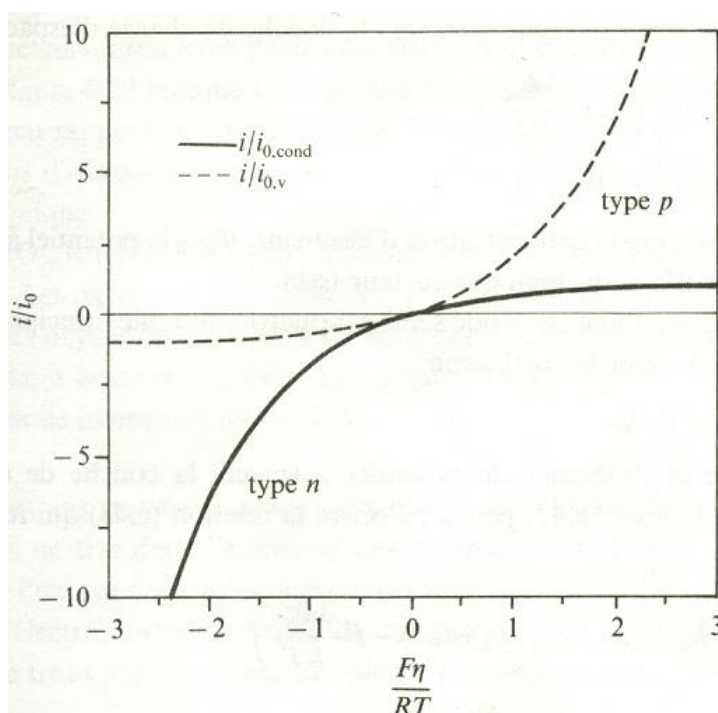


Figure I.7 : Courbe de polarisation adimensionnelle avec une réaction de transfert d'électrons avec la bande de conduction (semi-conducteur type n) ou avec un échange de trous avec la bande de valence (semi-conducteur type p).

1.2 Contacts métal-silicium [16]

Le contact métal-semi-conducteur est le dispositif unipolaire le plus simple à la base d'un nombre considérable de composants électriques, par exemple des circuits intégrés et des mémoires. Dans un dispositif unipolaire, un seul type de porteurs de charge, les électrons ou les trous, participe de façon prédominante aux phénomènes de conduction électrique et détermine leur fonctionnement. Les dispositifs à contact métal-semi-conducteur (MS) sont particulièrement bien adaptés à la technologie moderne du silicium.

Généralement, l'application d'une différence de potentiel à une jonction métal-semi-conducteur produit une caractéristique courant-tension. Le modèle de Schottky suggère que ce comportement est provoqué par l'établissement d'une barrière de potentiel dont l'origine est une couche de charge d'espace. Ainsi, une jonction métal-semi-conducteur qui présente une caractéristique courant-tension asymétrique est appelée *diode de Schottky*.

Expérimentalement, la hauteur de barrière φ_{bn} peut être déterminée du rapport entre la densité du courant, i et le potentiel appliqué E . La densité du courant à travers la jonction métal-semi-conducteur est donnée sous cette forme :

$$i = -i_0 \left[\exp\left(\frac{eE}{kT}\right) - 1 \right] \quad [\text{I.36}]$$

Où

$$i_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\varphi_{bn}}{kT}\right) \quad [\text{I.37}]$$

Où i_0 est la densité du courant à saturation et A^* la constante effective de *Richardson*. Les valeurs de A^* dépendent de la masse effective du semi-conducteur. Pour le silicium de type n, A^* vaut environ $100 \times 10^4 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$. La tension E est positive dans le sens passant (métal positif) et négative dans le sens inverse. Dans la caractéristique courant-potentiel, l'extrapolation à $i = 0$ permet de déterminer le courant à saturation i_0 et grâce à l'expression (I.37), la hauteur de barrière φ_{bn} (§ Figure 1.8).

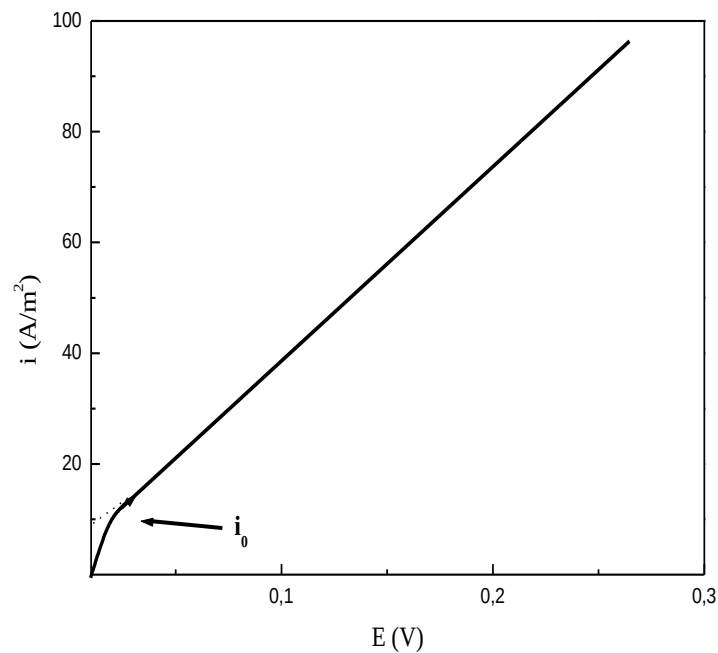


Figure 1.8 : Caractéristique courant-tension d'une diode de Schottky.

1.3 Nucléation et croissance en milieu liquide

1.3.1 Mécanismes d'une réaction électrochimique [12, 17]

Une réaction électrochimique est généralement constituée d'un ensemble d'étapes qui sont représentées schématiquement sur la figure ci-dessous.

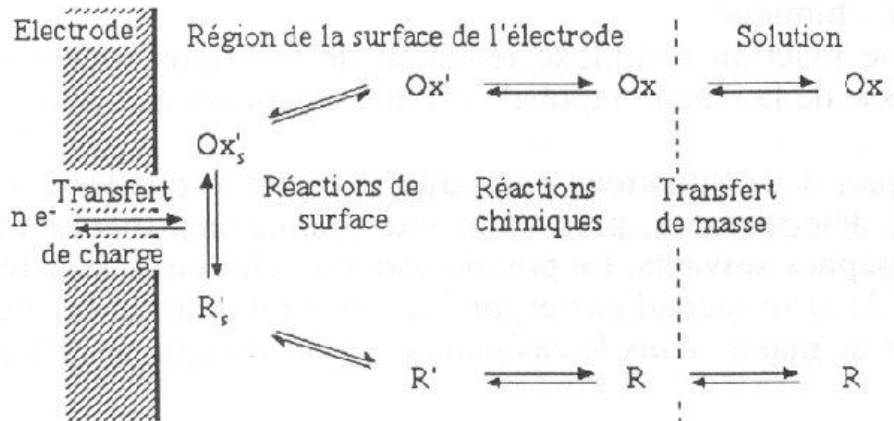


Figure 1.9: Représentation schématique des différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique [17].

i) Le transfert de masse : transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode. Il se fait sous l'action associée de trois effets:

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

ii) Le transfert de charge: adsorption de l'ion solvaté sur l'électrode et désolvatation de cet ion.

iii) La cristallisation : incorporation de l'ion adsorbé dans le réseau métallique.

Le transfert de charge peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur le substrat
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (adion) sur un centre actif de la cathode et agrégation de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation (centre de nucléation).

Enfin, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

1. La formation des germes (nucléation)

2. Le grossissement cristallin de ces germes (croissance).

L'allure morphologique des dépôts va dépendre directement de la combinaison des deux derniers phénomènes. Dans la partie suivante nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de nucléation et croissance électrochimique rencontrés lors de l'électrodéposition de nos dépôts.

I.3.2 Les différents modes de croissance

Lors du dépôt d'un métal sur un substrat, en l'absence d'interdiffusion, les différentes études expérimentales de la croissance classent ces modes en trois catégories [18]. Ils sont représentés schématiquement sur la figure 1.10:

i) Mode *Volmer-Weber* (3D): de petits groupes d'atomes ou « clusters » nucléent à la surface du substrat et croissent jusqu'à la coalescence pour former une couche continue. Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [19-25] car l'énergie d'interaction métal-substrat est faible.

ii) Mode *Frank Van der Merwe* (2D): la croissance se fait couche par couche, exemple Pb/Si-n(111) [19]. Ce type de croissance se produit lorsque les liaisons entre les éléments déposés sont aussi plus fortes qu'avec le substrat.

iii) Mode *Stranski-Krastanov* (2D-3D): C'est une combinaison des deux modes cités ci-dessus. Après le dépôt des monocouches, la croissance change de mode et passe en mode 3D. La transition 2D-3D est due à une énergie libérée dans la couche, exemples Pb/Ge (100) [28], Cu/Au (111) [27,28], Pb/Au (111) [29,30], Cd/Cu (111) [31] et Ag/Ag (100) et Ag/Ag (111) [32-34].

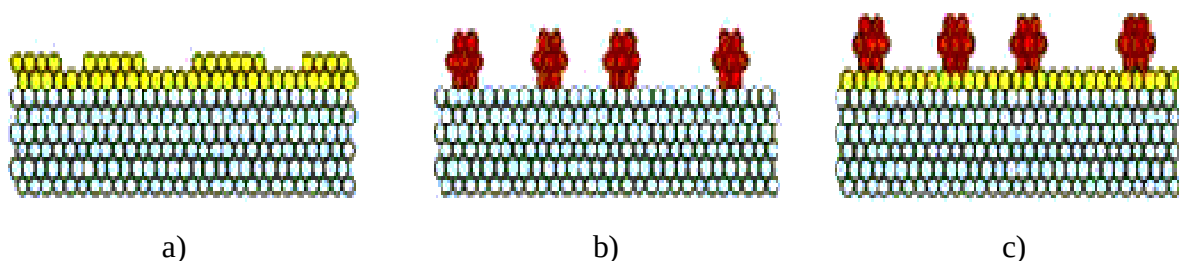


Figure 1.10 : Les trois modes de croissance: a) Mode Frank Van der Merwe (2D) ; b) Mode Volmer-Weber (3D) et c) Mode Stranski-Krastanov (2D-3D).

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

Nous intéressons maintenant aux phénomènes de nucléation et de croissance en milieu liquide [se produisant généralement en régime surtension OPD (Over Potential Deposition) sauf pour les premières monocouches].

Lors de l'électrodéposition d'un métal A sur un substrat métallique B, deux grandes étapes se manifeste. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide A sont adsorbées sur la surface B avant leur réduction partielle. Sur la surface métallique B, les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres qui sont: les énergies de liaison métal-substrat $\Psi_{(A-B)}$ et métal-métal $\Psi_{(A-A)}$ ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [35]. Le désaccord de maille est défini par la relation suivante:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad [I.38]$$

Où a_f est le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et a_s est le paramètre de maille du substrat. Ces critères pour une croissance de A/B peuvent être énoncés comme suit:

- i) Lorsque $\Psi_{(A-B)} < \Psi_{(A-A)}$: seul un dépôt en surtension OPD est possible. La croissance est du type *Volmer-Weber* et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D).
- ii) Lorsque $\Psi_{(A-B)} > \Psi_{(A-A)}$: un dépôt en sous tension UPD (Under Potential Deposition) est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

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

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat.
- Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. La croissance peut se poursuivre en régime OPD par la formation de plusieurs monocouches complètes où incomplètes avant la nucléation d'îlots du type *Stranski-krastanov*.

I.3.3 Mécanismes de nucléation électrochimique

La loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques [36] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types:

I.3.3.1 Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée. Comme le cas des dépositions des métaux suivants sur un substrat de Si: Pb/Si (111) [37,39], TL/Si(111) [39], Cd/Si(100) [39] et Ag/Si(111) [40].

I.3.3.2 Nucléation progressive

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite progressive. Exemples: Ag/Si(111) [42], Au/Si (100) [14, 41, 42], Cu/Si (111) [41,45] et Cu/Si (100) [41,44].

L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie (analyse des densités des courants) [45]. Le nombre de nuclei en fonction du temps est donnée par [46,47]:

$$N(t) = N_0 \{1 - e^{-kt}\} \quad [\text{I.39}]$$

Où N_0 est le nombre total des sites actives, k est la constante de vitesse d'activation des sites.

Deux cas limités peuvent être identifiés :

- Si k est grand, le produit $k \times t \gg 1$, sur l'échelle du temps de l'expérience, alors dans le cas $N(t) = N_0 \quad \forall t$: c'est la nucléation instantanée.
- si k est petite, le produit $k \times t \ll 1$, alors dans ce cas $N(t) = ktN_0$. Cette relation est vérifiée pour des temps courts et la densité de nucléation augmente linéairement avec ce dernier : c'est la nucléation progressive.

La densité du courant $i(t)$ pour une nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion, est donnée par l'expression [48,49]:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} k N_0 \pi D t^2 (8\pi c V_m)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad [\text{I.40}]$$

Pour une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion, $i(t)$ est donnée par la relation [48,49]:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{2}{3} N_{\infty} \pi D t (8\pi c V_m)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad [I.41]$$

Où D est le coefficient de diffusion, c est la concentration des ions métalliques, V_m est le volume molaire du métal, F c'est le nombre de Faraday.

Le mécanisme de nucléation et de croissance est vérifié par confrontation des résultats expérimentaux avec les équations (I.40) et (I.41), normalisés au courant maximal $i_{\max}$, et le temps $t_{\max}$; Pour une nucléation progressive (§ Figure 1.11):

$$\frac{i}{i_{\max}}^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad [I.42]$$

Pour une nucléation instantanée (§ Figure 1.11):

$$\frac{i}{i_{\max}}^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad [I.43]$$

Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique, D , peut être obtenu par le produit $i_{\max}^2 t_{\max}$ [48,49]. Pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \quad [I.44]$$

Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(zFc)^2} \quad [I.45]$$

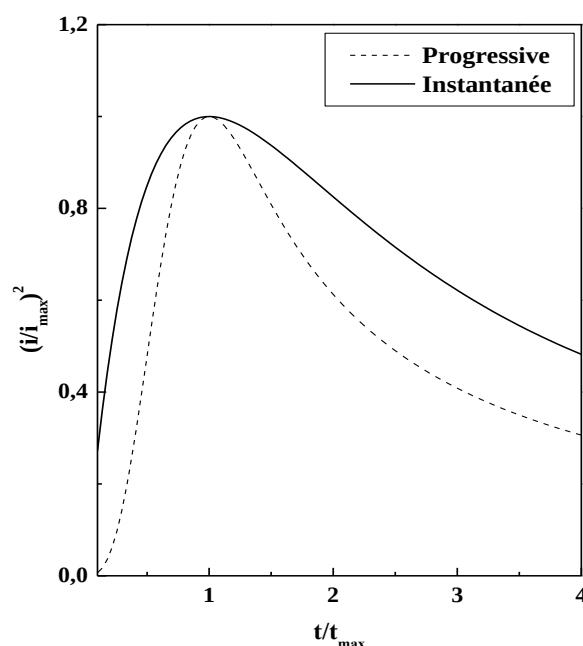


Figure 1.11 : Courbes sans dimensions $\frac{i^2}{i_{\max}^2}$ en fonction de $\frac{t}{t_{\max}}$ obtenues dans le cas d'une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillée).

1.4 Dépôt des métaux sur le silicium [41]

La déposition des films métalliques continus sur une surface semi-conductrice est difficile à réaliser pour plusieurs raisons. L'énergie d'interaction entre l'atome du métal et la surface semi-conductrice est en général faible et la déposition suit toujours un mécanisme de croissance 3D. Afin d'obtenir des films continus, la densité de germe de nucléation doit être suffisamment grande pour que les îlots se recouvrent durant la déposition du métal (coalescence).

Pendant la déposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices sous condition où la densité de nucléation est suffisamment grande, la coalescence de ces germes conduit à la formation d'un film continu. Dans ce cas le semi-conducteur est isolé de la solution par conséquent la croissance dépend des propriétés de film métallique et le potentiel de distribution à travers l'interface.

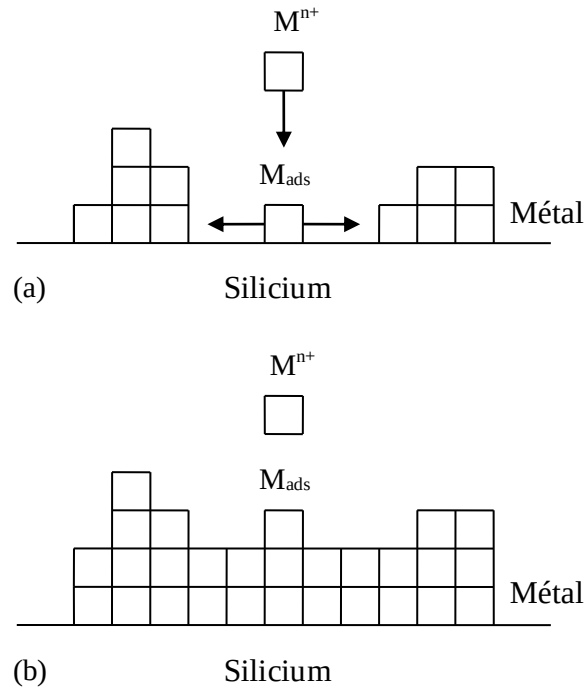


Figure 1.12: Illustration schématique montrant (a) le stade initial d'une croissance type Volmer-Weber d'un métal sur silicium et (b) le stade final de la déposition d'un métal sur silicium dans lequel un film métallique continu est déjà formé.

La figure 1.12a présente les étapes rencontrées lors de l'électrodéposition d'un métal sur une surface semi-conductrice. Initialement un ion métallique arrive à la surface et un électron accepteur vient du semi-conducteur; l'atome du métal adsorbé se diffuse à la surface avant d'être incorporé dans un site de nucléation. Par contre, la figure 1.12b montre l'étape finale de la déposition d'un métal sur un film métallique continu. Dans ce cas, l'énergie et la cinétique de la réaction de déposition sont très différentes car la surface de semi-conducteur n'est pas impliquée dans ce processus.

1.5 Surface de silicium

Dans n'importe quel processus de déposition, la surface du départ et la morphologie du substrat joue un rôle important dans la détermination de la structure et les propriétés de dépôt final. Pour la déposition d'un métal sur le silicium, les conditions expérimentales doivent être tel que la formation d'oxyde est évitée et la surface doit être stable durant tout le processus de déposition. La technique la plus utilisée afin d'éviter cette formation d'oxyde est la passivation de l'hydrogène de la surface du substrat de silicium [22,50,51]. Cette passivation est obtenue par l'immersion du substrat dans une solution HF/NH₄F, dans la quelle l'étape finale après la dissolution de l'oxyde est la formation de liaisons de surface Si-H_x [52,53].

I.6 Dépôt de Cu, Au et Pt sur Si [43]

I.6.1 Dépôt de Cu sur Si

La figure 1.14 montre un voltammogramme pour la déposition de Cu sur n-Si(100), avec $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($\rho = 4 \Omega \text{ cm}$) dans une solution contenant 7.5 mM $\text{CuCO}_3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$, 20 g l^{-1} de H_3BO_3 et 9.6 g l^{-1} de HBF_4 à pH=1.4. Le potentiel de circuit ouvert dans cette solution est de -0.17 V (relative à l'Ag/AgCl). Durant le premier cycle, la première réduction des ions Cu^{2+} se produit à un potentiel de -0.3 V avec un pic caractéristique d'une croissance limitée par la diffusion à -0.38 V. Après ce pic de déposition du cuivre le courant augmente jusqu'à un potentiel de -0.8 V environ, due à la réduction de l'eau. La courbe pointillée de la figure 1.14 montre qu'en absence des ions Cu^{2+} , un grand courant de réduction est observé à -0.9 V, qui est due au dégagement de l'hydrogène.

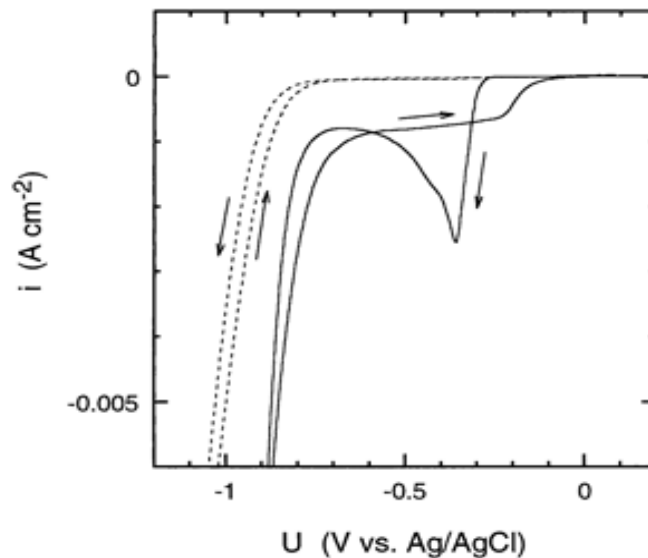


Figure 1.14 : Voltampérogramme cyclique de Cu déposé sur n-Si(100), dans une solution contenant 7.5 mM $\text{CuCO}_3 \text{ Cu}(\text{OH})_2$, 20 g.l⁻¹ H_3BO_3 et 9.6 g.l⁻¹ de HBF_4 , avec une vitesse de balayage de $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$.

Lors du balayage retour, la figure montre également que le courant de déposition de Cu est situé à 0.8 mA cm^{-2} correspond à une croissance continue des germes de Cu. Le croisement des deux courbes aller et retour est caractéristique du phénomène de nucléation. L'absence du pic anodique confirme que le décapage électrochimique de la couche de Cu n'est pas significatif dans l'obscurité à cause de la hauteur de barrière qui est relativement large (autour 0.6 V) de la jonction Cu/n-Si.

La figure 1.15 présente une série des courbes chronoampérométriques pour la déposition de Cu sur n-Si(100) dans une solution 7.5 mM $\text{CuCO}_3/\text{Cu(OH)}_2$ à différents potentiels.

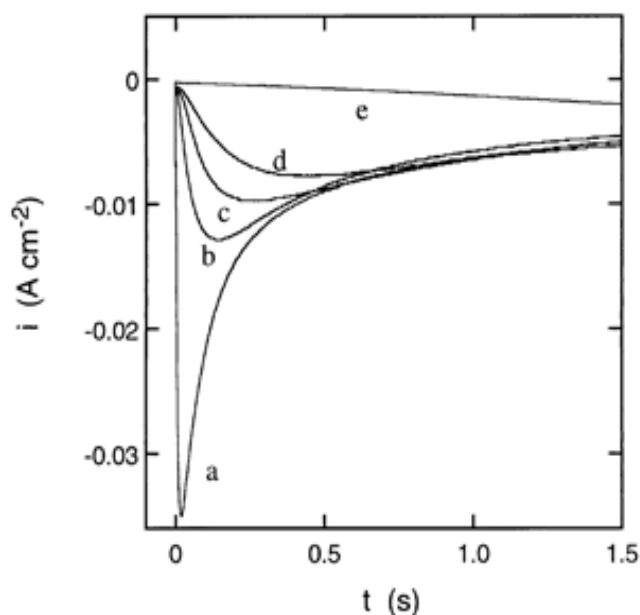


Figure 1.15 : Courbes chronoampérométriques pour la déposition du Cu sur n-Si(100) à différents potentiels: (a) $E = -0.8\text{V}$, (b) $E = -0.7\text{V}$, (c) $E = -0.6\text{V}$, (d) $E = -0.55\text{V}$ et (e) $E = -0.35\text{V}$.

Tous les transitoires-temps de la figure montrent une augmentation initiale du courant qui est due au phénomène de nucléation (germination) de Cu suivie par une diminution du courant associée à une croissance tridimensionnelle limitée par la diffusion. Dans cette solution, la nucléation est lente et les pics du courant sont bien séparés de la charge de la double couche.

Les figures 1.16 et 1.17 montrent deux courbes des transitoires-temps sans dimensions et comparées aux courbes normalisées théoriques lors de la déposition de Cu sur n-Si(100) à deux potentiels -0.8 et -0.35 V (Ag/AgCl), respectivement. Pour $E = -0.8\text{ V}$, la courbe montre un bon accord avec le modèle de nucléation instantanée suivi par une croissance (3D) limitée par la diffusion. Par contre, pour $E = -0.35\text{ V}$, la courbe est en bon accord avec le modèle de nucléation progressive (§ Figure 1.17). La densité de nucléation peut être calculée à partir de t_{max} et i_{max} pour le cas de la nucléation instantanée observée à -0.8V (§ Figure 1.16). La valeur de cette densité est de $3 \cdot 10^7\text{ cm}^{-2}$, en accord avec la valeur tirée de la littérature lors de la nucléation de Cu sur GaAs [54,55]. La valeur de coefficient de diffusion, D peut être obtenue directement à partir du produit $i_{\text{max}}^2 t_{\text{max}}$. En effet, à -0.8V on trouve un $D = 1.7 \times 10^{-5}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$

alors pour une déposition produite à -0.35V on trouve une valeur de D égale à $0.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

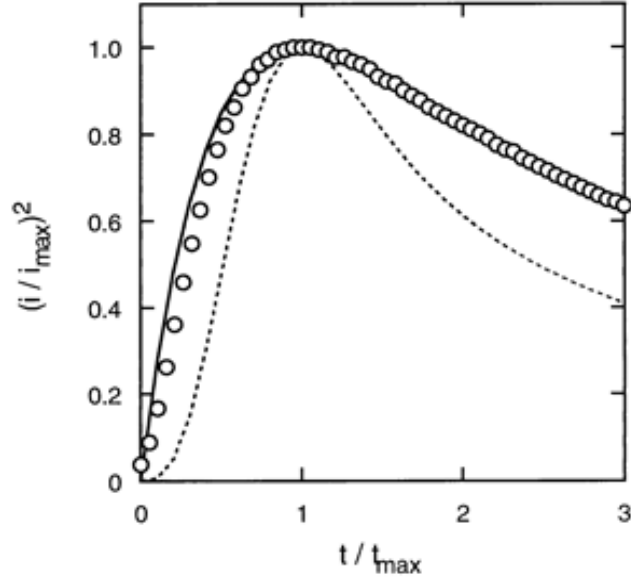


Figure 1.16: Courbe de nucléation lors de la déposition du Cu/n-Si(100) à -0.8V (Ag/AgCl). Ligne (—) pour une nucléation instantanée et ligne (---) pour une nucléation progressive, respectivement.

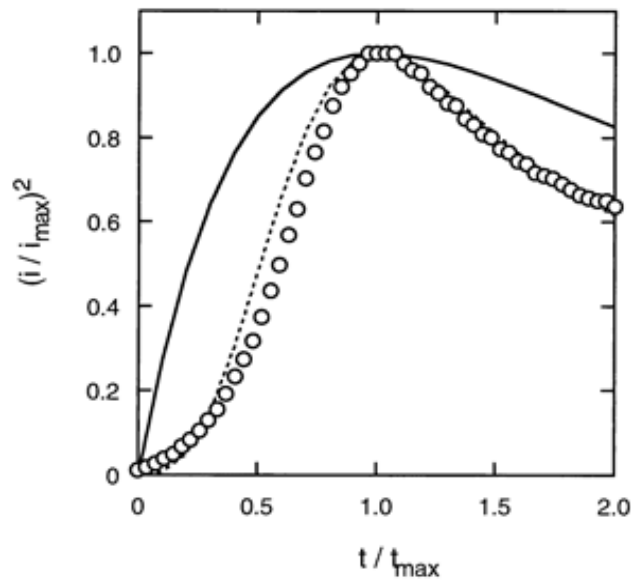


Figure 1.17: Courbe de nucléation lors de la déposition du Cu/n-Si(100) à -0.35V (Ag/AgCl). Ligne (—) pour une nucléation instantanée et ligne (---) pour une nucléation progressive.

I.6.2 Dépôt d'Or sur Si

i) Voltampérométrie cyclique

La figure 1.18 montre un voltammogramme lors de la déposition de l'or sur un substrat n-Si(100), avec $N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ($\rho = 4 \Omega \text{ cm}$) dans une solution contenant 10 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ et 1 M KCN (pH=14) en obscurité. Comme la montre la courbe $i = f(E)$ pour la solution 1 M KCN (pH=14). Dans cette solution de KCN, le début de dégagement d'hydrogène est observé au alentour de -1.7 V (Ag/AgCl). Mais dans la solution de $\text{KAu}(\text{CN})_2$, le courant augmente considérablement jusqu'à -1.3 V, à cause de la nucléation et de la croissance de l'or sur la surface de silicium.

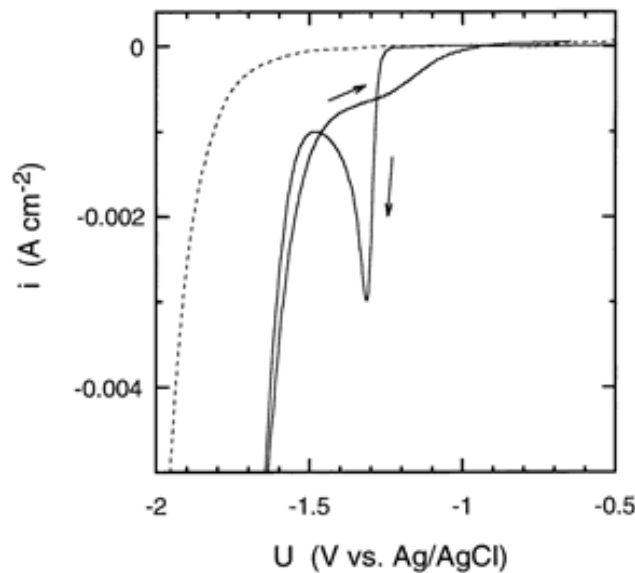


Figure 1.18 : Voltammogramme cyclique de l'Or sur Si-n (100), dans une solution 1 M KCN (---) et 10 mM $\text{KAu}(\text{CN})_2$ avec 1 M KCN (—) à un pH=14; $v=10 \text{ mVs}^{-1}$.

Dans le balayage retour on n'observe pas un pic retour, ceci est due à la hauteur de barrière qui est large pour le contact (jonction) Au/Si. Après plusieurs cycles, un film d'Or a été observé sur le silicium, cependant, l'adhérence de ce dernier n'est pas bonne. La déposition d'Or sur p-Si dans la même solution réalisée seulement sous luminosité, confirme que la déposition procède par l'intermédiaire de transfert d'électrons à partir de la bande de conduction.

ii) Chronoampérométrie

La figure 1.19 montre une série de courbes pour la déposition de l'or à des potentiels de -1.45 V (Ag/AgCl) à -1.7 V (Ag/AgCl). Expérimentalement la déposition à -1.1 V (Ag/AgCl), n'est pas observée sur la surface de silicium. Dans une courbe de chronoampérométrie deux phénomènes sont observés l'un d'eux c'est la charge de la double couche et l'autre c'est la nucléation et la croissance.

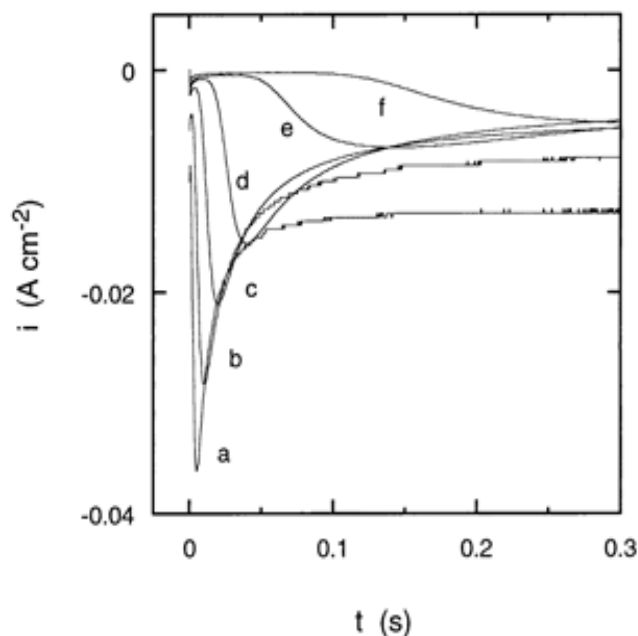


Figure 1.19 : Courbes chronoampérométriques pour la déposition de l'Or sur Si-n (100) à différents potentiels : (a) $E = -1.7\text{V}$, (b) $E = -1.65\text{V}$, (c) $E = -1.6\text{V}$, (d) $E = -1.55\text{V}$, (e) $E = -1.5\text{V}$ et (f) $E = -1.45\text{V}$.

Pour des potentiels de déposition entre -1.3 V (Ag/AgCl) et -1.6 V (Ag/AgCl) le courant à $t > 1$ est limitée par la diffusion des ions $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ à la surface, plus le potentiel est négatif que -1.6 V (Ag/AgCl) le courant additionnel est due au dégagement d'hydrogène. Après la nucléation, le courant correspond à la déposition de l'or est cinétiquement limité dans le domaine de -1.10 V (Ag/AgCl) et -1.25 V (Ag/AgCl).

La figure 1.20 montre une courbe de nucléation pour la déposition de l'or dans deux potentiels -1.45 V (Ag/AgCl) et -1.7 V (Ag/AgCl). Les analyses montrent que, dans les deux cas, la déposition de l'or sur n-Si(100) est précédée par une nucléation progressive.

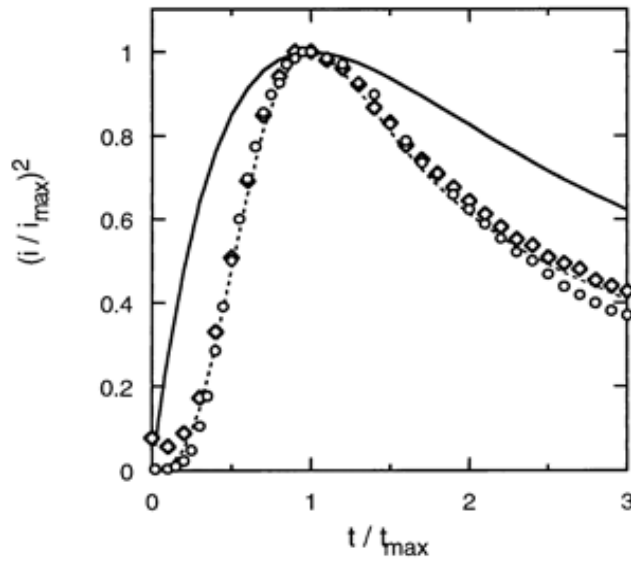


Figure 1.20 : courbe de nucléation pour la déposition d'Or sur Si-n (100) : (◇) pour -1.7V (Ag/AgCl) et (○) pour -1.45 V (Ag/AgCl) avec (—) pour une nucléation instantanée et (---) pour une nucléation progressive.

I.6.3 Déposition du Pt sur Si

G. Oskam et al [43] ont étudiés la déposition de Pt/n-Si(100), $N_D = 5 \times 10^{14} (\rho = 8.2 \Omega cm)$. Les films sont déposés dans une solution contenant 10 mM $(NH_4)PtCl_6$, 0.41 M HNa_2PO_4 réglé à un pH=4 par l'addition de 49 % HF. La présence de l'acide HF élimine probablement la formation des oxydes à l'interface lorsque le potentiel appliqué est suffisamment négatif. Les analyses du mécanisme de déposition ne sont pas possibles car le courant de déposition de Pt est proche du courant de dégagement d'hydrogène (le dégagement d'hydrogène est fortement catalysé sur le platine). Une déposition lente de Pt/p-Si dans l'obscurité a été également observée, cela indique que le Pt peut être déposé par injection de trous.

Références Bibliographiques

- [1] B. Trémillon, *"Electrochimie analytique et réaction en solution"*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [2] A. Casalat, A. Durupthy, *"Chimie inorganique"*, Hachette, (1993).
- [3] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *"Electrochimie"*, édition Dunod Paris (2005).
- [4] M. Paunovic, M. Schlesinger. *"Fundamentals of Electrochemical Deposition"*, John Wiley & Sons Inc. (1998).
- [5] V.A. Myamlin, Yu. V. Pleskov, *"Electrochemistry of Semiconductors"*, Plenum Press, New York (1967).
- [6] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, *"Semiconductor Surfaces"*, Amsterdam, (1965).
- [7] G. Ertl, H. Gerischer, *ibid.*, Chap. 7.
- [8] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion, M. Lamoureux, *"Chimie générale"*, éditions du Renouveau Pédagogique Inc, Paris (2002).
- [9] P.W. Atkins, *"Les Concepts de Chimie Physique"*, éditions Dunod, Paris (1998).
- [10] A.J. Bard et L.R. Faulkaner, *"Electrochimie: Principes, méthodes et applications"*. édition Masson, Paris (1983).
- [11] A. Spiegel; Thèse de Docteur ès Sciences de EPFL de Lausanne, Suisse (2003).
- [12] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *"Electrochemical methods-Fundamentals and applications"*, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [13] D. Landolt, *"Traité des Matériaux: Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux"*. Presse Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [14] G. Oskam, P.C. Searson, *Surf. Sci.* 446 (2000) 103.
- [15] E.C. Dutoit, F. Cardon, W.P. Gomes, B. Bunsenges, *Phys. Chem.* 80 (1976) 1285.
- [16] F. Lévy, *"Traité des Matériaux : Physique et Technologie des Semiconducteurs"*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1995).
- [17] J. Sarrazin, M. Verdaguer, *"L'oxydoréduction Concepts et expériences"*, édition Ellipses, Paris (1991).
- [18] M.A. Herman, H. Sitte, *"Molecular Beam Epitaxy"*, ed. by Morton. B. Panish, springer series in Material Sciences.
- [19] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3021.

- [20] M.L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A.A. Pasa, Surf. Sci. 537 (2003) 95.
- [21] G. Oskam, D. van Heerden, P.C. Searson, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3241.
- [22] A.A. Pasa, W. Schwarzacher, Phys. Stat. Sol. (a) 173 (1999) 73.
- [23] A. Reitzle, F.U. Renner, T.L. Lee, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, Surf. Sci. 576 (2005) 19.
- [24] P.M. Vereecken, K. Strubbe, W.P. Gomes, J. Electroanal. Chem. 433 (1997) 19.
- [25] D.M. Smilgies, R. Fridenhans'l, G. scherb, D.M. Kolb, A. Kazimirov, J. Zegenhagen, Surf. Sci. 367 (1996) 40.
- [26] J.C. Heyraud, J.J. Metois, Surf. Sci. 180 (1987) 647.
- [27] R.J. Nichols, D. M. Kolb, R.J. Behm, J. Electroanal. Chem. 313 (1991) 109.
- [28] M.H. Holze, V. Zwing, D.M. Kolb, Electrochim. Acta. 40 (1994) 1166.
- [39] S.G. Cororan, G.S. Chakarova, K. Sieradski, Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 1585.
- [30] K. Ogaki, K. Itaya, Electrochim. Acta. 40 (1995) 1249.
- [31] M. Ge, A.A. Gewirth, Surf. Sci. 324 (1995) 140.
- [32] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Caraal, U. Miller, H. Siegenthaler, E. Schmidt, Faraday Discuss. 96 (1992) 107.
- [33] G. Staikov, E. Budevski, M. Hopfner, W. Obretenov, K. Juttner, W.J. Lorenz, J. Electroanal. Chem. 248 (1991) 234.
- [34] W.J. Lorenz, L.M. Gassa, U. Schmidt, W. Obretenov, G. Staikov, V. Bostanov, E. Budevski, Electroanal. Acta. 37 (1992) 2173.
- [35] W. Obretenov, U. Schmidt, W.J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegentaler, E. Schmidt, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 692.
- [36] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, Electrodeposition Technology. *Theory and Practice*, Ed. L.T. Romankiw, D.R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [37] J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz, D.M. Kolb, Electrochim. Acta. 45 (1999) 827.
- [38] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Potzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochim. Acta 43 (1998) 3021.
- [39] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, Electrochim. Acta. 45 (2000) 3255.
- [40] K. Marquez, G. Staikov, J.W. Schultze, Electrochim. Acta. 48 (2003) 875.
- [41] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, J.Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998) 1927.
- [42] G. Oskam, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2199.
- [43] C. Ji, G. Oskam, P.C. Searson, Surf. Sci. 492 (2001) 115.
- [44] P.M. Hffmann, A. Radisic, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2576.
- [45] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 13.

- [46] M.Y. Abyanch, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 82.
- [47] M.Y. Abyanch, M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 530 (2002) 89.
- [48] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B.R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225.
- [49] B. R. Scharifker, G. J. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [50] k. Marquez, R. Ortiz, J. W. Schlitz, O. P. Marquez, J. Marquez, G. Staikov, Electrochim. Acta. 48 7 (2003) 711.
- [51] H. Gómez, R. Henniquez, R. Schrebler, R. Cordova, D. Ramirez, G. Riveros, E. A. Dalchiele, Electrochim. Acta. 574 (2004) 113.
- [52] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications Ed W Kern (Ridge, NJ: Noyes) pp 433 (1993).
- [53] D. Graf, M. Grundner, R. Schulz, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 808.
- [54] G. Scherb, D.M. Kolb, J. Electroanal. Chem. 396 (1995) 151.
- [55] P.M. Vereecken, K. Strubbe, W.P. Gomes, J. Electroanal. Chem. 433 (1997) 19.

Chapitre II

Méthodes expérimentales

II. Méthodes expérimentales

Dans cette partie, nous donnerons une brève description des méthodes expérimentales utilisées dans notre travail. Nous commencerons par la méthode électrochimique utilisée dans l'élaboration de nos couches. Ensuite, une brève description des méthodes de caractérisations (AFM, DRX et AGFM).

II.1 Méthodes d'élaboration des matériaux

II.1.1 Introduction

Les voies physiques ou chimiques exploitables pour la synthèse de matériaux de faibles dimensionnalités sont diverses et variées. Les méthodes courantes telles la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide permettent la réalisation de structures de grande pureté ainsi qu'une croissance lente favorisant l'épitaxie. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir suivre *in situ* la croissance du dépôt et d'effectuer des synthèses sur des substrats non conducteurs.

Pour la réalisation de certaines nanostructures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides poussés. Depuis quelques années déjà, l'électrodéposition est en voie d'expansion pour la réalisation d'objets dont au moins une de leurs dimensions est de taille nanométrique. Ainsi, pour réaliser nos dépôts de couches minces, nous avons retenu cette voie qui présente en effet plusieurs avantages conséquents vis à vis des techniques d'élaboration sous vide :

- Technologie de mise en œuvre économique ;
- Gamme de vitesses de synthèse importante ;
- Formes de substrats et dimensions larges.

II.1.2 Dispositifs expérimentaux

II.1.2.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes (§ Figure 2.1). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée l'azote.

II.1.2.2 Electrodes

Nous avons utilisé trois types d'électrodes:

- i) Electrode de travail: constituée d'une plaque de silicium monocristalline d'orientation (111) de conductivité différentes: n et p, d'une surface de 0.5 cm × 1 cm.
- ii) Contre électrode : Un fil de platine.
- iii) Electrode de référence: c'est une électrode au calomel saturé (ECS) en chlorure de potassium (KCL). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température 25 °C est égal à + 0.2444 V.

II.1.2.3 Solutions d'électrolyte

La solution utilisée contient des chlorures et de sulfates de cobalt dans une solution aqueuse; il est connu sous le nom de bain de Watts. La composition de la solution électrolytique est la suivante :

Sulfate de cobalt : $\text{CoSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0.1mole/l
Chlorure de cobalt : $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0.01mole/l
Sulfate de Sodium : Na_2SO_4	1 mole/l
Acide borique : H_3BO_3	0.5mole/l
pH ajusté par l'ajout de H_2SO_4	3.5
Température.....	20 - 25°C

La source principale des ions de cobalt (Co^{2+}) est constituée par le sulfate et le chlorure de cobalt. Le sel sulfate est connu par leur stabilité et leur bonne solubilité et le dépôt ainsi obtenu renferme beaucoup d'hydrogène [1]. Le sel chlorure de cobalt favorise la dissolution anodique, et il accroît aussi la conductivité. L'acide borique agit comme tampon dans les électrolytes de cobalt. Son action fait régulariser le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde de cobalt; son effet est maximal autour de $\text{pH} = 4 \pm 1$ [2].



II.1.2.4 Epaisseur des couches déposée

L'épaisseur d'une couche déposée est calculée à partir de loi de Faraday (Equation I.3), en supposant que le rendement de la réaction électrochimique est 100 %. Le réarrangement de cette équation conduit à une relation très utile (utilisée pour le calcul de l'épaisseur de la couche déposée) appelée souvent épaisseur nominale :

$$e = \frac{QM}{\rho AnF} \quad [\text{II.1}]$$

Avec: Q La charge électrique totale transférée ($Q = It$) calculée par l'intégration des courbes $i = f(t)$ enregistrées pendant l'électrodéposition du métal (cobalt), n le nombre d'électrons

échangé dans la réaction ($\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$), M la masse atomique du métal (58.9332 g mol⁻¹), ρ la masse volumique du métal (8.9 g cm⁻³ à 20 °C) et F la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹).

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données et on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées : Voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 (§ Figure 2.1).



Figure 2.1: dispositif expérimental (la cellule et le voltalab 40)

II.1.3 Description du protocole d'électrodéposition de nanostructures

Toutes les expériences électrochimiques étaient faites sur le silicium de type n et p avec une orientation (111), la résistivité des plaques de silicium est de 4.5 et 40 Ω cm, respectivement.

Avant chaque expérience, les plaques de silicium étaient exposées à un nettoyage de 10 min dans l'acétone, l'éthanol et puis dans l'eau distillée. Le contact ohmique était formé sur la face arrière de la plaque par l'eutectique l'indium/gallium (In/Ga), ce type de contact est intensivement employé pour la réalisation des contacts électriques dans technologie de

silicium. Avant l'introduction des substrats dans la cellule électrochimique, les substrats sont traités dans une solution de HF 5 % [3,4] juste quelques secondes (10 secondes). Il est admis que la passivation de l'hydrogène de la surface de silicium est obtenue par l'immersion de ces substrats dans une solution de HF, dans laquelle la formation des liaisons de surface Si-H_x est l'étape finale après la dissolution de l'oxyde de surface de silicium (SiO₂). Egalement, avant chaque expérience, un barbotage de la solution par l'azote pour une durée de 15 min environ est utilisé afin d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans cette dernière.

II.2 Méthodes de caractérisation électrochimiques

II.2.1 Introduction

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) au bornes d'une cellule d'électrolyse. Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces deux techniques.

II.2.2 Voltampérométrie cyclique (VC)

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure 2.2.

Avec :

I_{pa}, I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{pa}, E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

E_{pa/2}, E_{pc/2} : Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

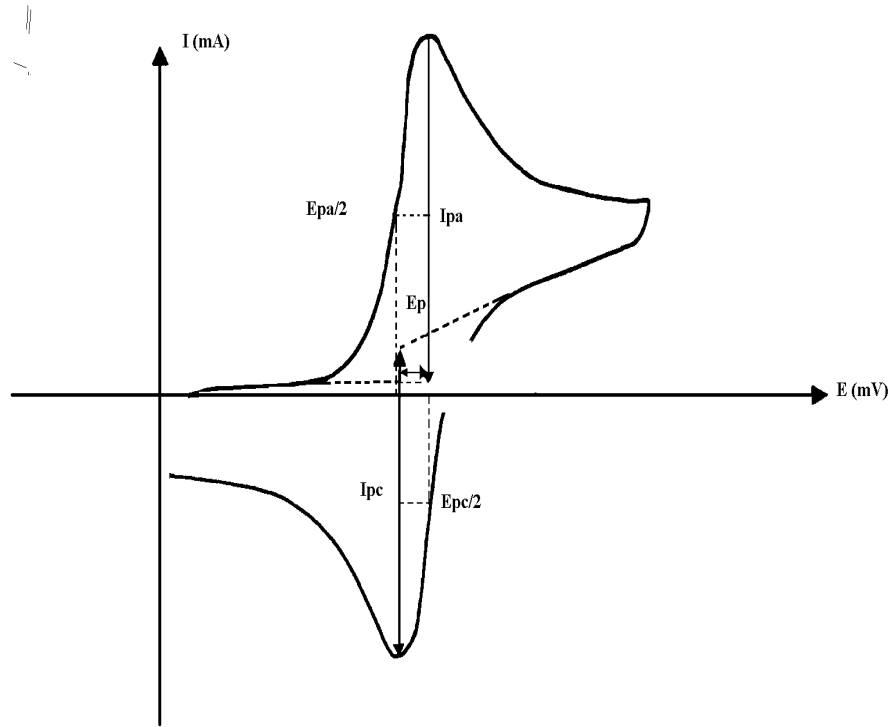


Figure 2.2: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

i) *Expression mathématique du courant et du potentiel de pic*: les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Sevcik [5] pour des systèmes rapides et par Delahay [6] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [7] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [8] ont permis ainsi la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible).



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0.269An^{\frac{3}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}V^{\frac{1}{2}} \quad [II.3]$$

Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad [II.4]$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad [\text{II.5}]$$

Le apport du courant cathodique et anodique de transfert et égal à un :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad [\text{II.6}]$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_{pc} = 0.269An^{\frac{3}{2}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox} K_s V^{\frac{1}{2}} \quad [\text{II.7}]$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_{pc} = 0.299An(n\alpha)^{\frac{1}{2}} D_{ox}^{\frac{1}{2}} C_{ox} V^{\frac{1}{2}} \quad [\text{II.8}]$$

Avec : K_s Constante de vitesse, α Coefficient de transfert, D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s , C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm^3 , V : Vitesse de balayage mV/s , A : Surface d'électrode en cm^2 et n : Nombre total d'électrons transférés

ii) *Critères et discrimination entre les différents systèmes*: l'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine des axes, la réaction est contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :
 - a) de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - b) de pente différente de zéro et égale à $30/nF$, il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

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

II.2.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [9]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [10].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [\text{II.9}]$$

i : Densité du courant appliquée.

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday : 96500c.

D : Coefficient de diffusion.

C : Concentration.

t : Temps.

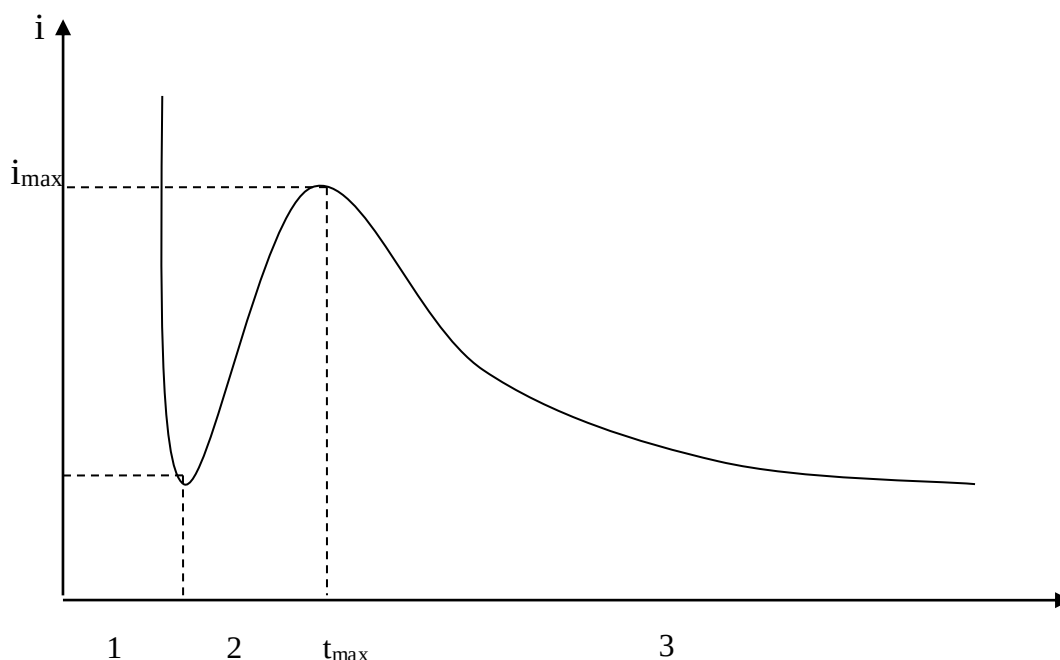


Figure 2.3: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La figure 2.3 comprend trois zones distinctes:

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

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

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

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II.3 Caractérisations par microscopie à force atomique et diffraction des rayons X

II.3.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter brièvement les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos dépôts de cobalt. La plupart de ces caractérisations *ex-situ* ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

II.3.2 Caractérisation morphologique

La microscopie à force atomique AFM (atomic force microscopy), inventée en 1986 par Binnig, Quate et Gerber [11], connaît un essor considérable. Le principe de fonctionnement se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur ainsi reconstitué une image de la surface (§ Figure 2.4). Cette technique ne peut être utilisée que sur des surfaces propres à l'échelle atomique [12].

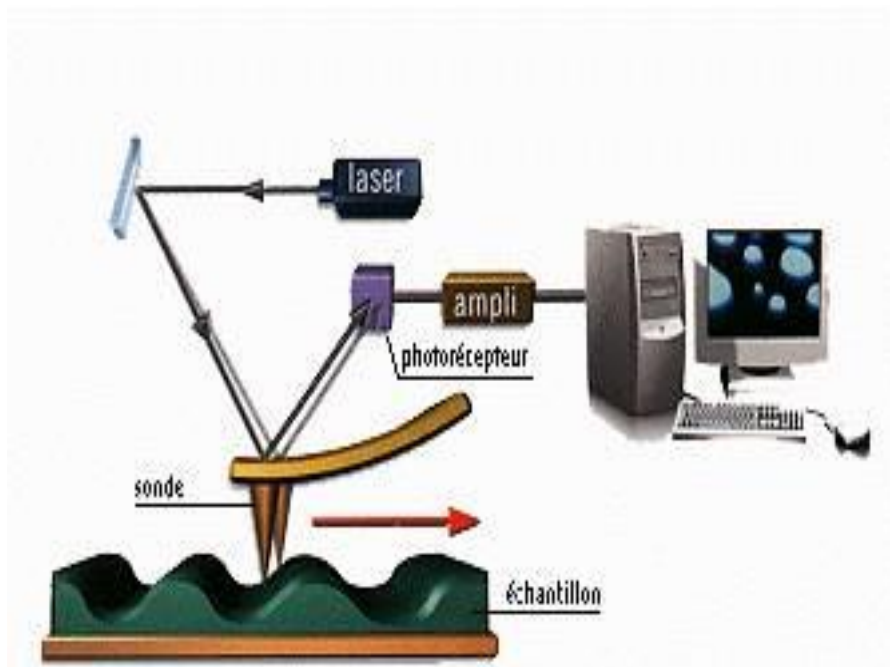


Figure 2.4 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

En effet, cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles, dans l'espace direct, de la surface de tout type de matériaux (conducteur, semi-conducteur, isolant, biomatériaux.....). Son intérêt repose sur sa résolution extrême mais également sur son utilisation possible à l'air libre, dans le vide, ou en milieu liquide.

II.3.2.1 Modes de fonctionnement de l'AFM

La microscopie à force atomique fonctionne sous deux modes distinctes : le mode contact et le mode vibrant.

i) Mode contact : dans ce mode contact, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée. La pointe supportée par le microlevier est placée en contact avec la surface de l'échantillon. La force d'interaction est

évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, d. La force, F, est donnée par la loi de Hooke: $F = k_c d$ ou k_c est la constante du raideur du microlevier.

ii) Mode vibrant: le mode Tapping (TMAFM, pour Tapping Mode AFM) a été développé par Digital Instruments. Le Bimorphe piézoélectrique placé à la base du levier oscille au dessus de la surface de l'échantillon à une fréquence proche de la fréquence de résonance et l'amplitude est choisie suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée à l'aire libre [13].

II.3.2.2 Mesure de la rugosité du dépôt

Il est possible de tirer la rugosité d'un échantillon à partir de l'image topographique.

Pour cela, plusieurs paramètres de rugosité sont tirés de cette image [14] (§ Figure 2.5) :

- **RMS** (Root Mean Square): valeur quadratique moyenne des hauteurs mesurées (valeur moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i z_i^2}{n}} \quad [II.10]$$

n Étant la longueur de mesure du profil et z_i la moyenne arithmétique du profil de rugosité de surface.

- **Ra**: moyenne des hauteurs mesurées:

$$R_a = \sum_i z_i / n \quad [II.11]$$

- **Rmax**: différence de hauteur entre le point le plus haut et le point le plus bas de la section, soit la hauteur maximale d'un pic de la section:

$$R_{max} = [\text{Max}(z(x,y)) - \text{Min}(z(x,y))] \quad [II.12]$$

- **Rugosité 10 points R_z** : c'est la différence moyenne en hauteur entre les cinq plus hauts pics de la section, et les cinq plus bas.

- **Période spectrale L_c** : donnée par les pics sur la densité spectrale (transformée de Fourier (FFT)) de la section.

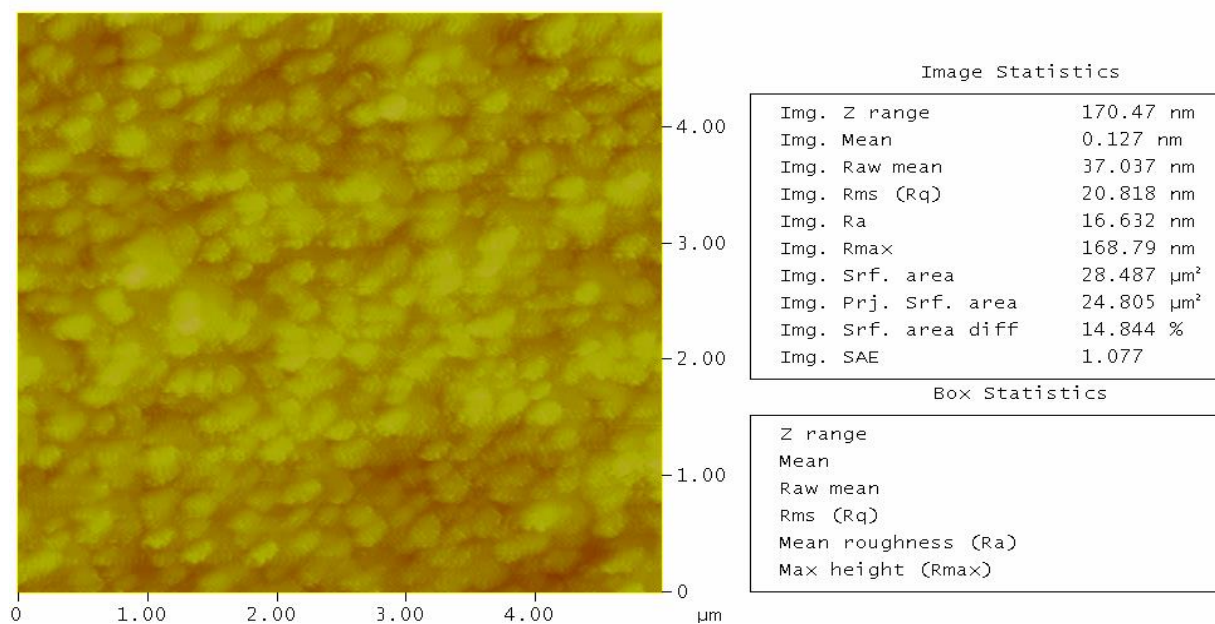


Figure 2.5 : Exemple typique de mesures de paramètres de la rugosité d'une surface par la technique de l'AFM (image topographique de dépôt de Co/p-Si (111)).

Généralement le paramètre de rugosité RMS est le plus utilisé et le plus cité dans la littérature. Il décrit parfaitement la surface homogène (il est inadapté pour les surfaces contenant des bosses ou des pics). La rugosité d'une surface est classée en N catégories, N variant de 1 à 12, N₁ désignant la surface la plus lisse et N₁₂ la plus rugueuse.

II.3.3 Caractérisation structurale

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive et indispensable pour la caractérisation des matériaux surtout en couches minces. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (§ Figure 2.6). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [15]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [\text{II.13}]$$

Où θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes, d_{hkl} distance entre les plans, λ Longueur d'onde des rayons X, n : Nombre entier positif (sauvant égal à 1).

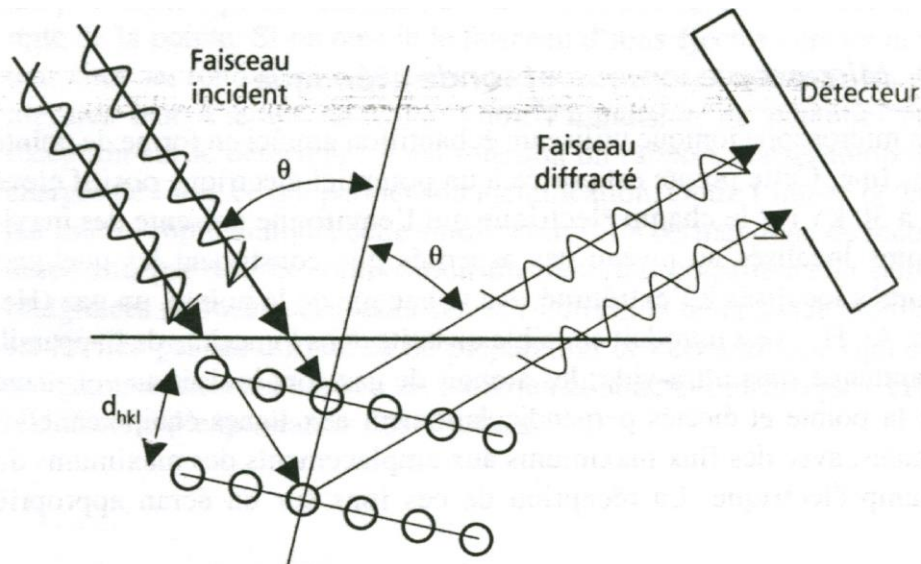


Figure 2.6 : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la aille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [16] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [\text{II.14}]$$

Où D : Taille moyenne des cristallites (nm), β : Largeur à mi hauteur du pic de diffraction considéré, θ : Position angulaire (angle de Bragg).

Les mesures du spectre de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre *SIEMENS-D500*, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation CoK_{α_1} , ayant une longueur d'onde de $1.78897 \text{ \AA}$.

II.4 Caractérisations magnétiques [12,17]

Les propriétés magnétiques d'un corps ne se manifestent que lorsqu'ils sont placés dans une région de champ magnétique $\vec{B}$ produit par une autre source. Le champ magnétique

initial est alors modifié, et cette modification est interprétée comme due au champ magnétique que le corps crée à son tour. Les matériaux peuvent être classés en trois groupes :

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

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

Ferromagnétisme

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

Cycle hystérésis

La courbe $B = f(H)$ des solides ferromagnétiques est représentée sur la figure 2.7. Comme H augmente à partir de 0, les murs des domaines se déplacent, produisent une magnétisation résultante et augmentent B . Ce phénomène s'arrête aux environs du point A, et l'augmentation supplémentaire de B est alors causée par la rotation des moments magnétiques. En C, tous les domaines sont dans la direction de H et B atteint sa valeur de saturation. Une boucle d'hystérésis plus ou moins large dans le plan « $B \times H$ » manifeste donc l'inertie de la migration des parois de Bloch (§ Figure 2.7), freinée par les obstacles microstructuraux que constituent les joints de grains, les atomes de soluté et les précipités. L'énergie correspondant à un cycle est dissipée en chaleur dans le matériau. En raison de l'agitation thermique, les propriétés ferromagnétiques disparaissent au-dessus d'une certaine température appelée température de Curie. La courbe d'aimantation des matériaux ferromagnétiques n'est pas constante. Elle présente toujours une courbe de type cycle d'hystérésis (§ Figure 2.7).

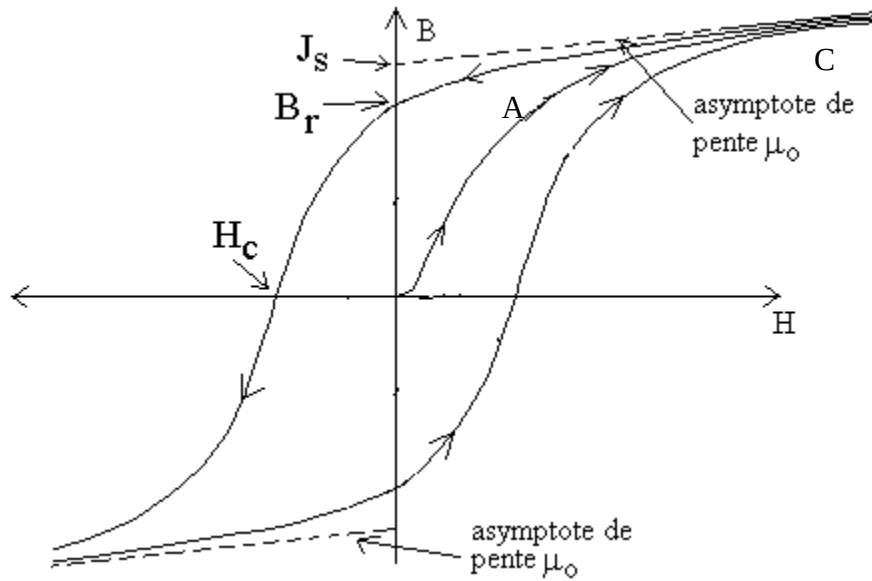


Figure 2.7 : Courbe typique de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

Généralement tous les matériaux ont des courbes différentes allant de formes très plates à des formes très larges, mais aucun n'a une grande induction rémanente et un grand champ coercitif. D'autres effets mineurs comme l'antiferromagnétisme peuvent apparaître dans certains composés ou oxydes. D'autres oxydes, en particulier ceux à structure spinelle ou la résultante des moments magnétiques des anions et cations n'est pas nulle au repos, peuvent présenter un ferrimagnétisme, avec une induction magnétique spontanée et une boucle d'hystérésis semblable aux ferromagnétiques.

Références Bibliographiques

- [1] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications* Ed W Kern (Ridge, NI: Noyes): (1993).
- [2] Y. Radé, *Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique*, 10 (1983).
- [3] A.A. Pasa, M.L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M.L. Sartorelli. *Proceedings of the Magnetic Materials, Processes and Devices VI. The Electrochemical Society*, 2000 (2001) 137.
- [4] M.L. Munford, L. Seligman, M.L. Sartorelli, E. Voltolini, L.F.O. Martins, W. Schwarzacher, A.A. Pasa. *J. Magn. Magn. Mat.* 226 (2001) 1613.
- [5] A. Seveck, *Chem. Com.* 13 (1948) 49.
- [6] P. Delahay; *J. Am.Chem.Soc.* 75 (1953) 1953.
- [7] H. Matsuda, Y.Z. Ayabe, *Electrochem.* 59 (1955) 494.
- [8] R. Nicholson, I. Schain, *Anal. Chem.* 36 (1964) 706.
- [9] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [10] P.T. Eak; Thèse de doctorat d'état, INP de Grenoble, France (1981).
- [11] G. Binnig, C.F. Quate, C.H. Gerber, *Atomic Force Microscopy*, *Phy. Rev. Lett.* 56 (1986) 9.
- [12] M. Dupeux, *Science des Matériaux*, édition Dunod, Paris (2004).
- [13] R. Luthi, L. Meyer, L. Howald, M. Ruetschi, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 20.
- [14] Z.X. Jiang, P.F.A. Alkemade, *J. Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3.
- [15] P. Lavarture, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [16] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [17] R.L. Sproull, *Eléments de Physique Moderne*, 2^{ème} édition Masson, Paris (1967).

Chapitre III

Nucléation, croissance et propriétés de

III Nucléation, croissance et propriétés des nanostructures de cobalt

Dans cette partie, nous exposerons les différents résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Au début nous traiterons la caractérisation électrochimique, une partie importante de ce mémoire sera consacrée à l'étude menée par la voltamétrie cyclique ainsi qu'à l'analyse des courbes chronoampérométriques (courbe courant-temps) par comparaison au modèle théorique proposé par Scharifker et Hills. Nous commencerons la partie caractérisation par une étude morphologique menée essentiellement par la microscopie à force atomique (AFM). En suite, nous analyserons la structure des ces nanostructures par diffraction des rayons X. La dernière partie de ce travail concerne les propriétés magnétiques de ces couches obtenues par magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM).

III.1 Etude électrochimique

III.1.1 Voltammétrie cyclique

Les courbes présentées dans cette partie sont appelées voltammogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant i en fonction du potentiel E appliqué. Ces graphiques permettent de déterminer les gammes de potentiel et d'intensité de courant pour lesquelles l'électrodéposition est envisageable. Tous les potentiels sont référencés par rapport à l'électrode au calomel saturée (ECS).

Une étude préliminaire menée par voltammétrie cyclique a été consacrée au comportement électrochimique de nos substrats. Effectivement, la figure 3.1 montre un voltammogramme typique de n- et p-Si(111) dans une solution contenant 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 seulement. Vu l'absence des ions cobalt, on observe un grand courant cathodique (de réduction) à un potentiel autour de -0.8 V/ECS, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1].

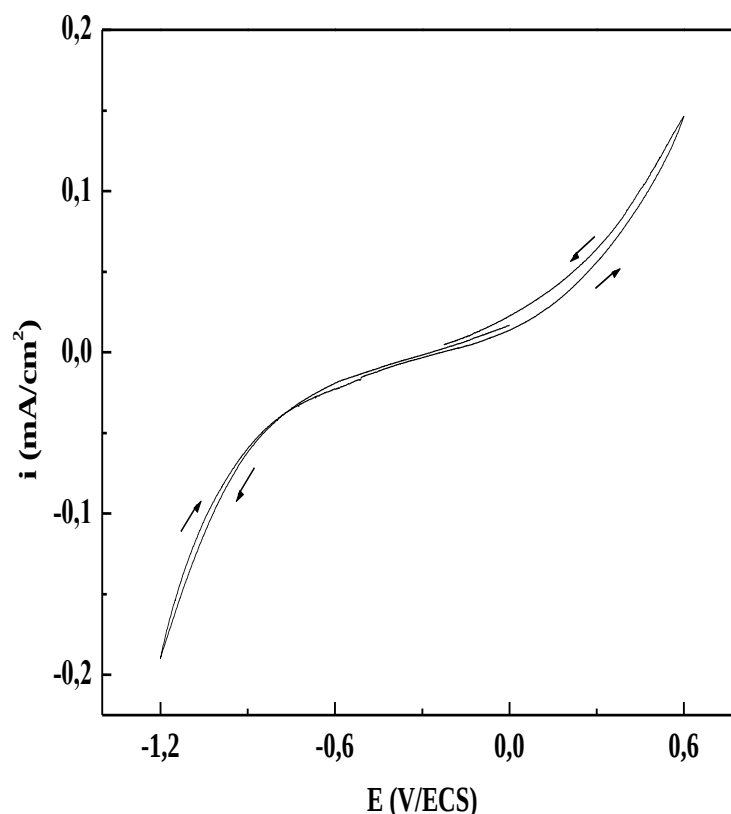


Figure 3.1: Voltammogrammes cycliques typique de n- et p-Si(111) dans une solution contenant 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 . $v = 5 \text{ mV/s}$.

La figure 3.2(a) et (b) représentent les voltammogrammes cycliques lors de l'électrodéposition de cobalt sur les deux électrodes n-Si(111) et p-Si(111) respectivement, dans une solution de 0.1 M CoSO_4 + 0.01 M CoCl_2 en ajoutant 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 à pH=3.5. Ces voltammogrammes ont été réalisés dans un domaine de potentiel qui varié de 0.6 V/ESC à -1.2 V/ESC avec une vitesse de balayage de 5 mV/s. Dans cette solution, la déposition de cobalt n'est pas observée pour les deux types d'électrodes car le pic cathodique (de réduction) est masqué par une grande tension de dégagement d'hydrogène. Ces observations ont été rapporté également lors de l'électrodéposition de Te sur les deux surfaces n- et p-Si (100) [2]. On observe sur ces courbes des croisements à -0.45 et -0.38 V/ESC pour les deux électrodes n-Si(111) et p-Si(111) respectivement. Ces croisements sont caractéristiques des processus de nucléation et de croissance cristalline [3].

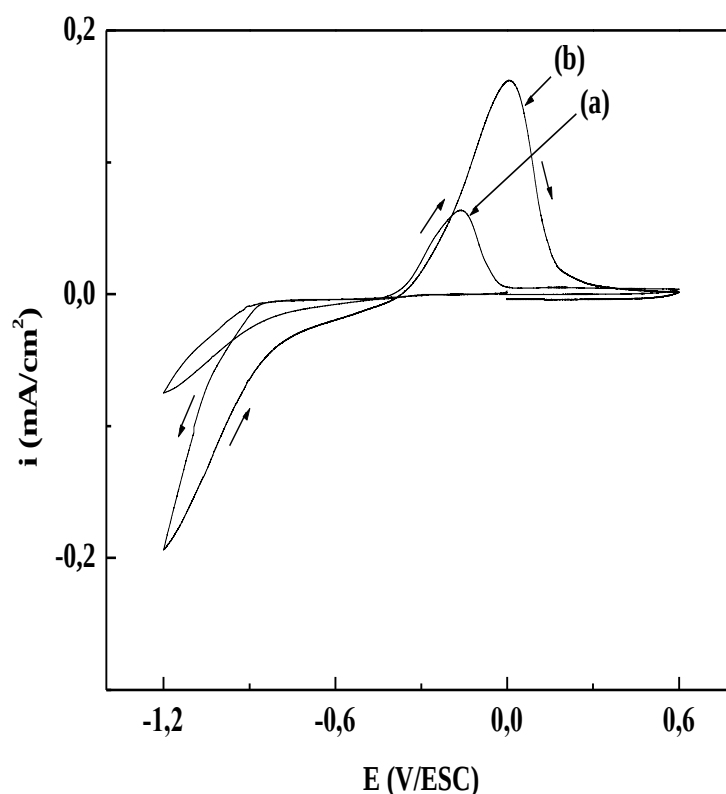


Figure 3.2: Voltammogrammes cycliques typiques pour le dépôt de cobalt sur les deux électrodes: a) n-Si(111) et b) p-Si(111), dans une solution contenant 0.1 M CoSO_4 + 0.01 M CoCl_2 + 1 M Na_2SO_4 et 0.5 M H_3BO_3 , pH=3.5 et $v = 5 \text{ mV/s}$.

Dans le balayage retour, on observe un pic anodique (d'oxydation) à -0.16 V/ESC et 0.01 V/ESC pour les deux électrodes n- et p-Si(111) respectivement. Cela indique clairement que le cobalt est déposé effectivement dans la branche cathodique. Ceci en accord avec les travaux de Muñoz [4]. Egalement dans ces figures, on observe que le courant anodique de p-Si (0.161 mA/cm²) est plus important que pour le n-Si (0.062 mA/cm²). L'explication possible de cette différence est que les réactions d'oxydation se situent généralement à des niveaux d'énergie proches de celui du bord supérieur de la bande de valence du p-Si. Alors l'oxydation s'effectue de façon prédominante par le processus en direction de la bande de valence, c'est-à-dire par les trous d'électrons à l'interface.

III.1.1.1 Effet de la vitesse de balayage

La figure 3.3a, et b représentent les voltammogrammes cycliques pour l'électrodéposition de cobalt sur les deux électrodes n- et p-Si(111) respectivement, pour différentes vitesses de balayage: 5; 10, 20, 50 et 100 mV/s. Lors du balayage aller, le courant cathodique n'est que faiblement modifié. Par contre, le courant anodique (d'oxydation) lors

du balayage retour augmente et il est décalé vers des potentiels plus positifs, avec la diminution de la vitesse de balayage pour les deux électrodes. Ceci est expliqué par le fait que lors du balayage aller, le dépôt de cobalt (réduction des ions Co^{2+}) a plus du temps, c'est pourquoi le courant du pic anodique (d'oxydation) augmente lorsque la vitesse de balayage diminue.

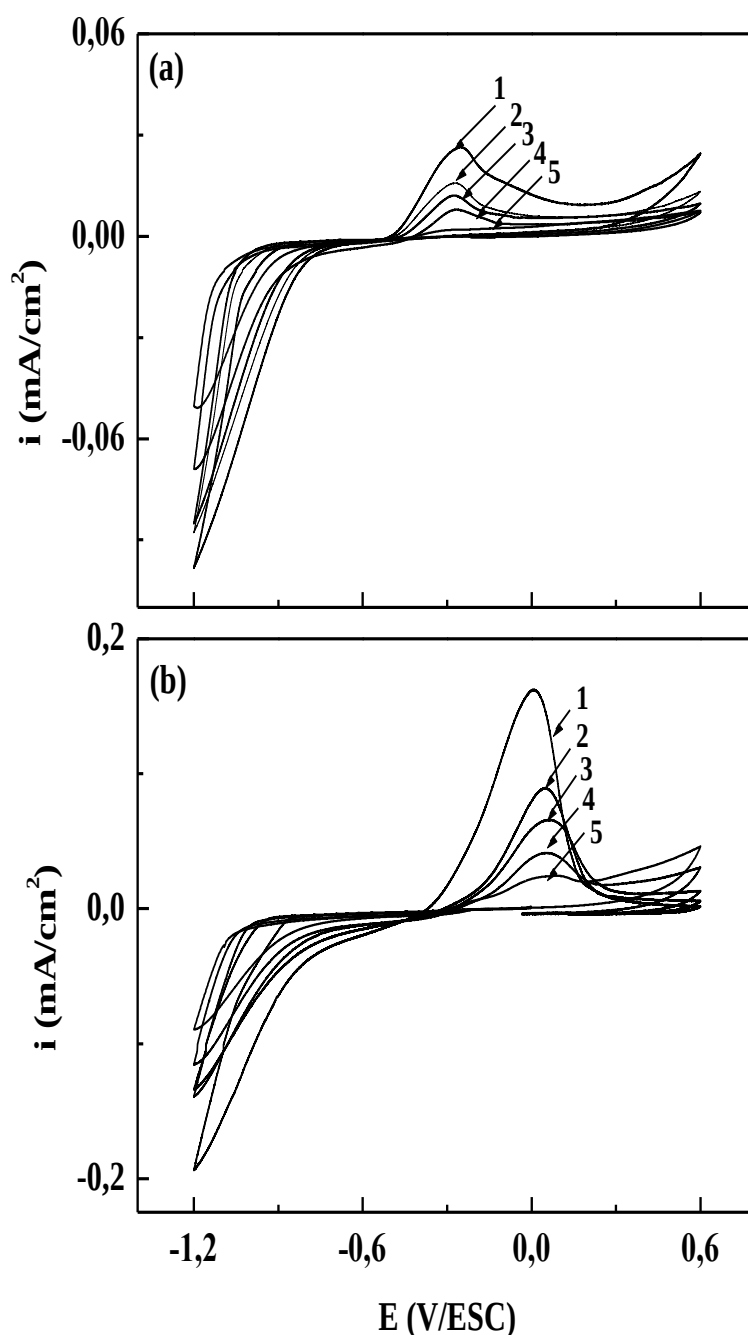


Figure 3.3: Voltamogrammes cycliques pour le dépôt de cobalt sur: (a) $n\text{-Si}(111)$ et (b) $p\text{-Si}(111)$, dans une solution de 1 M CoSO_4 , $+ 0.01\text{ M CoCl}_2$ $+ 1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ et $0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$ à différentes vitesses de balayage : (1) 5 ; (2) 10 ; (3) 20 ; (4) 50 et (5) 100 mV/s.

III.1.1.2 Variation de $i=f(V^{1/2})$

Lors de cette étude nous avons rencontré des difficultés pour analyser la cinétique de la réaction de dépôt. La réaction de dégagement d'hydrogène qui se déroule simultanément avec la réaction de dépôt de cobalt. Alors on a choisi d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation, et nous avons tracé l'évolution de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

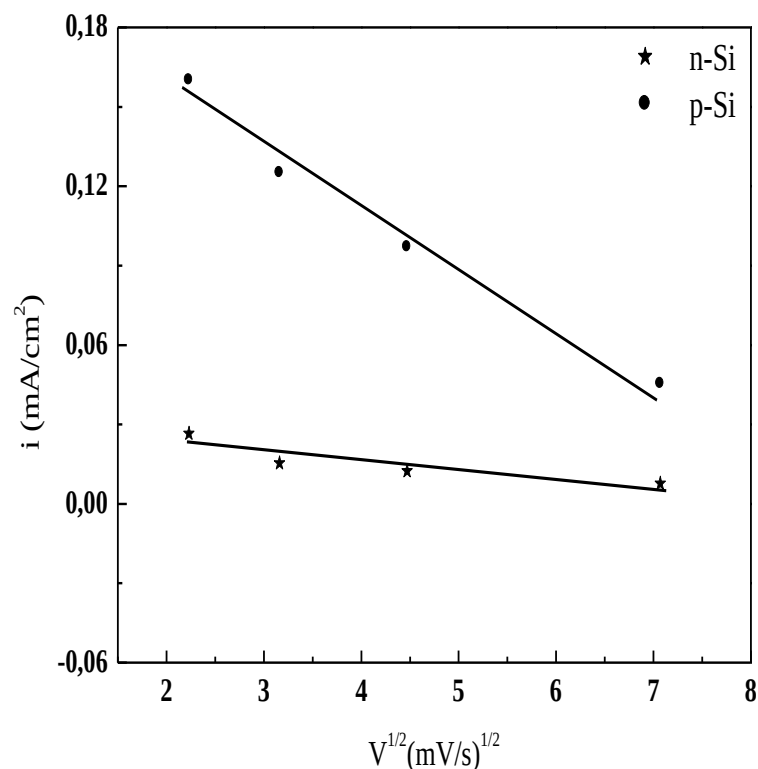


Figure 3.4: Variation de l'intensité du pic anodique (i_p) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) pour n- et p-Si(111).

La courbe obtenue (§ Figure 3.4) est une droite, pour les deux types de substrats n- et p-Si(111). Ceci indique clairement que le processus de la dissolution de cobalt est contrôlé par la diffusion.

III.1.1.3 Effet de la borne cathodique

La figure 3.5a et b représentent les voltammogrammes cycliques pour l'électrodéposition de cobalt sur les deux électrodes n- et p-Si(111) respectivement, pour différentes valeurs de potentiels -1.1; -1.2; -1.3 et -1.4 V/ESC. Lors du balayage aller, pour n-Si(111), on constate que le courant cathodique n'est que faiblement modifié. Par contre, pour

l'électrode p-Si(111), le dégagement d'hydrogène est prédominant et il est en concurrence avec le potentiel imposé. Cet effet est remarqué surtout lorsqu'on balayant vers des potentiels plus cathodiques, et bien évidemment on favorise la réduction de l'hydrogène, ce qui facilite la formation de l'hydride de cobalt avec une structure cfc [5].

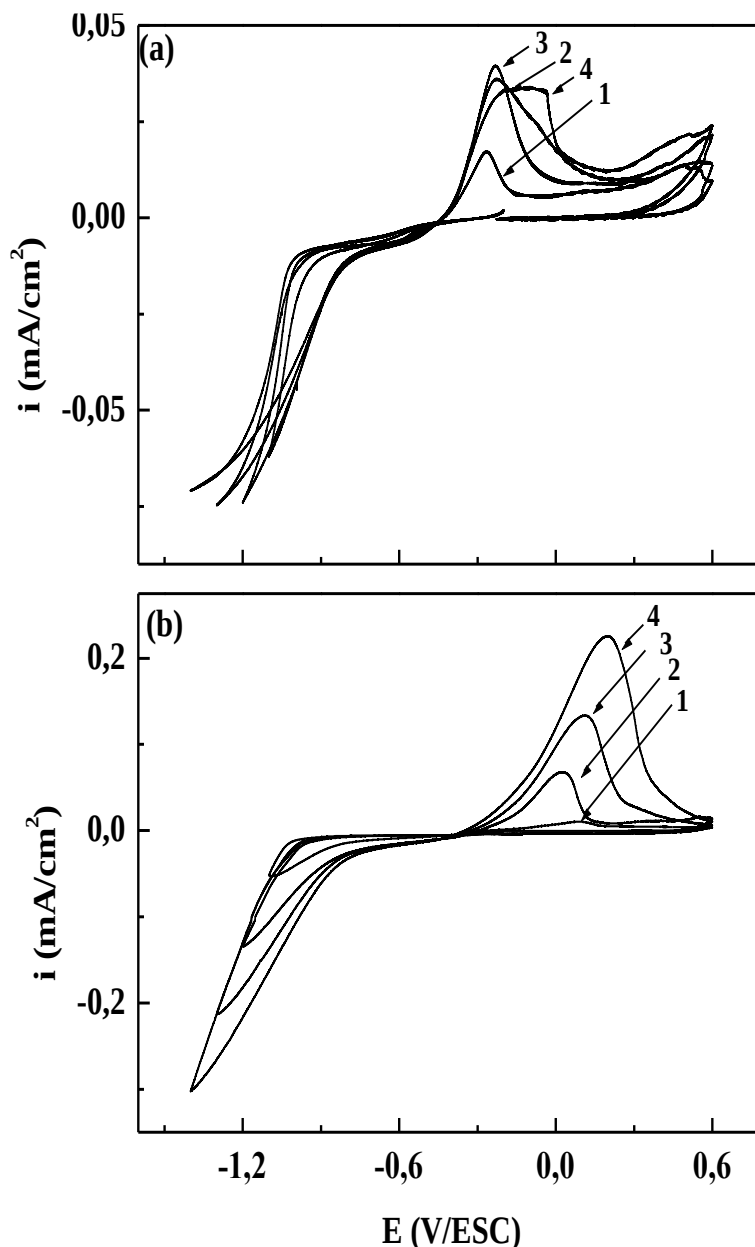


Figure 3.5 : Voltampérogrammes cycliques pour le dépôt de cobalt sur les deux électrodes: (a) n-Si(111) et (b) p-Si(111) respectivement, dans une solution de 1 MCoSO₄+0.01 MCoCl₂ +1 MNa₂SO₄ et 0.5 M H₃BO₃ à différents potentiels : (1) -1.1 ; (2) -1.2 ; (3) -1.3 et (4) -1.4 V/ECS. $\nu = 5 \text{ mV/s}$ et pH=3.5.

Dans le balayage retour, on observe seulement un pic d'oxydation avec une augmentation du courant anodique. Pour l'électrode n-Si(111), on n'observe que les trois potentiels imposés ont la même valeur du pic d'oxydation -0.23 V/ESC (§ Figure 3.5a). Cependant, pour un balayage vers des potentiels plus négatifs que -1.4 V/ESC, le courant

anodique apparu comme une bande dans laquelle un pic d'oxydation a été observé. Une situation semblable a été observée également par Gómez et al. [6]. Pour l'électrode p-Si(111), on observe que pour les quatre potentiels imposés le pic d'oxydation est légèrement décalé vers des potentiels plus positifs lorsque le potentiel augmente (§ Figure 3.5 b).

III.1.1.4 Effet du pH de la solution

La figure 3.6a, et b représentent les voltammogrammes cycliques pour l'électrodéposition de cobalt sur les deux électrodes n- et p-Si(111) respectivement, à différentes valeurs du pH: 1.2; 2.6; 3.5.

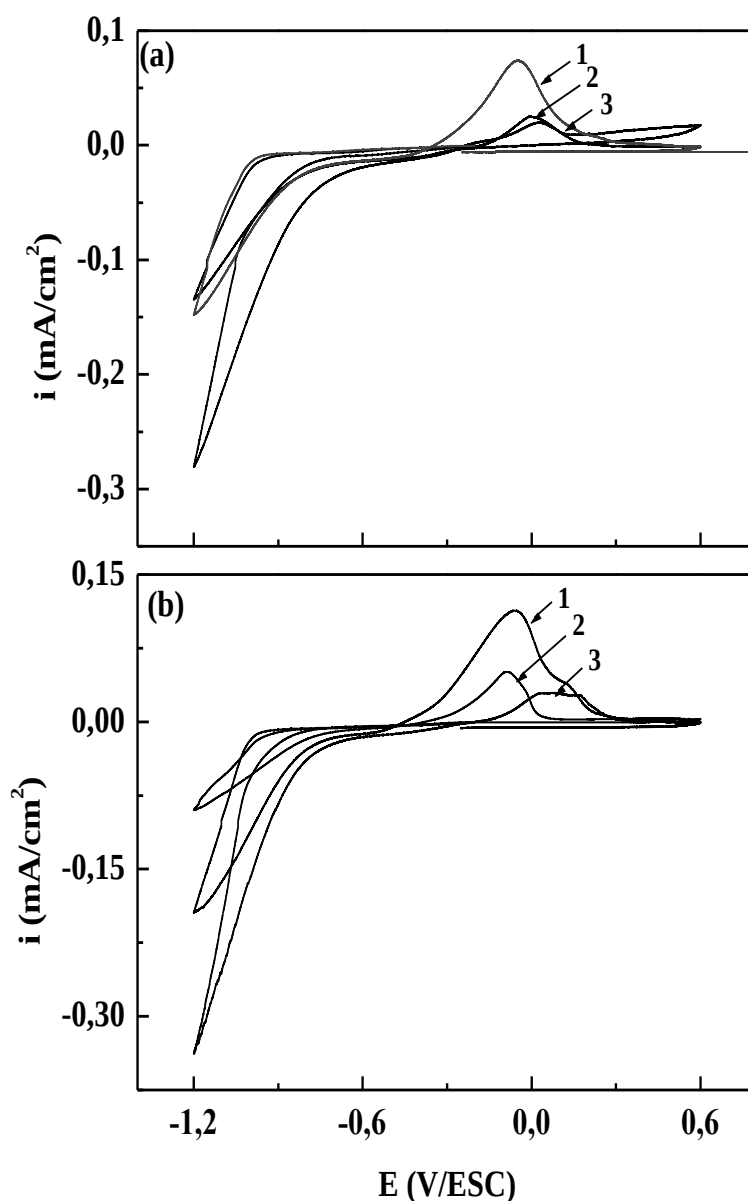


Figure 3.6: voltammogrammes cycliques pour le dépôt de cobalt sur les deux électrodes respectivement: (a) n-Si(111) et (b) p-Si(111), dans une solution de 1 MCoSO₄ + 0.01 MCoCl₂ + 1 MNa₂SO₄ et 0.5 M H₃BO₃ à différentes valeurs du pH : (1) 3.5 ; (2) 2.6 et (3) 1.2 et $v = 5 \text{ mV/s}$.

- A pH=1.2, on observe une grande tension de dégagement d'hydrogène pour les deux électrodes. Apparemment, la surface du substrat est bloquée par des bulles d'hydrogène qui empêchent le dépôt de cobalt sur le substrat. À ce pH, la formation de la structure cubique à faces centrées (cfc) de cobalt est donc favorisée.
- A pH=2.6, le courant du pic cathodique diminue pour les deux types d'électrodes. A cette valeur du pH, le dégagement d'hydrogène se fait simultanément avec le dépôt de cobalt, ce qui facilite également la formation d'une structure cfc du cobalt.
- A pH=3.5, on observe un grand pic anodique pour les deux types d'électrodes. Le dépôt de cobalt est une inclusion d'hydroxydes qui empêchent la transformation du cobalt de la phase hexagonale (hcp) vers la phase cfc. À cette valeur du pH, la formation de la structure hcp de cobalt est favorisée [7,8].

Des travaux intérieurs montrent clairement que la variation du pH de la solution d'électrolyte influée directement sur la structure de la couche déposée. Pour des valeurs du $\text{pH} < 2.9$, les couches déposées de cobalt adopte une structure cubique à faces centrées [5,9]. Cependant, pour des valeurs du $\text{pH} > 2.9$, la formation d'une structure hexagonale compacte de cobalt est favorisée [7,10].

III.1.2 Chronoampérométrie

III.1.2.1 Courants-temps

La figure 3.7a et b représentent les courbes de variation du courant-temps pour l'électrodéposition de cobalt sur les deux types d'électrodes n- et p-Si(111) respectivement, à différents valeurs des potentiels: -1.3, -1.4, -1.5, -1.6 et -1.7 V/ESC. Ces courbes $i-t$ montrent une dépendance normale avec la surtension, ou une augmentation de la densité du courant avec la surtension a été observée. Ces courbes sont caractéristiques de processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D). Pour des temps plus longs, cette stationnarité des courants est due à une croissance contrôlée par la diffusion et décrit par l'équation de Cottrell [11].

Le courant maximal (i_{max}) est atteint plus rapidement pour l'électrode p-Si par rapport à n-Si. Ceci est expliqué par une densité d'accepteurs plus élevée pour une surface p-Si. Il est admis qu'une électrodéposition est facile si la surface ou se produit est dégénérée (change d'état).

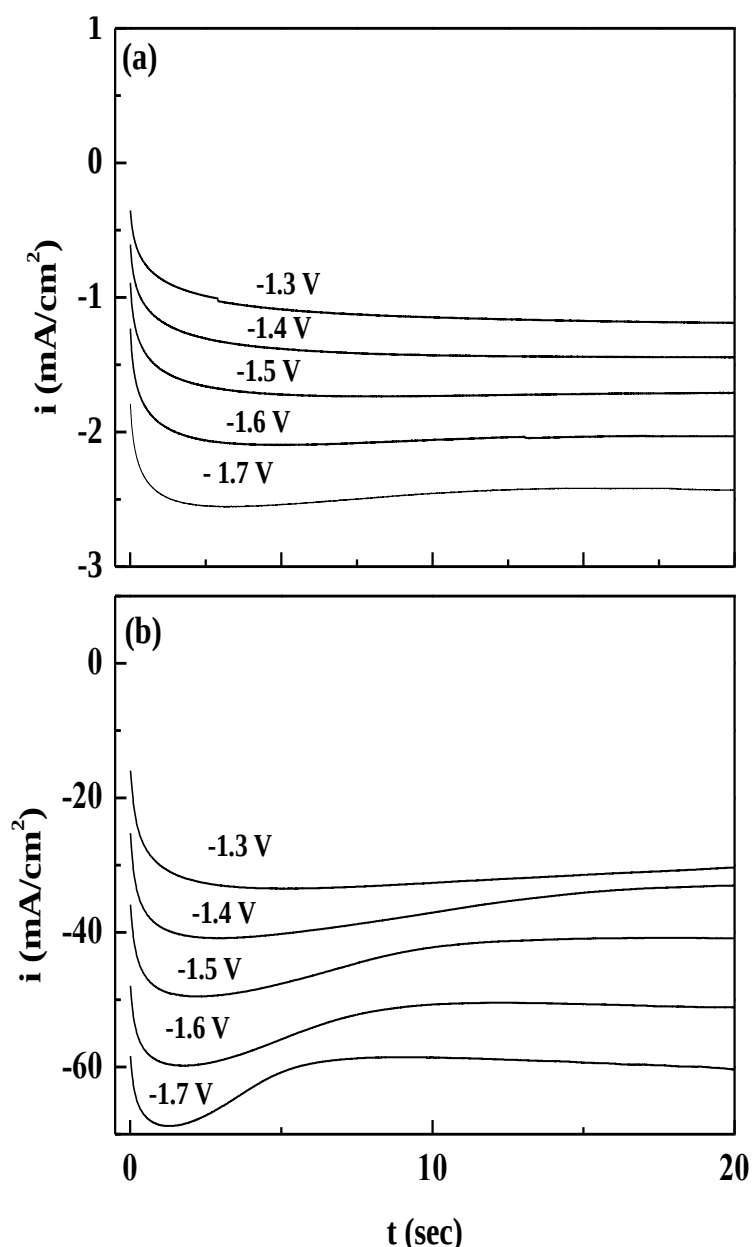


Figure 3.7: Transitoires de courant après l'application des plusieurs potentiels : (a) *n*-Si(111) et (b) *p*-Si(111), respectivement.

III.1.2.2 Etude de nucléation et croissance par l'utilisation des transitoires de courant

Comme mentionné au chapitre I, partie 3.1, l'étude de l'évolution du courant en fonction du temps, après application de différents potentiels, permet d'accéder à des informations de nucléation et de croissance d'un film en milieu liquide. Cette partie est consacrée donc aux processus de nucléation lors de l'électrodéposition de cobalt sur les deux types de substrats par l'utilisation des modèles théoriques de Scharifker-Hills [12,13]. Les points expérimentaux, normalisés par rapport à $i_{\max}$ et $t_{\max}$ sont présentées sur les figures 3.8a et b, et

comparés aux modèles standards d'une nucléation tridimensionnelle suivie par une croissance contrôlée par la diffusion [12,13].

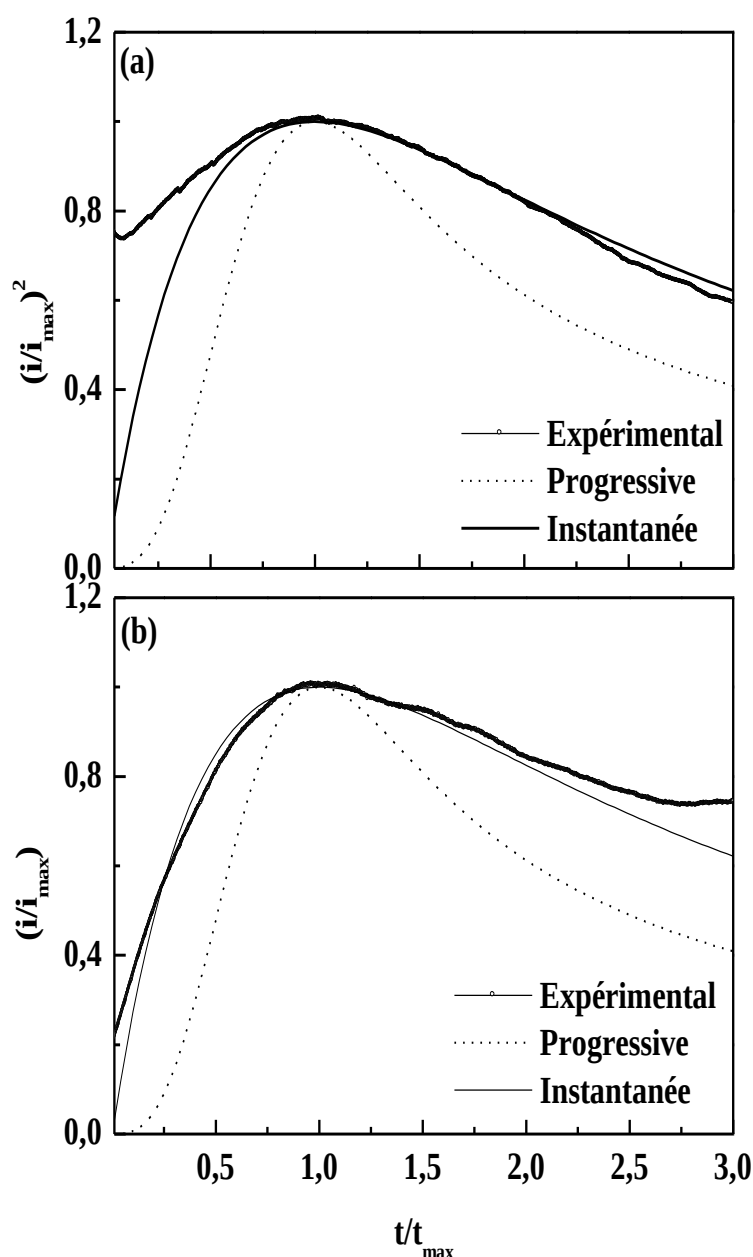


Figure 3.8a-b: Courbes sans dimensions $\frac{i^2}{i_{\max}^2}$ en fonction de $\frac{t}{t_{\max}}$ des transitoires montrés sur les figures 2a -b, respectivement. Les courbes théoriques d'une nucléation instantanée (trait plein) et progressive (trait pointillé) développés par Scharifker-Hills sont également montrées pour comparaison.

Ces courbes sont obtenues à partir des figures 3.7a et b précédentes par normalisation de deux variables i et t au courant maximal $i_{\max}$ et le temps $t_{\max}$ auquel le courant passe par son maximum. Par comparaison des courbes expérimentales avec les courbes théoriques, un seul

mécanisme de nucléation de l'électrodéposition de cobalt sur les surfaces n- et p-Si(11) a été observé, il correspond bien au processus de nucléation instantanée. Celui-ci est en agrément avec des travaux de la littérature [14,15].

Il est important de noter donc que les atomes s'incorporent au dépôt au niveau de sites de nucléation pré-existant, sans création de nouveaux centres de nucléation et la germination se produit indépendamment du temps. Les sites de nucléation sont probablement localisés au niveau des bords de marches ou des défauts présents sur les terrasses de la surface de silicium.

III.1.3 Conclusion

L'utilisation des techniques électrochimiques pour l'étude des phénomènes de transfert de charge ayant lieu pendant le procédé d'électrodéposition est particulièrement intéressante pour expliquer les mécanismes mis en jeu aux électrodes. La voltampérométrie cyclique nous a permis d'identifier que l'intensité de pic d'oxydation de l'électrode p-Si(11) est plus importante que ce de l'électrode n-Si(111), la réaction d'électrodéposition du cobalt est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives. Nous avons vu aussi que le pH de la solution influée directement la formation de la phase cfc ou hcp de cobalt. Nous avons montré également en appliquant un modèle de nucléation-croissance limité par la diffusion à $E = -1.6$ V, les couches déposées croissent suivant un mode de nucléation instantanée. Les premières couches seront relativement planes et continues, s'étendant à partir des bords de marche probablement.

III.2 Caractérisation des électrodépôts

III.2.1 Caractérisation morphologique

Cette partie sera consacrée à la caractérisation morphologique de nos dépôts menée essentiellement par la technique de microscopie à force atomique (AFM). Les images ont été acquises à l'aide d'un microscope à force atomique (modèle Nanoscope III de Digital Instrument), autorisant deux modes de fonctionnement, le mode contact et le mode vibrant. Cette caractérisation a été réalisée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

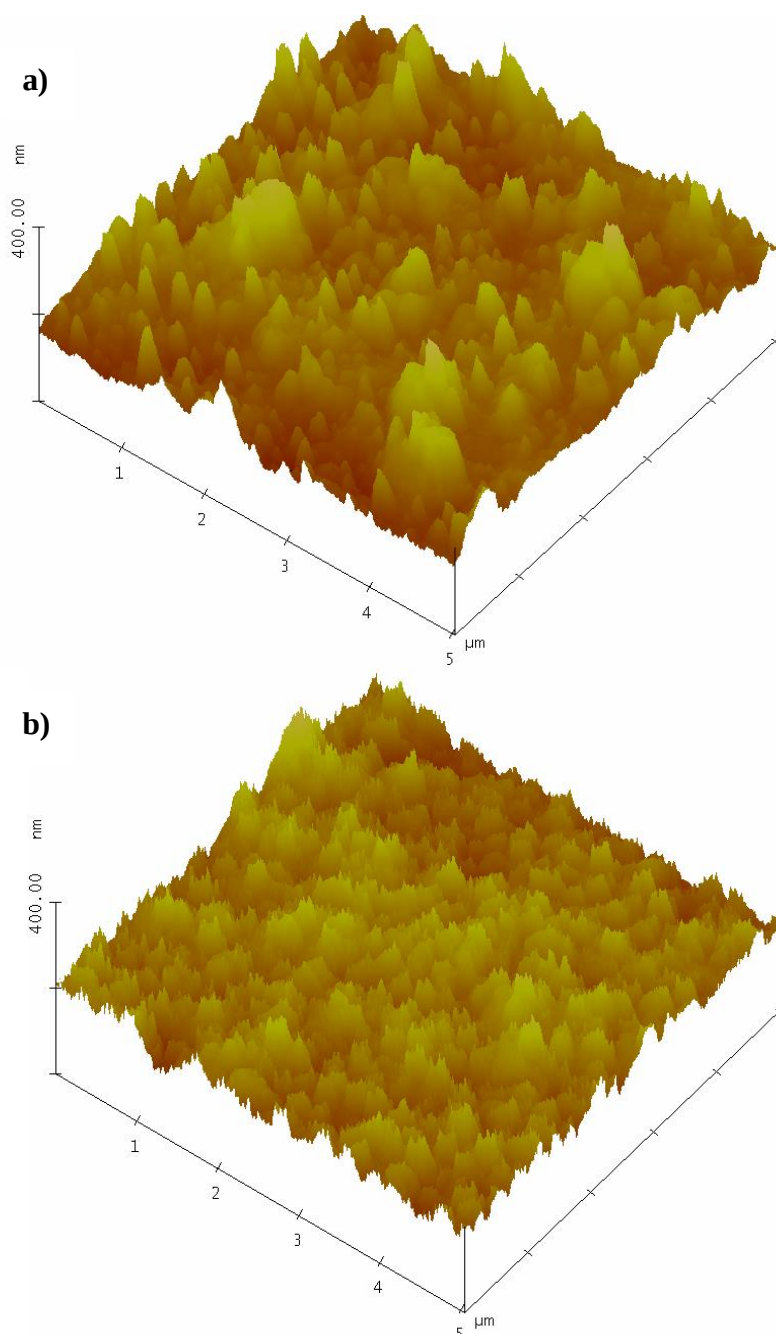


Figure 3.9: Images AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) d'un dépôt de cobalt obtenu à 1.6 V/ESC durant 300s sur deux substrats différents: a) n-Si(111) et b) p-Si(111), respectivement .

La figure 3.9a et b montre des images en 3D obtenues par AFM de deux films de cobalt électrodéposés sur n- et p-Si(111), respectivement. D'après ces images, la déposition du cobalt se fait avec des germes tridimensionnels (3D), à cause de la faible interaction énergétique entre le silicium et le métal déposé (Co). Également, la surface du silicium est apparemment recouverte totalement par le dépôt, et la distribution des grains est homogène. Ceci est en accord avec le mécanisme de nucléation instantanée observée précédemment. Effectivement, les germes de nucléation de cobalt sont incorporés dans des sites de nucléation préexistants sur la surface de départ quelque soit le type de silicium utilisé. Le dépôt de Co/p-Si(111) présente une densité de particules importante ainsi qu'une distribution plus homogène des germes par rapport au dépôt Co/n-Si(111).

Les tailles moyennes des grains de cobalt déposés sur n- et p-Si(111) sont de 80 et 50 nm respectivement. Également, des hauteurs des grains ont été estimées à partir des images précédentes, on trouve des valeurs qui varient entre 205 et 67 nm pour des dépôts réalisés sur les deux surfaces, respectivement. Cette différence morphologique obtenue pour le dépôt de cobalt sur les deux surfaces : n-Si et p-Si est dû à l'extension de la couche de charge d'espace et à la chute de potentiel à travers cette dernière. Comme la couche de charge d'espace est en rapport avec la densité de donneurs, quand le niveau du dopage diminue, la couche de charge d'espace augmente et la chute de potentiel à travers cette région se produit. Par conséquent, la force motrice de la nucléation et croissance est réduite (surtension). Il est admis que lorsque des ions se déchargent sur une surface, ils se diffusent sur celle-ci, cherchant ainsi une situation énergétique plus favorable (minimale). Notons que le rayon critique du germe de nucléation est plus important pour des surtensions plus faibles. Effectivement, pour des faibles potentiels, le temps nécessaire à la formation d'un germe critique est grand et le nombre de ces nucléus ainsi formés est plus faible. Par conséquent, quand le potentiel augmente, la taille des grains diminue [15,16].

La figure 3.10a et b présente les deux images AFM précédentes en 2D. Afin de quantifier le paramètre de la rugosité de la surface (RMS) des électrodépôts, l'analyse des images donne des valeurs de RMS de 29 et 21 nm pour des dépôts réalisés sur des substrats n- et p-Si(111), respectivement. Cette différence topographique est nettement distinguée sur les deux images ci-dessus.

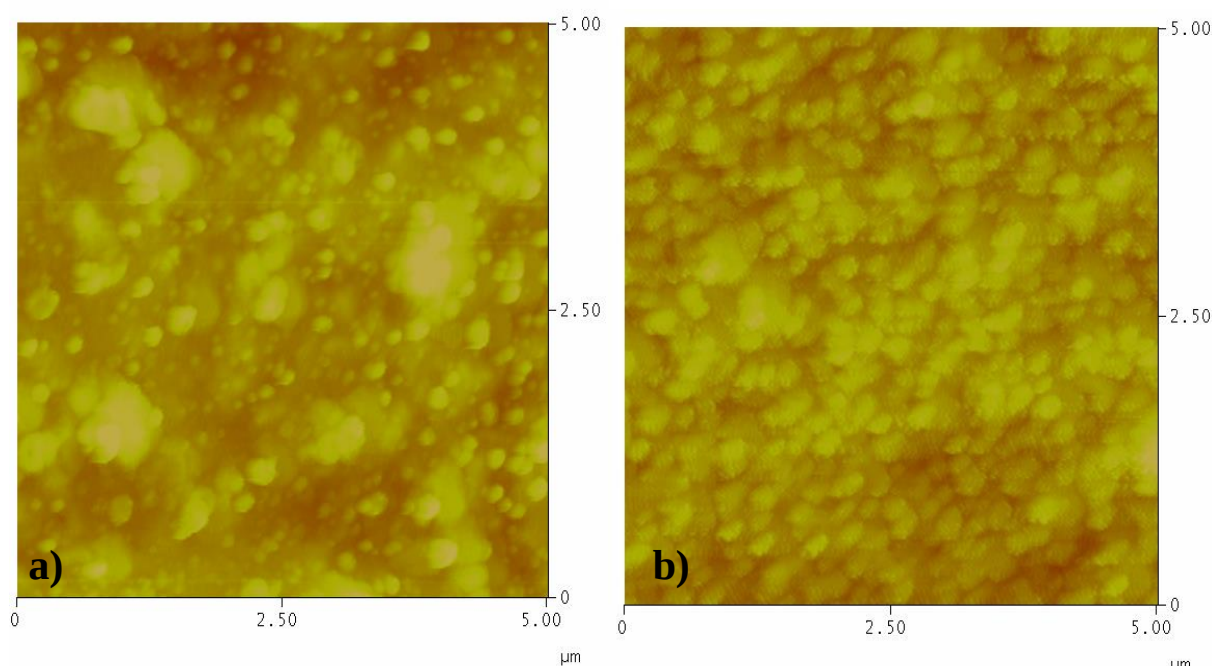


Figure 3.10: Images topographiques AFM en 2D ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) d'un dépôt de cobalt réalisé a - 1.6 V/ESC sur deux types de silicium: (a) n-Si(111) et (b) p-Si(111), pH=3 et t=300 s.

III.2.2 Analyse structurale

Cette dernière étude morphologique a été complétée par une analyse structurale menée par diffraction des rayons X. Les spectres DRX ont été enregistrés sur un diffractomètre Siemens D5000 à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). L'anticathode utilisée est $\text{CoK}\alpha_1$. La figure 3.11a et b représente deux spectres DRX d'un film de Co électrodéposée sur les deux types de substrat : n- et p-Si(111), respectivement. Sur cette figure on note la présence des orientations suivantes: (100) et (101) d'une phase hcp et (111) et (200) d'une phase cfc pour les deux types de substrats. Également, une orientation préférentielle (111) prononcée pour les dépôts a été observée. Cette orientation préférentielle signifie que la croissance du cobalt se fait selon ces plans denses. La présence des deux phases (hcp + cfc) mélangées de cobalt a été observée également par plusieurs chercheurs [8,17-22]. Notons que ces phases sont rencontrées le plus souvent lors du dépôt de Co soit par voie électrochimique ou par voie dite physique (CVD, sputtering, MBE...).

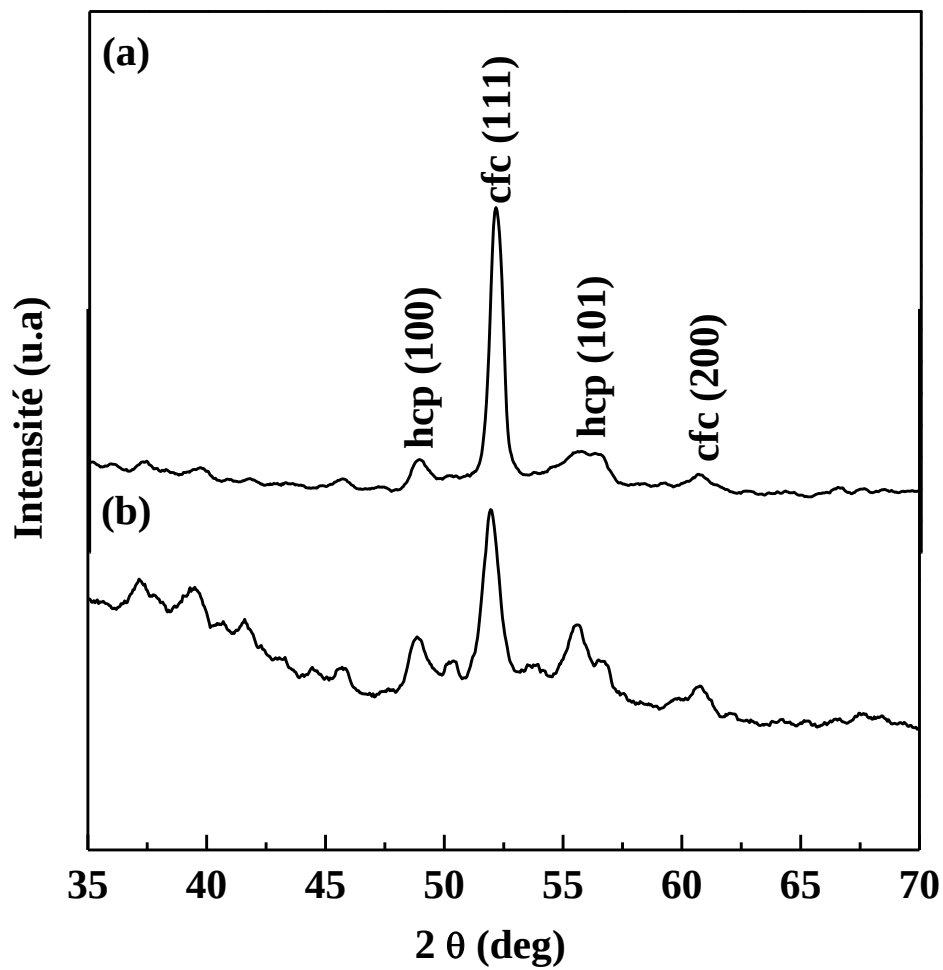


Figure 3.11: Spectres DRX aux grands angles d'une couche de cobalt électrodéposée à -1.6 V/ESC sur deux substrats : a) n-Si(111) et b) p-Si(111) respectivement, pH= 3.5 et $t= 600$ s.

La taille moyenne des cristallites a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des orientations (111) et (100) des phases cfc et hcp respectivement selon la relation classique de Scherrer [23].

Le tableau 3.1 rassemble ces différents paramètres obtenus pour le cobalt déposé sur les deux substrats. D'après ce tableau, les tailles des cristallites pour les deux phases, D, variées entre 32 et 57 nm, ce qui correspond à des particules nanométriques.

Echantillon	Orientation	2θ	β (nm)	D (nm)
Co/n-Si(111)	(100) hcp	48.880	0.491	38
	(111) cfc	52.134	0.329	57
Co/p-Si(111)	(100) hcp	48.859	0.595	32
	(111) cfc	51.969	0.486	39

Tableau 3.1: Taille moyenne des cristallites pour les deux échantillons : Co/n-Si(111) et Co/p-Si(111).

Enfin la comparaison des résultats avec ceux obtenus par les autres techniques de caractérisations, a montré que la taille moyenne des grains mesurés sur une image AFM est supérieure à celle calculée à partir de la formule de Scherrer (DRX). Cela peut s'expliquer par le phénomène de nucléation 3D (croissance en îlots), en sait qu'un îlot est forme de plusieurs germes, c'est pour quoi lorsqu'on mesure la taille moyenne des grains par l'AFM (mesure par rapport aux îlots) sont probablement légèrement supérieurs que celle calculer par la formule de Scherrer (calculer par rapport a un seul germe).

III.2.3 Mesures magnétiques

Ce paragraphe présente les propriétés magnétiques mesurées à température ambiante à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (Alternating Gradient Field Magnetometer : AGFM), le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement et parallèlement à la surface des échantillons. Egalement, ces mesures magnétiques sont réalisées à l'IPCMS.

La figure 3.12 montre une série de cycle d'hystérésis d'un film de Co électrodéposés à -1.6 V, à des temps de dépôt : (a) et (b) à 200 s, (a') et (b') à 300 s sur les deux substrats n- et p-Si(111), respectivement. Ces cycles sont caractéristiques des dépôts ferromagnétiques avec une faible remanance M_R et aussi un faible champ coercitif (H_C). Le tableau 3.2 rassemble les valeurs des paramètres magnétiques des échantillons élaborés à $t=200$ et $t=300$ s sur les deux substrats utilisés : n- et p-Si(111), respectivement. Le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont plus élevés pour des échantillons à faible épaisseur, surtout lorsque le champ appliqué est parallèle au plan des dépôts. En accord avec le travaux de Cho et al [8], qui l'expliquent par les différents structures cristallographique (cfc et hcp) du cobalt.

Echantillon	Temps de dépôt (sec)	$H_C \cdot 10^4$ (KOe)		$M_R \cdot 10^3$ (emu/cm ²)		$M_S \cdot 10^3$ (emu/cm ²)		M_R/M_S	
		//	$\perp$	//	$\perp$	//	$\perp$	//	$\perp$
Co/n-Si	200	32	23	32	15	93	61	0.347	0.248
Co/n-Si	300	28	140	27	2	104	33	0.259	0.064
Co/p-Si	200	41	67	20	9	76	12	0.264	0.713
Co/p-Si	300	40	120	44	10	67	43	0.652	0.230

Tableau 3.2: Propriétés magnétiques d'un film de Co électrodéposés à -1.6 V pour deux temps de dépôt : 200 et 300 s, à $H_{max}=1.3$ KOe.

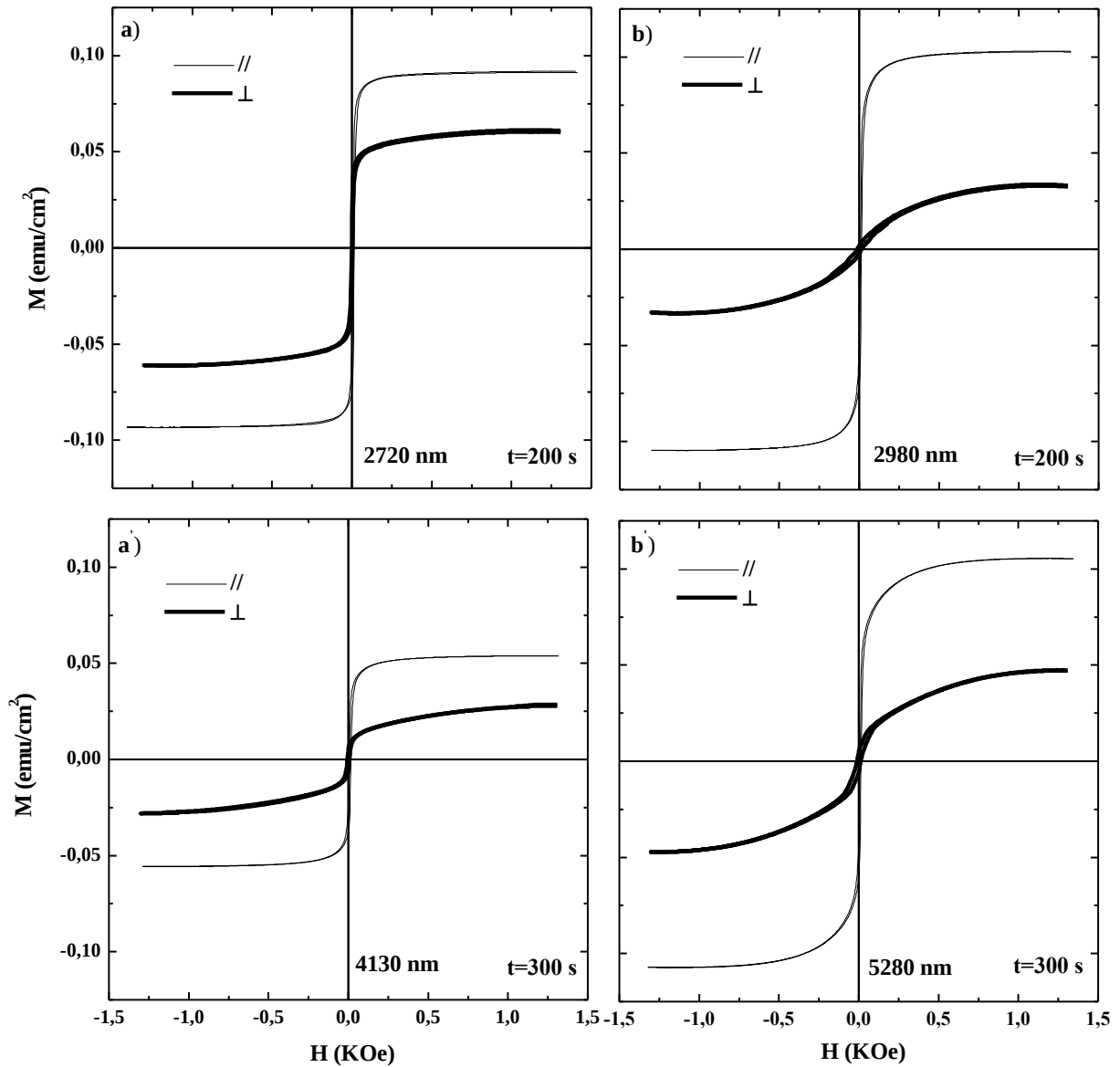


Figure 3.12: Evolution du cycle d'hystérésis d'un film de Co, mesuré par AGFM à 300 K, H est appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan du film en fonction du temps de dépôt (champ fort) : (a) et (a') n-Si(111), (b) et (b') p-Si(111).

Egalement, La figure 3.13 montre aussi une série de cycle d'hystérésis d'un film de Co électrodéposés à -1.6 V, à des temps de dépôt (champ faible) : (a) et (b) à 200 s, (a') et (b') à 300 s sur les deux substrats n- et p-Si(111), respectivement.

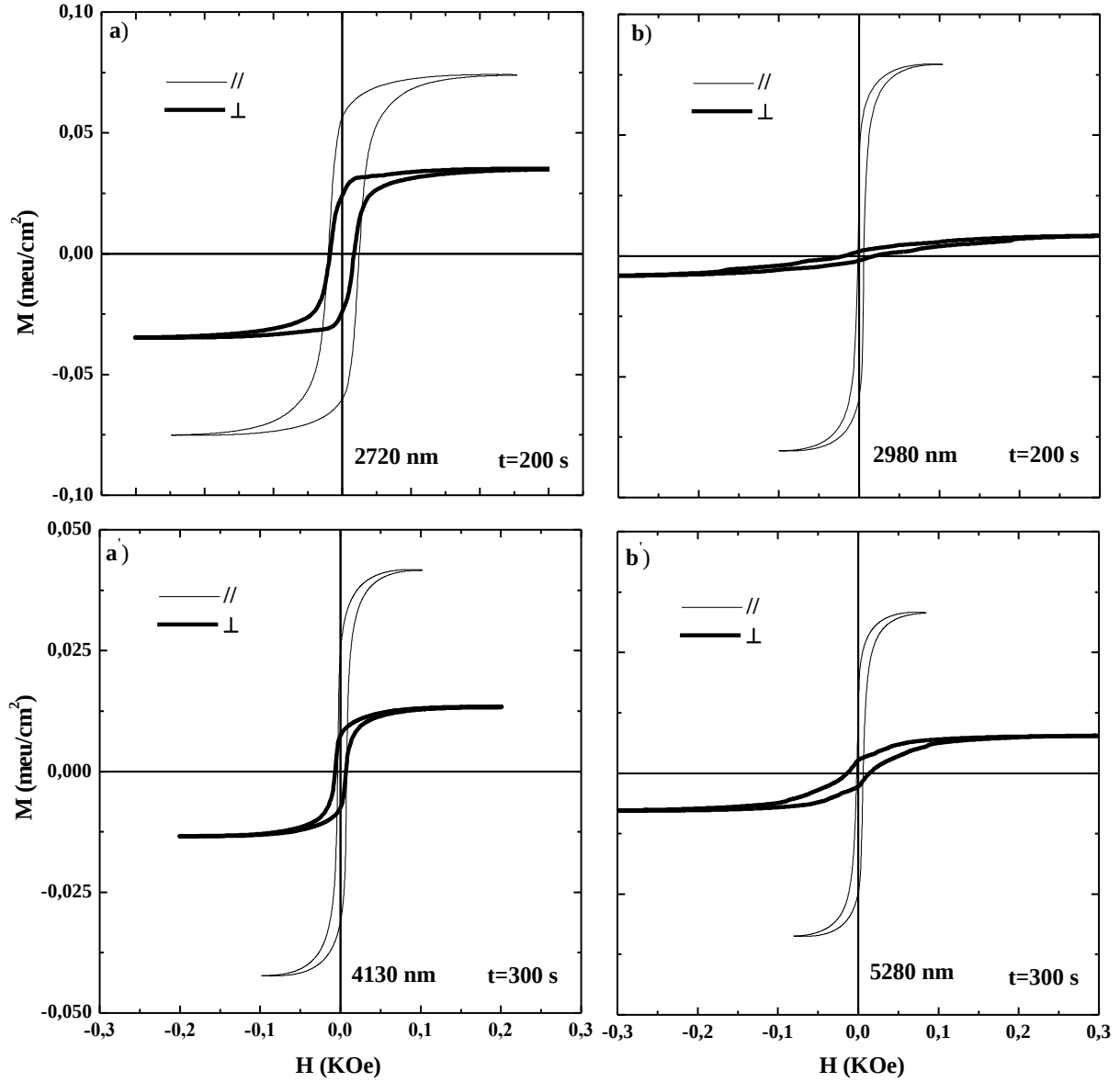


Figure 3.13 : Evolution du cycle d'hystérésis d'un film de Co, mesuré par AGFM à 300 K, H est appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan du film en fonction du temps de dépôt (champ faible) : (a) et (a') n-Si(111), (b) et (b') p-Si(111).

III.2.4 Conclusion

L'étude de la cristallographie et les mesures magnétiques des deux échantillons de Co/n-Si(111) et Co/p-Si(111) par AFM, DRX et AGFM montrent que :

La caractérisation morphologique menée par AFM indique une morphologie distincte suivant le type du substrat utilisé. La valeur de la rugosité de surface, RMS, obtenue par l'analyse des images AFM donne des valeurs de l'ordre de 21 et 19 nm pour les deux échantillon Co/p-Si(111) et Co/n-Si(111), respectivement. Ces images montrent clairement un dépôt en îlots (3D) étalé sur toute la surface du silicium avec une distribution homogène des grains. L'analyse structurale par DRX montre des couches polycristallines, texturés suivant l'orientation (111). Cette technique indique aussi la présence de deux phases cfc et hcp mélangées. Les cycles d'hystérésis montrent que l'axe facile de l'aimantation est dans le plan des dépôts, et que le champ coercitif (H_C) augmente au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche diminue pour les deux échantillon Co/p-Si(111) et Co/n-Si(111).

Références Bibliographiques

- [1] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, W: Surface Electrochemistry, Plenum Press, New York (1993) P833.
- [2] Yu.A. Ivanova, D.K. Ivanou, E.A. Streltsov, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 5213.
- [3] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [4] A.G. Muñoz, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3030.
- [5] M. Metiros-Hukovic, E. Stupnisek-Lisan, D. Sokolean, *J. App. Electrochem.* 21 (1991) 619.
- [6] E. Gómez, E. Pelaez, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem*, 469 (1999) 139.
- [7] C.A. Moina, L. de Oliveira-Versic, M. Vazdar, *Materials Letters.* 58 (2004) 3518.
- [8] J.U. Cho, J.-H. Wu, J.H. Min, S.P. Ko, J.Y. Soh, Q.X. Liu, Y.K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) 181.
- [9] H.L. Gaigher, N.G. Van Der Berg, *Electrochim. Acta.* 21 (1976) 45.
- [10] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 154.
- [11] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980).
- [12] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *Electroanal.Chem.*138 (1982) 225.
- [13] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [14] M.L. Munford, M.L. Sartorelli, L. Seligman, A.A. Pasa, *J. Electrochem. Soc.* 149 (5) C274 (2002).
- [15] T.M. Manhabosco, G. Englert, I.L. Müller, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5203.
- [16] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama, H. Fukushima, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 43.
- [17] J.L. Bubendorff, E. Beaurepaire, C. Mény, P. Panissod, J.P. Bucher, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 12.
- [18] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 154.
- [19] M. Cerisier, K. Attenborough, E. Jedryka, M. Wojcik, S. Nadolski, C. Van Haesendonck, J.P. Celis, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 7083.

- [20] M.L. Munford, L. Seligman, M.L. Sartorellis, E. Voltolini, L.F.O. Martins, W. Schwaracher, A.A. Pasa, J. Magn. Magn. Mater. 226 (2001) 1613.
- [21] S. Aramyanov, Electrochim. Acta. 45 (2000) 3323.
- [22] A. Azizi, A. Sahari, M.L. Felloussia, G. Schmerber, C. Mény, A. Dinia, Appl. Surf. Sci. 228 (2004) 320.
- [23] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA (1978).

Conclusion

Conclusion

Cette étude confirme bien la possibilité d'obtenir des dépôts métalliques de cobalt sur deux types de substrats Si(111) : n et p dans une solution d'électrolytique de type Watts. Les méthodes électrochimiques montrent que la réaction d'électrodéposition du cobalt est contrôlée par la diffusion des espèces électrochimiques. Egalement, il a été démontré par application d'un modèle théorique de nucléation-croissance (3D) limité par la diffusion qu'à $E = -1.6$ V, les couches déposés suivent un modèle de nucléation instantanée.

La caractérisation morphologique menée par AFM indique une morphologie distincte suivant le type du substrat utilisé. La valeur de la rugosité de surface, RMS, obtenue par l'analyse des images AFM donne des valeurs de l'ordre de 21 et 19 nm pour les deux échantillon Co/p-Si(111) et Co/n-Si(111), respectivement. Ces images montrent clairement un dépôt en îlots (3D) étalé sur toute la surface du silicium avec une distribution homogène des grains.

L'analyse structurale par DRX montre des couches polycristallines, texturés suivant l'orientation (111). Cette technique indique aussi la présence de deux phases cfc et hcp mélangées, comme dans le cas des dépôts obtenus par voie physique.

Les cycles d'hystérésis montrent que l'axe facile de l'aimantation est dans le plan des dépôts, et que le champ coercitif (H_C) augmente au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche diminue pour les deux échantillon Co/p-Si(111) et Co/n-Si(111).

Abstract

The study of electrodeposition of magnetic nanostructures on semiconductor surfaces is a very important process that it is from the fundamental point of view or the applications. The present work is interested for the influence of substrate types on the electrodeposition process and the properties of Co nanostructures deposited onto n-Si(111) and p-Si(111) from Watts bath. Electrochemical study show for both substrats, the Co deposited occurs by instantaneous nucleation mode of 3D islands followed by diffusion-limited growth. *Ex situ* AFM images have revealed the granular character and compact structure which is influenced by the substrates types. The deposits formed a weak crystallization state and showed the presence of different phases of Co hcp and fcc structures. The magnetization obtained from AGFM curves indicate that the easy axis is in the plane of the film.

Key words

Electrodeposition, Nucleation and growth, Cobalt, Silicon

Résumé

L'étude de l'électrodéposition des nanostructures magnétiques sur des surfaces semi-conductrices est un processus très important que ce soit du point de vue fondamental ou des applications. Ce travail décrit le mécanisme de l'électrodéposition et les propriétés des nanostructures de cobalt déposées sur n-Si(111) et p-Si(111) dans une solution de type Watts. L'étude électrochimique montre que le processus de nucléation est instantané suivie d'une croissance (3D) limitée par la diffusion. La caractérisation morphologique menée par AFM indique des couches de Co avec une morphologie et une rugosité de surface différentes pour chaque type du substrat utilisé. L'influence de la conductivité du substrat de silicium sur la morphologie des nanostructures a été mise en évidence. L'analyse XRD montre une structure cfc et hcp mélangée avec un faible degré de cristallinité. Les courbes d'hystérésis obtenues par AGFM montrent que l'axe facile de l'aimantation est dans le plan des échantillons.

Mots clés

Electrodéposition, Nucléation et croissance, Cobalt, Silicium.

ملخص

إن دراسة التوضع الكهروكيميائي للبنى الجزيئية المغناطيسية على أسطح أشباه الموصلات هي عملية هامة جدا سواء من وجهة النظر الأساسية أو التطبيقية. العمل المنجز يصف آلية التوضع الكهروكيميائي وخصائص هذه البنى للكوبالت الموضوع على n-Si(111) و p-Si(111) في محلول من نوع واطس. الدراسة الكهروكيميائية تشير أن عملية الإنبات لحظية متبوعة بنمو ثلاثي الأبعاد محدود الانتشار. التمييز المورفولوجي (AFM) أظهر طبقات من Co بمورفولوجية وبنية سطحية مختلفة من أجل كل نوع. التحليل باستخدام أشعة X أظهر مزيجا من hcp و cfc ودرجة ضعيفة من التبلور. منحنيات هيسستيريزيس المتحصل عليها عن طريق AGFM أظهرت أنيزوتروبي داخل مستوي العينات.

كلمات فاتحة

التوضع الكهروكيميائي، إنبات و نمو، كوبالت، سيليسيوم.
