

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCCEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Unité de Recherche Matériaux  
& Energies Renouvelables

## THESE

Présentée par  
**FEKIH ZAKIA**

Pour obtenir le diplôme de  
**DOCTEUR EN PHYSIQUE**  
Spécialité : **Energétique et Matériaux**

Sur le thème

**Electrodéposition des métaux (Fe, Ni, Mo, Co...) sur silicium et  
silicium poreux**

**Soutenue publiquement le 01/12/2013, devant le Jury composé de**

<b>Président</b>	Mr. TABTI Boufeldja	Professeur	U.Tlemcen
<b>Directeur de Thèse</b>	Mr. CHABANE SARI Nasr Eddine	Professeur	U. Tlemcen
<b>Codirecteur de Thèse</b>	Mr. GABOUZE Nour Eddine	Directeur de recherche	C. R. T. S. E. Alger
<b>Examineurs</b>	Mr. KADOUN Abed Ed-daïm	Professeur	U. S. B. A
	Mme. GHELLAI Nassera	Professeur	U. Tlemcen
	Mlle. SAM Sabrina	Maitre de recherche	C. R. T. S. E. Alger
	Mr. BENMANSOUR Abed alhalim.	Professeur	U.Tlemcen

# **REMERCIEMENTS**

## Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE, ex: UDTS), en collaboration avec l'Unité de Recherche des Matériaux et des Energies Renouvelables (URMER). A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ceux qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de cette thèse spécialement les membres de l'équipe CMA11 du CRTSE, ainsi que tout le personnel du CRTSE pour leur chaleureux accueil.

En premier, je voudrais remercier ma famille pour tout le soutien apporté pendant ces années et jusqu'ici. En second, je remercie tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à bien achever cette thèse et que j'ai peut-être oublié de mentionner ci dessous.

Mes remerciements s'adressent aussi tout d'abord à mon directeur de thèse Nasr Eddine Chabane Sari il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Son optimisme contagieux m'a été très précieux tout au long de ce travail.

Je remercie également Monsieur Nour Eddine Gabouze le codirecteur de ce travail. Ses qualités scientifiques et humaines ont rendu cette période très enrichissante. Je tiens aussi à témoigner de sa disponibilité et de son enthousiasme et à le remercier de la confiance qu'il m'a accordée pendant ces années, ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés.

Mes remerciements spéciales sont adressés à Mr. M. Boumaour, ex: directeur de l'ex: UDTS ainsi que Mr. Boumediene Benyoucef, directeur de l'URMER de Tlemcen, de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour tous les moyens mis à ma disposition pour mener à bien ce travail.

J'ai l'honneur que Mr. Boufeldja TABTI a accepté de présider le jury de soutenance et jugé ce modeste travail. Qu'il accepte aussi mes respects.

Le fait que Messieurs Abed Alhalim. BENMENSOUR, Abed Edayem KADOUNE, et M<sup>elle</sup> Sabrina SAM ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissante de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

Un très grand et spécial remerciement à Mme. Nacera Ghellai dès mon arrivée à l'URMER et jusqu'au moment de la soutenance elle a été d'une très grande disponibilité et a su m'ouvrir les portes nécessaires à la bonne marche de mes travaux à travers des discussions fructueuses et enrichissantes. May god bless you !

Enfin, je remercie tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour à l'URMER et au CRTSE. Par leur gentillesse, leur sympathie et leur bonne humeur ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible.

## **INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

### **CHAPITRE I : INTERFACE SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE**

I. 1. Introduction .....	5
I. 2. La double couche électrochimique .....	5
I. 2. 1. Couche d'Helmholtz.....	6
I. 2. 2. Couche de Gouy-Chapman.....	8
I. 2. 3. Couche de Stern.....	9
I. 2. 4. Zone de charge d'espace dans le semi-conducteur.....	11
I. 2. 4. a. Zone de déplétion ou d'appauvrissement .....	11
I. 2. 4. b. Zone d'accumulation .....	11
I. 2. 4. c. Zone d'inversion .....	11
I. 3. Etats énergétiques à l'interface semi-conducteur/électrolyte .....	13
I. 4. Conclusion .....	15
Bibliographie du chapitre I.....	17

### **CHAPITRE II : ASPECT THEORIQUE DE L'ELECTRODEPOSITION**

II. 1. Introduction .....	19
II. 2. Principe de l'électrodéposition.....	19
II. 3. L'électrocristallisation.....	20
II. 4. Modes de croissance.....	22
II. 4. 1. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve .....	22
II. 4. 2. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber .....	22
II.4. 3. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov) .....	23
II. 5. Aspect thermodynamique.....	23
II. 6. Dépôt en surtension.....	24
II. 6. 1. Surtension de diffusion.....	25
II. 6. 2. Surtension de transfert de charges (ou d'activation .....	25
II. 6. 3. Surtension de cristallisation.....	26
II. 6. 4. Surtension de réaction chimique.....	27
II. 7. Transfert électronique à l'interface S-C/électrolyte.....	27
II. 8. Caractéristique de la courbe I(V) .....	30

II. 9. Conclusion.....	33
Bibliographie du chapitre II.....	34

### **CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

III.1. Introduction.....	37
III.2. Préparation des électrodes de travail.....	37
III.3. Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts .....	38
III.3. 1. L'électrode de référence.....	39
III.3. 2. L'électrode de travail .....	39
III.3. 3. La contre électrode.....	39
III.4. La Voltamétrie et la Voltamétrie Cyclique (VC).....	40
III.5. La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie.....	41
III. 5. 1. Exemple d'un tracé par chronoampérométrie.....	42
III. 6. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	43
III. 6. 1. Principe DRX.....	43
III. 7. Microscopes électroniques à balayage (MEB).....	44
III. 7. 1. Principe du MEB.....	44
III. 7. 2. Exemple d'une analyse par MEB.....	46
III. 8. Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry).....	47
III. 8. 1. Principe d'EDS .....	47
III. 9. Analyse par SIMS .....	47
III. 9. 1. Principe du SIMS .....	48
III. 9. 2. Domaines d'applications de la technique SIMS.....	49
III. 10. Conclusion .....	50
Bibliographie du chapitre III.....	51

### **CHAPITRE IV: SILICIUM POREUX**

IV. 1. Introduction.....	53
IV. 2. Historique .....	53
IV. 3. Formation du silicium poreux.....	56
IV. 3.1. Régime de formation .....	56
IV. 3. 2. Les méthodes d'élaboration du silicium poreux .....	58
IV. 3. 2.1. Elaboration sèche.....	58

IV. 3. 2. 2. Elaboration humide.....	59
IV. 3. 3. Les différents types du silicium poreux.....	67
IV. 3. 3. 1. Le silicium nano-poreux.....	68
IV. 3. 3. 2. Le silicium macro poreux.....	69
IV. 3. 3. 3. Le silicium mésoporeux.....	70
IV. 3. 4. Formation des pores.....	70
IV. 4. Caractéristiques des couches poreuses.....	72
IV. 4. 1. Propriétés structurales.....	72
IV. 4. 1. 1. La porosité.....	72
IV. 4. 1. 2. L'épaisseur.....	74
IV. 4. 1. 3. La surface spécifique.....	76
IV. 4. 1. 4. La cristallinité.....	77
IV. 4. 1. 5. La morphologie.....	78
IV. 4. 1. 6. La distribution de la taille des pores.....	79
IV. 5. Conclusion.....	80
Bibliographie du chapitre IV.....	81

## **CHAPITRE V: REALISATION ET RESULTATS**

V. 1. Introduction.....	86
V. 2. Mesures électriques de la capacité de la Z. C. E. (C(V)).....	86
V. 2. 1. Mesures Mott–Schottky $1/C^2$ (V).....	87
V.3. Electrodeposition du FeNiMo sur le Silicium.....	91
V. 3. 1. Le bain d'électrodeposition.....	91
V. 3. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution FeNiMo.....	92
V. 3. 2. 1. Comportement du Silicium dans la solution blanche (citrate).....	92
V. 3. 2. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution FeNiMo.....	93
V. 3. 3. Influence des paramètres expérimentaux.....	94
V. 3. 3. 1. Influence de la concentration du Molybdène.....	94
V. 3. 3. 1. a. Sur la densité de courant du dépôt.....	94
V. 3. 3. 1. b. Sur la morphologie.....	96
V. 3. 3. 2. Influence du temps de déposition.....	97
V. 3. 3. 2. a. Sur l'épaisseur du film déposé.....	97
V. 3. 3. 3. Influence de la polarisation.....	99
V. 3. 3. 3. a. Sur la courbe I(t).....	99

V. 3. 3. 3. b. Sur la morphologie et la composition chimique du dépôt.....	100
V. 4. Electrodeposition du CoMo sur le Silicium.....	108
V. 4. 1. Le bain d'électrodeposition.....	108
V. 4. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution CoMo.....	109
V. 4. 2. 1. Comportement du Silicium dans la solution blanche (l'acide borique).....	109
V. 4. 2. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution CoMo.....	110
V. 4. 3. Influence des paramètres expérimentaux.....	110
V. 4. 3. 1. Influence de la concentration du Molybdène.....	110
V. 4. 3. 1. a. Sur la densité de courant du dépôt.....	110
V. 4. 3. 1. b. Sur la courbe de variation du courant en fonction du temps durant le processus de dépôt potentiostatique.....	112
V. 4. 3. 1. c. Sur la cristallinité du dépôt.....	113
V. 4. 3. 2. Influence du pH du bain.....	114
V. 4. 3. 2. a. Sur la courbe I(V).....	114
V. 4. 3. 2. b. Sur la composition.....	115
V. 4. 3. 2. c. Sur la morphologie et la composition chimique de la couche déposée.....	116
V. 4. 3. 2. d. Sur la cristallinité du dépôt.....	118
V. 4. 3. 3. Influence du temps de déposition.....	119
V. 4. 3. 4. Influence de la polarisation.....	120
V. 4. 3. 4. a. Sur la morphologie et la composition chimique du dépôt.....	120
V. 5. Dépôts sur le silicium poreux.....	122
V. 5. 1. Formation du mésoporeux.....	123
V. 5. 1. a. Le choix des paramètres d'anodisation pour l'obtention du mésoporeux.....	124
V. 5. 2. Propagation du dépôt dans les pores.....	130
Bibliographie du chapitre V.....	144
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>147</b>



# **Introduction générale**

### Introduction générale

Les systèmes de faibles dimensions comme les nanostructures ou les couches minces nanostructurées présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leur taille réduite. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, comme le sont les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité.

Cependant, l'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. Ainsi, afin de réduire au maximum les irrégularités de surface les couches minces nanostructurées sont élaborées principalement par des méthodes physiques telles que l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide. Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, qui demeurent toutefois souvent contraignantes et onéreuses. De ce fait, nous avons retenu la voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces sur silicium et silicium poreux. En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, possibilité de géométries complexes pour les substrats, gamme de températures et de vitesses de synthèses souples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel. Les couches minces électrodéposées sous une variété de conditions présentent différentes propriétés (morphologie, structure, composition chimique, propriétés magnétiques...).

La caractérisation de ces couches nécessite donc des méthodes d'analyse appropriées pour chacune de ces propriétés. De ce fait, la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire par rayons X s'avère être un outil intéressant pour la caractérisation morphologique et compositionnelle des films déposés. Ainsi, la diffraction des rayons X est toujours le moyen qui nous informe sur la structure cristalline des couches obtenues.

Entre autre, les alliages contenant le molybdène sont d'intérêt en raison de leur grande résistance thermique et à la corrosion ainsi que pour leurs propriétés magnétiques. Ils offrent également de bonnes propriétés catalytiques pour l'évolution

d'hydrogène. Cependant, le molybdène ne peut pas être électrodéposé seul à partir des solutions aqueuses, mais peut être obtenu par électrodéposition comme un alliage avec un métal du groupe du fer (codeposition induite).

Dans notre travail nous avons opté pour l'électrodéposition du CoMo et du FeNiMo sur le silicium et le silicium dans sa forme poreuse par chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique. Les différentes méthodes de caractérisation (MEB, EDS, DRX), outre que la voltamétrie cyclique, nous ont permis de vérifier la formation de ces films métalliques ainsi que la caractérisation qualitative et quantitative de ces films ce qui conduit au développement des conditions opératoires d'élaboration permettent l'obtention des alliages magnétiques.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre nous avons jugé nécessaire de présenter une brève étude et une description des phénomènes qui se produisent à l'interface entre une électrode (SC) et un électrolyte.
- Le deuxième chapitre établit les bases théoriques des processus électrochimiques impliqués dans l'élaboration et la croissance des couches minces métalliques. Il présente également le principe de l'électrodéposition.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour l'élaboration des couches métalliques et leur caractérisation morphologique et structurale. Ainsi, nous ne pouvons passer sur ces techniques sans avoir exposé celles menant à la formation de la matrice poreuse du silicium.
- Un quatrième chapitre a été nécessaire pour la présentation classique de la formation du silicium poreux, son historique, ses formes et ses caractéristiques.
- Dans le cinquième et dernier chapitre nous exposerons les différents dépôts obtenus sur le silicium et sur le silicium poreux ainsi que les résultats de leur caractérisation par les différentes techniques présentées dans le chapitre trois tout en commençant par la présentation de quelques mesures de  $C(V)$  et donc de voir le comportement de la surface du silicium au contact avec l'électrolyte utilisé.

## Introduction générale

---

- Nous terminerons ce travail par une conclusion récapitulative des principaux résultats obtenus avec des perspectives de réalisation.

# **Chapitre I**

## **Interface électrolyte silicium**

## I. 1. Introduction

Lors du contact entre un Semi-conducteur (SC) et un électrolyte, il se produit un transfert de charges car les électrons franchissent l'interface entre l'électrode (SC) et le donneur ou l'accepteur d'électron situé du côté de l'électrolyte. Ce transfert qui a lieu à l'interface électrolyte/électrode se produit sur de très petites distances, de l'ordre de quelques nanomètres [1]. Au niveau de l'interface électrolyte/électrode, on peut considérer qu'aucune des faces ne possède une frontière bien définie. Ce transfert de charges sera incessant jusqu'à ce qu'un équilibre soit rétabli.

L'objectif de ce chapitre est d'apporter une description des phénomènes qui se produisent à l'interface entre une électrode (SC) et un électrolyte.

## I. 2. La double couche électrochimique

D'après le paragraphe ci-dessus, on comprend que l'interface électrode/électrolyte est généralement, polarisée, c'est-à-dire qu'il existe un excès de charge positif (dans notre cas) du côté de l'électrolyte et négatif du côté du Silicium : on parle alors de la « *double couche électronique* » [2].

Afin de connaître la structure de cette double couche, c.-à-d., la répartition des charges de part et d'autre de l'interface S-C/Electrolyte, différents modèles ont été proposés. Nous allons en détailler les principales caractéristiques.

Pendant toute la première moitié de ce siècle, les travaux successifs de *Perrin, Helmholtz, Gouy, Chapman, Stern et all* ont permis d'établir l'image suivante (Fig. I.1) de la structure de la solution aqueuse ionique près de la surface semi-conductrice éventuellement polarisée [3 et 4]. La capacité de cette double couche est fonction du potentiel.

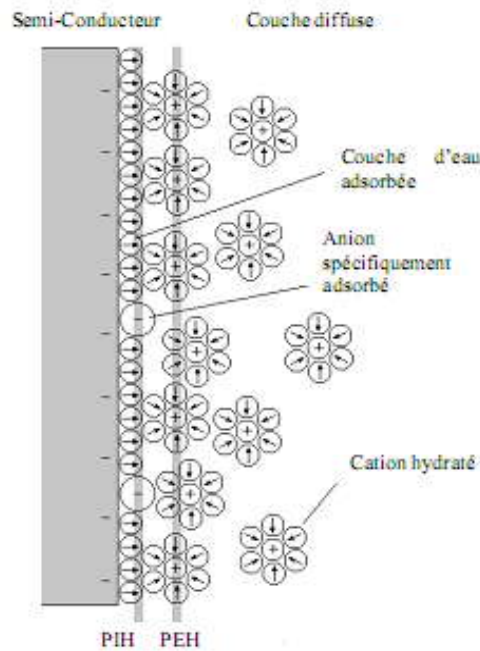


Fig. I.1: Distribution des espèces à l'interface-solide électrolyte, représentation du modèle de *Gouy-Chapman-Stern*.

PIH : Plan interne de Helmholtz

PEH : Plan externe de Helmholtz

### I. 2. 1. Couche d'Helmholtz

Région immédiatement adjacente au SC, sa charge est constituée par :

- Les ions adsorbés et/ou les dipôles du solvant, c'est une couche relativement ordonnée, c'est la couche interne d'Helmholtz (*IHL* : Inner Helmholtz Layer).
- Les ions hydratés : et les molécules d'eau, c'est une couche moins ordonnée, on parle de la couche externe d'Helmholtz (*OHL* : Outer Helmholtz Layer) [5, 6].

La modélisation de cette couche a été proposée en 1879 par le physicien allemand *H. Von Helmholtz* (1821-1894). Il s'agit d'un modèle très simple, dont l'excès de charge du côté de l'électrolyte est répartie de manière uniforme en vis-à-vis de celui de l'électrode, à une distance  $x_H$  de l'interface (fig. I. 2) [6].

L'interface se comporte alors comme un condensateur plan, de capacité surfacique :

$$C_{dc} = \varepsilon x_H \quad (\text{I. 1})$$

Où :  $\varepsilon$  désigne la constante diélectrique de la solution.

La variation du potentiel ( $\Delta\varphi_H = \varphi_{SC} - \varphi_H$ ) au voisinage de l'interface est donc linéaire entre les valeurs  $\varphi_{SC}$  en  $x = 0$  et  $\varphi_H$  en  $x = x_H$  (fig. I. 2). Cette variation est proportionnelle à la densité de charges surfacique de la double couche du côté du semi-conducteur ( $q_{SC}$ ) elle peut être exprimée par l'équation (I. 2) suivante.

$$\Delta\varphi_H = q_{SC} x_H / \varepsilon\varepsilon_0 \quad (\text{I. 2})$$

La principale limitation de ce modèle est de ne faire intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension interraciale dans l'expression de la capacité de la double couche, ce qui infirment les résultats expérimentaux [7].

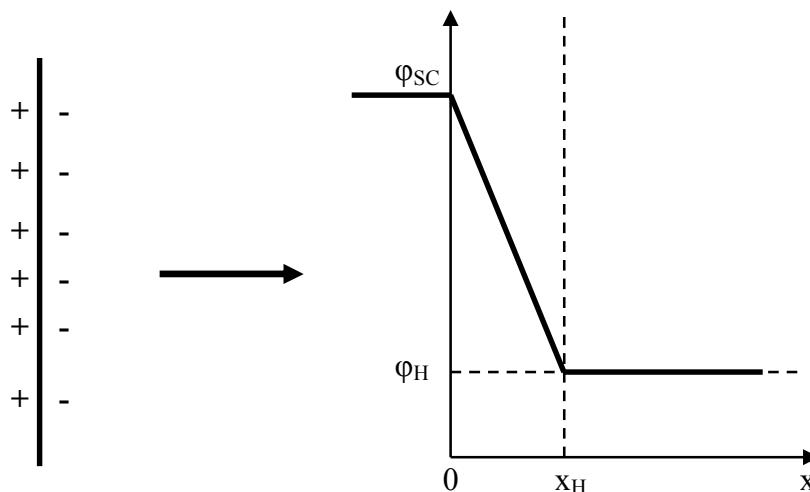


Fig. I. 2 : Représentation de la répartition des charges et du profil de potentiel à l'interface (SC/électrolyte) dans le modèle de Helmholtz



### I. 2. 2. Couche de Gouy-Chapman :

Région qui s'étend vers le volume de la solution et est constituée par des ions dispersés. Gouy et Chapman ont modélisé cette couche en 1913 tout en considérant que l'excès de charges du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace, dont l'épaisseur caractéristique  $x_d$  est appelée longueur de Debye (eq. I. 3).

A la différence du modèle de Helmholtz, qui suppose une double couche compacte, le modèle de Gouy-Chapman prévoit une double couche diffuse, où la chute de potentiel interfacial s'atténue progressivement en fonction de la distance [5-7].

$$x_d = [\varepsilon\varepsilon_0 kT/8 \pi CZ^2 q^2]^{1/2} \quad (\text{I. 3})$$

Avec :  $\varepsilon_0$  la permittivité de l'espace;

$\varepsilon$ : Constante diélectrique du milieu,

$Z$  : nombre de charge de l'ion,

$q$  : la charge de l'électron.

$C$  : concentration de la solution.

Il est clair que cette épaisseur est négligeable dans le cas des solutions concentrées. Elle peut atteindre 100Å° dans le cas d'une solution diluée.

Dans ce modèle, la capacité équivalente de la double couche n'est plus une constante, à la différence du condensateur plan, mais dépend notamment de la différence du potentiel interfacial (fig. I. 3). On définit alors la capacité différentielle de la double couche  $C_{GC}$  : [7]

$$C_{GC} = \delta q_{SC} / \delta (\varphi_{SC} - \varphi_H) \quad (\text{I. 4})$$

Cette capacité est minimale pour une valeur particulière de la différence de potentiel appelée potentiel de charge nulle (PCN), correspondant à l'absence de charges à l'interface. Lorsqu'on compare les prévisions du modèle de Gouy-Chapman aux résultats expérimentaux on constate un bon accord au voisinage du PCN, mais des différences importantes au-delà, d'où la nécessité d'affiner encore ce modèle.

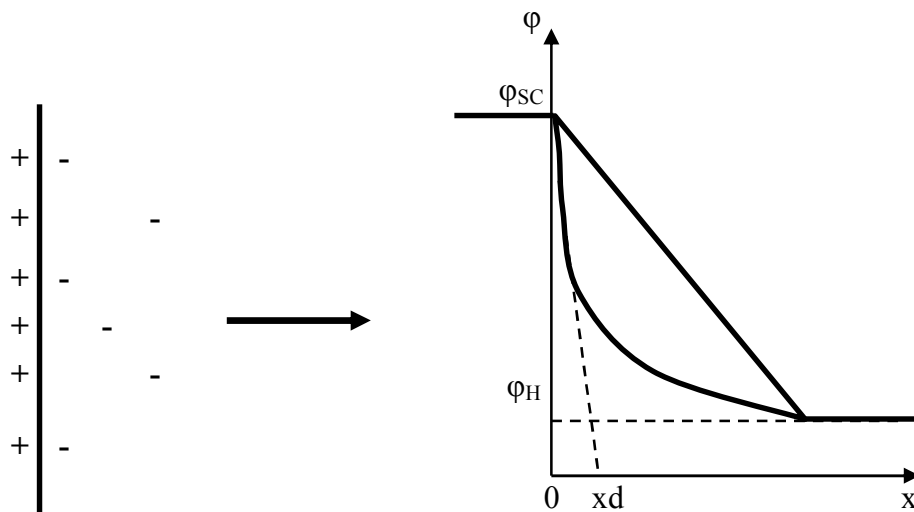


Fig. I. 3 : Représentation de la répartition des charges (à gauche) et du profil de potentiel (à droite) à l'interface (SC/électrolyte) dans le modèle de Gouy-Chapman.

### I. 2. 3. Couche de Stern :

Le modèle de cette couche a été proposé en 1924, et peut être considéré comme la juxtaposition des deux précédents: il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi que d'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte, jusqu'à la zone de potentiel uniforme. Le profil de potentiel se réduit donc directement des résultats précédents: On observe une variation linéaire entre  $x=0$  et  $x=x_H$ , suivie d'une décroissance exponentielle pour  $x > x_H$  (fig. I. 4).

La capacité de la double couche résulte de la mise en série de deux condensateurs l'un correspond à la couche compacte ( $C_H$ ), l'autre à la couche de Gouy-Chapman ( $C_{GC}$ ) on a donc :

$$1/C_{dc} = 1/C_H + 1/C_{GC} \quad (\text{I. 5})$$

La capacité de Gouy-Chapman ne joue un rôle qu'au voisinage du PCN, tandis que la capacité de Helmholtz est prédominante aux concentrations d'électrolyte élevées. Dans ces conditions, il est important de mentionner que la chute de potentiel est localisée principalement dans la couche compacte, zone d'épaisseur inférieure à l'Angström. Les champs électriques générés sont donc très importants (de l'ordre de  $10\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [6, 7].

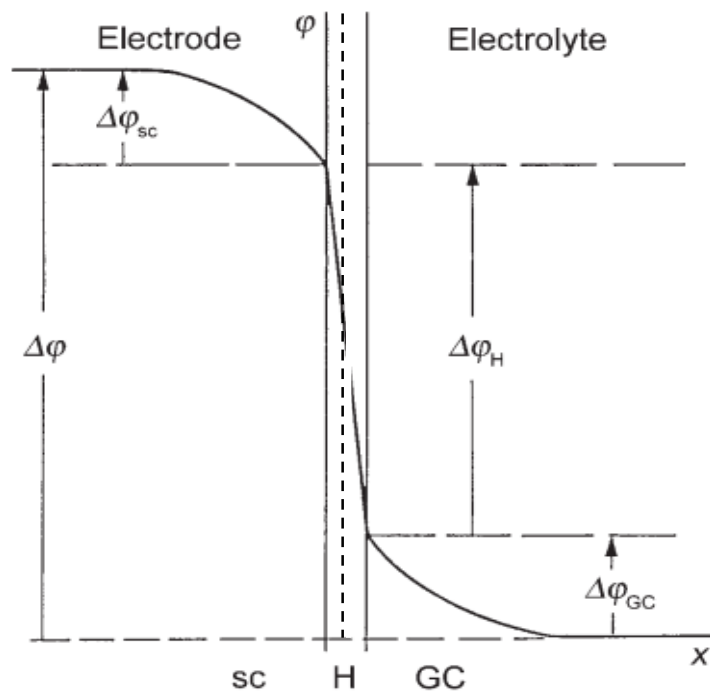


Fig. I. 4 : Changement de potentiel dans les différentes parties de la double couche.

#### I. 2. 4. Zone de charge d'espace dans le semi-conducteur

En se dirigeant du S-C vers l'électrolyte, les porteurs de charges libres majoritaires, qui sont des donneurs pour un S-C de type-n et des accepteurs pour un S-C de type-p, laissent place à des impuretés ionisées non compensées, d'où la formation d'une zone appauvrie en charges libres ce qui donne la courbure des bandes d'énergie à la surface du S-C.

Au moment de l'immersion du semi-conducteur dans l'électrolyte, un changement peut intervenir dans la région de charge d'espace. Deux facteurs contribuent à ce changement [5-8]:

- L'interaction des états de surface avec les ions en solution conduisant à une augmentation ou une diminution des charges dans ces états de surface.
- Un échange de charge, entre le semi-conducteur et les ions en solution avec une énergie convenable.

Nous pouvons distinguer trois situations de la zone de charge d'espace (fig. I. 5) :

**a) Zone de déplétion ou d'appauvrissement :** Dans le cas d'une polarisation positive du semi-conducteur de type n, négative pour le type p, la Z. C. E est déficitaire en porteurs majoritaires, il y a formation d'une zone de déplétion.

**b) Zone d'accumulation :** Lors d'une polarisation négative pour un semi-conducteur de type n, positive pour le type p, c.-à-d. directe, la surface du semi-conducteur est composée essentiellement de charges majoritaires libres, il y a création d'une zone d'accumulation.

**c) Zone d'inversion :** Lors d'une polarisation très positives pour un semi-conducteur de type n, très négative pour un type p, le nombre de porteurs minoritaires devient supérieur à celui des porteurs majoritaires, il y a transformation d'un type n au type p en surface, d'où le terme d'inversion.

Ces trois zones sont représentées sur la figure (I. 5).

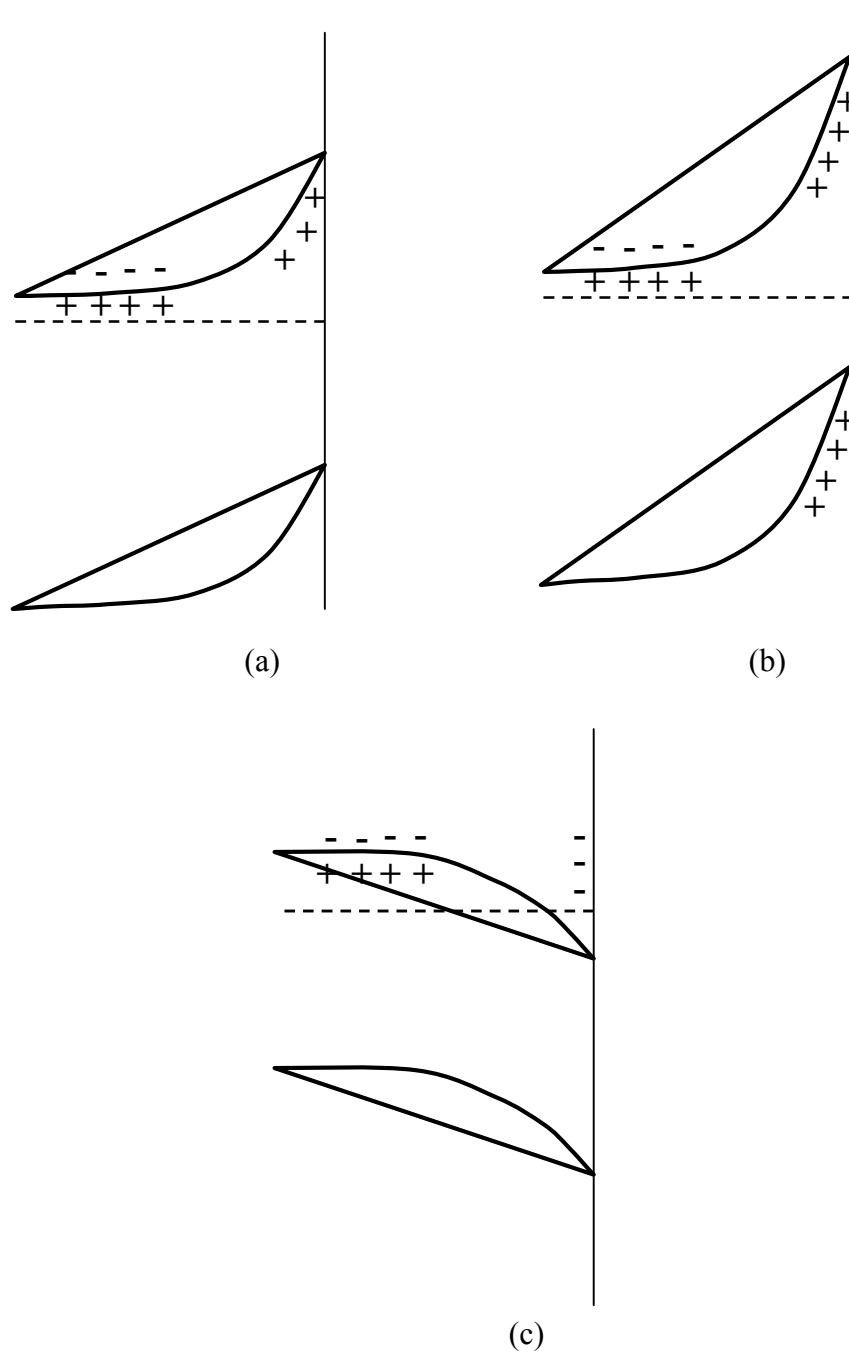


Fig. I. 5 : a) couche de déplétion  
b) couche d'inversion  
c) couche d'accumulation

### I. 3. Etats énergétiques à l'interface semi-conducteur/électrolyte

Une approche alternative pour décrire les états énergétiques et le transfert électronique à l'interface électrode/électrolyte a été proposée par Gerischer [7, 8]. Dans cette approche, on considère que le transfert d'électrons n'a lieu dans le sens de la réduction, que s'il existe des niveaux d'énergie vides, pour l'espèce acceptrice en solution, de même énergie que les niveaux occupés dans le S-C, qui joue alors le rôle de donneur d'électrons. Inversement, le transfert d'électrons dans le sens de l'oxydation, requiert l'existence des niveaux d'énergie occupés du donneur en solution, qui coïncident en énergie avec des niveaux vacants dans le S-C qui joue alors le rôle d'accepteur d'électrons.

Soit la réaction rédox:



Où, Red est le donneur d'électrons et Ox est l'accepteur d'électrons.

Lorsque l'espèce Ox accepte un électron elle devient Red et change son enveloppe de solvation, cela nécessite une énergie de réorganisation  $\lambda_{\text{red}}$ .  $\lambda_{\text{ox}}$  est définie de la même façon. En générale,  $\lambda_{\text{red}}$  est différente de  $\lambda_{\text{ox}}$ , mais souvent pour les couples rédox utilisés en électrochimie on prend  $\lambda_{\text{red}} = \lambda_{\text{ox}} = \lambda$ .

Donc, le principal résultat de l'approche de Gerischer concerne la répartition de la densité d'états pour l'espèce en solution (Ox ou Red).

Le calcul montre que la densité d'états suit une distribution gaussienne.

Soit  $W_{\text{red}}$  et  $W_{\text{ox}}$  les fonctions de distributions associées aux espèces Red et Ox respectivement [5, 7, 8 et 9].

$$W_{\text{ox}}(E) = (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} \exp[-(E-E_{\text{ox}})/4\lambda k_B T] \quad (\text{I. 6})$$

$$W_{\text{red}}(E) = (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} \exp[-(E-E_{\text{red}})/4\lambda k_B T] \quad (\text{I. 7})$$

$E_{\text{red}}$ : l'énergie la plus probable associée aux états occupés.

$E_{\text{ox}}$ : l'énergie la plus probable associée aux états vides.

$k_B$ : Constante de Boltzmann.

T : température.

La densité d'états des espèces est donnée par :

$$D_{\text{ox}}(E) = C_{\text{ox}} W_{\text{ox}}(E) \quad (\text{I. 8})$$

$$D_{\text{red}}(E) = C_{\text{red}} W_{\text{red}}(E) \quad (\text{I. 9})$$

Où:  $C_{\text{ox}}$  et  $C_{\text{red}}$  sont les concentrations des ions oxydés et réduits.

Ce modèle de distribution est représenté sur la figure (I. 6).

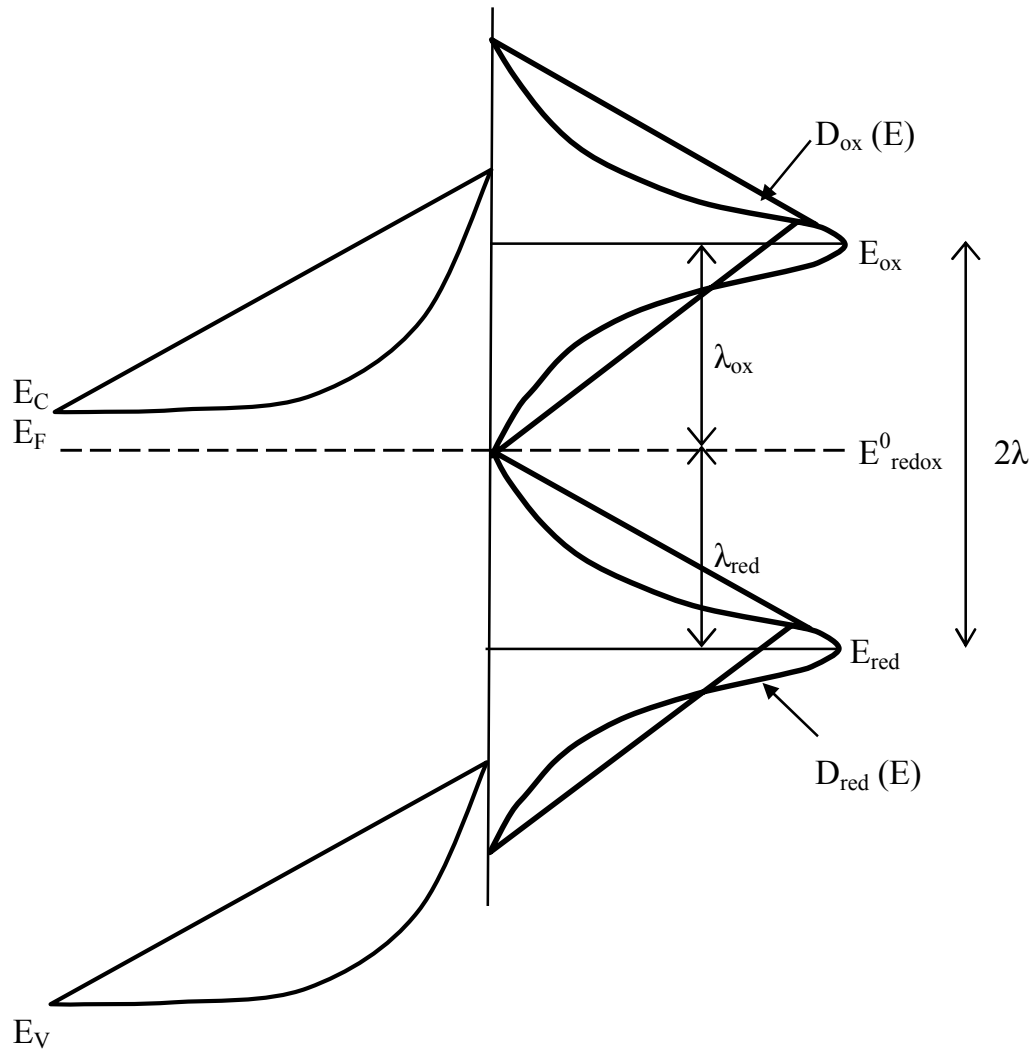


Fig. I. 6: Le modèle de distribution de Gerischer d'un S-C de type n en contact avec un électrolyte contenant un couple redox.

#### I. 4. Conclusion

Nous avons comme objectif, dans ce chapitre, de décrire l'interface semi-conducteur/électrolyte. Nous avons commencé par la présentation de la double couche électrochimique qui nous permis de décrire cet interface, elle, la double couche, décrit exactement la répartition des charges de part et d'autre de l'interface S-C/Electrolyte. Ainsi nous avons présenté les différents modèles décrivant cette couche (Helmutz, Gouy-Chapman et Stern) qui proposent des modèles mathématiques donnant la capacité équivalente de la double couche.

Aussi, nous avons vu dans ce chapitre qu'une zone de charge d'espace est créée à la surface du Semi-conducteur lors de l'échange de charges à l'interface et nous avons donné les trois situations possibles de cette Z. C. E. (Appauvrissement, accumulation et inversion). A la fin de ce chapitre nous avons présenté l'approche de Gerischer qui décrit l'interface S-C/Electrolyte du point de vue états énergétiques.



Dans le chapitre suivant nous allons présenter l'aspect théorique de l'électrodéposition et les différentes étapes élémentaires intervenantes en la réduction du métal sur le substrat.

---

---

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] H. Wendt, G. Kreysa, “Génie électrochimie principes et procédés”, Dunod, Paris (2001).
- [2] A. Milchev, “Electrocrystallization, Fundamentals of Nucleation and Growth”, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002).
- [3] B. Torbiero, «Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide », thèse de Doctorat, l’Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2006).
- [4] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audbert, R. Miallet-Renault. “Électrochimie des concepts aux applications”, Ed. Dunod, Paris (2005).
- [5] N. E. Gabouze, « Etude photoélectrochimique, de n-GaAs et n-Si en milieu non aqueux (CH<sub>3</sub>CN et CH<sub>3</sub>OH) étude et réalisation de cellules photoélectrochimiques minces », Thèse de doctorat, Université Paris VI (1988).
- [6] W. Plieth, “Electrochemistry for Materials Science”, Elsevier, Oxford (2008).
- [7] B. Trémillon, Electrochimie analytique et réactions en solution. Masson, (1993).
- [8] Despitc Aleksandar; Popov, Konstantin. “Transport Controlled Deposition and Dissolution of Metals.”Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 7, Brian E. Conway, John O’ M. Bockris, eds. New York, NY: Plenum Press (1972).
- [9] V. S. BAGOTSKY, “Fundamentals of Electrochemistry”, Second Ed. Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia (2006).

## **Chapitre II**

### **Aspect théorique de l'électrodéposition**

## II. 1. Introduction

L'élaboration des dépôts métalliques se faisait initialement, par des méthodes physiques, telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique qui ont été et sont encore largement utilisées. Ces procédés présentent l'avantage de pouvoir effectuer des dépôts sur des substrats non conducteurs. Cependant, ces méthodes induisent de nombreux défauts de structure car elles se font à température élevée (phénomène d'interdiffusion) ainsi un dépôt épais ne peut pas être obtenu et la caractérisation mécanique n'est pas possible puisqu'il faudra quelques dizaines de micromètres.

A l'échelle industrielle, ces méthodes sont très onéreuses et nécessitent une mise en œuvre compliquée (condition d'ultravide, température précise et élevées). C'est pourquoi la voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain, ... de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [1].

## II. 2. Principe de l'électrodéposition

Les termes "déposition" et "électrodéposition" sont des termes anglophones. Il serait plus correct d'utiliser "dépôt" ou "électrodépôt" pour parler de l'objet déposé, mais aussi de l'action de déposer. Ces termes étant malgré tout peu usités dans ce dernier sens, même dans la littérature scientifique francophone, nous avons choisi d'utiliser malgré tout les termes anglophones [2].

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes,  $Me^{Z+}$ , en atomes métalliques, Me, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante: [3]



L'ion réduit doit s'intégrer donc dans le réseau cristallin, c'est-à-dire se déposer à la surface de l'électrode (silicium dans notre cas) selon une structure définie.

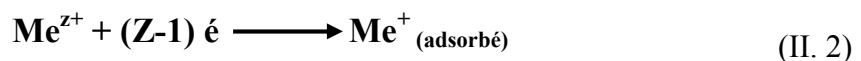
### II. 3. L'électrocristallisation

Le processus de dépôt cathodique d'un métal peut être, dans une certaine mesure, assimilé à un processus de cristallisation et a donc été appelé « électrocristallisation ». Il se fait en deux temps bien distincts: Formation de germes et croissance de ces derniers pour former des cristaux plus ou moins bien constitués.

Ces deux phases de la cristallisation se produisent indépendamment l'une de l'autre et se sont leurs vitesses relatives qui déterminent le type du dépôt métallique formé à la cathode [4]. Certaines observations relatives à la croissance cathodique permettent de conclure que les germes à l'origine de l'électrocristallisation sont la couche de croissance dont les dimensions sont de l'ordre de  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  cm d'épaisseur et peuvent varier dans de larges limites ( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  cm) [4]. C'est à partir de cette couche que les atomes déchargés s'incèrent graduellement dans le réseau cristallin du substrat.

La figure (II.1) montre un schéma représentant les deux grandes étapes de la réduction du métal sur le substrat. Ceci peut être décrit par les deux équations suivantes :

- Adsorption des ions métalliques à la surface du silicium (équ. (II. 2)): Par diffusion vers le substrat ensuite un transfert de charges à la surface.



- Réduction en atomes métalliques, ce qui est décrit par l'équation (II. 3):



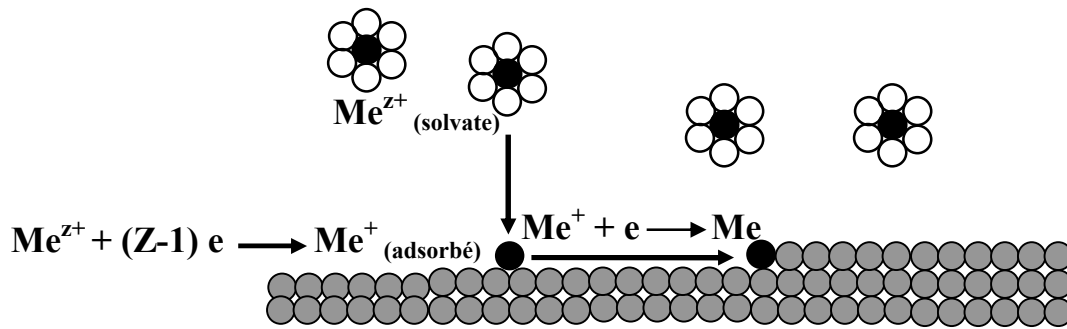
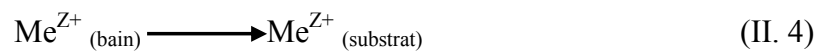


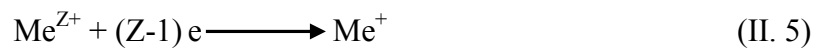
Fig. II. 1: Etapes élémentaires lors de la croissance électrochimique.

Cependant et d'après [5], les étapes élémentaires de l'électrocrystallisation peuvent être résumées selon le schéma simplifié suivant:

1. Diffusion des ions  $\text{Me}^{Z+}$  solvatés vers le substrat,



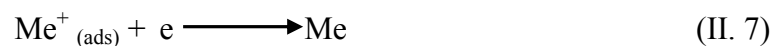
2. Réduction de l'ion monovalent,



3. Transfert de l'ion  $\text{Me}^+$  dissout vers le substrat et création d'un ion adsorbé,



4. Croissance superficielle et transfert électronique,



5. Nucléation,



## II. 4. Modes de croissance

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux.

Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [6].

Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité: localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [7].

Ainsi, les modes de croissance ont été divisés en trois catégories :

**II. 4. 1. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) :** ou couche par couche. Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal [8]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, (fig. II. 2. a).

**II. 4. 2. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber) :** Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plants atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, (fig. II. 2. b).

**II. 4. 3. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov) :** Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots [8] fig. (II. 2. c).

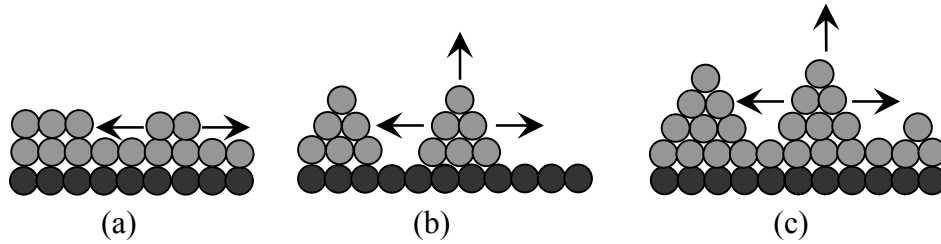


Fig. II. 2 : Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)

## II. 5. Aspect thermodynamique

En thermodynamique, l'équilibre électrochimique entre les électrodes est déterminé par l'équation suivante :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_{Ox}}{c_{Red}}\right) \quad (\text{II. 9})$$

Avec  $E_0$ , le potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré,

$F$ , constante de Faraday, (96500 C/ mole d'électrons)

$n$ , nombre d'électrons,

$R$ , constante des gaz parfaits, (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$T$ , température absolue,

$C_{Ox}$  et  $C_{Red}$ , concentrations des espèces Ox et Red.



Cette expression avait été établie empiriquement au début du XX<sup>e</sup> siècle par Nernst. Elle est donc communément appelée loi de Nernst ou équation de Nernst [9 et 10]. E représente donc le potentiel d'électrode relatif du couple  $\text{Me}^{+Z}/\text{Me}$  (c.-à-d. le potentiel redox du couple) à l'équilibre.

Il est donc important de connaître la valeur du facteur  $RT/F$  de façon à évaluer l'amplitude des variations du potentiel d'équilibre en fonction des variations des concentrations de  $\text{Me}^{+Z}$  et  $\text{Me}$ .

A température ambiante (25°C), on obtient :

$$\begin{aligned} RT/F &= (8.314 \times 298) / 96485 \\ &= 25.7 \text{ mV} \end{aligned}$$

Après transformation du « ln » en « log », d'où une multiplication du facteur  $RT/F$  par « ln10 », soit 2.3, on peut réécrire l'équation de Nernst sous la forme suivante, valable à 25°C :

$$E = E_0 + \frac{0.058}{n} \log\left(\frac{C_{\text{Ox}}^{\text{sol}}}{C_{\text{Red}}^{\text{sol}}}\right) \quad (\text{II. 10})$$

L'équation (II. 10) montre qu'à une température ambiante, une variation du rapport ( $C_{\text{Ox}}/C_{\text{Red}}$ ) d'un facteur de « 10 » entraîne une variation du potentiel d'équilibre du couple  $\text{Me}^{+Z}/\text{Me}$  d'environ 60 mV.

En pratique, lorsque l'oxydation et la réduction du couple sont présentes simultanément, le potentiel d'équilibre du système est donc peu différent du potentiel standard. Celui-ci peut donc être utilisé, en première approximation, pour prévoir le caractère oxydo-réducteur d'un composé donné.

## II. 6. Dépôt en surtension

De nombreuses réactions électrochimiques ne se produisent pas nécessairement lorsqu'elles sont thermodynamiquement possibles, mais exigent une énergie supplémentaire qu'on doit apporter au système pour compenser la lenteur de transfert de

charge afin d'obtenir une valeur donnée du courant, cette énergie est appelée, *surtension*. Cette surtension est définie comme la différence entre le potentiel « E » d'électrode permettant le dépôt du métal et celui de Nernst,  $E_{Me^{Z+}/Me}$ , des couples redox,  $Me^{Z+}/Me$ , correspondants.

Nous pouvons donc écrire la surtension  $\eta$  :

$$\eta = E - E_{Me^{Z+}/Me} \quad (\text{II. 11})$$

Ainsi, pour provoquer le passage, d'un courant déterminé, il est nécessaire de fournir à l'électrode une surtension déterminée dont l'importance soit adaptée à celle des forces qui la nécessitent. Ces forces responsables de la surtension peuvent servir à classer les surtensions en surtension de transfert, de diffusion, de réaction et de cristallisation [11].

### II. 6. 1. Surtension de diffusion

On appelle surtension de diffusion,  $\eta_d$ , l'écart du potentiel, d'une électrode parcourue par un courant par rapport au potentiel d'équilibre, écart du au caractère ralenti du stade de transport des entités participant à la réaction d'électrode. Autrement dit, la  $\eta_d$  apparait lorsqu'il y a un gradient de concentration des ions métalliques entre la surface métallique et le bain, ceci conduit à un gradient de potentiel qui s'établit à travers la couche de diffusion de Gouy-Chapman qui se forme du côté de la solution. De ce fait, la surtension de diffusion, est dite aussi de concentration. Si les autres stades de la réaction à l'électrode s'effectuent d'une façon réversible ou à des vitesses incomparablement supérieures à celle du stade de transport, la totalité de la variation du potentiel d'électrode due au passage du courant peut être identifiée à la surtension de diffusion [12].

Dans ce cas, pour la surtension de diffusion sera valable l'équation suivante:

$$\eta_d = RT/ZF \ln [Me^{Z+}]_{\text{électrode}} / [Me^{Z+}]_{\text{solution}} \quad (\text{II. 12})$$

### II. 6. 2. Surtension de transfert de charges (ou d'activation)

Comme son nom l'indique, la surtension de transfert de charge, apparait lors du transfert de charge (TC) pendant le processus d'électrodéposition.

Ainsi on peut se faire une idée de la surtension de transfert en assimilant le processus à l'électrode à une réaction chimique. Comme toute réaction chimique elle a une énergie d'activation et, par suite, elle s'effectue avec une vitesse réactionnelle déterminée, en générale cette vitesse est d'autant plus faible que l'énergie d'activation est plus élevée. De plus, puisque la réaction à l'électrode, peut habituellement être inversée, il faut considérer deux réactions dans le sens inverse l'une à l'autre. Chacune a sa propre énergie d'activation et sa propre constante de vitesse. A l'équilibre, les deux réactions s'effectuent à vitesses égales et il n'y a donc aucune transformation chimique globale. La réaction chimique à l'électrode s'accompagne d'un transfert de charge électrique de la phase solution à la phase solide, d'où le nom de surtension de phase qui a été proposée par Gorbatchev. Il traduit exactement la nature du phénomène en question. Ce passage de cations métalliques à travers la couche de Helmholtz est accompagné d'une variation de l'énergie libre,  $\Delta G$ , et nécessite une activation électrique (une surtension), cette dernière est déterminée par la constante de vitesse,  $k$ , de la réaction électrochimique, donnée par l'équation d'Arrhenius [13] :

$$k = A \exp (-\Delta G / k_B T)$$

Avec :  $A$  : constante,  $T$  : température,  $k_B$  : constante de Boltzman.

$A$  est appelée facteur de fréquence et traduit la fréquence de collisions efficaces entre molécules de réactifs.

Cette loi d'Arrhenius montre que la constante de vitesse,  $k$ , sera d'autant plus élevée (et la réaction d'autant plus rapide) que l'énergie d'activation sera plus faible devant l'énergie d'agitation thermique. Elle est une fonction croissante de la température.

### II. 6. 3. Surtension de cristallisation

La décharge des cations métalliques au sein du réseau cristallin de l'électrode peut subir un retard éventuel, d'où l'insertion des atomes correspondants dans une position convenable dans le réseau cristallin organisé de l'électrode peut se faire selon un processus lent qui provoquerait une surtension dite « surtension de cristallisation »

En effet, pour que les amas formés les adatoms adsorbés et condensés à la surface de l'électrode, puissent se cristalliser, il faut que le potentiel d'électrode soit suffisamment

cathodique les conditions de sursaturation où la concentration en adatoms,  $[M_{ad}]$ , doit dépasser leur concentration dans les conditions thermodynamiques. La surtension de cristallisation est donnée en fonction de la sursaturation,  $[M_{ad}] / [M_{ad}]_{eq}$ , par la relation [14]:

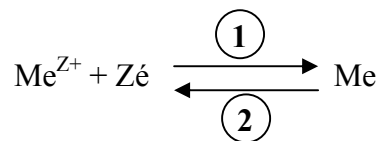
$$\eta_C = - RT / ZF \ln [M_{ad}] / [M_{ad}]_{eq} \quad (\text{II. 13})$$

#### II. 6. 4. Surtension de réaction chimique

La surtension de réaction chimique résulte d'un mécanisme analogue à celui de la surtension de diffusion. Elle compense les effets des variations de concentration dues aux réactions chimiques autres que celles ayant lieu à l'électrode, c.-à-d., aux réactions qui consomment ou produisent la substance électrochimique active [15 et 16].

#### II. 7. Transfert électronique à l'interface S-C/électrolyte

Rappelons dans ce paragraphe que le principe du processus déposition-dissolution d'un métal sur un substrat, n'est autre que la réaction de réduction-oxydation décrite classiquement par l'équation suivante :



Réduction dans le sens (1) et oxydation dans le sens (2), ces réactions consistent donc en l'échange d'électrons entre deux espèces. A l'équilibre thermodynamique, les deux réactions se déroulent avec la même vitesse de sorte que, les courants anodiques (de dissolution) et cathodiques (de déposition) soient égales au courant d'échange  $I_0$  et le courant globale de la réaction soit nul.

Soit [17]:

Le courant anodique

$$I_a = I_0 \exp [(\alpha ZF / RT)\eta] \quad (\text{II. 14})$$

Le courant cathodique

$$I_c = I_0 \exp [((\alpha-1) ZF / RT)\eta] \quad (\text{II. 15})$$

Le courant global (I) de la réaction s'écrit:

$$I = I_0 [\exp [((1-\alpha) ZF / RT)\eta] - \exp [(-\alpha ZF / RT)\eta]] \quad (\text{II. 16})$$

C'est la relation de Butler-Volmer, elle exprime la variation exponentielle du courant en fonction de la surtension  $\eta$ .

En substituant (II. 11) dans (II. 16) nous obtenons l'équation de la courbe I(V)

$$I = I_0 [\exp [(-\alpha ZF / RT) (E-E_{eq})] - \exp [(\beta ZF / RT) (E-E_{eq})]] \quad (\text{II. 17})$$

Avec:

$\alpha$  : Coefficient de transfert de charges.

$\beta$  est le coefficient de transfert de charge dans le sens de la dissolution égale à  $(1-\alpha)$ .

$I_0$  est le courant d'échange il est donné par l'équation (II. 18)

$$I_0 = Z F [Me^{Z+}] K_{red}^0 \quad (II. 18)$$

Avec:

$$K_{red}^0 = K_0 \exp [(-\alpha ZF / RT) (E_{Me^{Z+}/Me} - E_{Me^{Z+}/Me}^0)] \quad (II. 19)$$

C'est la constante de vitesse hétérogène pour une réduction à l'équilibre. A une surtension donnée, plus la valeur de  $I_0$  est élevée, plus le courant obtenu est élevé ou encore plus la surtension nécessaire pour obtenir une valeur donnée de l'intensité est faible (en valeur absolue).

La valeur du courant d'échange est essentiellement liée à celle de la constante de vitesse  $K^0$  donc à la rapidité du transfert électronique, mais aussi à la concentration d'espèce présente en solution [18] : Le système est d'autant irréversible que le transfert de charge est intrinsèquement lent et la substance électroactive moins concentrée.

Il est important de noter que, le courant ne peut traverser notablement l'interface électrode/électrolyte que dans un seul sens : anodique si la surtension est positive, cathodique si la surtension est négative. Il en résulte que, dès lorsque la surtension devient importante, l'un des deux termes de l'équation (II. 17) devient automatiquement négligeable devant l'autre : on parle de l'approximation de *Tafel*. On peut alors écrire l'équation de chacune des branches de la courbe  $I(V)$  :

$$I \approx I_0 \exp [(1-\alpha) ZF\eta / RT] \quad \text{si } \eta \gg RT / F \quad (\text{II. 20})$$

$$I \approx I_0 \exp [-\alpha ZF\eta / RT] \quad \text{si } \eta \ll - RT / F \quad (\text{II. 21})$$

L'équation (II. 20) correspond à la branche anodique de la courbe I(V), l'équation (II. 21) à la branche cathodique.

Lorsque la surtension est faible (en valeur absolue), un développement limité au premier ordre permet également de simplifier l'expression du courant :

$$I \approx (FI_0 / RT) \eta \quad |\eta| \ll RT / F \quad (\text{II. 22})$$

Dans l'équation (II. 22), le facteur  $RT/FI_0$  a la dimension d'une résistance : on l'appelle *résistance de transfert de charge* ou *résistance de polarisation*. Dans le domaine des faibles surtensions, un système irréversible se comporte comme une simple résistance au passage du courant, résistance d'autant plus élevée que le courant d'échange est faible, ie, que le TC est lent.

## II. 8. Caractéristique de la courbe I(V)

Les équations (II. 20) et (II. 21) montre que la courbe I(V) caractéristique d'un système irréversible sans limitation par le TM, présente deux branches dans des domaines de potentiel disjoints, ayant la forme de la figure (II. 3).

La détermination des paramètres cinétiques  $I_0$  et  $\alpha$  peut se faire aisément grâce à la représentation logarithmique de Tafel (fig. II. 4), en portant  $\ln(I)$  en fonction de  $\eta$  on

obtient deux segments de droite dont l'intersection donne la valeur du courant d'échange et la pente la valeur du coefficient de transfert  $\alpha$ . Il n'est cependant pas possible d'augmenter indéfiniment le courant car la consommation des ions  $\text{Me}^{Z+}$  (cas de la réduction) appauvrit la solution au voisinage de la surface et l'étape de transport des ions vers la surface devient indispensable pour la poursuite de la déposition du métal et le courant qui en résulte atteint sa valeur limite,  $I_{\text{diff}}$ , on parle de transfert électrochimique limité par la diffusion en solution. Ce courant limite s'exprime donc uniquement en fonction de la concentration de la solution en cations métalliques, de leur coefficient de diffusion dans la solution,  $D_{\text{Me}^{Z+}}$ , et de l'épaisseur de la couche de diffusion de Gouy-chapman,  $\delta_{\text{Me}^{Z+}}$ , selon la relation :

$$I_{\text{diff}} = -ZF D_{\text{Me}^{Z+}} / \delta_{\text{Me}^{Z+}} [\text{Me}^{Z+}] \quad (\text{II. 23})$$

On atteint ainsi le palier de diffusion où le courant est indépendant de la surtension.

$D_{\text{Me}^{Z+}}$  est pris égale à  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour les ions métalliques et  $10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour les protons [17, 18].

Pour les valeurs intermédiaires de la surtension où les deux mécanismes peuvent intervenir au même temps, la relation courant-tension peut s'écrire:

$$I = I_0 [\exp [(-\alpha ZF / RT)\eta] - \exp [(\beta ZF / RT)\eta] / 1 + (I_0 / I_{\text{diff}}) [\exp [(-\alpha ZF / RT)\eta] + \exp [(\beta ZF / RT)\eta]] \quad (\text{II. 24})$$

On obtient l'allure du courant en fonction de la surtension représentée sur la figure (II. 5).



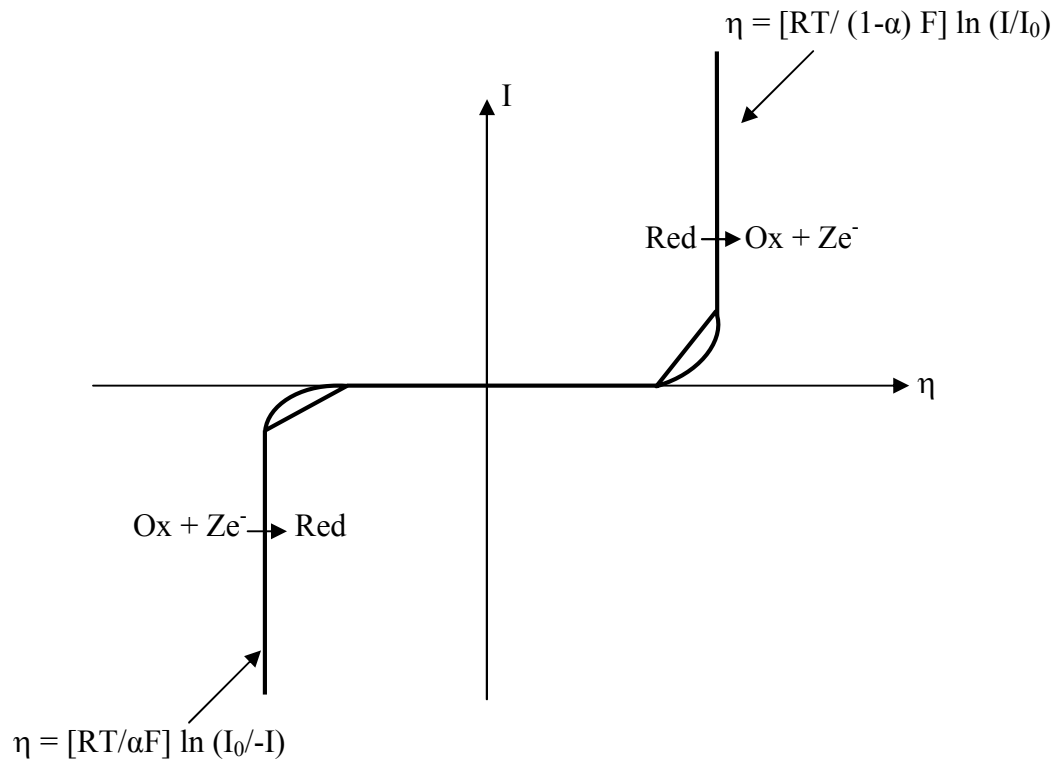


Fig. II.3 : Allure de la courbe  $I(\eta)$  d'après l'équation (II. 20) et (II. 21).

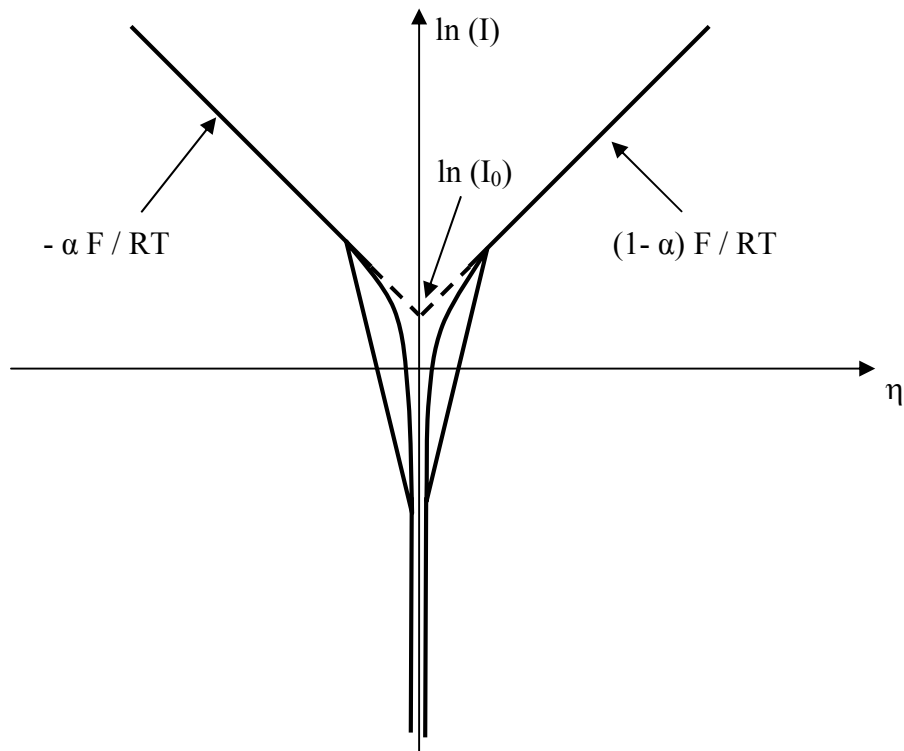


Fig. II.4: Représentation de Tafel (1905).

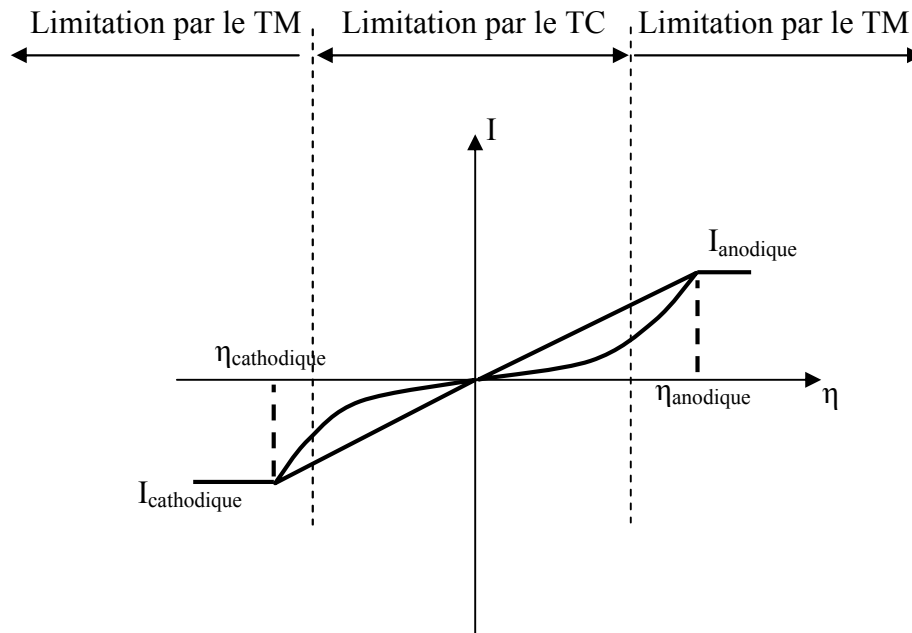


Fig. II. 5 : Allure de la courbe  $I(\eta)$  illustrant la transition entre le régime où le courant est limité par le TC (pour les faibles surtensions) au régime où le courant est limité par le TM (fortes surtensions)

## II. 9. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation théorique du processus d'électrodéposition. Nous avons montré que c'est un processus électrochimique qui se fait selon des étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes,  $\text{Me}^{Z+}$ , en atomes métalliques,  $\text{Me}$ , et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat. Nous avons présenté les différents modes de croissance, mécanisme de Frank-Van der Merve (2D), mécanisme de Volmer-Weber (3D) et mécanisme de Stranski-Krastanov (2D suivie de 3D). Nous avons donné dans ce chapitre également, l'équation de Nernst qui décrit l'aspect thermodynamique du processus de dépôt et qui fait introduire les concentrations des espèces Ox et Red de la solution. Nous avons défini la notion de surtension de déposition qui représente la différence entre le potentiel de réduction du métal est celui de Nernst.

Dans la section qui suit nous présenterons les différentes techniques expérimentales d'analyse physique et chimique.

---

---

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T1, Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [2] C. Léger « L'electrod'eposition en cellule mince sous l'œil d'un interféromètre : une étude expérimentale et théorique de processus limités par la diffusion », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (1999).
- [3] F. Hamadach, « Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique », Thèse de doctorat, USTHB, Alger, (2005).
- [4] G. Millazzo, « Electrochimie », T2, Ed. Dunod, Paris (1969).
- [5] M. Fouletier, J. B. Mathieu and P. Noual, « Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie», Pluralis, p. 71, (1980).
- [6] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim Acta*, 45, 2559 (2000).
- [7] Lorentz et all. *J. Electrochem. Soc*, 149, k47, (2002).
- [8] Lény NZOGHE MENDOME, « Surfaces nanostructurees de nickel electrodepose sur divers substrats de depot : étude de la croissance d'interface et des caracteristiques magnetiques », l'université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [9] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley VCH, New York, p. 192, 1998.
- [10] P.-A. Gaulier, Phénomène de diffusion à l'interface Métal- Polymère : le cas du polyéthylène téréphtalate), Thèse, UCL de luovain (1998).
- [11] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audbert, R. Miallet-Renault. "Électrochimie des concepts aux applications", Ed. Dunod, Paris (2005).
- [12] M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars & Cie, Ed. Paris (1963).

- 
- [13] A. J. Bard et L. Faulkner, *Electrochimie, principes, méthodes et applications*, Masson, Paris (1973).
- [14] V. D. Colle, M. J. Giz and G. Tremiolisi-Filho, *J. Braz. Chem. Soc.* 17, 601 (2003).
- [15] G. Millazzo, « *Electrochimie* », T2, Ed. Dunod, Paris (1969).
- [16] L. Antropov, « *Electrochimie théorique* », Ed. Mir, Moscou, (1979).
- [17] H. Wendt, G. Kreysa, « *Génie électrochimie. Principe et procédés* »T2, Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [18] J. -P. Diard, B. Le Gorrec and C. Montella, *Extrait de cinétique électrochimique*, Hermann, chapitre3 (1996).

## **Chapitre III**

# **Techniques expérimentales et caractérisations**

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques que nous avons été amenés à utiliser pour caractériser les films métalliques déposés. Vu la dimension de ces objets, nous avons fait appel à des techniques spécifiques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais), Diffraction de rayon X (DRX), l'analyse élémentaire par Spectroscopie X à sélection d'énergie (EDX) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS).

Pour commencer, nous sommes amenés à présenter d'abord le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts, ceci ne peut se faire sans avoir passer par la procédure de préparation des échantillons de Silicium. Ainsi, nous ne pouvons ne pas décrire les deux grandes techniques d'étude du processus de dépôt électrochimique, il s'agit ici de la Voltamétrie Cyclique et la chronoampérométrie ou chronopotentiométrie.

### III.2. Préparation des électrodes de travail

L'électrode de travail est réalisée à partir de plaquettes monocristallines de Si-n (111) de résistivité  $0.015 \Omega\text{cm}$ , dopé au Césium (Cs) et à l'antimoine (Sb), le contact ohmique est réalisé à l'aide du mélange eutectique l'Indium-Galium (InGa). Les échantillons sont découpés, nettoyés et montés sur une tige en cuivre, à l'aide de la laque d'argent et enrobés d'une époxy résistante aux acides, puis séchés pendant au moins 24 heures.

Avant chaque expérience l'échantillon est rincé à l'eau désionisée puis immergé dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 20% pendant 30s à 1mn afin de désoxyder la surface pour être directement transféré dans la cellule pour l'élaboration électrochimique.

Le nettoyage des échantillons s'effectue, respectivement, dans le trichloroéthanol ( $50^\circ \text{C}$  de 10 à 15mn), l'acétone ( $50^\circ \text{C}$  de 10 à 15mn), l'éthanol ( $50^\circ \text{C}$  et 10 à 15mn) et enfin dans l'eau désionisée.

### III. 3. Dispositif expérimental pour l'élaboration des dépôts

Pour réaliser les dépôts électrochimiques nous avons utilisé un dispositif à trois électrodes constitué d'une électrode de référence, d'une électrode de travail et d'une contre électrode.

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure (III. 1. a). Il consiste en une cellule électrochimique, en Téflon, à trois électrodes : l'électrode de référence (ER) au calomel saturé ECS, une contre électrode (CE) en platine et une électrode de travail (ET). Elles sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat 362 de marque EG&G Instrument, ce dernier étant piloté par un ordinateur grâce au logiciel "Labvii". Le schéma électrique du dispositif est représenté sur la figure (III. 1. b).

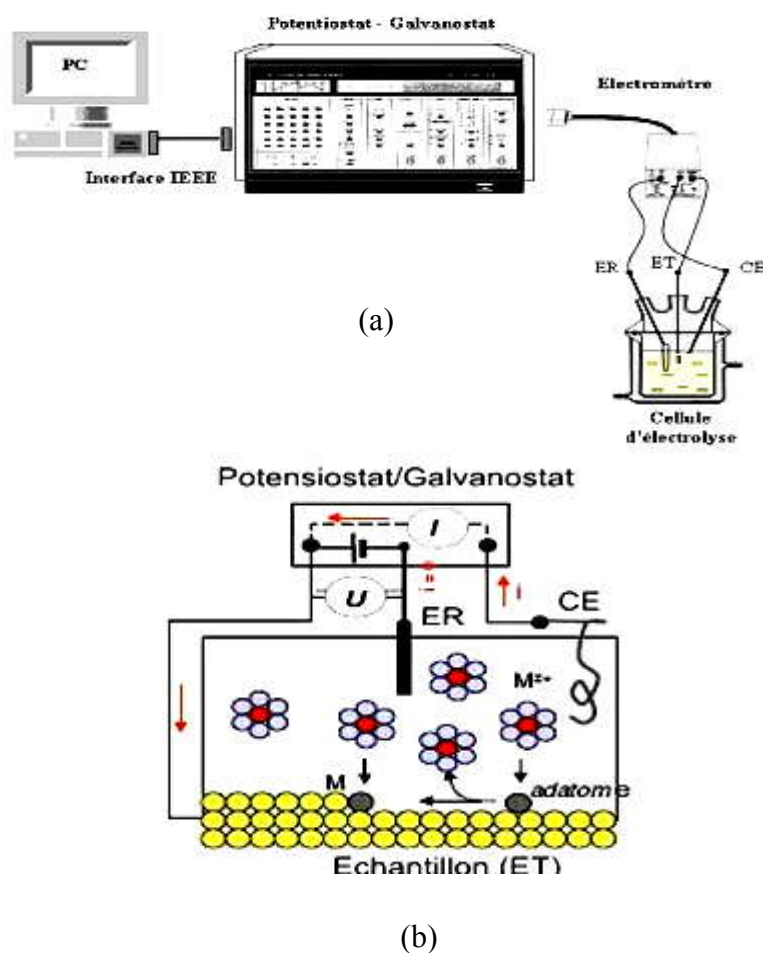


Fig. (III. 1) : a) Dispositif expérimental, b) Schéma électrique de principe du dispositif utilisé pour les dépôts électrochimiques [1]

### III. 3. 1. L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode impolarisable et permet de mesurer les potentiels appliqués au substrat qui constitue l'électrode de travail. La référence des électrochimistes est l'électrode à hydrogène. Elle est réalisée en faisant barboter de l'hydrogène pur dans une solution d'ions  $H^+$  au contact d'une lame de platine. L'électrode à hydrogène est dite normale et est notée (ENH), son potentiel a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Cependant, l'utilisation de l'ENH n'est pas pratique. Il est préférable, alors, d'utiliser des électrodes de référence dites secondaires, de mise en œuvre plus aisée par exemple l'électrode au calomel saturée (ECS) ou l'électrode au sulfate mercurieux (ESS). La plus utilisée de ces références est l'électrode au calomel saturé. Elle est constituée par la chaîne  $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$  (solution), c'est-à-dire que l'électrode de mercure ( $Hg^+/Hg_2Cl_2$ ) est plongée dans une solution de chlorure de potassium (KCl) saturée. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à hydrogène est égale à 0.245V/ENH à 25° C [2]. Dans notre étude, tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé (ECS) et seules leurs valeurs seront mentionnées.

### III. 3. 2. L'électrode de travail

C'est l'électrode dont la surface sert, dans notre cas, de site pour la réduction d'ions métalliques en solution. La nature de l'électrode de travail est choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation. L'électrode de travail utilisée dans notre étude est le Silicium type-n<sup>+</sup>.

### III. 3. 3. La contre électrode

Elle assure le passage du courant dans le circuit et permet sa mesure. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine.



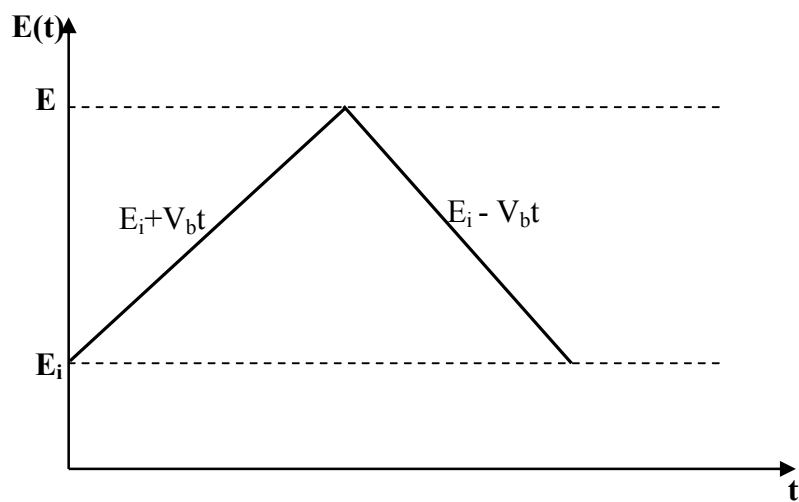
### III. 4. La Voltamétrie et la Voltamétrie Cyclique (VC)

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension ou voltamétrie est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique dans lequel l'électrode de travail est soumise à une variation linéaire de potentiel en fonction du temps. Cette technique consiste alors à enregistrer la réponse en courant de l'électrode et permet d'identifier les processus se déroulant à l'interface solide/liquide. La tension  $E(t)$ , appliquée à l'électrode de travail s'écrit:  $E(t) = E_i \pm V_b t$  (fig. III. 2. a).

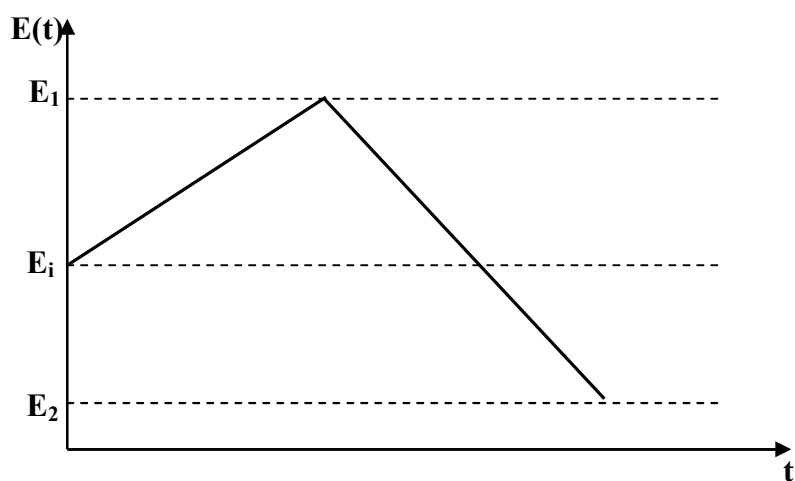
Où  $E_i$  est la valeur initiale de tension d'électrode et  $V_b$  (V/s) la vitesse de balayage. L'intérêt de la voltampérométrie réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui se produit à la surface. La réponse en courant caractérise quant à elle la cinétique de la réaction électrochimique. Ces réactions seront caractérisées par des pics sur le tracé de la caractéristique  $I(V)$ .

Dans le cas de la voltamétrie cyclique, un balayage de potentiel, avec une vitesse constante est appliqué à la cellule, d'une valeur initiale  $E_i$  jusqu'à une borne  $E_1$ , repart vers une borne  $E_2$  avant de revenir à  $E_i$ .  $E_1$  et  $E_2$  sont appelées bornes (cathodique ou anodique) du cycle, les courbes obtenues ont l'allure de la figure (III. 2. b). La valeur de  $E_i$  est souvent prise égale au potentiel libre de l'électrode, encore appelé potentiel de circuit ouvert. C'est le potentiel pour lequel aucun courant ne traverse l'électrode. Lorsqu'un courant négatif est enregistré, par convention, on parle du courant cathodique. Par contre, si un courant positif apparaît, on parle alors du courant anodique.

La voltamétrie cyclique est, alors, une méthode principale pour étudier la dépendance potentiel-courant d'un système d'électrode-électrolyte [1 et 2].



(a)



(b)

Fig. III. 2: a) Voltampérométrie à balayage linéaire  
b) Voltamétrie cyclique.

### III. 5. La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie

La chronoampérométrie et la chronopotentiométrie sont deux méthodes qui consistent, respectivement, à suivre l'évolution du courant lorsqu'on impose une tension à l'électrode de travail et à suivre l'évolution de la tension quand on impose un courant à cette électrode. Ces deux modes sont appelés, respectivement, potentiostatique et galvanostatique. Le choix des potentiels, ou des densités de courant, de dépôt pour l'élaboration des couches métalliques par chronoampérométrie, ou chronopotentiométrie, se fait à partir d'expériences de voltampérométrie cyclique.

Cependant, le mode galvanostatique présente des inconvénients, notamment dus aux perturbations liées à la variation de charge de la double couche [2].

D'autre part, le mode potentiostatique a habituellement la préférence des électrochimistes, car la valeur du potentiel de l'électrode imposée est liée aux réactions qui seront susceptibles de se produire [3].

#### III. 5. 1. Exemple de chronoampérométrie

La figure (III. 3) représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt du CoMo sur le silicium à un potentiel égale à -1.25V pendant 5min. Nous pouvons observer trois différentes régions :

- Région (I) : correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- Région (II) : correspond à la croissance des germes et leur recouvrement, le temps de cette région est appelé, *temps d'induction* [4].
- Région (III) : correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution (eq de Cottrell) [4 et 5]:

$$i(t) = \frac{z F c D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{III. 1})$$

Où :

C : et la concentration des espèces électroactives,

F : la constante de Faraday égale à

D : et coefficient de diffusion des espèces électroactives.

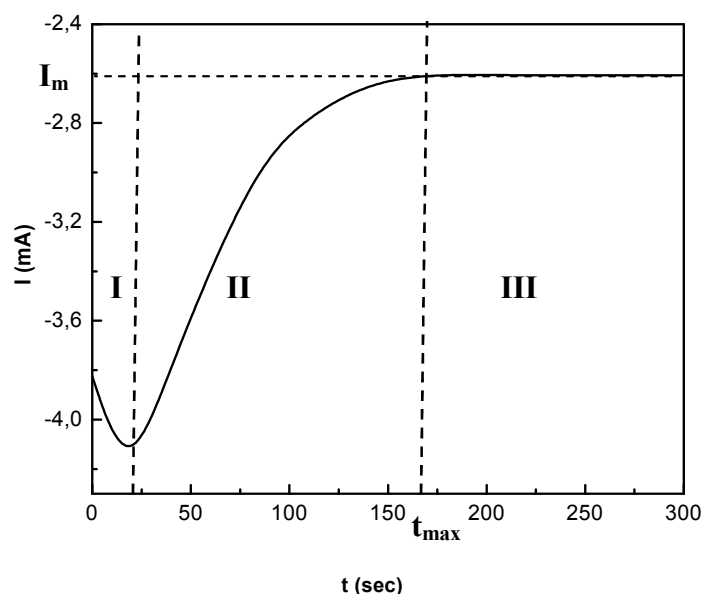


Fig. III. 3: Courbe obtenue par chronoampérométrie lors d'un dépôt de CoMo sur le Si à  $V = -1.25V$ .

### III. 6. Caractérisation par diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristalline et la composition chimique d'un solide ayant une densité électronique périodique.

Le diffractomètre employé dans ce travail est de type: Philips X-Pert Pro (au niveau du CDTA et du CRNA). La longueur d'onde utilisée est celle du  $CuK\alpha$ :  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ .

#### III. 6. 1. Principe DRX

Le diffractomètre est composé d'une source de rayons X, d'une chambre où les échantillons seront déposés et d'un détecteur qui enregistre l'intensité lumineuse

diffraquée en fonction de l'angle de diffraction. L'acquisition des données se fait sur ordinateur grâce à un logiciel réalisé en langage de programmation graphique.

La diffraction provient des plans d'atomes. La lumière frappe deux plans successifs et subit une interférence. L'interférence est constructive lorsque la relation suivante est respectée [6 et 7]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III-2})$$

C'est la loi de Bragg où :

$d_{hkl}$  la distance interplanaires des plans (hkl) d'un réseau cristallin ( $m$ ),  $hkl$ ,

$\theta$ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl) ( $^{\circ}$ ),

$n$ : le nombre entier appelé ordre de la réflexion ;

$\lambda$  : la longueur d'onde ( $m$ ).

### III. 7. Microscopes électroniques à balayage (MEB)

Dans notre travail, nous avons utilisé trois microscopes électroniques à balayage: le microscope Philips XL 30 ESEM situé au niveau du CRNA (centre de recherche nucléaire d'Alger), le microscope JEOL JSM-6360LV situé au niveau du CDTA (centre de développement des technologies avancées) et le troisième est le microscope Philips 505 SEM situé au niveau de l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium).

#### III. 7. 1. Principe du MEB

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le MEB se compose : (voir figure. III. 4)

- D'une colonne optique à électrons.
- D'un circuit de vide
- D'une partie électronique.

La colonne est remarquablement courte, étant donné qu'il n'y a que trois lentilles pour focaliser les électrons en une sonde fine sur l'échantillon. Et qu'il n'y a pas d'autres lentilles sous ce dernier. En revanche, la chambre échantillon est plus grande, du fait que le MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon, si ce n'est celui de la chambre. La partie électronique contient les circuits de balayage et d'affichage. De surcroît, les blocs d'alimentation des lentilles et de haute tension sont sensiblement moins encombrants.

L'interaction du faisceau d'électrons et le volume micrométrique de l'échantillon, donne naissance d'autres électrons d'énergies différentes, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X... etc. La collecte des électrons secondaires à l'aide d'un détecteur permet de former une image donnant la topographie du dépôt obtenu.

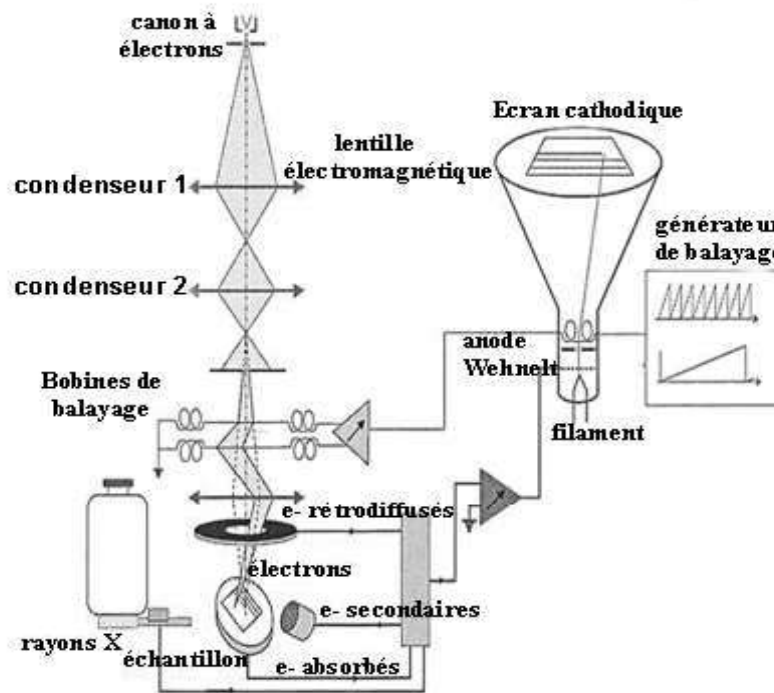
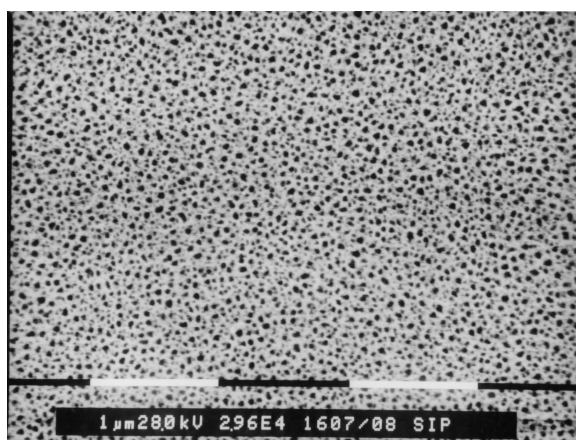


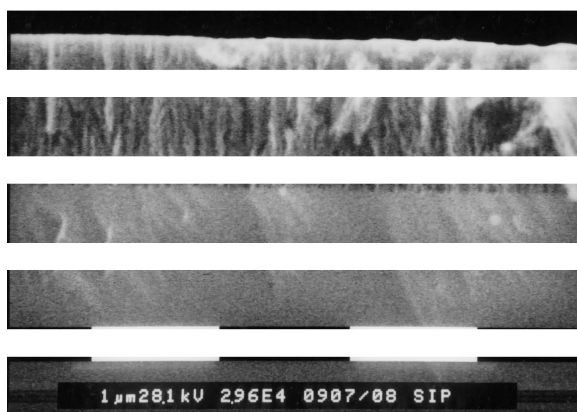
Fig. III. 4 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage

### III. 7. 2. Exemple d'une analyse par MEB

La figure (III. 5) montre la morphologie, vue de surface (III. 5. a) et en section (III. 5. b), du silicium poreux. Les conditions d'obtention de cette structure seront exposées plus loin. Ces deux figures ont été réalisées par MEB en balayant, une zone des échantillons du Si poreux, avec un faisceau d'électrons de (28 kV) d'énergie 10000 fois agrandi.



(a)



(b)

Fig. (III. 5) : Photo MEB d'une morphologie du silicium poreux,

- a) vue de surface
- b) vue de section.

### III. 8. Analyse par EDS (Energy Dispersion Spectrometry)

Cette technique présentée par CASTING en 1951 permet de déterminer la concentration des éléments présents, dans un volume de matière très réduit. Son principe est fondé sur l'exploitation du rayonnement X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons localisé à la surface. La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons.

#### III. 8. 1. Principe d'EDS

Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueur d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry WDS), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry EDS).

Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Li-Si qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents. La précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats suivant la précision escomptée.

Dès que l'on a le spectre, il est facile d'effectuer l'analyse qualitative de l'échantillon en repérant la position en énergie des raies caractéristiques d'émission correspondant à des niveaux d'énergie dont les tables donnent la nature de l'élément chimique concerné. L'acquisition des spectres des rayons X et le calcul des concentrations est fait par traitement informatique qui se base sur l'analyse X en dispersion d'énergie.

L'analyse élémentaire EDS des échantillons a été réalisée à l'aide de deux microscopes, le microscope Philips XL 30 ESEM (CRNA) et le microscope JEOL JSM-6360LV (CDTA).

### III. 9. Analyse par SIMS

La recherche sur les matériaux et les procédés de l'électronique exige des outils de caractérisation sophistiqués permettant d'étudier de manière approfondie les propriétés morphologiques, structurales, chimiques et fonctionnelles des matériaux de base et des dispositifs.



L'analyse chimique élémentaire en particulier, revêt une très grande importance car les différentes étapes d'élaboration de matériaux semi-conducteurs et de réalisation des composants comportent l'introduction, volontaire ou non, d'éléments étrangers et de défauts dans le matériau massif ou le dépôt de couches minces, dont l'impact sur les propriétés physiques (électriques, mais aussi optiques, magnétiques ou mécaniques) est considérable. Avec la réduction de la taille des circuits les méthodes d'investigation utilisées doivent être de plus en plus fines et capables de détecter des traces d'impuretés de plus en plus faibles dans des volumes de plus en plus petits.

La méthode standard utilisée dans les laboratoires de semi-conducteurs est la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) qui est capable de détecter des concentrations d'impuretés inférieures au ppb et de mesurer la profondeur de pénétration.

La Spectrométrie de Masse des ions Secondaires est une technique d'expertise des matériaux et des échantillons bien adaptée à la microélectronique, puisque les performances de l'analyseur permettent d'obtenir un excellent compromis entre la sensibilité dans la détection des éléments, parfois en quantités très faibles dans les composants et la résolution en profondeur.

### III. 9. 1. Principe du SIMS

La technique SIMS est une technique d'analyse de surface qui présente une excellente sensibilité et dynamique, ainsi qu'une bonne résolution latérale et/ou en profondeur, suivant l'application envisagée. La surface est pulvérisée par un bombardement ionique (figure. III. 6).

L'énergie typique selon l'application [8, 9]. SIMS est une technique d'analyse destructive. Les ions primaires sont émis par une source à ions avant d'être accélérés vers l'échantillon à analyser. Au niveau de l'échantillon les interactions ions-substrats dépendent du type d'ions primaires, des conditions de bombardement et de la cible. Des atomes/molécules et des ions sont éjectés de l'échantillon. Pour la technique SIMS les ions soit positifs, soit négatifs sont détectés Dans le spectromètre de masse, les ions sont sélectionnés selon leurs masses. Finalement l'intensité des ions secondaires est mesurée par des détecteurs [10].

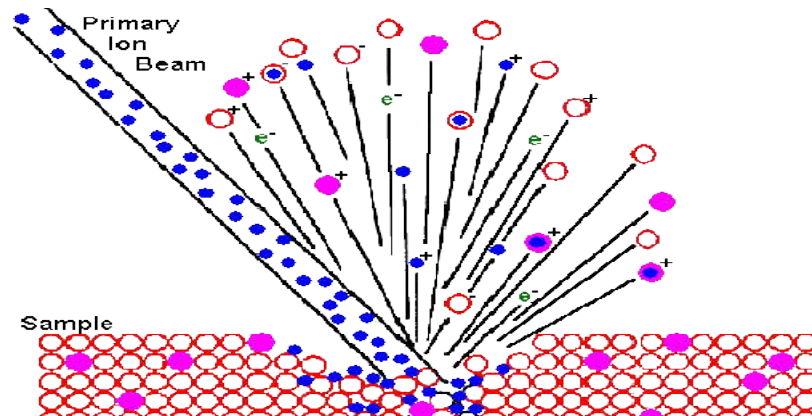


Fig. III. 6 : Principe de SIMS

### III. 9. 2. Domaines d'applications de la technique SIMS

La technique SIMS est particulièrement sensible, ce qui la rend intéressante dans le cadre d'analyse de surface pour la détection et la localisation d'éléments avec des concentrations du ppm [11] voir du ppb [12].

Une autre application du SIMS est la réalisation de profils en profondeur qui révèle la distribution d'un ou plusieurs éléments en fonction de la profondeur dans l'échantillon [13]. Le profilage en profondeur peut être utilisé pour suivre les traces, pour analyser les implants, pour déterminer la composition d'un échantillon, et pour analyser les empilements de plusieurs couches.

### III. 10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes techniques d'analyse permettant l'étude de la réaction de réduction des cations métalliques, par voltamétrie cyclique, l'observation de la morphologie des films métalliques déposés et la détermination de leurs épaisseurs, par MEB, la caractérisation structurale, par DRX, et l'identification des éléments chimiques en présence, par EDS ainsi l'analyse par SIMS nous donne des informations sur le profil de concentration ; avec cette technique nous pouvons aussi déterminer l'épaisseur des couches déposées. Le principe de chacune de ces techniques d'analyse a été décrit dans ce chapitre.

Nous avons présenté aussi, dans ce chapitre, le dispositif expérimental pour l'élaboration électrochimique des dépôts métalliques et qui est composé d'une cellule électrochimique et les trois électrodes (de référence, la contre électrode et l'électrode de travail).

---

---

### Bibliographie du chapitre III

- [1] P. Allongue, F. Maroun, J. Phys. : Condens. Matter 18, S97 (2006).
- [2] Y. Dahmane, «Elaboration et propriétés de nanofils de CoPt et FePt électrodéposés », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble1 (2007).
- [3] W. Plieth, “Electrochemistry for Materials Science”, Elsevier, Oxford, 2008
- [4] A. A. Pasa, and W. Schwarzacher, phys. stat. sol. (a) 173, 73 (1999).
- [5] A.J. Bard and L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley, New York 1980.
- [6] P. Zhang, P.S. Kim and T.K. Sham, J. Appl. Phys. 91 (2002) 6038.
- [7] Nutan Gupta, A. Verma, Subhash C. Kashyap, D.C. Dube, Solid State Communications 134, 689–694 (2005).
- [8] D. Schuetzle, T. J. Prater, S. Kaberline, J. E. de Vries, A. Bayly, P. Vohralik, Rev. Sci. Instrum., AIP, 60, 53 (1989).
- [9] C. M. Ng, A. T. S. Wee, C. H. A. Human, A. See, Nuch. Instrum. Methods in Phys. Res B, 179, 557 (2001).
- [10] E. Darque-Cretti, H. N. Migeon, M. Aucouturier, dans Emission ionique secondaire SIMS, Procédures d’analyse P2, 619.
- [11] E. Darque-Cretti, H. N. Migeon, M. Aucouturier, dans Emission ionique secondaire SIMS, Principe et appareillage, P2, 618.
- [12] M. Pellin, C. Young, W. Calaway, D. Gruen, Nuch. Instrum. Methods in Phys. Res B, 13, 653 (1986).
- [13] Y. Yamamoto, N. Shimidaira, Appl. Surf. Sci., 255, 860 (2008).

# **Chapitre IV**

## **Silicium Poreux**

## IV. 1. Introduction

Le silicium poreux (SiP) est une forme micro structurée du silicium élaborée à la fin des années 50. Sa structure poreuse offre des propriétés originales qui ont tout d'abord été étudiées pour ses caractéristiques liées à l'isolation électrique et à la photoluminescence [13].

La porosité induite dans le silicium par attaque électrochimique influe largement sur ses propriétés thermiques, faisant chuter la conductivité thermique du matériau d'un facteur 100 et plus après divers traitements thermiques oxydants. Cette faible valeur de conductivité thermique récemment mise en évidence, autorise alors l'emploi du silicium poreux comme isolant thermique [14, 15].

Dans ce chapitre, nous allons présenter un bref historique sur le silicium poreux. Ensuite nous donnons les différentes méthodes de formation de ce dernier tout en passant par l'influence des principaux paramètres d'élaboration sur les différents types de silicium poreux ainsi que les caractéristiques des couches poreuses.

## IV. 2. HISTORIQUE

Le silicium constitue près de 28% de l'écorce terrestre. Il est l'élément le plus répandu après l'oxygène. Il n'existe jamais à l'état natif mais se présente sous forme de silice ou de silicates complexes. Environ 40% des minéraux courants contiennent du silicium [2]. Le quartz, les variétés de quartz (comme l'onyx, le silex et le jaspé) sont des cristaux de silice naturels. Le dioxyde de silicium est le principal constituant du sable. Les silicates (comme les silicates d'aluminium, de calcium et de magnésium) sont les principaux constituants des argiles, des sols, des roches et des pierres semi-précieuses comme le grenat, la topaze et la tourmaline. [1]

C'est en 1823 que le silicium fut séparé de ses composés par le chimiste suédois Jöns Jakob BERZELIUS, mais dès 1787, Antoine Laurent de LAVOISIER en avait soupçonné l'existence. L'origine du nom silicium vient du mot latin "silicis" signifiant "silex".

Avec ses multiples formes, ce matériau « providentiel » a connu des fortunes diverses et toutes exaltantes. De la structure mono et polycristalline des années 50 et 60, on est passé à une phase amorphe « hydrogénée » en couche mince qui a accaparé d'énormes efforts durant les années 70 et 80. La présence d'hydrogène dans le plasma de dépôt des amorphes a engendré la croissance directe d'une structure nanocristalline aux propriétés électroniques et optiques remarquables, présentant de réelles potentialités d'applications en microélectronique (transistors en film mince). L'intérêt continue à être porté à toutes ces formes dont les propriétés spécifiques exceptionnelles, combinées à la parfaite maîtrise de la technologie du silicium, ont conduit au quasi monopole de ce matériaux sur l'industrie de la microélectronique avec plus de 95 % du marché.

Le seul domaine qui échappe encore au silicium est celui de l'optoélectronique. Son emploi en ce domaine se heurte à deux inconvénients majeurs. Il y a, d'une part, la largeur de la bande interdite qui, à l'état massif, vaut 1,1 eV et correspond, par conséquent, à des transitions radiatives interbandes se situant dans le domaine de l'infrarouge et non celui du visible. A signaler, d'autre part, le caractère indirect des transitions en question, responsable du piètre rendement radiatif du silicium : il est 10000 fois plus faible que celui des matériaux ou composés à gap direct tels que l'arséniure de gallium GaAs, le phosphore d'indium InP, et dernièrement le nitrure de gallium GaN. Ces composés occupent jusque-là le créneau de l'optoélectronique avec la difficulté que l'on sait pour leur intégration à la technologie du silicium, sans oublier leur coût relativement élevé.

Cependant, cette situation est susceptible d'être radicalement bouleversée avec les perspectives ouvertes par la découverte de L.T. Canham, à l'aube de cette décennie, d'une émission visible et intense à température ambiante du silicium poreux obtenu par anodisation électrochimique [3]. Cette découverte a suscité un nombre impressionnant de travaux sur le silicium poreux, donnant lieu à quelques 1500 publications recensées au début de ce travail, et a rendu le silicium poreux un matériau très prometteur pour les dispositifs optoélectroniques.

C'est en 1956 qu'Uhlirs [16] à Bell Labs aux USA découvre une forme microstructurée du silicium. Au cours d'une étude sur l'électropolissage du silicium par une solution d'acide fluorhydrique (HF), il observe que la surface des wafers est entièrement recouverte d'un dépôt noir assimilé alors à une forme particulière d'oxyde.

En 1957, Fuller et Ditzemberg [17] font la même observation mais dans une solution de  $\text{HFHNO}_3$  soumise à un courant électrique. Après analyses, ils observent l'aspect poreux du matériau: Le silicium poreux est né.

Watanabe et al. [18] en 1975 réalisent un film épais de  $\text{SiO}_2$  depuis un film de silicium poreux qu'ils oxydent.

La première utilisation concrète des caractéristiques du silicium poreux a été faite par Imai au NTT labs à Tokyo en 1981 qui réalise une structure isolée électriquement grâce au silicium poreux.

C'est cette utilisation comme isolant électrique de type SOI (Silicon On Insulator) du silicium poreux qui prédomine jusqu'au début des années 90 [19, 20, 21, 22]. En 1990, seuls 200 papiers environ ont été publiés sur le silicium poreux durant les 35 années écoulées depuis sa découverte, Figure (IV.1).

Dès 1990, Canham et al. [23] et Lehman et GÖsele [24] s'intéressent aux propriétés de photoluminescence du silicium poreux. Ils rapportent que le silicium poreux présente une bande de gap amélioré par rapport au silicium monolithique qui influe sur les effets quantiques liés aux dimensions.

La photoluminescence est alors explorée dans toute la gamme du spectre visible. L'origine de cette photoluminescence est un sujet assez controversé qui engendrera un nombre important de communications tentant d'expliquer le phénomène à travers les observations de la microstructure et les analyses spectroscopiques d'émission de lumière.

Les propriétés physiques du silicium poreux ont été ensuite étudiées en détail par Vial et Derrien [25] et ont conduit à la réalisation de nombreuses applications comme matériau photoluminescent [26], couches sacrificielles pour la microstructuration des microsystèmes [27], couche sensible de capteur de gaz ou dispositifs photovoltaïques.



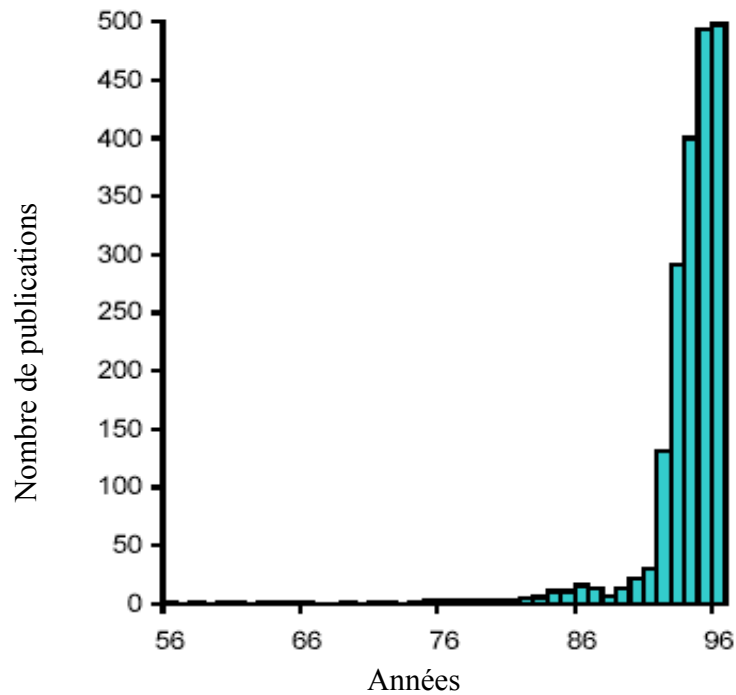


Figure IV.1: nombres de publications sur le silicium poreux par an depuis 1956 jusqu'à 1996 (Source Canham et al. [23])

### IV. 3. Formation du silicium poreux

#### IV. 3.1. Régime de formation

Un exemple de procédé électrochimique est donné par l'électropolissage. Il consiste très schématiquement à mettre en contact physique et électrique un matériau cristallin et une solution ionique (voir dessin Figure IV.2).

La Figure IV.2 montre une caractéristique type courant-tension (I-V), obtenue sur un substrat de type p fortement dopé (p+).

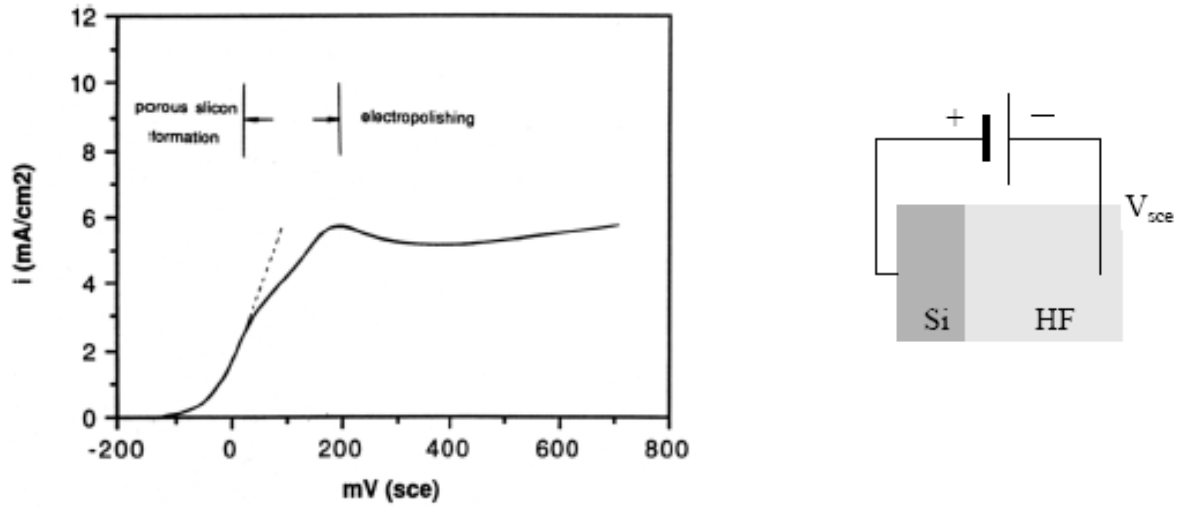


Figure IV.2: Caractéristique I-V d'un substrat p+ pour [HF] = 1% [19].

Avec  $V_{sce}$  (tension semiconducteur-électrolyte définie par rapport à une électrode de référence).

Le régime de formation du silicium poreux s'obtient pour les faibles courants alors que le régime d'électropolissage est observé pour les courants beaucoup plus élevés. On définit ainsi le courant critique  $j_c$ , début d'une phase de transition entre ces deux régimes. Qualitativement quelle que soit la concentration en HF, les courbes I-V obtenues sont les mêmes. Elles ne se distinguent que par des courants critiques différents comme le montre la Figure (IV.3), représentant en échelle logarithmique l'augmentation du courant critique en fonction de la concentration en acide fluorhydrique de la solution [19]. Plus la concentration en HF est importante et plus le courant critique est élevé. Il en résulte que la plus grande plage de densité de courant de formation est obtenue pour des concentrations élevées, supérieures à 25%. Cette propriété sera utilisée pour la formation de multicouches à base de silicium poreux. Pour résumer, on remarquera que le régime de formation du silicium poreux correspond plutôt à de faibles densités de courant et à de fortes concentrations en acide fluorhydrique et ce quel que soit le dopage du substrat.

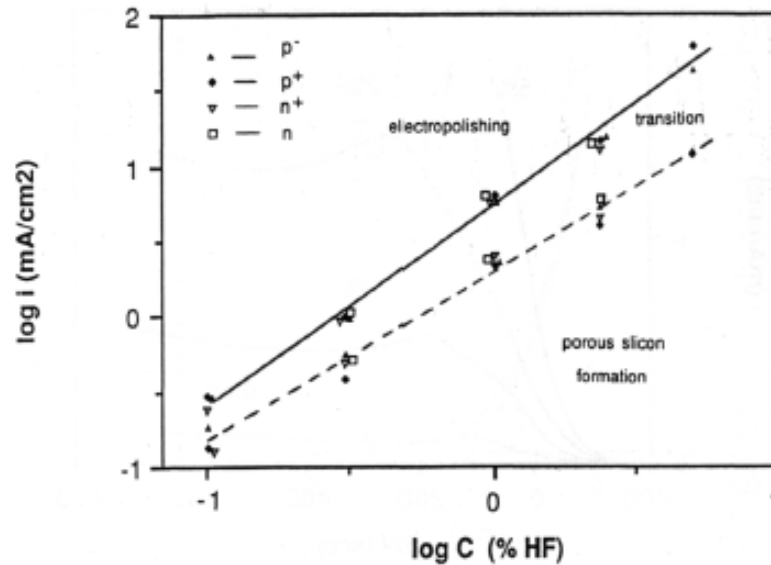


Figure IV. 3: Courants critiques de formation en fonction de la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte pour tous les types de substrats utilisés dans la formation du silicium poreux. Des caractéristiques similaires sont observées quel que soit le type de substrat. Les courbes en pointillés et en trait plein correspondent respectivement aux courants caractérisant le début et la fin de la zone de transition [19].

### IV. 3. 2. Les méthodes d'élaboration du silicium poreux

Les trois grandes méthodes d'élaboration du silicium poreux sont la structuration surfacique par plasma pour la voie dite « sèche », la dissolution chimique et l'anodisation électrochimique pour la voie dite humide. [20]

#### IV. 3. 2.1. Elaboration sèche

Dans la voie d'élaboration sèche du silicium poreux, on utilise deux méthodes: l'érosion par plasma (spark processing) et le dépôt par PECVD de nanocristaux de silicium.

Lors de l'érosion par plasma [21], une décharge haute tension se produit entre une anode et le silicium (cathode). Les électrons émis par le silicium sont accélérés vers l'anode et ionisent les molécules de gaz de l'enceinte. Les ions formés sont alors accélérés vers la cathode silicium où leur impact libère une chaleur suffisante à l'évaporation du silicium.

Le dépôt PECVD de nanocristaux de silicium est réalisé à partir de silane  $\text{SiH}_4$  par décharge dans un champ RF. On peut atteindre des vitesses de dépôt de plusieurs nanomètres par minute [22].

#### **IV. 3. 2. 2. Elaboration humide**

Les Méthodes d'élaboration par voie humide du silicium poreux sont l'anodisation électrochimique et la dissolution chimique.

##### **➤ la dissolution chimique**

Elle consiste en l'obtention du silicium poreux à partir d'une solution composée de HF,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [23], sans intervention d'un courant électrique. Oxydation puis dissolution de l'oxyde conduise à la formation de silicium poreux mais de façon limitée. En effet, après un certain temps, le processus chimique s'arrête de lui même.

##### **➤ L'anodisation électrochimique**

Elle consiste à faire varier un paramètre électrique au sein d'un système silicium-électrolyte. On peut travailler soit à tension constante et courant variable, soit à courant constant et tension variable.

##### **➤ Les cellules d'anodisation**

Deux types de cellules d'anodisation sont été utilisés, pour la fabrication du silicium poreux:

##### **a) Cellule d'anodisation simple**

Cette cellule d'anodisation en Téflon utilise un contact électrique métallique sur la face arrière du wafer de silicium. Cette même face arrière est isolée de la solution HF/Ethanol par un joint torique. Ainsi, seule la face avant est exposée à l'attaque par les électrolytes. Le diamètre du joint torique commande le diamètre de la tâche de silicium poreux obtenu (Figure IV.4).

Dans cette configuration, des tâches uniformes et homogènes sont obtenues pour les wafers de très faible résistivité (typiquement  $\rho < 0,02 \Omega\text{cm}$ ) qui autorise un contact ohmique de bonne qualité sur la face arrière.

Néanmoins, pour des wafers plus faiblement dopés présentant des résistivités accrues (typiquement  $\rho > 1 \Omega\text{cm}$ ), il est nécessaire de recourir à une étape d'implantation d'une forte dose de dopant sur la face arrière (typiquement: dose= $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à 80KeV de bore pour le type p ou de phosphore pour le type n) suivie d'un recuit d'implantation à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

Ce surdopage de la face arrière pallie efficacement une résistivité trop faible de l'ensemble du wafer et assure un bon contact ohmique.

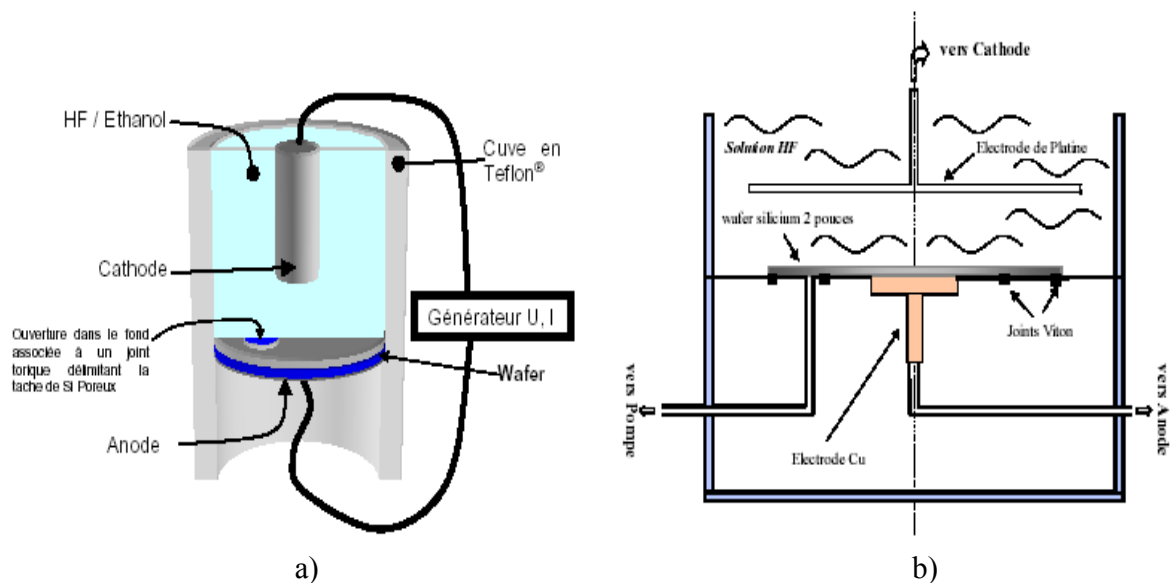


Figure IV. 4: cellule d'anodisation simple pour la réalisation de tâches de silicium poreux [24]

- a) Vue schématique en coupe
- b) Représentation schématique

Cette cellule présente l'intérêt d'une rapidité de mise en œuvre et permet l'obtention de couches de silicium poreux uniformes et homogènes. Elle permet également une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la porosité des couches par un contrôle du courant d'anodisation et du temps d'exposition.

### b) Cellule d'anodisation à double réservoir

Cette cellule utilise un contact sur la face arrière de type électrolytique. Elle est composée de deux demi-réservoirs dans lesquels sont placés les mélanges HF/Ethanol. Ainsi les deux faces du wafer sont exposées au liquide électrolytique. Le wafer joue le rôle de barrière entre les deux demi réservoirs. Un masque en Téflon doté d'un orifice et d'un joint torique est disposé sur la face à traiter de la même manière que pour la cellule simple, figure (IV.5).

Le contact de la face arrière est assuré dans ce cas par la solution HF/Ethanol.

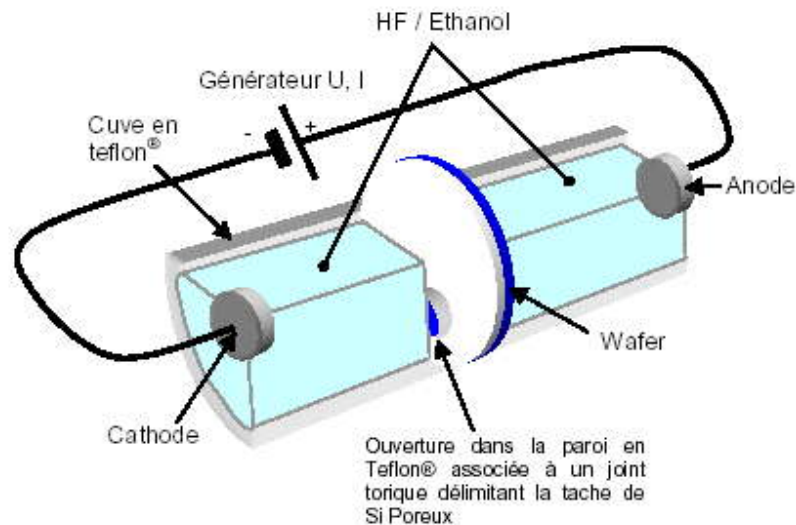


Figure IV.5 : Vue schématique en coupe d'une cellule d'anodisation à double réservoir pour la réalisation de taches de silicium poreux.

Ce type de cellule peut également être équipé d'un système de pompe pour évacuer les bulles formées lors de la réaction d'anodisation ainsi que pour régénérer la solution dans laquelle la concentration des espèces diminue au cours de la fabrication du silicium poreux.

Les deux électrodes sont placées aux extrémités de chaque demi-réservoir. Elles sont constituées de platine ou d'or assurant ainsi une bonne stabilité chimique face à l'attaque de l'HF.

De la même manière que pour la cellule simple, un fort dopage est recommandé pour l'obtention de couches uniformes. Le cas échéant, une implantation face arrière d'une dose importante est également à prévoir.

Les résultats obtenus avec cette cellule sont comparables à ceux obtenus avec la cellule simple.

### ➤ Conditions de formation par l'anodisation électrochimique

Le silicium poreux est obtenu par attaque électrochimique d'un substrat monocristallin de silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique (HF). Le silicium constitue l'anode, tandis qu'un métal inerte (platine) immergé dans l'électrolyte joue le rôle de la cathode. Les principaux paramètres entrant en jeu sont :

#### a) le dopage du substrat de silicium

La nature du substrat (n, p, n<sup>+</sup>, p<sup>+</sup>) détermine le type de silicium poreux: nano, méso ou macro-poreux.

Le silicium poreux conserve un caractère monocristallin [25]. Cependant, son paramètre de maille s'avère légèrement supérieure à celui du substrat silicium [25], la différence augmentant avec la porosité. Par exemple, Bomchil et al. [26] évaluent la différence de paramètre de maille entre le silicium poreux et le substrat à  $\Delta a/a = 10^{-3}$  pour une porosité de 72% sur un substrat p<sup>+</sup>.

L'orientation cristallographique du substrat détermine également la direction de propagation des pores au sein du silicium poreux. Chuang et al. [27] puis Smith et Collins [28] relatent une propagation préférentielle des pores selon la direction cristallographique <100>.

Pour un substrat d'orientation (100), les pores se propagent donc perpendiculairement à la surface, le long des lignes de courant, délimitant ainsi une structure colonnaire.

Pour un substrat (110), deux directions <100> sont équivalentes : les pores ne suivront plus les lignes de courant mais présenteront une structure en Zigzag.

Pour un substrat (111), trois directions  $\langle 100 \rangle$  sont équivalentes: les pores se propagent alors perpendiculairement à la surface, suivant approximativement la direction  $\langle 111 \rangle$ .

Enfin, il a été récemment rapporté que la vitesse de croissance des pores suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  est supérieure à celle relative à la direction  $\langle 111 \rangle$  [29].

#### b) le dosage de la solution en HF

L'électrolyte utilisé dans notre étude est composé d'acide fluorhydrique HF, d'eau et d'éthanol. La concentration en acide fluorhydrique est variable, et est obtenue à partir d'une solution initiale, à concentration donnée (par exemple: à 49.9%), d'HF que l'on dilue avec de l'eau désionisée.

A densité de courant égale, lorsque l'on diminue la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte, la porosité augmente.

L'éthanol joue le rôle de surfactant : il permet d'augmenter la mouillabilité de la solution vis à vis du silicium, favorisant ainsi la pénétration des ions fluorures  $F^-$  jusqu'au fond des pores. Il permet également de limiter l'accumulation des bulles d'hydrogène formées lors de la réaction d'anodisation. Ainsi l'éthanol autorise une gravure homogène en profondeur [30] et par suite une plus grande homogénéité des couches de silicium poreux. Une variation de la concentration en acide fluorhydrique de l'électrolyte au cours de l'anodisation autorise l'obtention d'une superposition de couches de silicium poreux présentant des porosités différentes.

#### c) la densité de courant d'anodisation

Lorsqu'on se rapporte à la caractéristique courant-tension du système silicium-électrolyte, il apparaît que la densité de courant est un paramètre critique pour l'obtention de silicium poreux. En effet, pour une densité de courant supérieure au seuil, l'anodisation électrochimique du silicium est supplantée par son électropolissage.

Pour les fortes densités de courants, le processus limitant la gravure du silicium est la diffusion des ions fluor  $F^-$  régie par le champ électrique local. Au niveau d'un défaut de surface, le champ électrique est maximal d'où une forte densité de trous entraînant l'électropolissage.



Pour les faibles densités de courant, le processus limitant la gravure du silicium est la diffusion des trous vers l'interface silicium-électrolyte où les ions  $F^-$  sont prépondérants.

Le fond d'une aspérité concentre les trous d'où la formation d'un pore. Le processus s'auto alimente alors, l'anodisation se déroulant préférentiellement au fond du pore du fait de la passivation des parois de ce dernier.

Par ailleurs pour une concentration d'acide fluorhydrique donnée, lorsque la densité de courant augmente la porosité augmente.

Nous modélisons l'interface silicium-électrolyte par un contact Schottky en série avec une résistance d'interface. Une zone de déplétion se forme autour de chaque pore, entre l'électrolyte et le substrat silicium, figure (IV.6). La largeur de cette zone de charge d'espace dépend de la résistivité du substrat.

Pour une faible densité de courant, les trous s'accumulent au fond des pores, là où la largeur de la zone déplétée est minimale et permet le passage du courant. La gravure s'effectue alors préférentiellement selon une seule direction.

Pour une forte densité de courant, la chute de potentiel à travers la résistance d'interface augmente, diminuant alors la largeur de la zone déplétée et permettant ainsi le passage du courant sur une plus grande surface. La gravure est donc favorisée, entraînant une augmentation de la porosité.

Durant l'anodisation, la dissolution du silicium se déroule préférentiellement à l'interface entre le silicium poreux et le substrat silicium. Enfin, comme dans le cas d'une variation de la concentration en acide fluorhydrique en modifiant la densité de courant au cours du processus, on peut donc réaliser une superposition de couches de porosité différente. La transition entre deux porosités sera soit brutale (variation brutale de la densité de courant), soit progressive (variation progressive de la densité de courant).

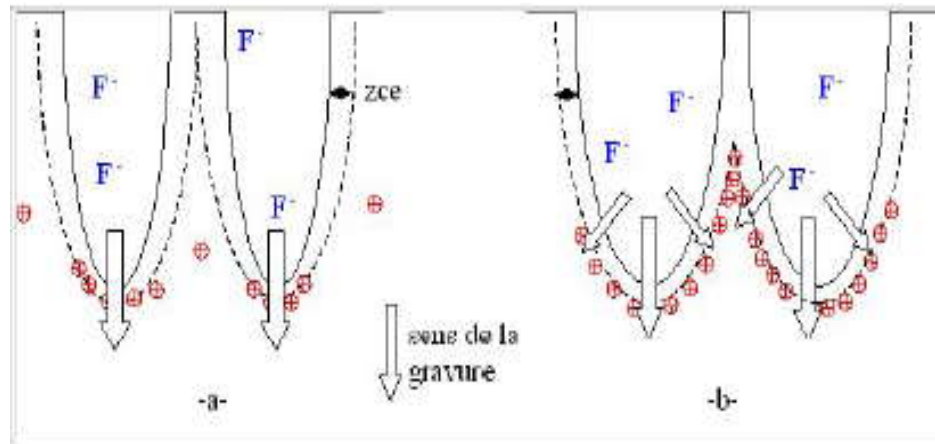


Fig.IV.6: Influence de la densité de courant sur la taille des pores:

- a) Faible densité de courant : gravure au fond des pores,
- b) Forte densité de courant : élargissement des pores.

- d) **l'illumination éventuelle**
- e) **la température d'anodisation**
- f) **La durée d'anodisation**

La durée d'anodisation va influencer sur l'épaisseur des couches de silicium poreux. Ainsi, pour une même densité de courant et une même concentration en acide fluorhydrique, l'épaisseur de la couche de silicium poreux croît linéairement avec le temps d'anodisation.

La formation d'une couche poreuse n'est possible que dans un régime électrochimique particulier, fondamentalement différent du régime d'électropolissage.

➤ **Dissolution électrochimique du silicium cristallin (réactions mises en jeux)**

Lors de la formation du silicium poreux par attaque électrochimique du silicium dans une solution à base d'acide fluorhydrique et d'éthanol, la face arrière du wafer se comporte comme une anode (elle est reliée au pôle positif de l'alimentation). Sa face avant est exposée à la solution électrolytique qui est maintenue à un potentiel électrique négatif par rapport à la face arrière [28, 29 et 30]. Les ions en solution sont majoritairement  $H^+$  et  $F^-$ .

Sans l'apport d'un courant électrique, le silicium ne se dissout pas, ou très peu, dans le HF car une couche de passivation par hydrogène est immédiatement créée sur la surface (liaisons Si-H).

La dissolution du silicium n'est possible que si le courant délivre des trous issus du matériau à l'interface: C'est la réaction d'anodisation.

En effet, au contact de la solution, les atomes de silicium de l'extrême surface ont créé des liaisons Si-H. Un apport de trous sur la surface détruit ces liaisons Si-H et favorise la formation de liaisons Si-F. Figure (IV.7)

Donc la première réaction, Selon Turner puis Memming et Schwandt, conduit à la formation du composé  $\text{SiF}_2$  suivant:

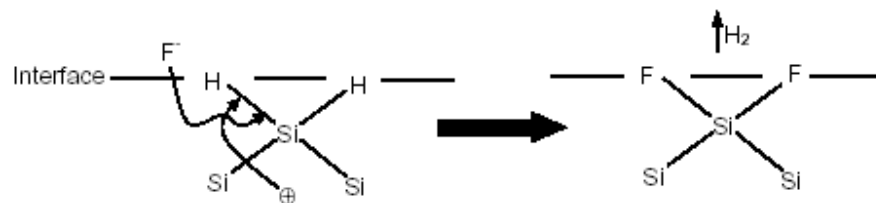
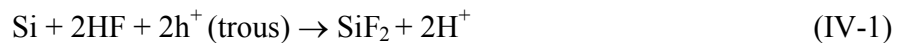


Figure.IV.7: Mécanisme d'attaque de la couche de passivation Si-H par les ions  $\text{F}^-$  et l'apport de trous.

Une fois que la couche de passivation par hydrogène a été complètement éliminée, les ions du fluor peuvent attaquer directement les liaisons Si-Si, libérant ainsi des atomes de silicium de la matrice sous forme gazeuse, figure (IV.8)



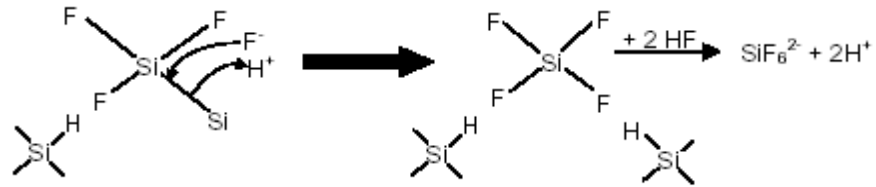


Figure. IV.8: Mécanisme d'attaque des liaisons Si-Si par HF et libération des atomes de silicium sous forme gazeuse

### IV. 3. 3. Les différents types du silicium poreux

Le silicium poreux se présente comme une structure spongieuse alternant cristallites (silicium) et pores (vide). On distingue des morphologies de porosité différentes suivant le type (n ou p) et le niveau de dopage du substrat silicium initial [31, 32], figure (IV.9).

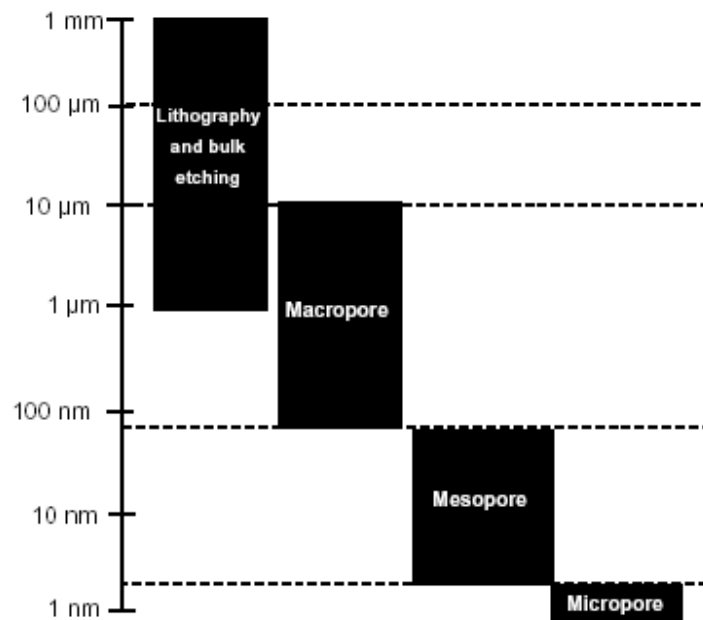


Figure IV. 9: Echelle des tailles des réalisations par gravure électrochimique du silicium.

Le silicium nano-poreux est obtenu à partir de substrat de silicium de type p faiblement dopé. Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé [33] pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure. Dans ce cas l'interface entre la face avant du silicium et la solution électrolytique est du type contact Schottky polarisé en direct.

La gravure a lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 3 nm.

Les couches de nano-poreux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nano-cristallites de silicium quasi-sphérique de rayon 1 à 3 nm séparées par des pores de même taille, Figure (IV. 10) et (IV. 11).

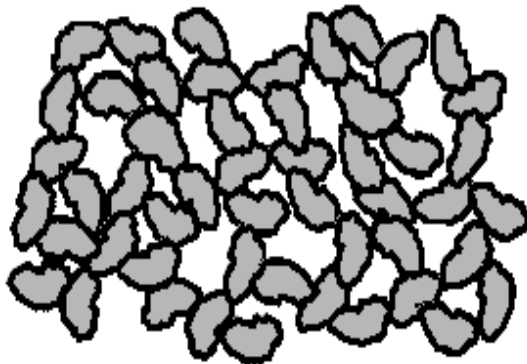


Figure IV. 10: Représentation de la structure du silicium nano-poreux ( $\varnothing$  des cristallites et des pores ~1 à 3 nm)

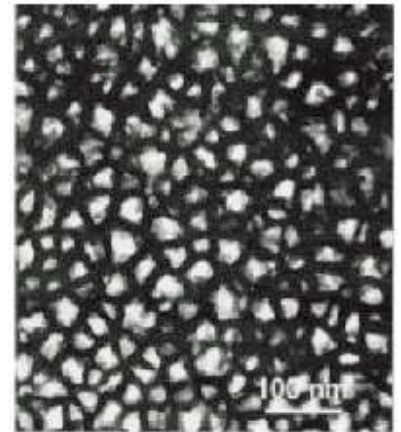


Figure IV.11: Structure du silicium nano-poreux.

### IV. 3. 3. 2. Le silicium macro poreux

Le silicium macro poreux est obtenu à partir de substrat de silicium de type n faiblement dopé placé dans l'obscurité. Dans ce cas, lors de l'application de la tension d'anodisation, il se forme un contact de type Schottky polarisé en inverse à l'interface du silicium et de la solution du HF et la densité de courant est faible.

En ajustant la densité de courant, des pores se forment à partir de concavités et d'irrégularités de la surface en suivant les lignes de courant qui sont perpendiculaires à la surface. La taille des pores est comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ . La structure finale est de type colonnaire perpendiculaires à la surface du substrat associée à des branches, Figure (IV.12) et (IV.13).

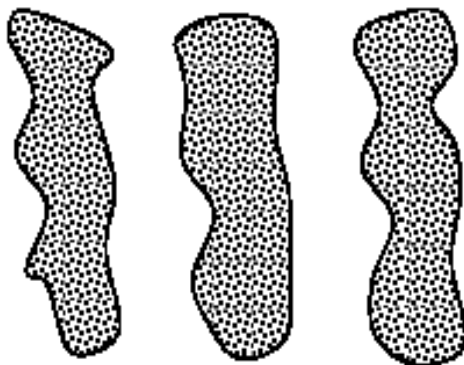


Figure IV. 12: Représentation de la structure du silicium macro poreux (Des pores  $\sim 0,1$  à  $1\mu\text{m}$ )

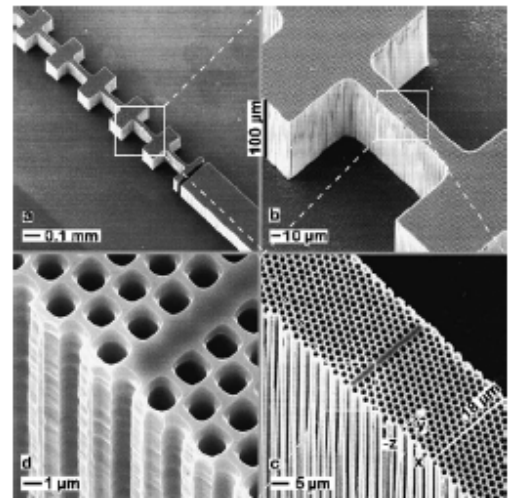


Figure IV.13: Défaut dans un cristal photonique constitué de silicium macro poreux

### IV. 3. 3. 3. Le silicium mésoporeux

Il est obtenu à partir de silicium de type  $p^+$  ou  $n^+$  fortement dopé. La gravure s'effectue sans problèmes du fait de la forte concentration de porteurs dans le matériau. Les couches de silicium mésoporeux sont constituées de longs pores parcourant perpendiculairement la surface du substrat associés à des branches. Le diamètre type de ces pores est compris entre 10 et 100 nm, Figure (IV. 14) et (IV. 15).

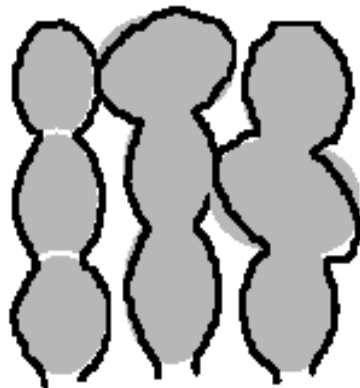


Figure IV. 14: Représentation de la structure du silicium mésoporeux (Des pores  $\sim 10$  à  $100$ nm)

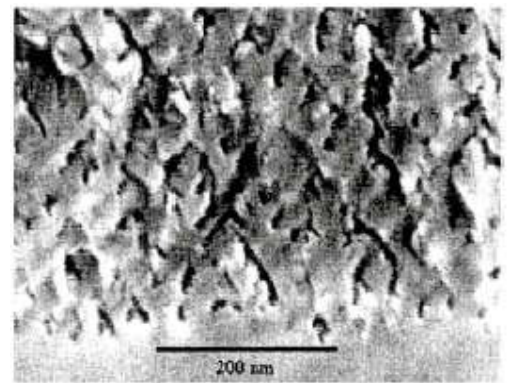


Figure IV. 15: Silicium mésoporeux obtenu pour une forte densité de courant d'anodisation ( $50\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

### IV. 3. 4. Formation des pores

Si la dissolution, c'est-à-dire l'élimination de matière, est relativement bien comprise, les mécanismes qui sont responsables de la formation de pores sont d'une origine beaucoup plus controversée [34]. Pourquoi l'attaque s'initie-t-elle à un endroit plutôt qu'un autre ? Comment s'effectue la croissance des pores ? Aucune de ces questions n'a obtenu de réponse irréfutable. Les modèles proposés sont nombreux et variés [35], ils s'appuient tantôt sur des réactions chimiques, en raison de différences d'activité chimique en différents points de la surface du substrat [36], tantôt sur des phénomènes physiques, à cause des défauts électriques (effet de pointe) [37] dus à des irrégularités de la surface de silicium, ou bien à cause d'une instabilité du front de dissolution [38]. Tous convergent

cependant vers la croissance d'un front de dissolution localisée au fond de la couche poreuse.

Les défauts, présents même dans le silicium le plus pur, catalysent les réactions superficielles et provoquent la formation d'un grand nombre de cavités élémentaires à la surface. [38]. Ces cavités ne sont pas encore des pores, mais ils peuvent être considérés comme des points de nucléation. En effet, l'attaque du matériau est plus probable au niveau de ces cavités, car ils constituent des pointes avec des rayons de courbure très faibles qui s'enfoncent dans le silicium. Puisque le champ électrique augmente en réduisant le rayon de courbure, on génère une différence de courant entre la pointe et la zone avoisinante qui accélère la dissolution à l'intérieur des cavités. Dans cette phase, le système n'est pas encore dans un état stationnaire: pendant que l'attaque électrochimique a lieu, des trous disparaissent et d'autres augmentent de taille et coalescent l'un dans l'autre jusqu'à l'obtention de diamètres tels que les conditions de propagation deviennent stables et donnent lieu à la structure microscopique.

Dans ce cadre, la morphologie de la formation du silicium poreux ne dépendrait pas tellement des défauts initiaux mais plutôt des propriétés électroniques du semi-conducteur. Pour une tension anodique donnée, quand le diamètre des pores est tel que certaines régions se superposent, l'élargissement des pores n'est plus permis et la dissolution a lieu seulement en proximité des pointes donnant lieu à la structure colonnaire. Dans ces conditions, le processus est arrivé à un état stationnaire : l'attaque électrochimique aura lieu seulement au fond des trous et elle laisse inaltéré le diamètre des pores. Si le rayon de courbure de la pointe venait à diminuer, la densité de courant locale augmenterait et amènerait le système dans un régime de dissolution tétravalente. Avant que ce phénomène ne se produise, de l'oxyde se forme sur la pointe; il isole électriquement le pore et permet la dissolution seulement sur les bords et le diamètre du pore augmente donc à nouveau.

Donc, bien que les défauts superficiels fournissent des endroits privilégiés pour l'attaque initiale, la formation des pores est contrôlée par les caractéristiques électrochimiques de départ.



## IV. 4. CARACTERISTIQUES DES COUCHES POREUSES

### IV. 4. 1. Propriétés structurales

#### IV. 4. 1. 1. La porosité

La porosité est définie comme le pourcentage volumique d'air dans le matériau. Cette caractéristique macroscopique peut être mesurée par gravimétrie, de préférence sur des couches épaisses. Les valeurs accessibles en silicium poreux sont typiquement comprises entre 15 et 90 % [39]. Il est important de noter que la porosité est une valeur moyenne et que pour une même porosité, différentes morphologies de matériau peuvent être obtenues.

On contrôle la porosité du matériau via les paramètres de formation des pores : la concentration d'acide Fluorhydrique, la densité de courant, le type et la résistivité du silicium. On retiendra qu'elle augmente lorsque la densité de courant augmente ou lorsque la concentration en HF diminue. Pour une résistivité du silicium comprise entre  $0,01$  à  $1 \Omega.cm$ , la caractéristique courant-tension est majoritairement fixée par le taux d'électrolytes dans la solution. La caractéristique est instable et dépend du temps de process. Lorsque la résistivité du silicium dépasse  $1,5 \Omega.cm$ , c'est majoritairement la résistance du wafer qui conditionne la caractéristique courant tension qui demeure alors très stable.

La figure (IV.14) montre la variation de porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration électrolytique pour des échantillons de silicium poreux de type p( $\sim 1 \Omega.cm$ ) et de type p<sup>+</sup>( $\sim 0.01 \Omega.cm$ ). Comme le montre cette figure, à chaque densité de courant est associée une valeur de la porosité pour une concentration de HF donnée. On observe notamment que la porosité augmente en fonction de la densité de courant, ceci pouvant s'expliquer par une dissolution privilégiée en volume plutôt qu'en épaisseur.

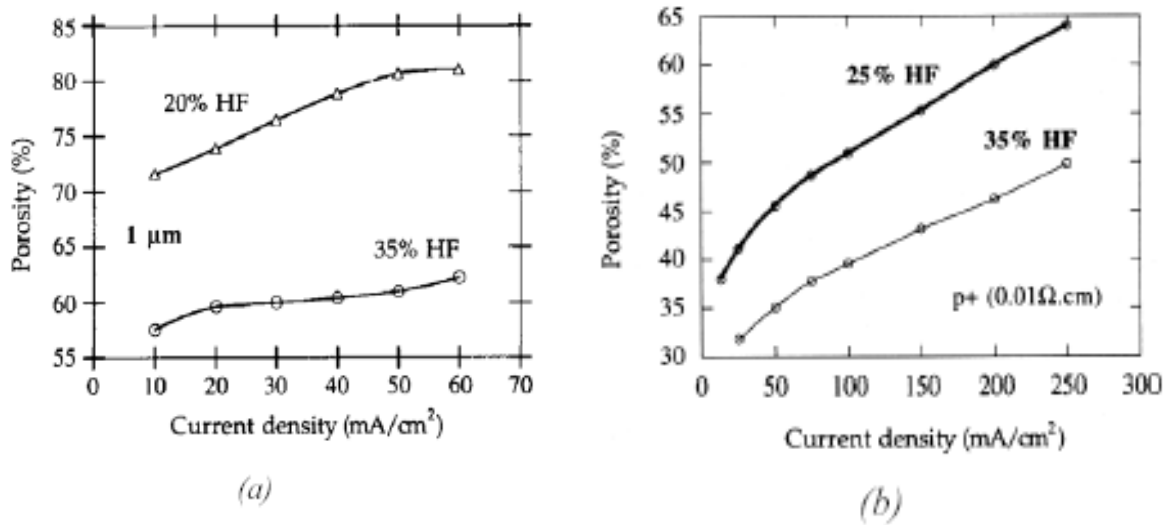


Figure IV. 16: Variation de la porosité avec la densité de courant appliquée pour deux types différents de substrats : type p (a) et type p<sup>+</sup> (b)

Ainsi, pour des conditions d'anodisation données (densité de courant, concentration en HF) la porosité mesurée est plus grande pour des couches plus épaisses. Cet effet est montré sur la figure (IV. 17): la couche plus épaisse présente une porosité plus élevée due à une dissolution chimique supplémentaire de la couche de silicium poreux dans l'acide fluorhydrique. En effet, la couche plus épaisse de silicium poreux séjourne dans l'acide plus longtemps que la couche plus fine [38].

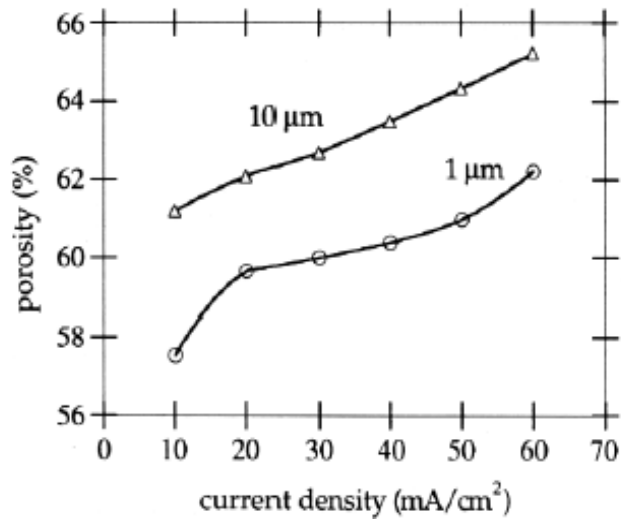


Figure IV. 17: Porosité en fonction de la densité de courant pour deux épaisseurs différentes (1  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ) de la couche. Concentration d'HF = 35 %. Substrat de type p(1  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) [39].

La porosité est une caractéristique importante des couches poreuses mais elle ne nous donne pas de renseignements concernant la morphologie des échantillons: deux échantillons ayant la même porosité peuvent avoir des morphologies complètement différentes.

#### IV. 4. 1. 2. L'épaisseur

L'épaisseur de la couche formée au cours d'une anodisation en mode galvanostatique (courant constant) est proportionnelle à la quantité de charge échangée et par conséquent à la durée du temps d'anodisation [38]. Le contrôle de l'épaisseur est fait en contrôlant le temps d'anodisation et il est donc a priori simple et efficace. Comme on peut le voir à la figure (IV. 18), l'épaisseur de la couche augmente linéairement avec le temps d'anodisation dans le cas des couches réalisées avec des substrats de type p (Figure IV. 18.a) et de type p<sup>+</sup> (Figure IV. 18. b).

La détermination de l'épaisseur des échantillons est faite directement à l'aide d'un profilomètre qui détermine avec une pointe le dénivelé entre le sommet et le fond de la

couche poreuse sur des échantillons dont la moitié a été dissoute dans la soude, ou indirectement grâce à la simulation des spectres de réflectivité.

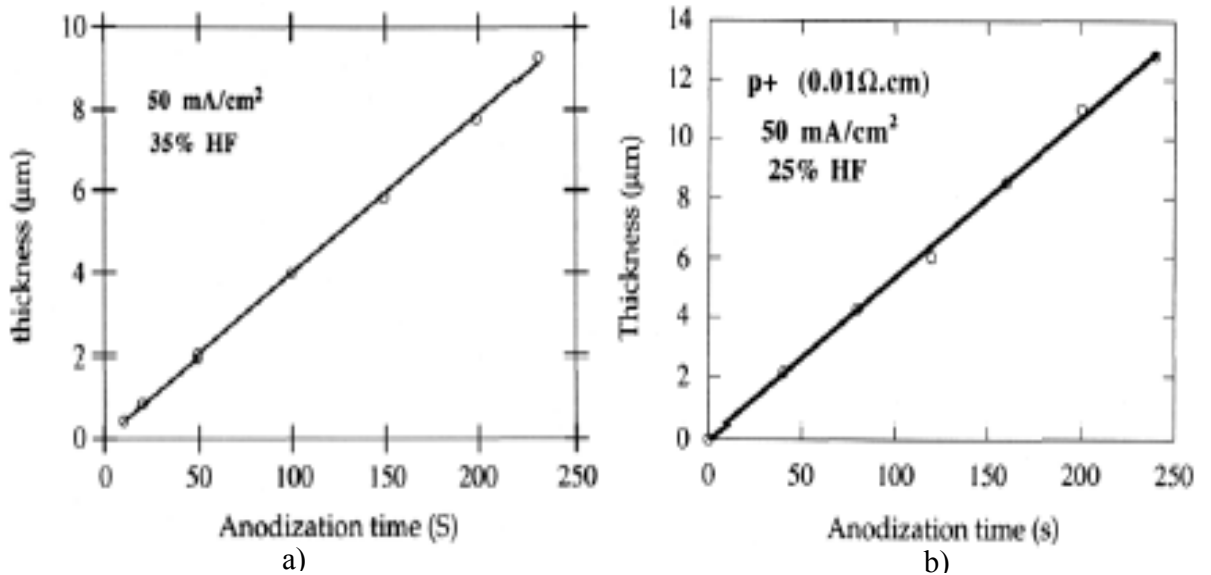


Figure IV. 18: Variation de l'épaisseur de la couche de silicium poreux avec le temps d'anodisation, dans le cas du silicium de type p ( $1 \Omega.cm$ ) (a) et pour un substrat de type p+ (b). Les conditions d'anodisation sont indiquées dans les figures

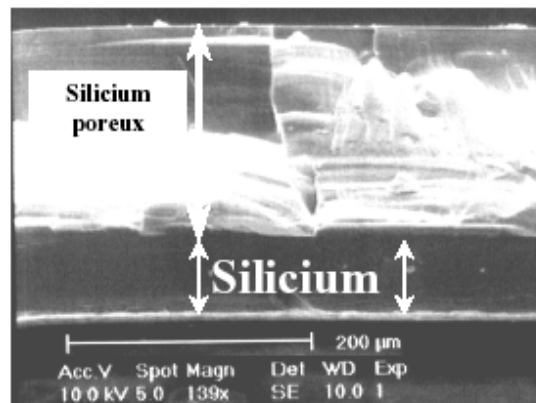


Figure IV. 19: Exemple d'une couche épaisse de silicium nanoporeux ( $\sim 180 \mu m$ ) réalisé dans la cellule d'anodisation simple sur un wafer de type p ( $\rho=5 \Omega.cm$ ) avec un courant d'anodisation de  $40 mA/cm^2$  [40].

La figure (IV. 19) représente une observation en coupe de l'épaisseur des couches de silicium poreux par microscopie électronique à balayage.

Du fait de sa nature poreuse, la couche présente une surface interne importante. On définit la surface spécifique comme le rapport entre la surface développée et le volume de la couche.

La Figure (IV. 20) montre l'évolution de la surface spécifique du matériau poreux de type p en fonction de la porosité [40]. Les différentes valeurs de porosité sont obtenues par dissolution chimique à intervalles réguliers d'un même échantillon après sa formation. En effet la perte de masse mesurée par gravimétrie est directement proportionnelle à la surface spécifique. La surface spécifique diminue quand la porosité augmente et elle peut passer de  $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 50% à environ  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  pour une porosité de 95%. Comme nous le verrons ceci s'explique par la dimension nanométrique des pores. Les valeurs indiquées avec un triangle sont des valeurs de la littérature[41].

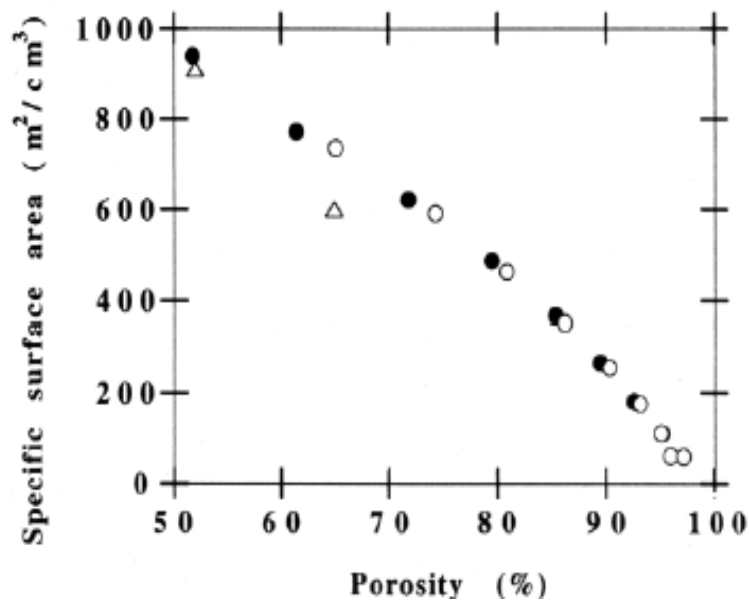


Figure IV. 20: Variation de la surface spécifique en fonction de la porosité pour deux porosités initiales différentes, 51% (●) et 65% (○)

#### IV. 4. 1. 4. La cristallinité

Le silicium poreux garde après anodisation son caractère monocristallin. On peut voir à la figure (IV. 21), un spectre typique de diffraction X réalisé sur un échantillon de silicium poreux de type p<sup>+</sup>. Deux pics sont bien visibles dans ce spectre: le plus intense est dû au substrat de silicium cristallin et l'autre au silicium poreux. La largeur à mi-hauteur du pic du silicium poreux (7'' d'arc) est très proche de celle du silicium cristallin (5'') et témoigne de la bonne cristallinité du silicium poreux. Cette particularité est liée à la nature même du mécanisme de fabrication du silicium poreux: on enlève les atomes de silicium du réseau cristallin et on ne dépose rien en surface. L'écart entre les deux pics est dû à l'augmentation du paramètre de maille dans le silicium poreux, dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon; il augmente avec la porosité. L'origine d'une telle variation a été attribuée aux liaisons Si-H qui se trouvent à la surface du silicium poreux [42]. Cette théorie a été confirmée en désorbant l'hydrogène en réchauffant l'échantillon à 350°C. On peut remarquer dans ce cas, un rétrécissement du paramètre réticulaire.

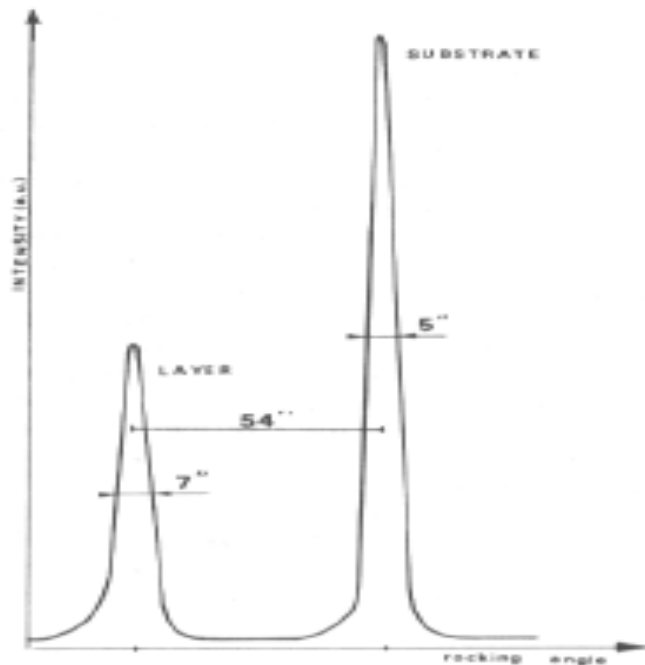


Figure IV. 21: Spectre de diffraction X d'un échantillon de silicium poreux de type p<sup>+</sup>.

#### IV. 4. 1. 5. La morphologie

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type de substrat utilisé pour l'anodisation. Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores: les nanopores (dimension moyenne des pores: 3 nm) obtenus avec des substrats de silicium faiblement dopés p, les mésopores (dimension moyenne comprise entre 2 et 50 nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés p (communément appelés  $p^+$ ) ou fortement dopés n (communément appelés  $n^+$ ) et les macropores (dimension moyenne supérieure à 50 nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement (n).

A la figure (IV. 22), on peut voir quatre images XTEM qui montrent la morphologie du silicium poreux réalisé sur des substrats de type p, n,  $p^+$  et  $n^+$  [43]. Comme on peut le voir dans la figure (IV. 22. b), la structure de type p (appelée nanoporeuse) est homogène, isotrope, avec des cavités de forme quasiment sphérique, de taille nanométrique et interconnectées entre elles. Pour le silicium poreux de type  $p^+$ , montré à la figure (IV. 22. c), la structure est assez différente de celle de type p, car elle est anisotrope. Les pores sont des canaux orientés dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La morphologie des échantillons de type  $n^+$  est assez semblable à celle du silicium poreux de type  $p^+$ . La formation de silicium poreux à partir de substrats de type n fortement dégénérés ( $n^+$ ) est possible sans éclaircissement [43]. L'oxydation d'un atome à la surface a lieu par injection d'électrons dans la bande de conduction. Ce transfert a lieu par effet tunnel et il est rendu possible par la très faible largeur de la zone de charge d'espace du matériau très fortement dopé.

La morphologie du silicium poreux est un paramètre crucial pour l'exploitation, à posteriori, dans des process technologiques des couches réalisées.

La morphologie des couches détermine les propriétés physiques et thermiques du matériau.

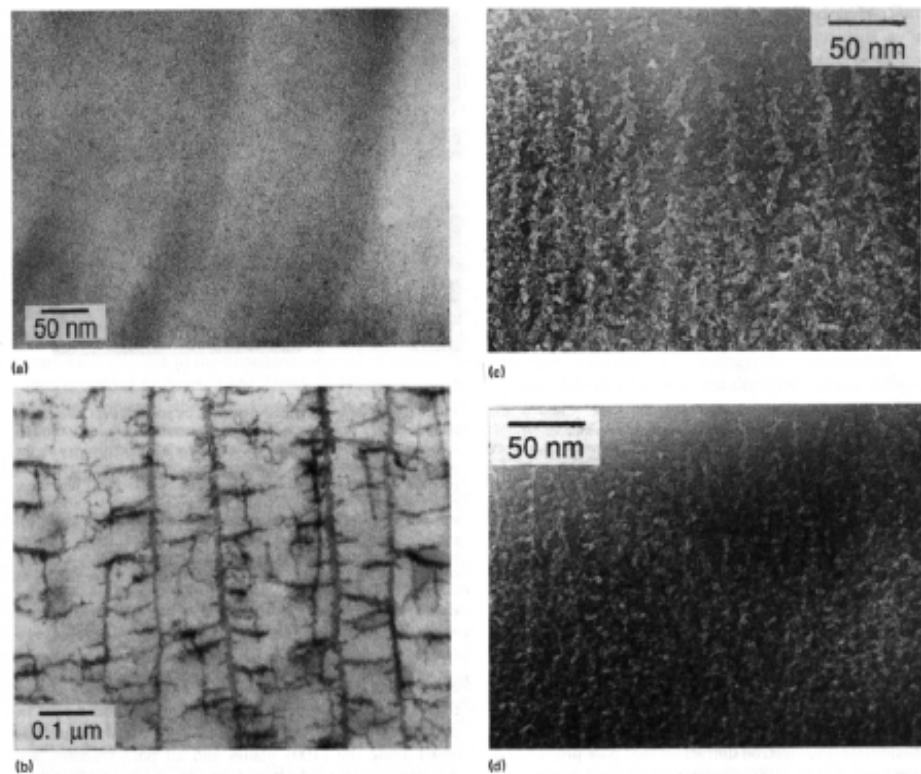


Figure II. 22: Photos par microscopie électronique à balayage de quatre échantillons de silicium poreux: (a) type p, (b) type n, (c) type  $p^+$ , (d) type  $n^+$  [44].

#### IV. 4. 1. 6. La distribution de la taille des pores

Il y a principalement deux techniques qui permettent d'accéder à la fois à la taille moyenne des cristallites (colonnes nanométriques de silicium) et à la taille des pores: la diffusion inélastique de la lumière (spectroscopie Raman) et l'étude des isothermes d'adsorption des gaz à basse température (BET). Dans les deux cas, les valeurs de distribution de taille (Raman) [45] et des pores (BET) [46] sont obtenues grâce à la simulation des spectres expérimentaux. La figure (IV. 23. a) montre l'intensité Raman en fonction de la taille des particules pour différents niveaux de dopage de substrats de type P. Pour la simulation des spectres, un modèle de cristallite sphérique a été utilisé. Dans chaque structure on retrouve des cristallites de dimensions comprises entre 12,5 et 30Å. Pour le silicium poreux réalisé à partir de substrat de type  $p^+$ , la distribution de taille correspond à des cristallites de 60Å de diamètre. Ces valeurs correspondent à celles obtenues à partir des observations faites au microscope électronique à balayage. Sur la figure (IV. 23. b), on montre la distribution de la taille de pores pour deux échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de type p, l'un faiblement dopé (1 Ωcm), noté B dans la figure, et



l'autre fortement dopé ( $0.01 \Omega\text{cm}$ ), noté A. On peut constater qu'à porosité égale, la taille des pores est plus élevée dans le cas du silicium poreux de type  $P^+$ .

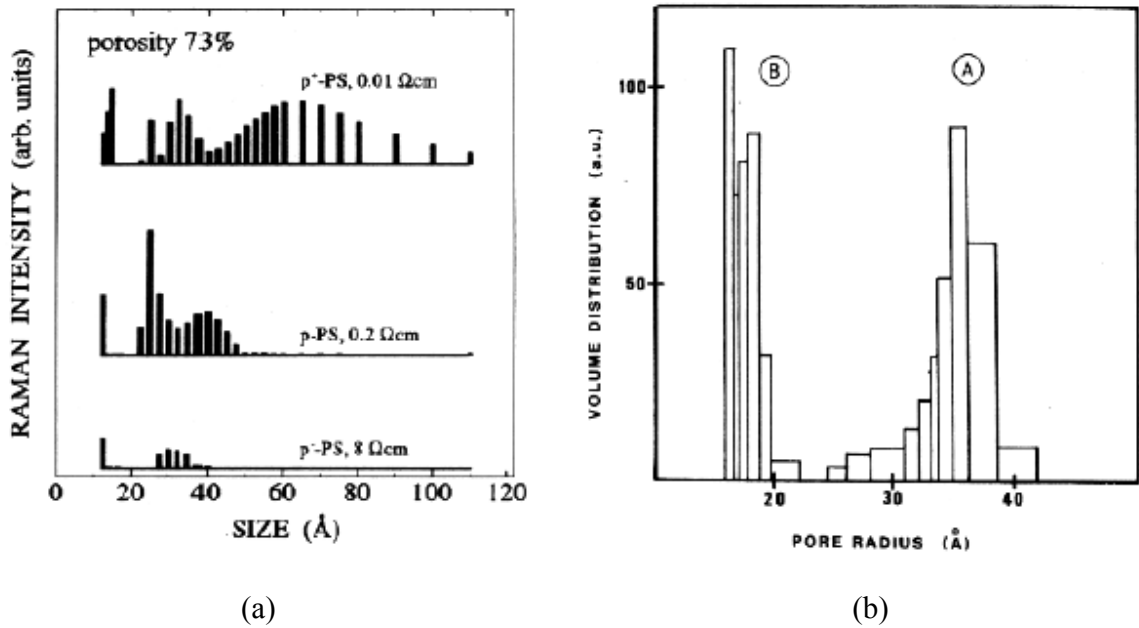


Figure IV. 23: a) Spectres Raman d'échantillons de silicium poreux réalisés sur des substrats de résistivités différentes et de même porosité [45].

b) Spectres BET d'échantillons formés sur substrats P faiblement (B) et fortement (A) dopés [46].

---

## Bibliographie du chapitre IV

- [1] R. Herino, J.C. Vial, «La luminescence du silicium», La Recherche, 1993, Vol 24, 1228-1236.
- [2] P. Maccagnani, R. Angelucci, P. Pozzi, L. Dori, A. Parisini, M. Bianconi, G. Benedetto «Thick porous silicon thermo-insulating membranes», Sensors and Materials, 1999, Vol 11, 131-147.
- [3] G. Benedetto, L. Boarino, N. Brunetto, A. Rossi, R. Spagnolo, G. Amato «Thermal properties of porous silicon layers», Philosophical Magazine B, 1997, Vol 76, 383-393.
- [4] [http://www.ac-versailles.fr/etabliss/herblay/briques/fr/fr\\_si.htm](http://www.ac-versailles.fr/etabliss/herblay/briques/fr/fr_si.htm)
- [5] N. Glinka «Chimie général », tome II, Editions Mir.
- [6] S. Charvet « croissance et propriétés d'émission dans le visible de nanograins de silicium dans une matrice de silice :analyse par ellipsométrie spectroscopique », Thèse de doctorat, université de Caen/basse Normandie U.F.R. : sciences école doctorale : simem, 02 juillet 1999.
- [7] A. Uhlir, «Electronic shaping of germanium and silicon», Bell Syst. Tech. J., 1956, Vol 35, 333-347.
- [8] C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, «Diffusion of donor and acceptor element in silicon», J. Appl. Phys., 1956, Vol 27, 544-553.
- [9] Y. Watanabe and T. Sakai, «Application of a thick anode film to semiconductor devices», Rev. Electron. Commun. Labs., 1971, Vol 19, 899-903.
- [10] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, «Stress in oxidized porous silicon layers», J. Appl. Phys., 1986, Vol 59, 439-441.
- [11] S. S. Tsao, «Porous silicon techniques for SOI structures », IEEE Circuits Devices Mag., 1987, Vol 3, 3-7.
- [12] N. J. Thomas, J. R. Davis, J.M. Keen, J. G. Castledine, D. Brumhead, M. Goulding, J. Alderman, J. P. G. Farr, L. G. Earwaker, J. L. Ecuyer, I. M. Sturland and J.M. Cole «High-performance thin film silicon-on-insulator CMOS transistors in porous anodized silicon», IEEE Electron. Device Lett., 1989, Vol 10, 129-131.
- [13] G. Bomchil, A. Halimaoui and R. Herino, «Porous silicon: The material and its applications in SOI technologies», Appl. Surf. Sci. 1989, Vol 41/42, 604-613.
- [14] J. C. Vial and J. Derrien, «in Porous Silicon : Science and Technology», Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and Les Editions de Physique, Les Ulis, 1995.

- 
- [15] V. Lehman and U. Gosele, «Porous silicon formation: a quantum effect », Appl. Phys. Lett., 1991, Vol 58, 856-858.
- [16] J. C. Vial and J. Derrien, «Porous Silicon : Science and Technology», Berlin, Springer - Verlag, and Les Ulis, Les Editions de Physique, 1995, 355p.
- [17] Q. Chen, J. Zhu, X. G. Li, C. G. Fan, Y. H. Zhang, «Photoluminescence in porous silicon obtained by hydrothermal etching», Phys. Lett. A, 1996, Vol 220, 293-296.
- [18] H. Ohji, P. J. Trimp, P. J. French, «Fabrication of free standing structure using single step electrochemical etching in hydrofluoric acid», Sensors and Actuators A, 1999, Vol 73, 95-100.
- [19] G. Lerondel, «Propagation de la lumière dans le silicium poreux: Application à la photonique » Thèse de doctorat, Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier Grenoble I - CNRS (UMR 5588), 12 Novembre 1997
- [20] S. Quozola, «Epitaxie en phase vapeur de silicium sur silicium mésoporeux pour report sur substrats économiques et application photovoltaïque bas coup», Thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [21] F. Edelberg, S. Bergh « Luminescence from plasma deposited silicon film » J. Appl. Phys., 1997, vol. 81, n°5, pp. 2410-2417.
- [22] H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen and al, « Formation and application of porous silicon », Material science and engineering, 2002, vol. R39, pp. 93-141.
- [23] D.R. Turner, « Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions » J. Electrochem. Soc., vol. 105, n°7, pp. 402-408, (1958).
- [24] P. Roussel « microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine », thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Lyon, 24 Novembre 1999.
- [25] K. Barla, R. Hérino, G. Bomchil « Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-Ray diffraction. Journal of Crystal Growth, vol. 68, pp. 727-732 (1984).
- [26] G. Bomchil, A. Halimaoui, I. Sagnes et al. « Porous silicon : Material properties, visible photo- and electroluminescence », Applied Surface Science, 1993, Vol. 65/66, pp. 394-407.
- [27] Chuang S.F., Collins S.D. and Smith R.L. Porous silicon microstructure as studied by transmission electron microscopy, Appl. Phys. Lett., 1989, Vol 55, 1540-1542.
- [28] Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms, J. Appl. Phys., 1992, Vol 71, 1-21.

- 
- [29] M. Guendouz, P. Joubert, M. Sarret « Effect of cristallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates », *Material Science and Engineering*, 2000 Vol. B69-70, pp. 43-47.
- [30] A. Halimaoui, «Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon *J. Appl. Phys. Lett.*, 1993, Vol. 63, n° 9, pp. 1264-1266.
- [31] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, P. Bertrand, J. L. Ginoux Porosity and pore size distribution of porous silicon layers, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, Vol 134, 1994-2000.
- [32] H. Foll «properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization », *Appl. Phys*, 1991, A, Vol 53, 8-19.
- [33] M.Thnissen, M.G.Berger, R. Arens-Fischer, O.Glück, M. Krüger, H.Lüth, «Illumination-assisted formation of porous silicon », *Thin solid Films*, 1996, Vol 276, 21-24.
- [34] P. Ferran «Structures guidantes à bande interdite photonique à base de silicium nanoporeux», Thèse de doctorat, l'Université Joseph Fourier Grenoble I, 14 Septembre 2001.
- [35] R.L. Smith, S.D. Collins, *J. Appl. Phys.* 71, R1–R22 (1992).
- [36] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M. J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth* 73, 622–636 (1985).
- [37] A. Valance, *Phys. Rev. B* 55, 9706–9715 (1997).
- [38] S. Setzu «Réalisation et étude de structures à modulation d'indice optique en silicium poreux», thèse de doctorat, l'Université Joseph Fourier – Grenoble I, 19 novembre 1999.
- [39] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, P. A Badoz, Optical absorption evidence of quantum size effect in porous silicon, *Applied Physics Letters*, 62, 1155 (1993)
- [40] V. Lysenko, PH. Roussel, B. Remaki, G. Delhomme, V. Strikha, C. Martelet, D. Barbier, A. Dittmar “Formation and oxidation of thick and mechanically stable nano porous silicon layers for their application as thermal insulators” , *J. Porous Mat.*, 2000, Vol 7,177-182.
- [41] L. T. Canham, A. J. Goszeck, *Journal of Applied Physics Letters*, 72, 1558 (1992).
- [42] H. Sugiyama, O. Nittono, *Journal of Crystal Growth*, 103, 156 (1990).
- [43] I. Ronga Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (1993).
- [44] R. L. Smith and S. D. Collins, Porous silicon formation mechanisms, *J. Appl. Phys.* 71 (8), R1 (1992).

- 
- [45] H. Münder, C. Andrzejak, M.G. Berger, U Klemradt, H. Lüth, R. Hérino, M. Ligeon, A detail raman study of porous silicon, *Thin Solid Films*, 221, 27 (1992).
- [46] R. Hérino, G. Bonchil, K. Barla, C. Bertrand, J. L. Ginoux, Porosity and pore size distributions of porous silicon layers, *Journal of Electrochemical Society*, 134, 8 (1987).

# Chapitre V

## Réalisation et résultats

---

## V. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de la réalisation expérimentale des dépôts métalliques du FeNiMo et du CoMo sur le silicium type n fortement dopé et à partir de leurs solutions métalliques aqueuses. En préliminaire, nous avons été conduits à réaliser les mesures électriques des C(V) à l'interface Si-électrolyte pour les différentes solutions.

Ensuite nous allons présenter les résultats obtenus par électrodéposition du FeNiMo et du CoMo. Ces résultats seront présentés séparément, pour chacun des deux alliages métalliques. Aussi des analyses par EDS, DRX et SIMS pour les films déposés seront présentées dans ce chapitre, de même qu'une étude de l'influence des paramètres expérimentaux (pH, composition du bain, polarisation, temps) sur les propriétés du dépôt finale (morphologie, structure, épaisseur, composition...).

Une deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la réalisation du silicium mésoporeux ( $n^+$ ) et à la présentation des dépôts obtenus sur ce dernier ainsi que leurs propriétés.

## V. 2. Mesures électriques de la capacité de la Z. C. E. (C(V))

Par une détection synchrone *EG&G model 410*, on a mesuré la capacité en fonction de la tension (C-V).

Du fait que, le dépôt électrolytique des métaux sur des surfaces d'électrode implique le transfert de charge à travers l'interface d'électrode/solution, la structure de bandes du semi-conducteur joue un rôle essentiel en déterminant le comportement de dépôt. En d'autres termes, le procédé de dépôt dépend fortement de la position relative du potentiel d'équilibre de l'espèce électroactive en solution vis-à-vis de celle des niveaux des bandes énergétiques du semi-conducteur.

Pour mieux comprendre ce comportement, la position énergétique des niveaux de bandes du Si- $n^+$  avec les niveaux redox des métaux déposés (FeNiMo et CoMo) en solution, dont les concentrations seront données plus loin, est déterminée en utilisant les valeurs du potentiel des bandes plates ( $E_{bp}$ ).

Les mesures de la capacité sont faites à fréquence constante de 2 kHz. Les figures (V. 1) illustrent la variation de la capacité en fonction de la tension (C-V) à une vitesse de balayage de 1 mV/s, une sensibilité de 0.1V et une amplitude de 14mV.

Le tracé de *Mott-Schottky* est utilisé pour déterminer le potentiel de bande plate du Si-n<sup>+</sup> en contact avec la solution blanche contenant les citrates ou l'acide borique. Par simplicité et pour obtenir une bonne linéarité, la plaquette de Si a été utilisée comme électrode de travail en vertu du SiP. Le principe consiste en la mesure de la capacité de la région de charge d'espace (C<sub>SC</sub>) en fonction du potentiel de l'électrode sous les conditions de déplétion et en se basant sur la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left( \frac{2}{q N \epsilon \epsilon_0} \right) \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (V-1)$$

Où:

**q** est la charge de l'électron,

**N** est la densité the dopage: concentration des donneurs d'électrons pour le Si type n,

**ε** est la constante diélectrique du Si (=11.9),

**ε<sub>0</sub>** est la permittivité du vide, (= 8.6 10<sup>-14</sup> F.cm<sup>-1</sup>)

**E** est le potentiel appliqué,

**(kT/q)** est le terme dépendant de la température, égales à 0.0257V à 298 K.

Notons que, ce modèle est fondé sur deux hypothèses [1]:

- a) La contribution de la capacité de la double couche à la capacité totale est négligeable car C<sub>SC</sub> est plus faible que celle de la double couche.
- b) La surface du Si est idéale c.-à-d. il n'y a pas de contribution des états de surface. Pour tracer 1/C<sup>2</sup> en fonction du potentiel appliqué il faut d'abord tracer C (V). Ces courbes C(V) sont représentées sur la figure (V. 1. a et b).



La courbe  $C(V)$  du  $\text{Si-n}^+$  dans une solution de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  montre que la capacité est constante dans la zone  $-0.4\text{V}$ - $0.2\text{V}$ , puis diminue avec les potentiels supérieurs à  $-0.2\text{V}$ . De même pour la courbe  $C(V)$  du  $\text{Si-n}^+$  dans une solution contenant les citrates elle montre également que la capacité est constante dans la zone  $-1.4\text{V}$  - $1.2\text{V}$ , puis diminue avec les potentiels supérieurs à  $-1.2\text{V}$ . Cette variation de la capacité correspond à la déplétion de la charge d'espace.

Le tracé typique de Mott-Schottky de notre électrode de travail ( $\text{Si-n}^+$ ) mesuré, à une fréquence de  $2\text{KHz}$  et avec une amplitude  $V=14\text{mV}$ , est donné sur la figure (V. 2. a, b). Les tracés varient exponentiellement dans la gamme de potentiel examinée.

L'intersection de l'extrapolation de ce tracé avec l'axe ( $C^{-2} = 0$ ) à des potentiels correspond à  $(E_{bp} - kT/q)$  à partir duquel  $E_{bp}$  est calculé, nous obtenons :

$$E_{bp(\text{cit})} = -1.07 \text{ V.}$$

$$E_{bp(\text{H}_3\text{BO}_3)} = -0.056 \text{ V.}$$

A partir de la pente,  $(2/qN\epsilon\epsilon_0)$ , de cette droite nous pouvons calculer la densité de dopage,  $N_D$ , dans les solutions utilisées.

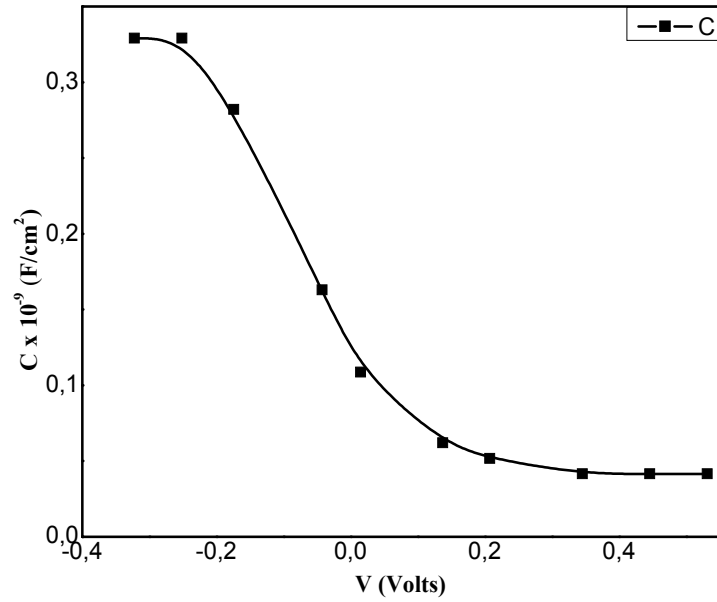
Les valeurs de  $N_D$  obtenues à partir des courbes représentées sur les figures

Sont les suivantes :

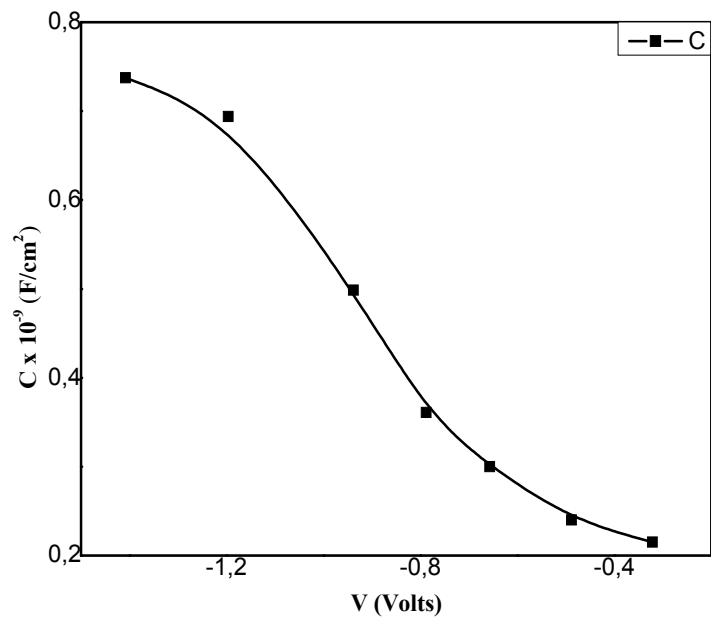
$$N_D(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0.85 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_D(\text{Citrate}) = 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

Ces valeurs sont très proches de celle donnée par le fournisseur des plaquettes utilisées et qui est  $2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

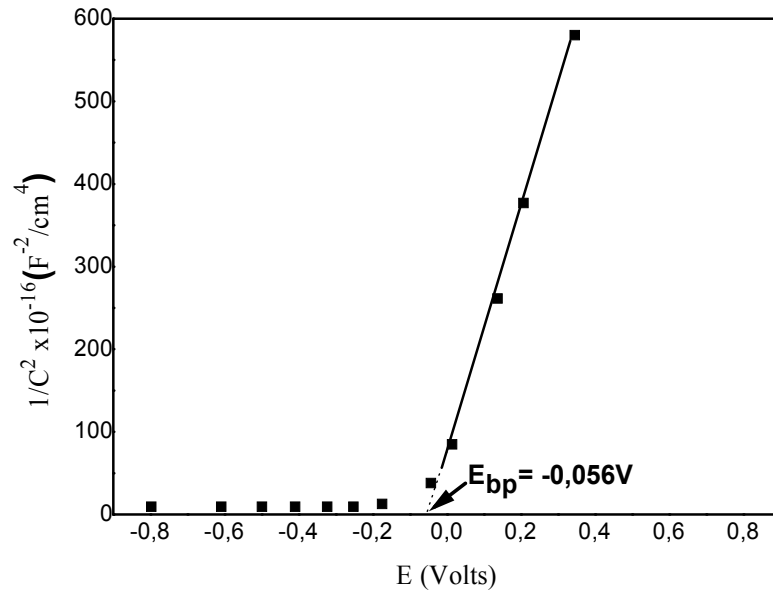


(a)

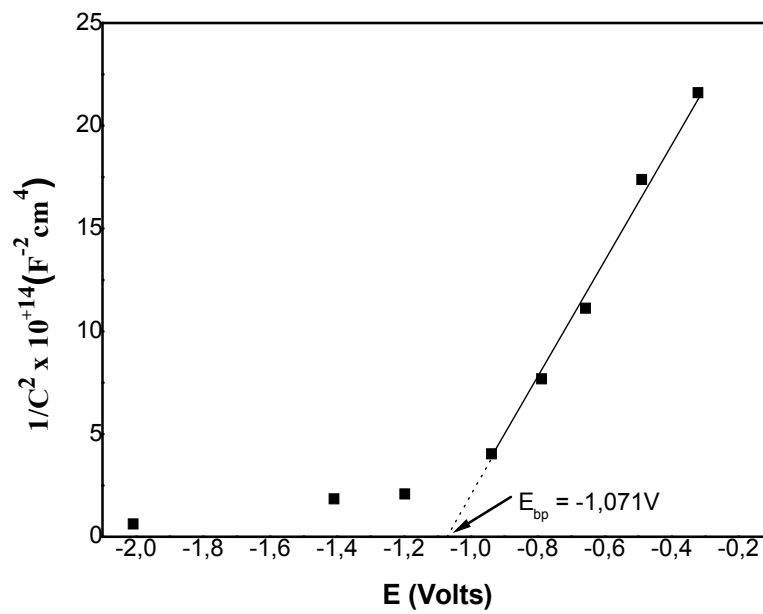


(b)

Fig. V. 1: Caractéristiques Capacité-tension( $C(V)$ )  
à une fréquence de 2kHz dans:  
a)  $H_3BO_3$   
b) Citrate



(a)



(b)

Fig. V. 2 : Caractéristiques  $1/C^2$  en fonction de la tension à une fréquence de 2kHz dans:

- a)  $H_3BO_3$
- c) Citrate

### V.3. Electrodeposition du FeNiMo sur le Silicium

#### V. 3. 1. Le bain d'électrodeposition

Pour ce dépôt (FeNiMo) métallique sur le silicium, nous avons utilisé, en général, une solution contenant les ions métalliques de l'alliage FeNiMo avec les concentrations suivantes : 0.009M FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O+0.05M NiSO<sub>4</sub>. 6H<sub>2</sub>O + 0.001M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O. Notons que nous avons utilisé plusieurs concentrations pour le molybdène.

Les espèces électroactives dans la solution sont : Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>+2</sup> et Mo<sup>+6</sup>.

Les réactions électrochimiques correspondant au dépôt de chaque métal sont :

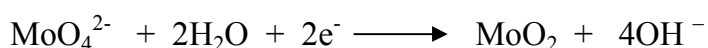
- Le *Nickel* se dépose à partir de la réaction :



- Le *fer* se dépose suivant la réaction :



- Le *Molybdène* se dépose à partir des réactions [2]:



Pour ce bain, nous avons utilisé un électrolyte de citrate (0.1M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. 2H<sub>2</sub>O). Il y a plusieurs avantages d'utiliser ce dernier, par exemple, l'action de nivellement, il permet d'obtenir des dépôts lisses, c'est un agent stabilisant de bain ainsi, l'électrolyte de citrate n'exige pas les additifs organiques [3 et 4] comme on a constaté aussi qu'un peu du citrate dans la solution améliore beaucoup l'état de surface des dépôts obtenus [5]. En plus,

les citrate sont ajoutés, dans les bains de déposition, en tant qu'agent complexant pour empêcher la précipitation du métal [6]. C'est un additif utilisé avec les solutions métalliques afin d'établir des conditions d'électrodéposition menant aux dépôts homogènes et magnétiques. Ainsi, les électrolytes contenant les citrates peuvent assurer une valeur stable du pH pendant le procédé de dépôt [7].

### V. 3. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution FeNiMo

#### V. 3. 2. 1. Comportement du Silicium dans la solution blanche (citrate)

Avant l'étude du dépôt d'alliage, la réponse voltamétrique du  $\text{Si-n}^+$  dans la solution blanche, ne contenant que du citrate, a été enregistrée (figure (V. 3)). Remarquons que les valeurs du courant enregistrées sont très faibles. Un courant cathodique qui résulte d'un dégagement de l'hydrogène et un courant anodique, débutant à  $-0.6\text{V}$ , qui est lié à l'oxydation du citrate sur la surface du silicium.

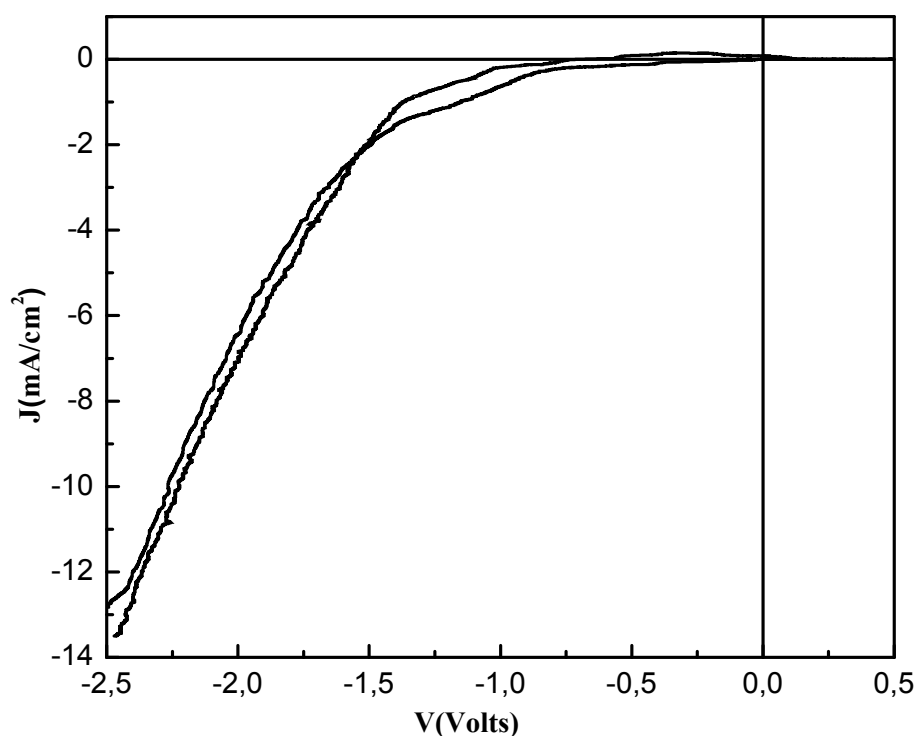


Fig. V. 3: Caractéristique I(V) du Si dans la solution blanche (citrate  $0.1\text{M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

### V. 3. 2. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution FeNiMo

Le comportement électrochimique de l'électrode de silicium dans le bain de dépôt électrolytique, contenant 0.009M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.05M  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0.008M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 0.1M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec un pH égale à 5.2, a été évalué par voltammétrie cyclique (fig. V. 4) avec une vitesse de 20mV/s. La courbe obtenue montre la présence de deux plateaux correspondant à la réduction du métal sur la surface de silicium. Le premier a lieu autour de -1.2V et le second autour de -1.5V. Ces plateaux indiquent la réduction du métal sur le silicium. Remarquons aussi que les valeurs du courant sur cette courbe sont plus importantes comparant avec celles enregistrées sur la courbe précédente indiquant par ceci la réaction d'électrodéposition du métal sur le silicium. Le pic observé dans la partie anodique du courant indique l'oxydation des espèces métalliques sur la surface du substrat.

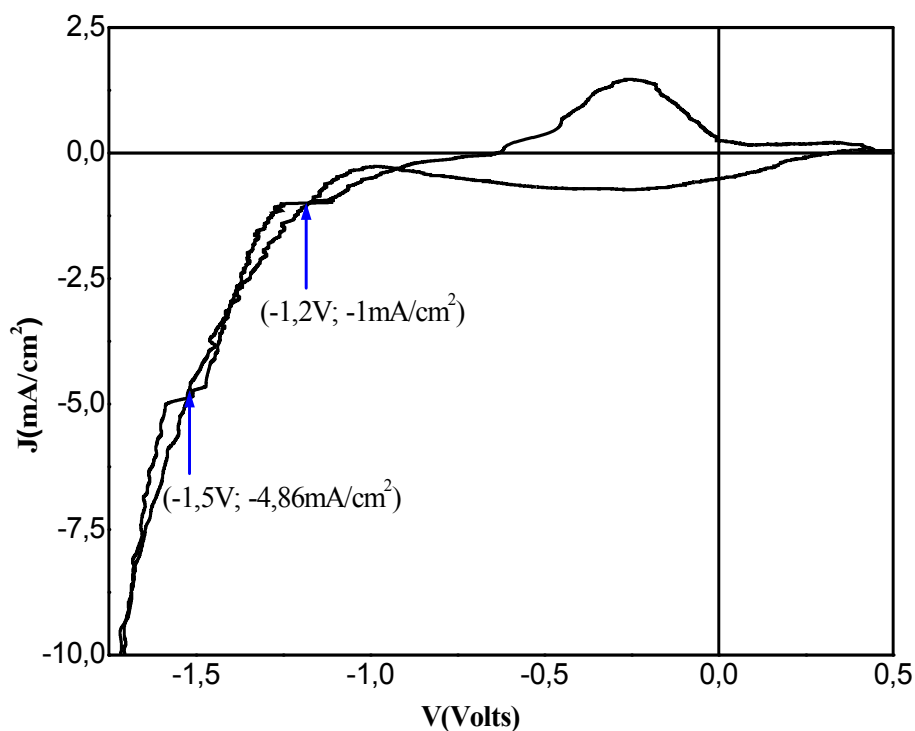


Fig. V. 4: voltammogramme Cyclique obtenu avec l'électrolyte contenant:  
0.009M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.05M  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0.008M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 0.1M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sur le  $\text{Si-n}^+$

Ainsi, le courant anodique est enregistré à partir de la même valeur que celle de la solution blanche c.-à.-d. à partir de -0.6V. Cela veut dire que ce courant débute aussi à cause de l'oxydation du citrate sur le Silicium mais augmente avec l'oxydation d'autres espèces dans la solution.

### **V. 3. 3. Influence des paramètres expérimentaux**

#### **V. 3. 3. 1. Influence de la concentration du Molybdène**

##### **➤ Sur la densité de courant du dépôt**

La comparaison des voltammogrammes des solutions contenant différentes concentrations en molybdate, à des concentrations fixes du Nickel et du Fer, a été enregistrée et représentée sur la figure (V. 5).

Sur la figure (V. 6) nous représentons l'évolution de la densité de courant de déposition de FeNiMo sur le silicium avec la concentration du bain en Molybdène.

Remarquons que le maximum de cette évolution de la densité est atteint à une concentration inférieure à 0.005M puis décroît pour des concentrations plus importantes. Ceci indique que la présence du molybdène en solution a provoqué et a favorisé le processus de dépôt: une petite quantité de molybdène en solution a clairement fait progresser le dépôt, comparé avec celui de la solution ne contenant que du Nickel et du Fer (fig. V. 5. a et b). Cependant, cette progression a atteint une limite aux valeurs qui restent assez basses de la concentration en molybdène (fig. V. 5. c).

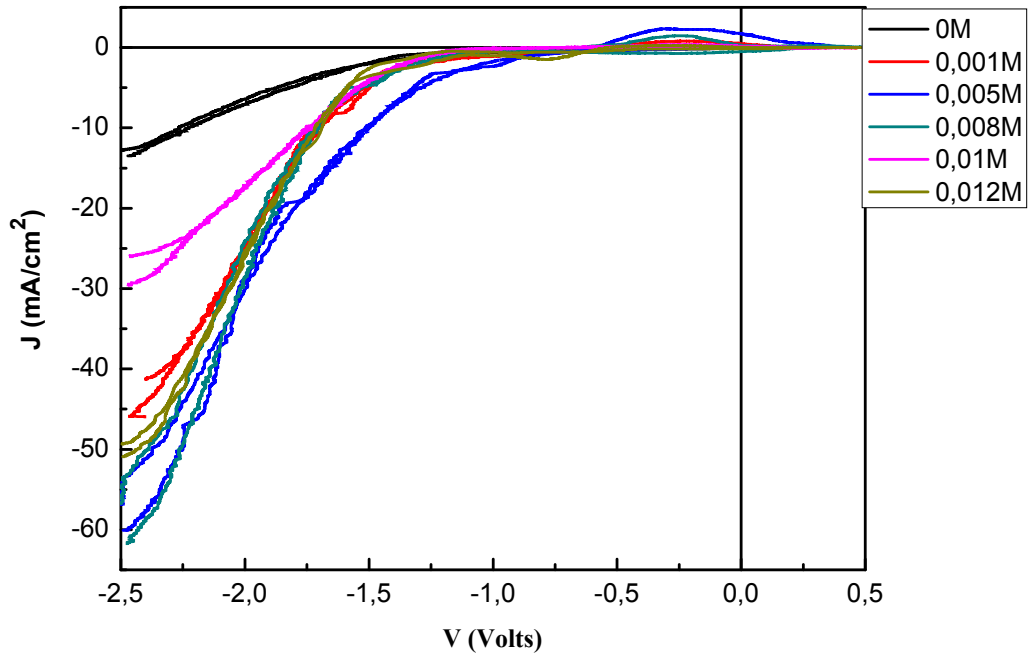


Fig. V. 5 : Comparaison des voltammogrames des solutions du FeNiMo ( $0.009\text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): a)  $x=0\text{M}$ , b)  $x=0.001\text{M}$ , c)  $x=0.005\text{M}$ , d)  $x=0.008\text{M}$ , e)  $x=0.01\text{M}$ , f)  $x=0.012\text{M}$ .

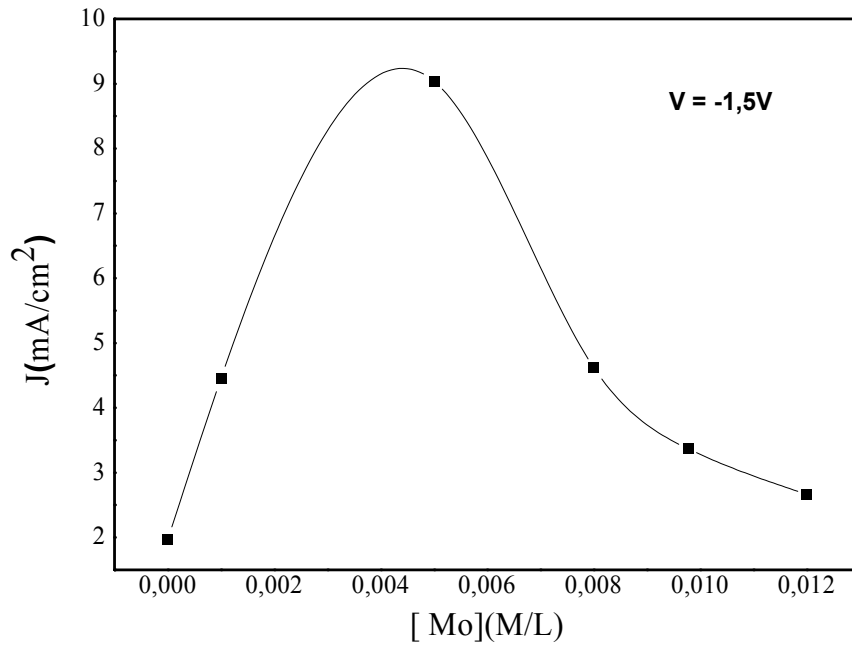


Fig. V. 6: Influence de la concentration du bain en Mo sur la densité de courant de dépôt du dépôt de FeNiMo



➤ **Sur la morphologie**

Sur la figure (V. 7) nous représentons les morphologies obtenues avec différentes concentrations du Molybdène dans le bain du dépôt de l'alliage FeNiMo, 0M/L (Fig. V. 7. a), 0.001M/L (Fig. V. 7. b) et 0.008M/L (Fig. V. 7. c). Nous remarquons l'augmentation de la taille des amas au fur et à mesure qu'on augmente la concentration du Molybdène dans le bain de dépôt nous remarquons aussi l'augmentation du vide entre ces amas de grains ainsi formés sur la surface du substrat avec la concentration du Mo. Etant donné, que le champ coercitive diminue avec la diminution de la taille des grains [7, 8] dans le cas des matériaux magnétiques doux il est indispensable d'utiliser des faibles concentrations du Molybdène.

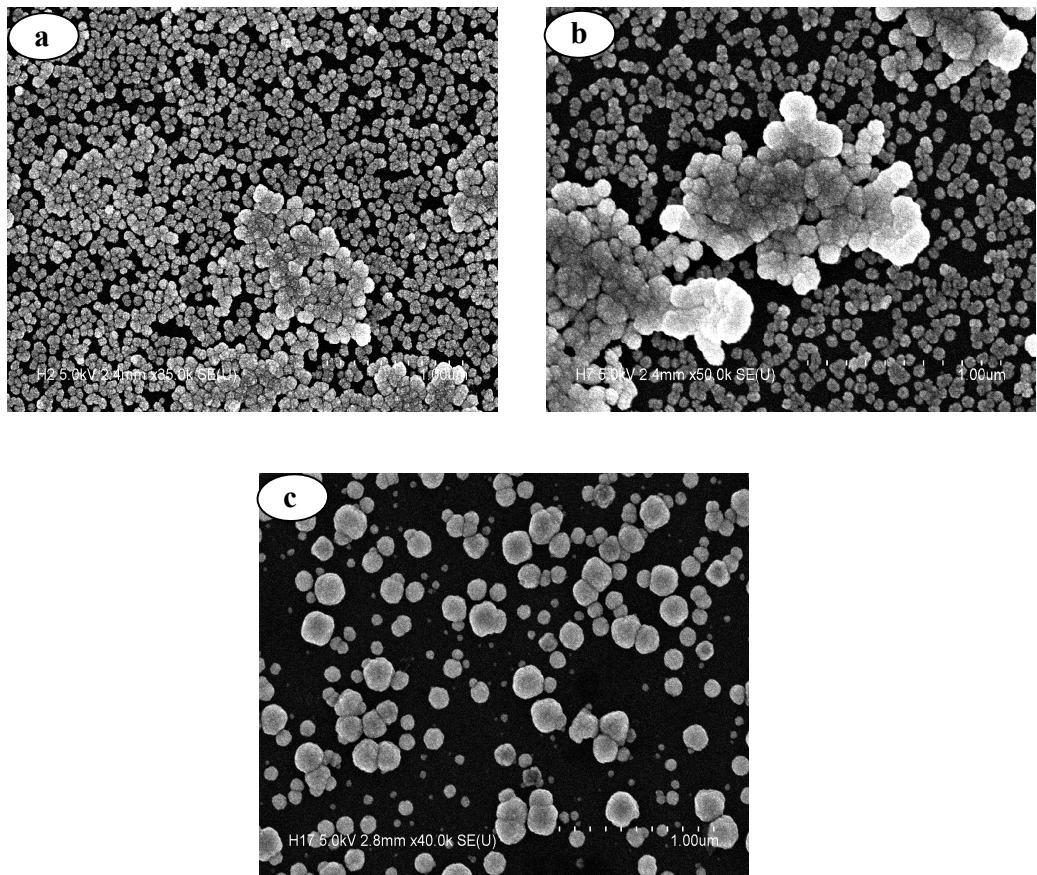


Fig. V. 7 : Influence de la concentration du Mo sur la morphologie du dépôt de FeNiMo ( $0.009M \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.05M \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x M \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1M \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): a)  $x = 0M$ , b)  $x = 0.001M$  et c)  $x = 0.008M$ .

### V. 3. 3. b. Influence du temps de déposition

#### ➤ Sur l'épaisseur du film déposé

L'épaisseur des films déposés à différents temps de dépôt a été mesurée par SIMS. Sur la figure (V. 8. a, b et c) nous représentons les spectres SIMS de trois échantillons de FeNiMo déposé pendant trois différents temps (2min, 5min et 10min).

Nous remarquons d'abord que l'épaisseur de la couche déposée a augmenté avec l'augmentation du temps de dépôt, nous avons obtenu une fine couche de FeNiMo sur le Silicium de  $0.02\mu\text{m}$ ,  $0.05\mu\text{m}$  et  $0.09\mu\text{m}$  pendant 2min, 5min et 10min, respectivement. Aussi, la séquence du dépôt a changé avec le temps, nous avons obtenu différents profils, ainsi la concentration du Ni a augmenté. Après 2min de dépôt il y a d'abord la présence de nickel en surface puis de fer et très peu de Molybdène, la concentration de Ni est égale à  $10^{22}\text{at}/\text{cm}^2$ . Après 5min nous avons un dépôt de Ni puis de Fe et enfin de Mo avec une concentration du Ni autour de  $6.10^{22}\text{at}/\text{cm}^2$ . Et enfin après 10min de dépôt nous avons obtenu le Ni, le Mo et ensuite le Fe avec une concentration du Ni de  $10^{23}\text{at}/\text{cm}^2$ .

L'évolution de l'épaisseur des couches du FeNiMo pendant le temps de dépôt est représentée sur la figure (V. 9), ces valeurs ont été relevées par MEB. Nous remarquons qu'il y a une variation linéaire entre le temps et l'épaisseur du film déposé. Ainsi nous pouvons remarquer qu'après 10min de déposition nous avons une couche de FeNiMo dont l'épaisseur n'a pas dépassé  $0.2\mu\text{m}$ . Ces valeurs sont peu différentes de celles retrouvées par SIMS, qui restent plus précises.

Ainsi, le degré de cristallinité dépend de l'épaisseur, les films minces sont, en générale, amorphes tandis que les films plus épais tendent vers la cristallinité [8] et ceci est confirmé par XRD qui a montré que les structures de phase des films obtenus été amorphes, ce qui est en accord avec des travaux déjà publiés [9, 10].

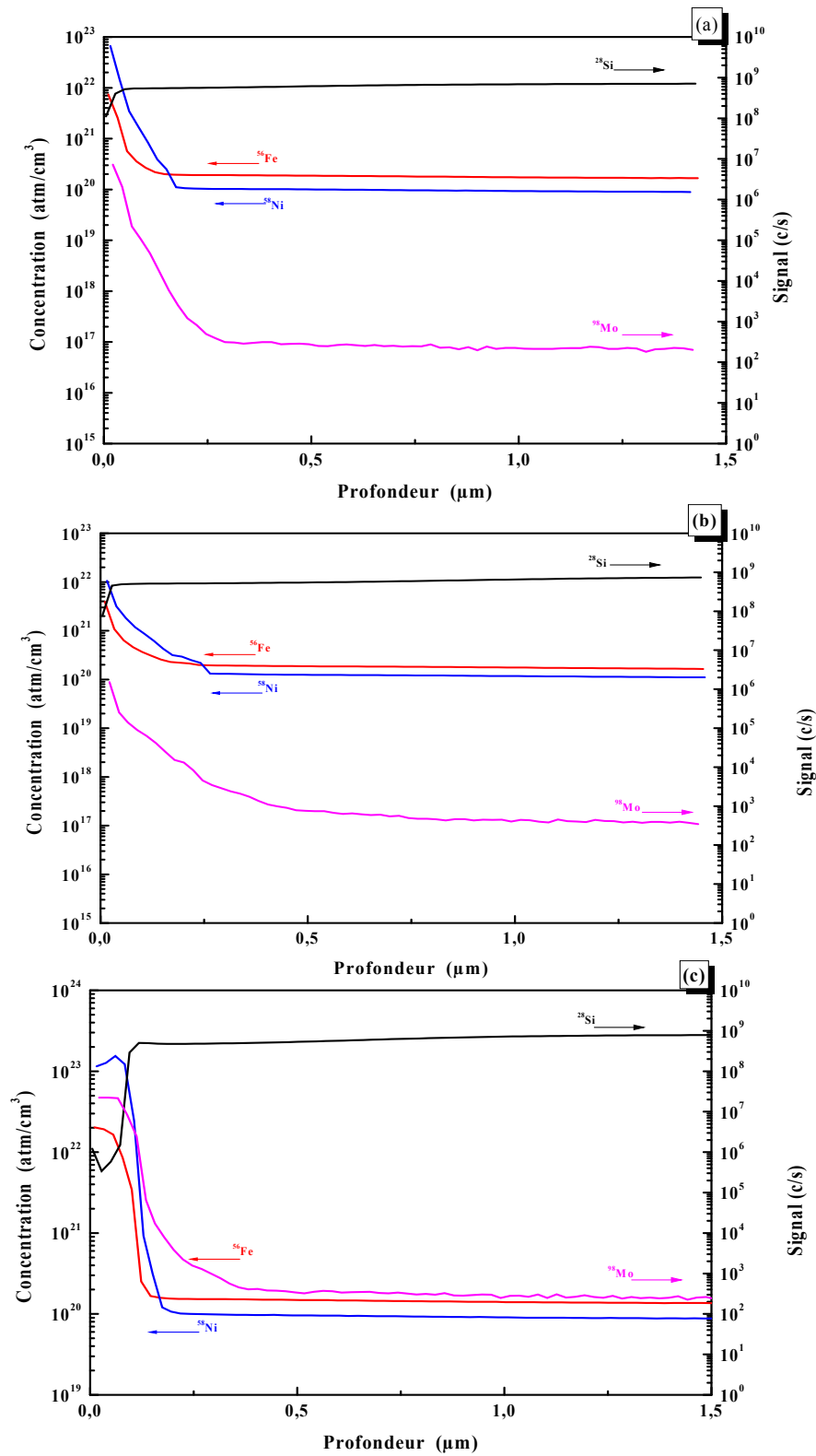


Fig. V. 8: Mesure de l'épaisseur du film de FeNiMo électrodéposé pendant :

a) 2min, b) 5min et c) 10min.

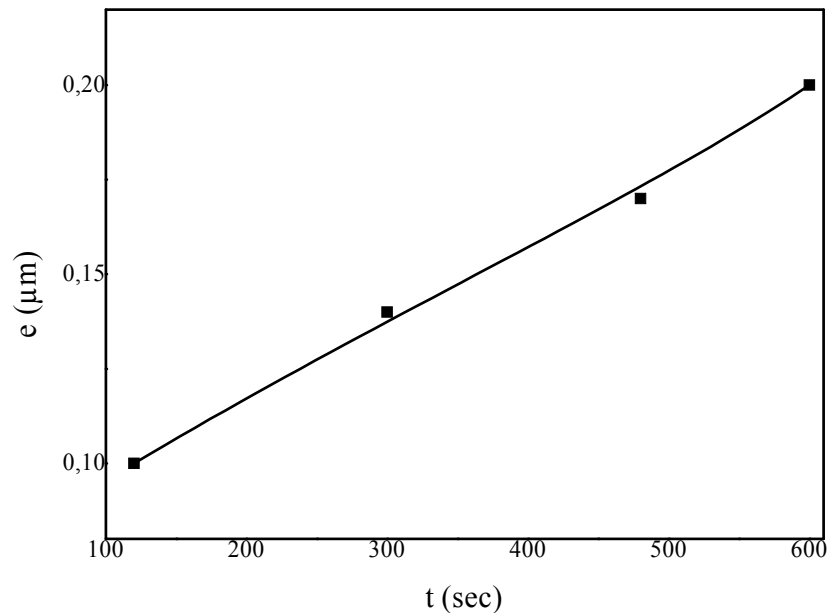


Figure V. 9: Evolution de l'épaisseur du dépôt du FeNiMo avec le temps de dépôt

### V. 3. 3. c. Influence de la polarisation

#### ➤ Sur la courbe $I(t)$

La figure (V. 10) présente une collection des courbes potentiostatiques obtenues à partir d'une composition fixe d'une solution de FeNiMo et pour différentes polarisations. On observe une augmentation rapide du courant lors du contact du silicium avec la solution, puis une diminution et une stabilisation du courant.

Un temps d'induction est toujours observé avec l'augmentation de la densité de courant qui est due à la phase de nucléation. La stabilisation du courant indique un dépôt régulier du métal sur la surface du silicium.

Nous remarquons l'augmentation de la densité de courant avec la polarisation, aussi toutes les courbes ont, presque, le même temps d'induction. Comme dans le cas de différentes concentrations cela veut dire que, pour toutes les polarisations et

pour la même concentration, le dépôt prend le même temps pour la croissance des germes et leur recouvrement.

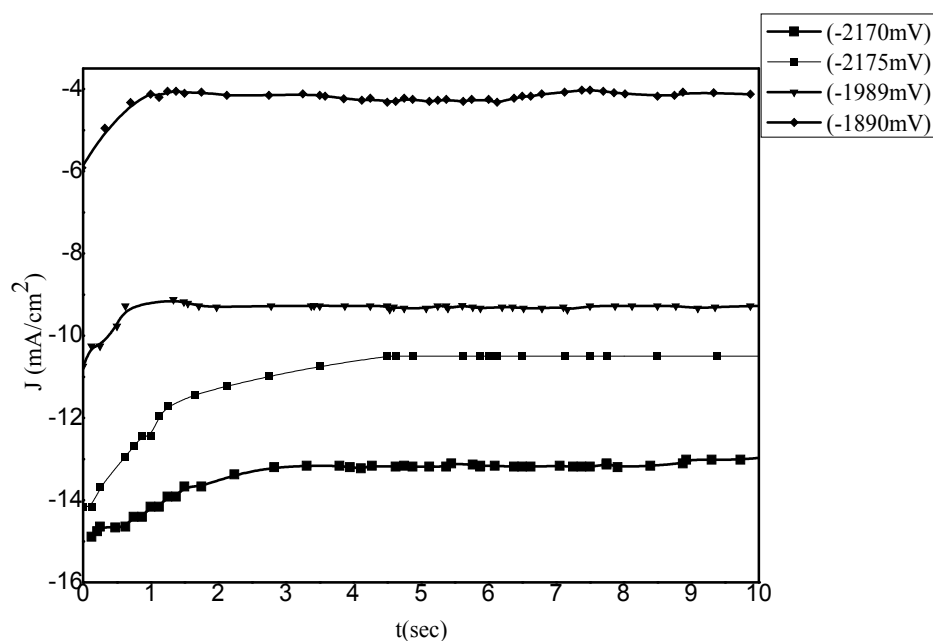


Figure V. 10: les courbes  $I(t)$  du FeNiMo ( $[Mo]=0.005M$ ) pour  $V = -2175mV$  (■),  $-2170mV$  (●),  $-1989mV$  (▼),  $-1890mV$  (◆).

Des potentiels de dépôt où les densités de courant modérées ont été choisies parce que les bas potentiels de dépôt favorisent seulement la formation des oxydes de molybdène [11], tandis que les potentiels très négatifs de dépôt induisent l'évolution d'hydrogène [12].

### ➤ Sur la morphologie et la composition chimique du dépôt

Nous avons étudié l'effet de la polarisation sur la morphologie et la composition chimique du dépôt du FeNiMo à partir des conditions expérimentales fixes.

Reprenant d'abord la courbe  $I(V)$  à partir de laquelle nous avons pris les potentiels de polarisation et où nous avons deux plateaux de réduction des métaux mais déplacés vers des potentiels plus cathodiques par rapport à la courbe  $I(V)$  précédente ceci est dû au pH (0.5) de la solution plus acide que celui de la première solution (5.2).

Le premier plateau a lieu à -2.9V et le deuxième à -3.4V, fig. (V. 11), ces plateaux indiquent toujours la réduction du métal sur le silicium.

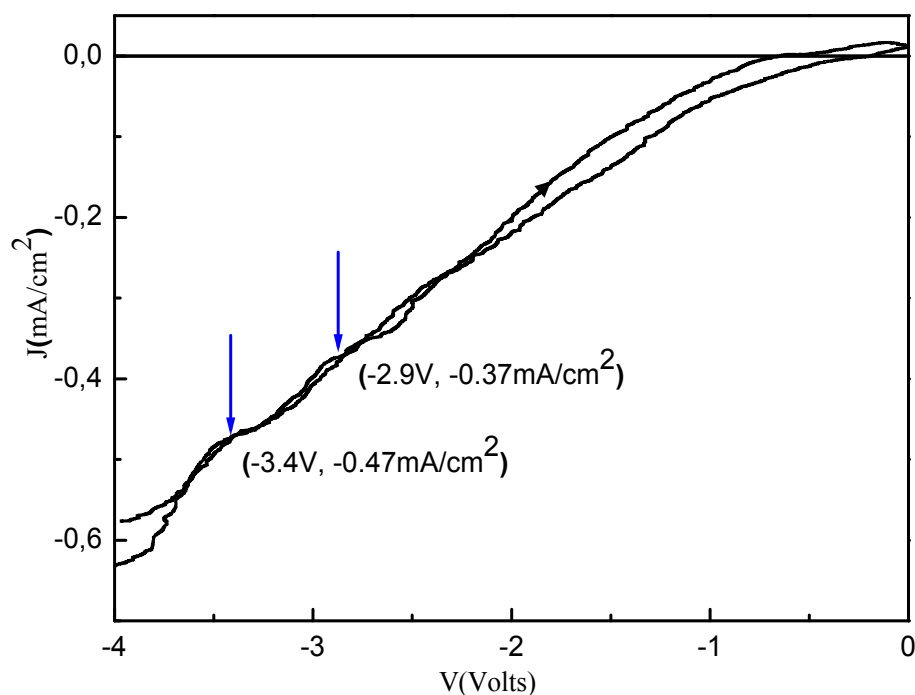


Fig. (V. 11): Cyclic voltammograms (100mV/s) obtained with an electrolyte containing: 0.05M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.24M  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.008 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.69M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  and 0.71M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (PH= 0.5).

Les micrographes de SEM prouvent qu'une polarisation d'échantillon de silicium à un potentiel correspondant à la première crête (-2.9 volts) pour 5min donne un dépôt uniforme et « une couche piquée » (fig. V. 12. b).

Pour une anodisation de densité de courant de  $-0.37\text{mA/cm}^2$ , qui correspond à la première crête et pendant le même temps de dépôt (5 minutes) nous observons que les films déposés présentent une structure uniforme avec un aspect de « hillocks », (fig. V. 12. a) de croissance qui évolue avec le temps d'anodisation. Dans la littérature, cette forme de dépôt s'appelle également « microcapsules » [13].

---

L'analyse EDS prouve que la présence du nickel n'est pas détectée dans la composition finale des éléments dans les dépôts précédents, selon la littérature, ceci est dû à la forte acidité du bain utilisé (pH=0.5) [8-14]; d'autre part le molybdène est prédominant (Tab.1).

À un potentiel plus négatif (-4V) et pendant un temps de déposition égal à 8min le dépôt se développe sous forme de feuilles, dans ce cas, c'est la présence de FeNi qui est prédominante en composition finale des éléments (tab.1).

Pour la même polarisation que précédemment mais pendant un temps plus élevé d'anodisation (10min) une forme de « chou-fleur » a été obtenue. Il a été observé que le dépôt aura la forme de « chou-fleur » quand le film a une structure granulaire compacte juste après le début des dépôts [12, 13 et 14]. La différente conductivité des différents grains mènera alors à cette structure de chou-fleur des films plus épais.

Dans son livre, « *Electrochemistry for Materials Science* » [15], W. Plieth, a relié une telle morphologie à la réalisation d'un film compact (fig. V. 12. d) juste après le début de la déposition, les différentes conductivités des différents grains donnent lieu à cette croissance en forme de chou-fleur, ce fait revient à la condensation du dépôt et la diffusion autour des petits grains ainsi formés.

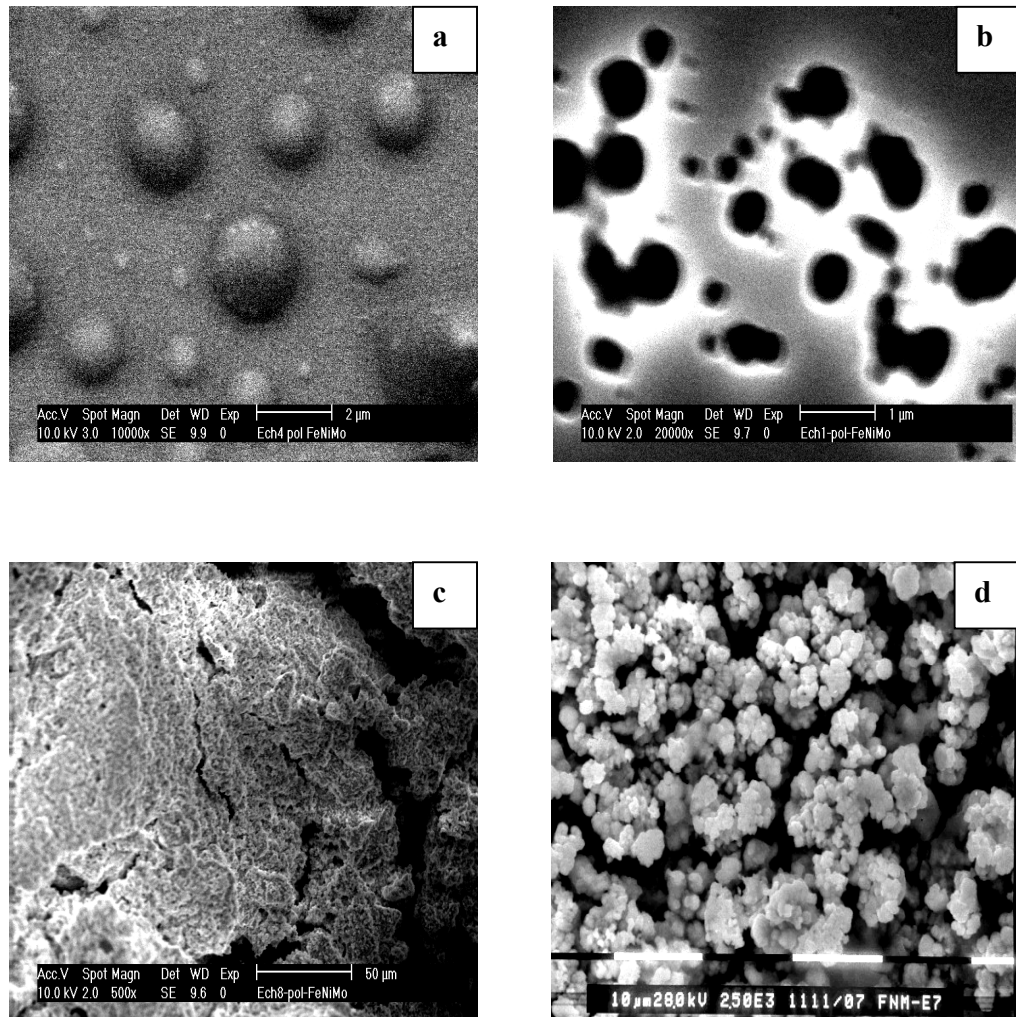


Fig. V. 12: différentes morphologies obtenues pour un bain contenant:  
**a)**  $I = -0.37 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ; **b)**  $V = -2.9 \text{ V}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ;  
**c)**  $V = -4 \text{ V}$ ,  $t = 8 \text{ min}$ ; **d)**  $V = -4 \text{ V}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ .



**Tab.1:** La Composition chimique de l'alliage FeNiMo obtenu par EDS.

Echantillons	V(Volts)	J(mA/cm <sup>2</sup> )	t(min)	W%(Fe/Ni/Mo)
1	-2.9		5	57.84/ 0 /42.16
2		-0.37	5	36.92/ 0 /63.08
3		-0.37	10	3.55/ 0/ 96.45
4	-4		10	11.83/85.05/3.12
5	-4		8	13.45/81.73/4.82

La figure (V. 13) présente les spectres EDS pour les deux échantillons, 3 et 5 du tableau (1). Ces spectres confirment la dominance du Molybdène dans le premier et l'apparition du Nickel dans le deuxième échantillon. On note aussi la présence de l'oxygène dans les dépôts qui serait peut être dûe à l'oxydation à l'air ou en solution des échantillons.

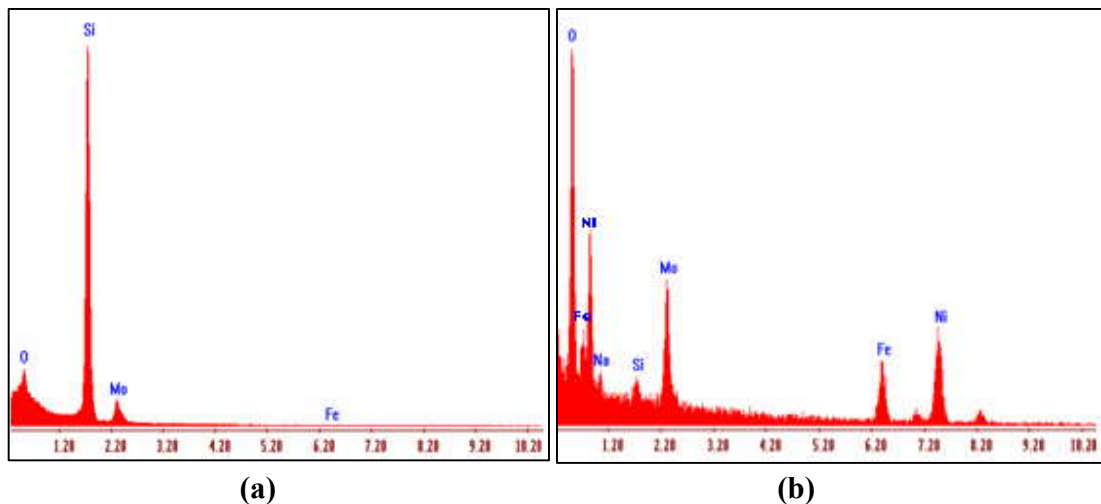


Fig. V. 13: Spectres des analyses EDS des échantillons:  
a) 3 et b) 5

---

D'autres potentiels ou courant de polarisation ont révélé aussi la formation d'autres morphologies qui sont présentées dans ce qui suit:

Des fractales obtenues à partir d'une polarisation à  $-1.58\text{V}$ , pendant 2min, (fig. V. 14). La morphologie obtenue est constituée par des dendrites latéraux ce qui conduit à des forme appelées fractales (du latin fractus qui signifie irrégulier), comme montré sur la figure (V. 14), le dépôt a été réalisé sur  $\text{Si-n}^+$  dans une solution contenant ( $0.009\text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.001\text{ M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , le pH a été ajusté à 4.2 par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Sur la figure nous remarquons la croissance d'une couche primaire recouvrant toute la surface sur laquelle se développent les dendrites latérales selon un caractère de croissance de type 2D suivi d'une autre croissance 3D (mécanisme Stranski-Krastanov).

Dans la littérature [16, 17], les auteurs considèrent ce type de morphologie comme une croissance unidimensionnelle (1D), ils expliquent cette forme par la dominance du processus de migration des ions métalliques dans la couche de diffusion à l'interface électrode/électrolyte. Ceci se produit lorsque le dépôt aura épuisé tous les ions métalliques près de la surface de l'électrode, dans ce cas les ions métalliques ont une grande probabilité de diffuser vers les bouts des îlots déposés sur la surface car le champ électrique y sera plus important que celui d'une région plus large. Le processus de dépôt sera assurée donc par le transport ionique le long de la surface de l'électrode tout en diffusant vers les bout des îlots et empêchant le dépôt sur les régions les plus latérales. La diffusion des ions résultant de la différence de concentration pourrait mener à la nucléation du métal sur les autres régions des îlots, par conséquent, la formation de fractales aura lieu sur la surface. Notons que ces îlots peuvent appartenir à la surface originale de l'électrode comme ils peuvent être dus à la nucléation du métal lui-même sur cette surface.

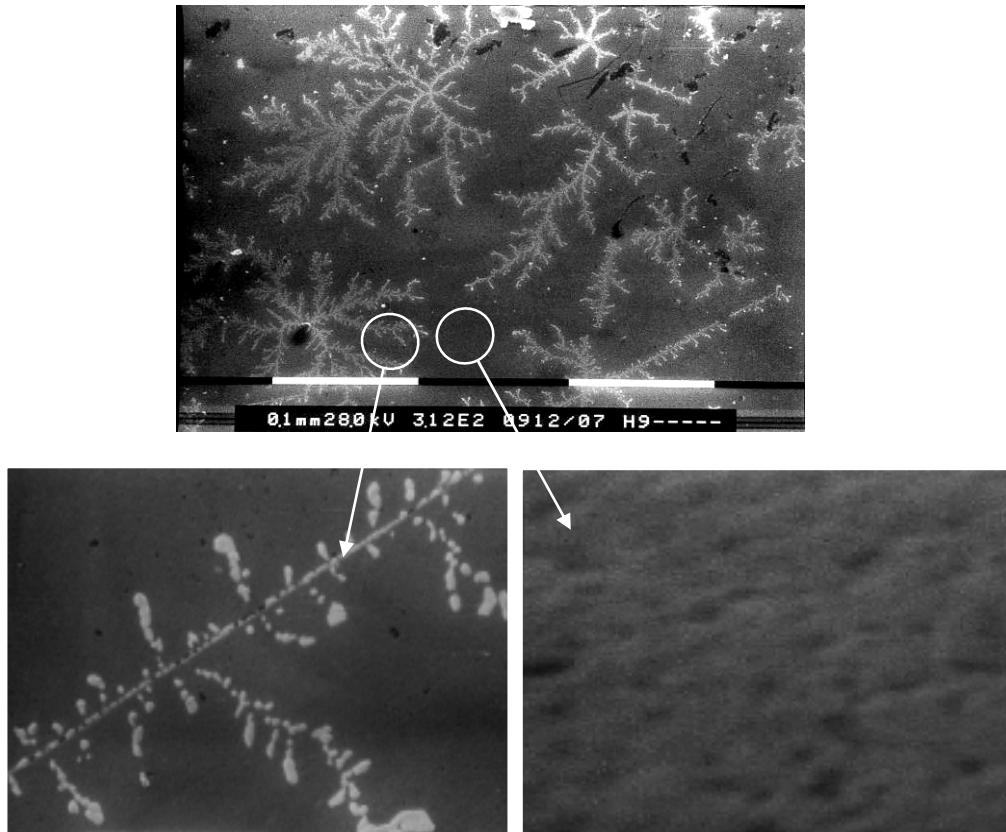


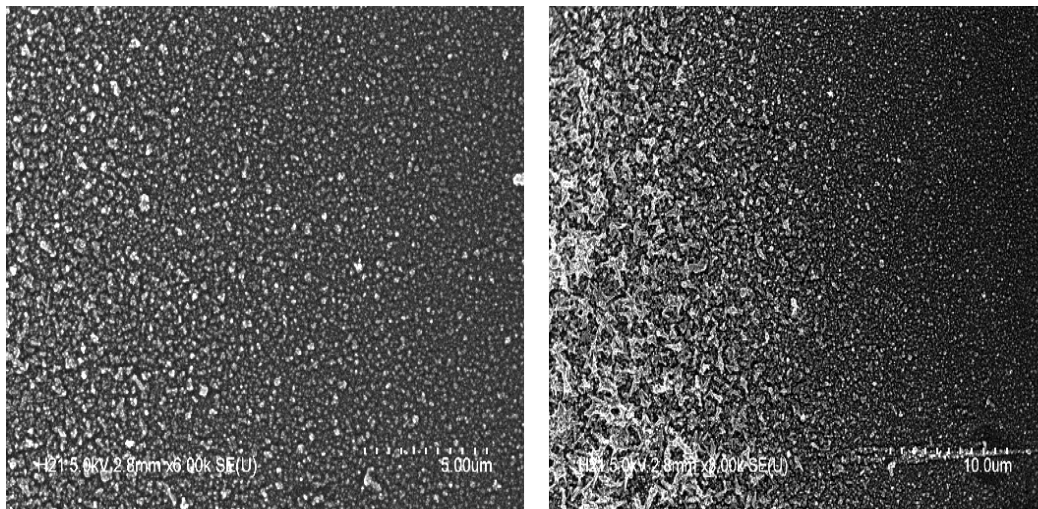
Fig. V. 14: Formation de fractals en FeNiMo à partir de la solution  $0.009\text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.001\text{M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Une autre forme de dendrites de FeNiMo a été obtenue sur le  $n^+$ -Si (111) par un dépôt obtenu par balayage avec une vitesse de  $20\text{mV/sec}$ , toujours, à partir de la solution ( $0.009\text{M FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.05\text{M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.001\text{M Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Comme illustré dans la figure (V. 15), des grains de formes aléatoires (figure V. 15. a et b) se développent d'avantage en précurseurs de dendrites. La propagation de cette structure en s'embranchant produit des dendrites, comme montré sur la figure (V. 15. c) et son agrandissement.

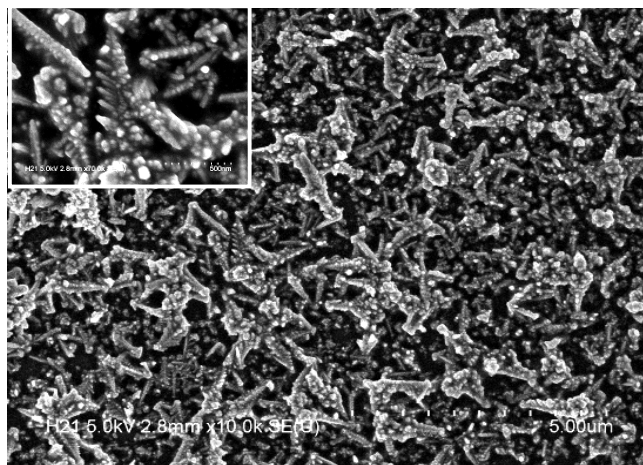
Popov et al [18- 21] ont montré qu'il y a une période d'induction avant le début de la croissance des dendrites. Pendant cette période d'induction, des précurseurs de dendrite sont formés et deviennent suffisamment hauts avec le temps.

Là aussi nous remarquons la couverture de toute la surface de l'électrode avec le film métallique de morphologie dendritique.



(a)

(b)



(c)

Fig. V. 15 : Formation de dendrites du FeNiMo sur le  $n^+$ -Si (111), à partir de la solution (0.009M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.05M  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  + 0.001 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 0.1M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Certains auteurs [22] soulignent le rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de croissance, proposant que l'hydrogène précédemment adsorbé sur le métal induisant, réduit l'oxyde de molybdène au métal de molybdène.

## V. 4. Electrodéposition du CoMo sur le Silicium

### V. 4. 1. Le bain d'électrodéposition

Le bain de l'électrodéposition du CoMo sur le Silicium est composé des concentrations suivantes : 0.1M CoCl<sub>2</sub>, 0.001M (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>4H<sub>2</sub>O.

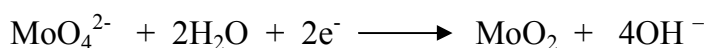
Les espèces électroactives dans la solution seront donc: Co<sup>2+</sup> et Mo<sup>+6</sup>.

Les réactions électrochimiques correspondant au dépôt de chaque métal sont :

- Le *cobalt* se dépose à partir de la réaction [23] :



- Le *Molybdène* se dépose à partir des réactions:



Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation des hydroxydes si on ne maintient pas le pH constant. Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition d'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action étant, d'après la littérature, maximale vers pH 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains d'électrodéposition[24]. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition [25].

#### V. 4. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution CoMo

##### V. 4. 2. 1. Comportement du Silicium dans la solution blanche (l'acide borique)

Avant l'étude du dépôt d'alliage, la réponse voltamétrique d'une solution blanche, contenant  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à pH=6.6, a été enregistrée (fig. V. 16). Nous observons deux pics, l'un cathodique, correspondant à la réduction des protons d'hydrogène (à -0.64V), et l'autre anodique, correspondant à l'oxydation de la surface du silicium dans la solution blanche (à +0.6V); au delà de ces deux valeurs nous avons une forte augmentation du courant qui s'explique, du côté cathodique, par le dégagement de l'hydrogène et, du côté anodique, par l'évolution de l'oxygène.

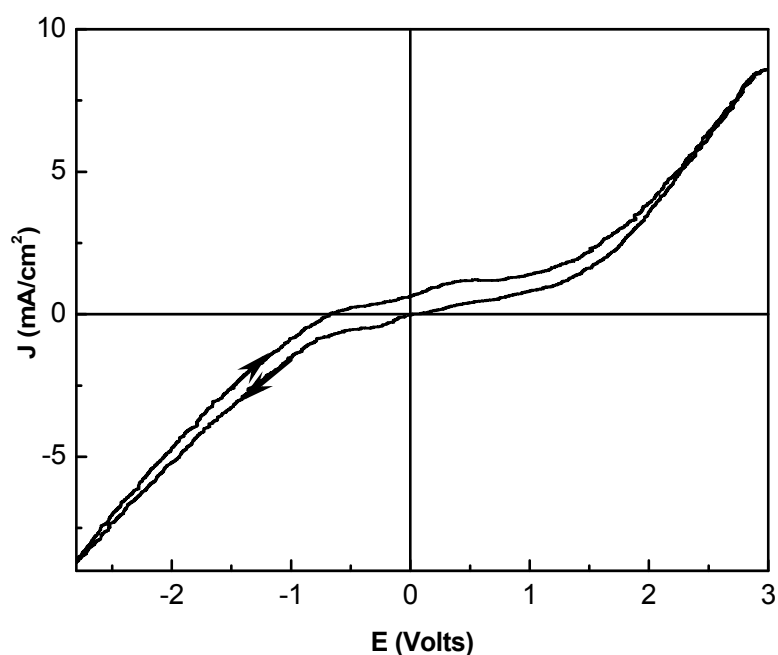


Fig.V. 16: Caractéristique Courant-tension sur  $n^+$ -Si (111) dans la solution blanche (0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à pH 6.6).

#### V. 4. 2. 2. Caractéristique I(V) sur le Silicium dans la solution CoMo

La figure (V. 17) représente le cycle voltamétrique d'une solution contenant (0.1M  $\text{CoCl}_2 + 0.001\text{M NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.2\text{M H}_3\text{BO}_3$  (pH =6.6) et une vitesse de balayage de 100mV/S) dans laquelle une électrode de silicium est immergée.

Comme dans la solution blanche, un courant cathodique de -0.09mA, soit une densité de courant de  $-0.32\text{mA/cm}^2$ , est détecté à partir d'une tension de -0.64V, valeur correspondante au potentiel électrochimique du couple redox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  à pH6.6. Le courant anodique correspondant au dégagement de l'oxygène est détecté à partir de +0.6V, nous observons une augmentation très rapide pour marquer ce qu'on appelle, en théorie [26], le bec d'oiseau; la diminution du courant est expliquée par la saturation de l'eau en oxygène d'où l'arrêt de l'oxydation de l'eau.

Quand à la nucléation du CoMo sur le silicium, elle commence à un potentiel de -1.1V où nous avons un plateau de réduction du métal sur le silicium. À partir duquel nous avons une rapide augmentation du courant, attribuée à la forte contribution du dégagement de l'hydrogène à l'électrodéposition du CoMo sur la surface de l'échantillon. Remarquons aussi que le pic d'oxydation dans la partie anodique est plus accentué que celui obtenu avec la solution blanche, ceci est dû à l'oxydation du film CoMo déposé.

#### V. 4. 3. Influence des paramètres expérimentaux :

##### V. 4. 3. a. Influence de la concentration du Molybdène

###### ➤ Sur la densité de courant du dépôt

Sur la figure (V. 18) nous représentons l'évolution de la densité de courant de déposition du CoMo sur le silicium avec la concentration du bain en Molybdène. Nous remarquons le courant maximal est atteint à une concentration égale à 0.008M/l pour les films de CoMo, il décroît ensuite pour des concentrations plus importantes. Ceci indique que la présence du molybdène à des concentrations inférieures ou égales à 0.008M/l favorise le processus de dépôt.

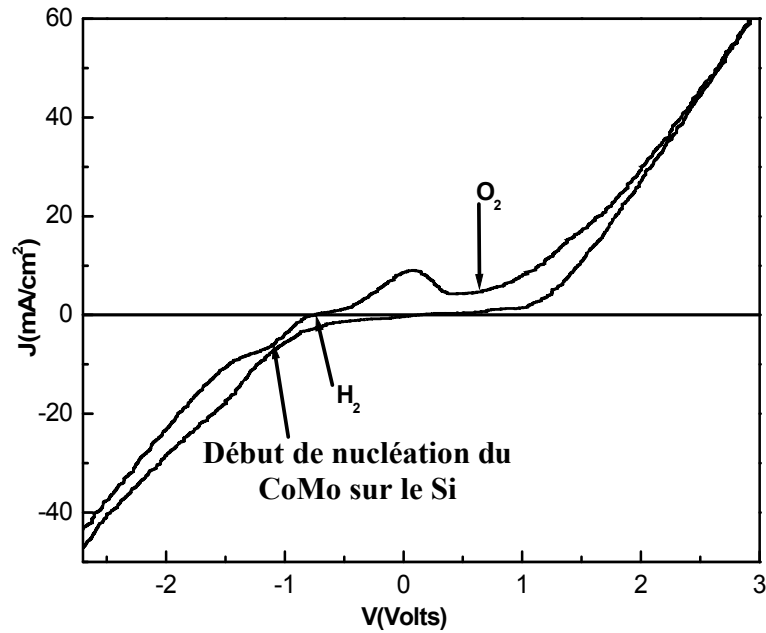


Fig. V. 17: Caractéristique  $I(V)$  de  $\text{Si-n}^+$  (111) dans: 0.1M  $\text{CoCl}_2$ , 0.001M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$ , 0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pH6.6) (100mV/s).

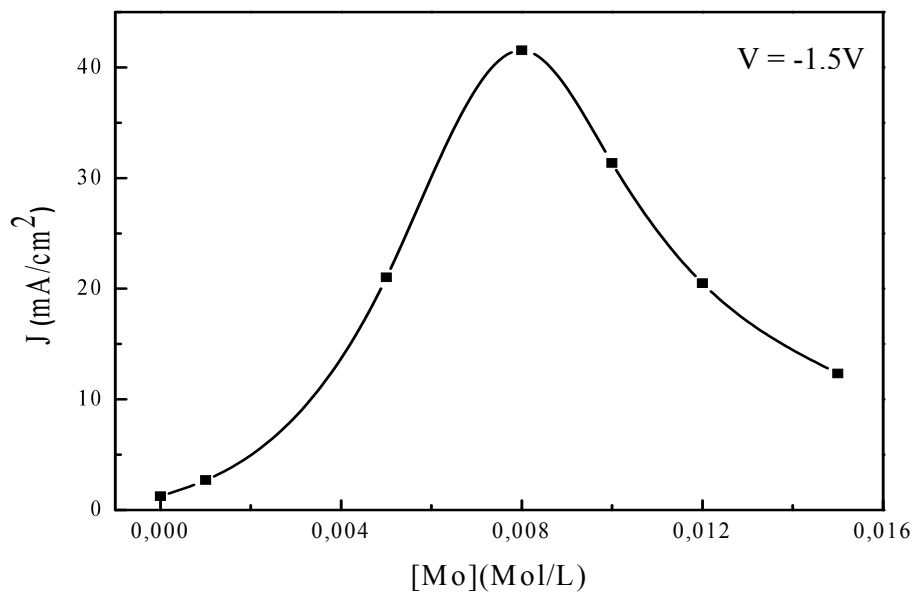


Fig. V. 18: Influence de la concentration du bain en Mo sur la densité de courant de dépôt du dépôt de CoMo



Sur la figure (V. 19) nous représentons la variation de la densité de courant de déposition, du FeNiMo, en fonction du temps pour plusieurs concentrations en Molybdène (0, 0.001, 0.005 et 0.012M/l). Il est clair que le courant de déposition augmente avec l'augmentation de la concentration du molybdène dans le bain. Nous remarquons aussi que le temps d'induction est le même pour toutes les concentrations, cela veut dire que pour toutes ces concentrations le dépôt prend le même temps d'induction.

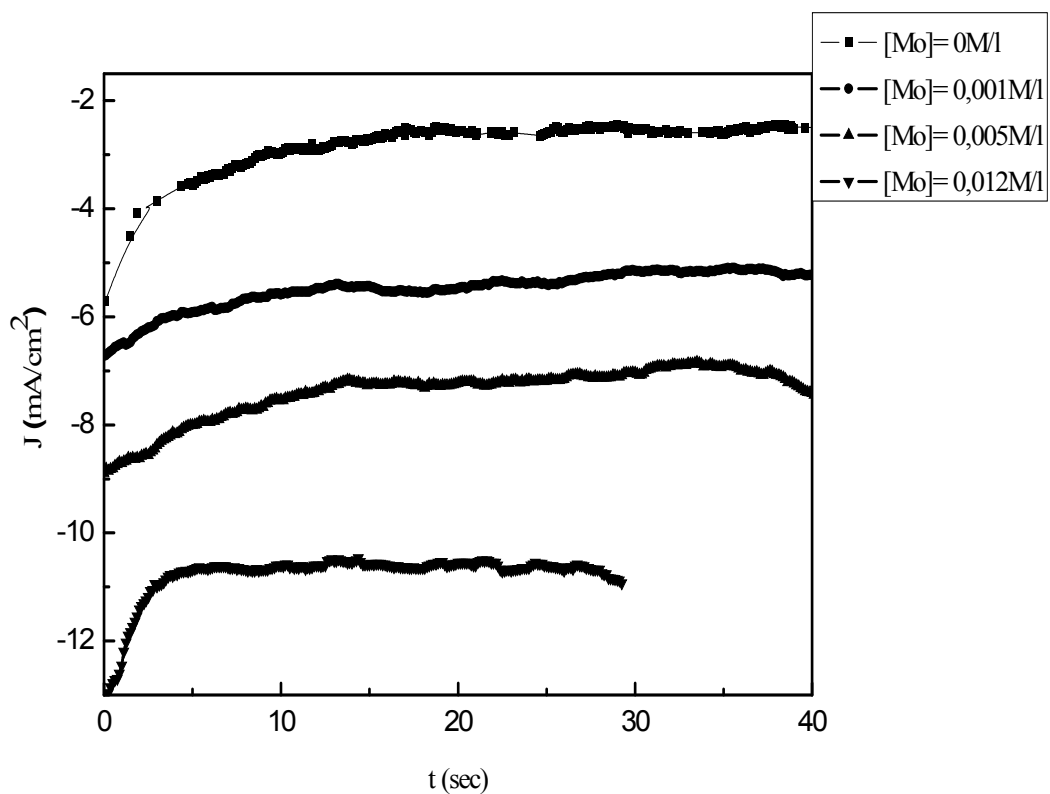


Figure. V. 19: courbes  $J(t)$  pour 0.1M  $\text{CoCl}_2$ , xM  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$  et 0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  : a)  $x=0$ , b)  $x=0.001$ , c)  $x=0.005$ , d)  $x=0.012$ . Avec  $V=-2\text{V}$

Pour le potentiel de polarisation appliqué (-2V) la densité de courant augmente avec la concentration.

➤ **Sur la cristallinité du dépôt**

Pour voir l'effet de la concentration du Molybdène sur les pics du spectre DRX d'un dépôt de CoMo, nous avons réalisé des dépôts à partir de trois solutions contenant des concentrations différentes en Mo (0.005M, 0.008M et 0.015M). Sur la figure (V. 20) nous représentons ces spectres DRX qui montrent que plus on augmente la concentration du Mo dans le bain de dépôt plus apparaissent les pics d'oxyde de Molybdène et moins est l'apparition des pics de CoMo. Remarquons aussi la hauteur du pic du silicium qui augmente en diminuant la concentration du Molybdène. Les spectres DRX Montre clairement que l'oxyde ne favorise pas la formation du CoMo.

Par ailleurs, on note que pour 0.015M/l on n'observe pas de dépôt de CoMo, uniquement l'oxyde  $\text{MoO}_3$  est présent.

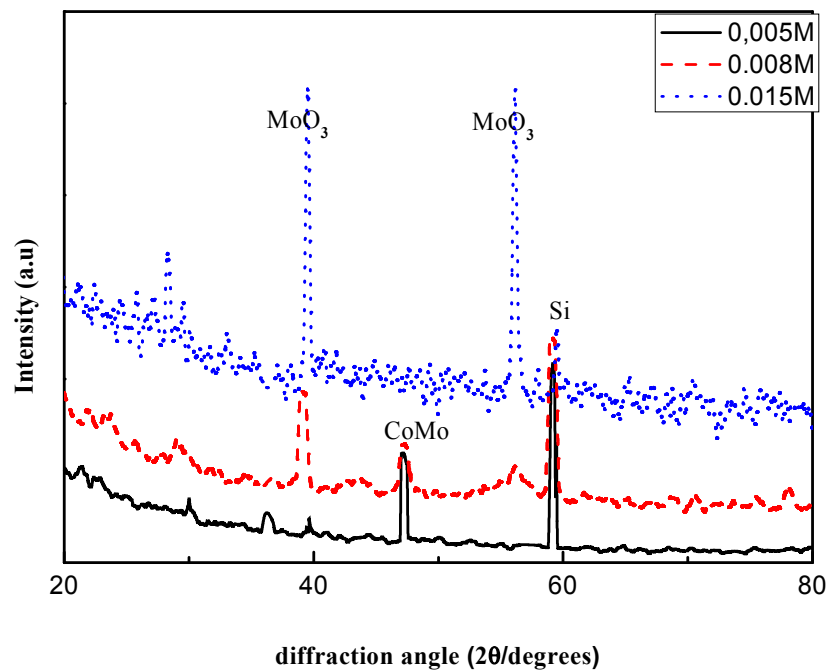


Fig. V. 20: Spectres DRX du CoMo en fonction de la concentration en Molybdène du bain de déposition,

— 0.005M  
- - 0.008M  
... 0.015M

### V. 4. 3. b. Influence du pH du bain

#### ➤ Sur la courbe I(V)

La figure (V. 21) montre les caractéristiques densité de courant -tension du Silicium dans 0.1M  $\text{CoCl}_2$ , 0.001M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à pH2 (courbe (a)), pH=4.4 (courbe (b)) et pH = 6.6 (courbe (c)). Ces expériences ont été effectuées à 50mV/s.

La courbe (a) de la Figure (V. 21) montre qu'à potentiel constant, la densité de courant de réduction de Co-Mo est moins importante pour pH=2, pH4.4 et pH 6.6 (courbes (b) et (c), respectivement). D'ailleurs, quand le balayage a été inversé, nous avons observé que le pic du courant d'oxydation du dépôt dans le bain1, à pH 6.6, est plus important et est décalé vers les potentiels plus positifs, comparé avec ceux observés pour pH4.4 et pH2.

Les résultats indiquent clairement que le pH du bain augmente considérablement l'oxydation de l'alliage; c'est un paramètre important dont il faut tenir compte pour les expériences de dépôt. Ainsi, cela nous permet de conclure que le dépôt de CoMo évolue légèrement avec la variation du pH dans le bain.

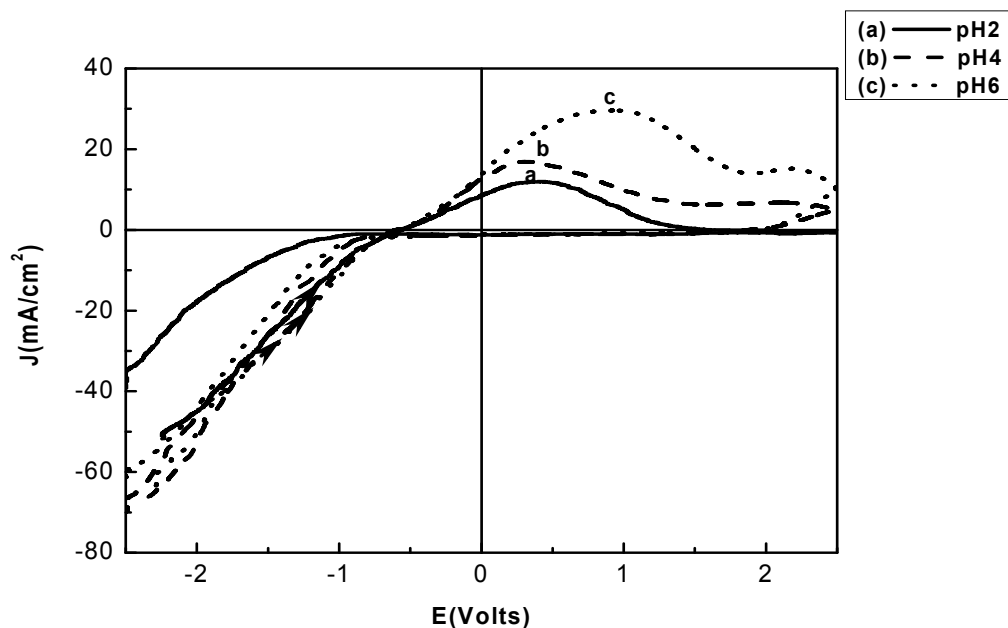


Fig. V. 21 : Influence du pH sur la caractéristique I(V) du  $\text{Si-n}^+$  dans 0.1M  $\text{CoCl}_2$ , 0.001M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$   
a) pH2, b) pH=4.4 et c) pH = 6.6.

➤ **Sur la composition**

La figure (V. 22) montre l'effet du pH du bain d'électrodéposition sur la composition de l'alliage CoMo.

Cette figure montre que la concentration en Cobalt augmente avec la valeur du pH. D'autre part, celle du Mo diminue de 49% à 9% en augmentant le pH.

La diminution de la concentration du Co dans le dépôt avec le pH est due à l'instabilité de la réduction de cet élément à cause de la réduction des hydroxydes de Cobalt à des faibles valeurs de pH [27], en outre de l'adsorption de l'hydrogène à la surface du substrat à ces valeurs acides du pH, ce résultat a été confirmé par [28] qui ont proposé un mécanisme faisant intervenir les ions cobalteux hydratés pour des pH très acides selon les réaction suivantes:

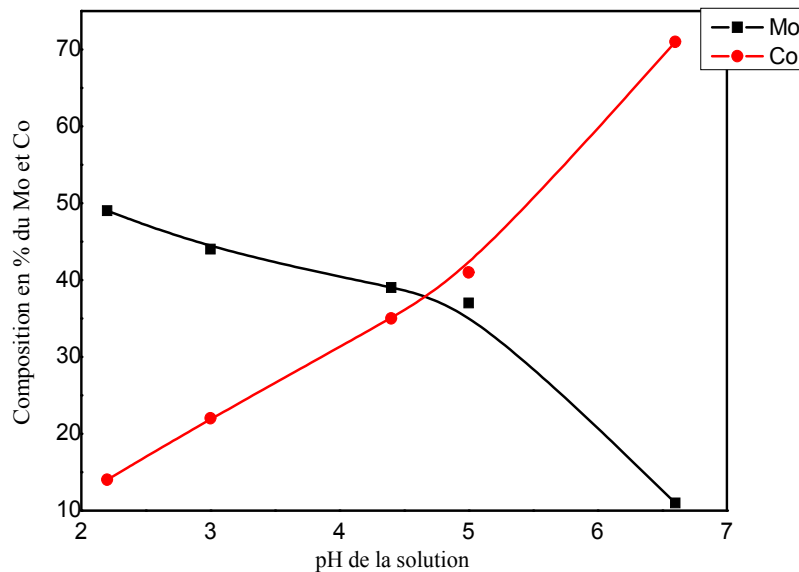


Fig. V. 22 : Influence du pH de la solution sur la composition en Co et en Mo dans le dépôt final.

➤ **Sur la morphologie et la composition chimique de la couche déposée**

L'observation au MEB d'un échantillon de Si polarisé à -1.4V pendant 5min dans le bain de dépôt (0.1M  $\text{CoCl}_2$ , 0.001M  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.2M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) à pH4.4 (Fig. V. 23. a) montre un dépôt uniforme. Les compositions du molybdène, du cobalt et de l'oxygène, déterminées par EDS, sont trouvées égales à environ 39%, 35% et 26%, respectivement. Cependant, dans la même solution à pH6.6 et à une polarisation de -1.25V, pendant 5min, le dépôt est poreux (Fig. V. 23. b). Les pourcentages du Mo et du Co dans le dépôt sont de 11% et 71%, respectivement. Cependant, nous notons la présence d'une concentration d'oxygène de 18%, due probablement à l'oxydation à l'air du dépôt. En outre, une polarisation à -1.5V, pendant 2min du silicium dans un bain plus acide (pH2), montre que le film déposé est uniforme mais présente des fissures (Fig. V. 23. c). La quantité déposée de Mo est plus importante (49%) dans ce cas, ce qui conduit à un détachement du film [29].

Les quantités du Co et O sont de 14% et 37%, respectivement. Un dépôt épais de CoMo montre la naissance de fissure et un léger détachement du substrat. Ce détachement a été attribué aux perturbations du dépôt dues à l'instabilité de ce dernier à des pH acides, d'après l'étude faite dans le paragraphe précédent. Afin de minimiser les perturbations observées pour les dépôts du CoMo à pH acide, certains auteurs proposent [30, 31] l'introduction de la saccharine dans le bain de déposition. L'utilisation de  $0.05\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a révélé une autre forme de morphologie, présentée sur la figure (V. 23. d), qui présente la forme d'une rose de sable sans fissures observées sur toute la surface métallique.

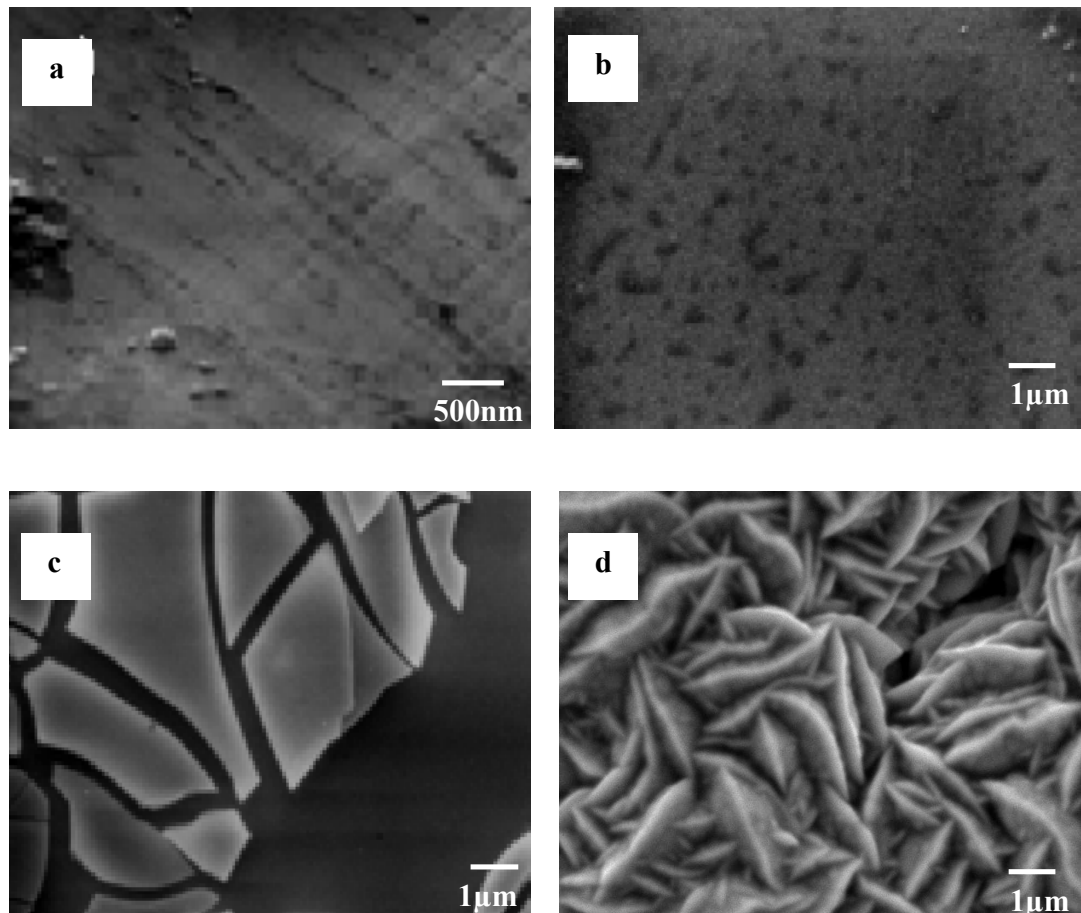


Fig. V. 23: Les observations MEB des dépôts de CoMo obtenus, potentiostatiquement:

- a) pH4.4 à -1.4V (5min),
- b) pH6.6 à -1.25V (5min)
- c) pH2.2 à -1.5V (2min) et
- d) pH2.2 avec utilisation de saccharine.

➤ Sur la cristallinité du dépôt

Des spectres DRX ont été relevés pour trois couches déposées à partir du même bain avec différentes valeurs de pH (6.6, 4.4 et 2.2). Sur la figure (V. 24) nous représentons ces spectres.

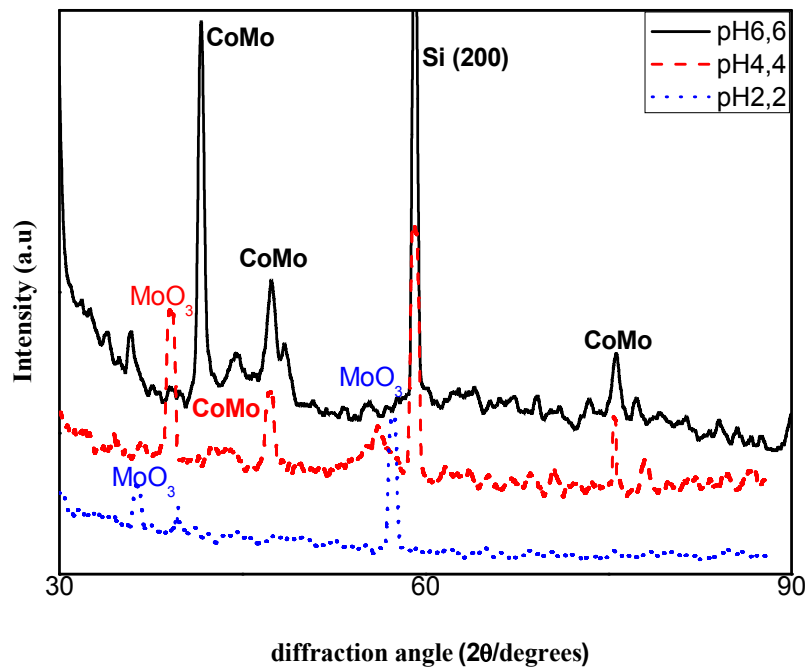


Fig. V. 24: Influence du pH du bain sur les spectres DRX de la couche déposée de CoMo, — pH6.6  
- - pH 4.4  
..... pH 2.2

Cette figure montre que plus nous augmentons le pH et plus on observe l'apparition des pics du CoMo, même constatation aussi pour la hauteur du pic de silicium. Remarquons aussi la présence de l'oxyde du Molybdène (MoO<sub>3</sub>) avec la diminution du pH, confirmant ainsi l'instabilité du dépôt à partir de bain acide.

Entre autre, l'épaisseur de la ligne de diffraction peut être reliée à la taille des cristallites, selon l'équation de Debby-Scherrer [32]:

$$D = K \lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{V-11})$$

Où :  $D(\text{Å})$  : taille des particules

$K$  : Facteur de forme de valeur 0,9

$\lambda$  (Å) : Longueur d'onde rayon X incident.

$\beta$  (rad) : Largeur totale à mi-hauteur du pic (FWHM)

$\theta$  : Angle de Bragg du pic de diffraction

En considérant le pic de diffraction (100) à  $41,69^\circ$ , nous obtenons la taille moyenne des particules qui est de  $\sim 15$  nm pour un pH6.6 et est de  $\sim 21.5$  nm pour un pH4.4. Ainsi pour un pH2.2 nous ne pouvons calculer cette taille le spectre correspondant ne présente pas de pic de diffraction.

#### V. 4. 3. c. Influence du temps de déposition

L'évolution de l'épaisseur des films de CoMo en fonction du temps de dépôt a été mesurée par MEB et est représentée sur la figure (V. 25). Nous remarquons qu'il y a une variation linéaire entre l'épaisseur du film métallique et le temps de dépôt. Ainsi, nous pouvons remarquer qu'après 10min de dépôt l'épaisseur de la couche de CoMo est comprise entre 2 et  $2.5\mu\text{m}$ , alors que pendant le même temps de dépôt l'épaisseur la couche de FeNiMo n'a pu dépasser les  $0.2\mu\text{m}$ . Ceci indique que la cinétique de dépôt du CoMo est plus rapide que celle du FeNiMo.



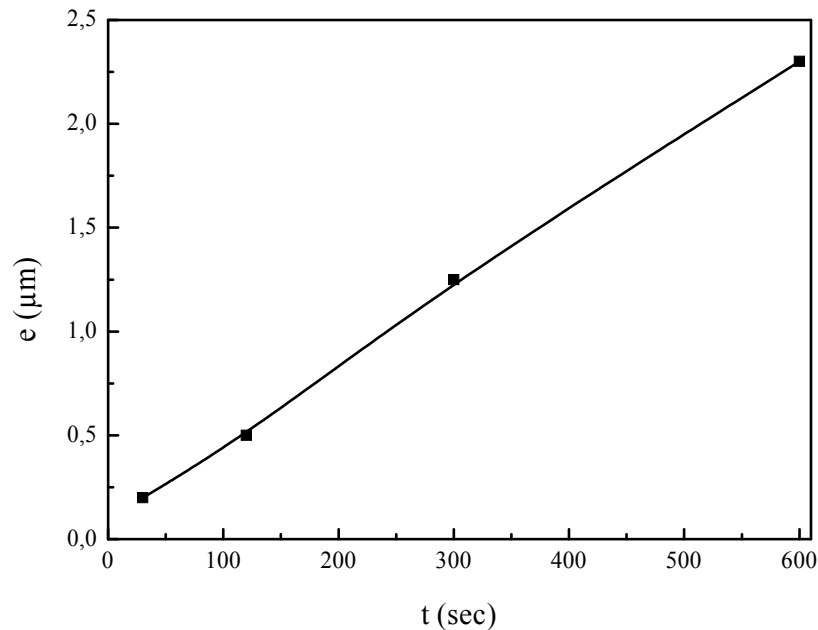


Figure V. 25: Evolution de l'épaisseur du dépôt du CoMo avec le temps de déposition

#### V. 4. 3. d. Influence de la polarisation

##### ➤ Sur la morphologie et la composition chimique du dépôt

Nous avons étudié l'effet de la polarisation sur la morphologie et la composition chimique du dépôt de CoMo à partir des conditions expérimentales fixes, figure (V. 26). Cette figure montre l'effet de la polarisation sur la morphologie du dépôt de CoMo. Nous observons un film homogène sur toute la surface du substrat. Mais nous remarquons des morphologies différentes en changeant le potentiel ou le courant de polarisation.

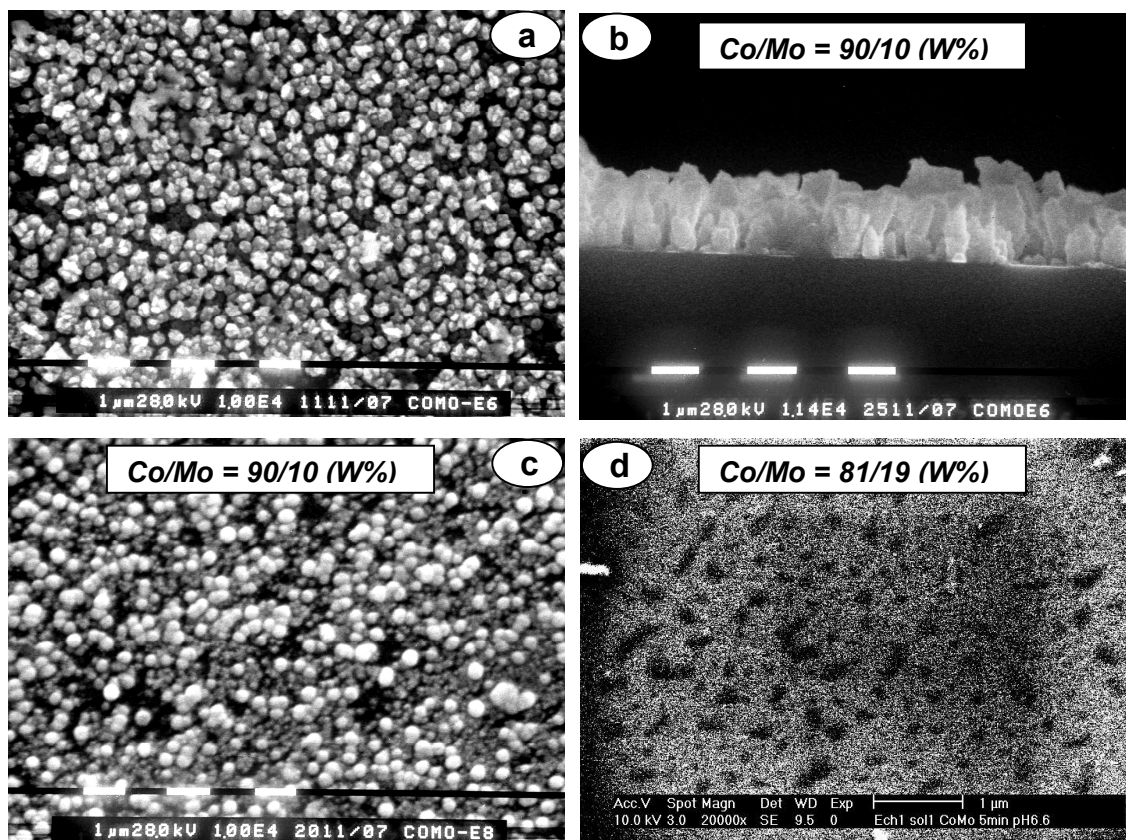


Fig. V. 26: différentes morphologies obtenues pour un bain contenant  $0.1\text{MCoCl}_2$  +  $0.001\text{M NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.2\text{MH}_3\text{BO}_3$  (pH = 6.6):  
 a)  $-1390\text{mV}$  en surface,  
 b)  $-1390\text{mV}$  vue en coupe,  
 c)  $-32.14\text{mA/cm}^2$  et  
 d)  $-1250\text{mV}$ .

De la polarisation du silicium à  $-1390\text{mV}$ , dans  $0.1\text{M CoCl}_2$ ,  $0.001\text{M (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $0.2\text{M H}_3\text{BO}_3$  à pH 6.6, nous avons pu obtenir des dendrites de CoMo, figure (V. 26. a). La vue en section de l'échantillon, figure (V. 26. b), montre la croissance des dendrites perpendiculaires à la surface du silicium. Ces barreaux ont une largeur moyenne  $0.5\mu\text{m}$  et une hauteur moyenne faisant trois fois la largeur ( $1.5\mu\text{m}$ ). Le dépôt couvre uniformément la surface du substrat, ceci correspond au mécanisme de type *Frank Van der Merwe* (2D) [33].

Nous remarquons aussi, sur la figure (V. 26. b), la très bonne adhérence du film déposé avec le substrat au niveau de la frontière entre les deux interfaces (Si/métal).

Dans la même solution, et à une polarisation du substrat à une densité de courant égale à  $-32,14\text{mA}$ , correspondant au potentiel  $-1390\text{mV}$ , figure (V. 26. c), nous observons une morphologie granulaire du dépôt.

A un potentiel de  $-1250\text{mV}$ , la morphologie change ainsi, nous obtenons un film poreux qui est obtenu, figure (V. 26. d).

### V. 5. Dépôts sur le silicium poreux

Récemment, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'imprégnation du silicium poreux avec différents matériaux. Un nombre limité d'études sur le remplissage du silicium poreux avec des métaux par électrodéposition ont été rapportés [34- 40].

La figure (V. 27) schématise les trois configurations (a, b et c) de propagation du dépôt dans le silicium poreux prévues dans la littérature [41].

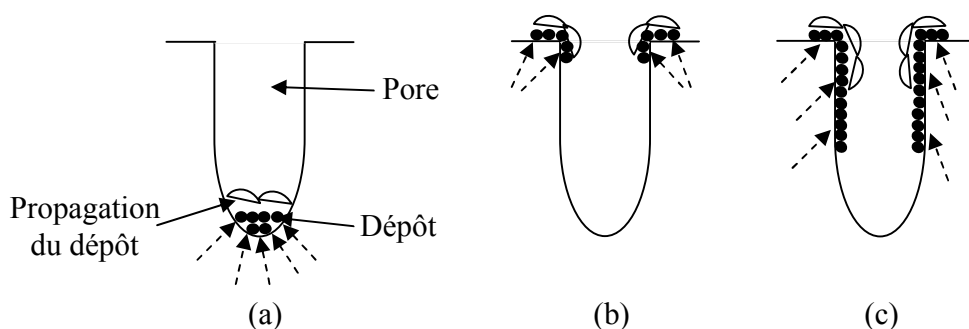


Fig. V. 27 : Description schématique de la propagation du dépôt métallique dans les pores du silicium poreux (les flèches représentent l'arrivée des électrons) :

- a) Dépôt dans le fond des pores (cas idéal) : remplissage progressif
- b) et c) Dépôt sur les parois des pores.

Considérons d'abord le cas idéal de la figure (V. 27. a), où la nucléation du dépôt aurait lieu exclusivement dans le fond des pores. Dans ce cas, la propagation du dépôt se ferait progressivement jusqu'au remplissage complet des pores. Ce cas est rencontré par de

nombreux chercheurs lors de la déposition de différents métaux sur un fond métallique à travers des membranes poreuses en alumine [42, 43] ou en polycarbonate [44, 45, 46].

Pour ces membranes, les parois étant isolantes, le courant électrique nécessaire à la réduction des cations métalliques passe à travers le fond conducteur.

La différence entre ces membranes et le silicium poreux réside dans le fait que les cristallites semiconductrices de ce dernier en contact avec un électrolyte, peuvent, sous certaines conditions, conduire le courant électrique [47]. Le silicium poreux devrait en revanche avoir un comportement plus proche de celui des membranes de  $\text{TiO}_2$  qui sont semiconductrices. Dans le cas de la figure (V. 27. b et c) l'initiation du dépôt a lieu à travers les cristallites et que sa croissance se fait notamment en haut de la couche poreuse, comme indiqué sur les figures, car ce type de propagation de dépôts conduit le plus souvent à un blocage rapide des pores.

Dans ce qui suit nous allons présenter notre contribution à ces travaux. Avant d'aborder le dépôt des deux types d'alliages, déjà réalisés sur le  $\text{Si-n}^+$  (FeNiMo et CoMo), dans les pores du Silicium nous présentons l'élaboration du méso poreux à partir du même substrat ( $\text{Si-n}^+$ ). Cette élaboration est effectuée par une chaîne d'expériences de réalisation du poreux.

### V. 5. 1. Formation du mésoporeux

Pour l'élaboration de notre silicium poreux nous avons utilisé aussi la méthode d'anodisation électrochimique qui consiste à faire varier un paramètre électrique au sein d'un système silicium-électrolyte. On peut travailler soit à tension constante et courant variable, soit à courant constant et tension variable.

La Figure (V. 28) montre une caractéristique courant-tension (I-V), obtenue sur notre substrat (type n fortement dopé ( $\text{n}^+$ )) à une concentration de 10% en HF/Ethanol.

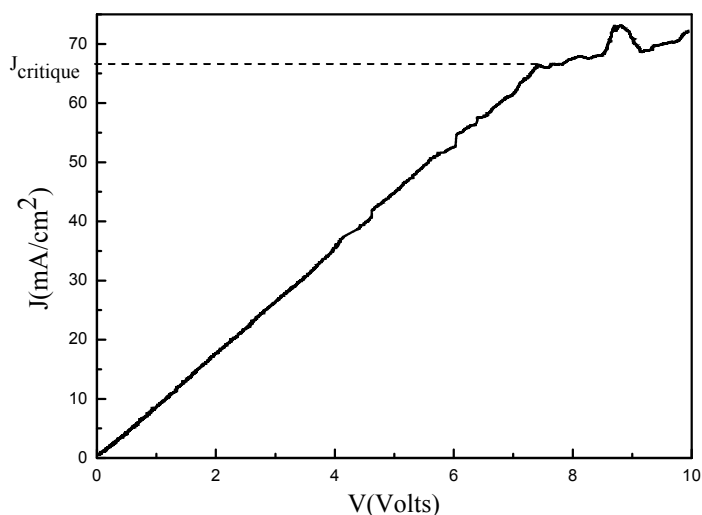


Fig. V. 28 : caractéristique I(V) pour  
[HF]= 10% sur un substrat Si-n<sup>+</sup>

Avec  $V$  (tension semiconducteur-électrolyte définie par rapport à une électrode de référence). Le régime de formation du silicium poreux s'obtient pour des densités de courant inférieures à une valeur critique après laquelle nous avons le début d'une phase de transition qui mène au régime d'électropolissage qui est observé pour les densités de courant beaucoup plus élevées. Cette densité critique est, d'après la figure (V. 28), autour de  $66\text{mA/cm}^2$  pour notre cas.

#### V. 5. 1. a. Le choix des paramètres d'anodisation pour l'obtention du mésoporeux

Plusieurs études déjà faites sur la morphologie des pores dans le SiP confirment que celle-ci dépend des caractéristiques propres au substrat (le type du substrat, l'orientation cristalline et la concentration du dopant). Elle dépend également des paramètres électrochimiques d'anodisation (la concentration de la solution, en HF, la densité de courant et le temps d'anodisation).

Dans le présent travail, plusieurs expériences ont été élaborées afin d'arriver à réaliser une étude de variation de l'épaisseur et de la taille des pores en fonction du temps et de la concentration de la solution de dissolution en HF, cela à partir du Si-n<sup>+</sup> (111) de résistivité 0.015Ωcm. Notons que l'éthanol a été ajouté à l'acide fluoridrique afin de limiter la formation des bulles d'hydrogène pendant l'anodisation.

Les figures (V. 29. a et b) présentent l'évolution de l'épaisseur de la couche poreuse avec le temps et la concentration en HF. Remarquons la croissance linéaire de l'épaisseur avec les deux paramètres.

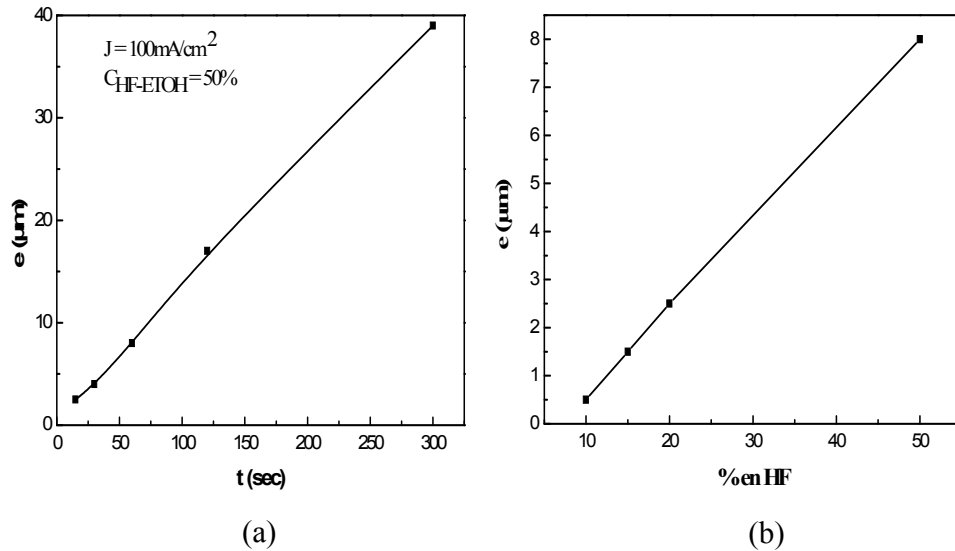


Fig. V. 29: variation de l'épaisseur de la couche poreuse :  
a) en fonction du temps d'anodisation  
b) en fonction de la concentration en HF à  $J=100\text{mA}/\text{cm}^2$

Pour notre substrat, n<sup>+</sup>, nous avons effectué plusieurs expériences pour réaliser le silicium mésoporeux. Nous avons essayé, dans chaque expérience, de jouer sur les paramètres de formation du silicium poreux (la densité de courant, le temps d'anodisation

et la concentration du HF dans la solution d'anodisation). La figure (V. 30) montre la morphologie obtenue du silicium poreux en appliquant différentes conditions expérimentales.

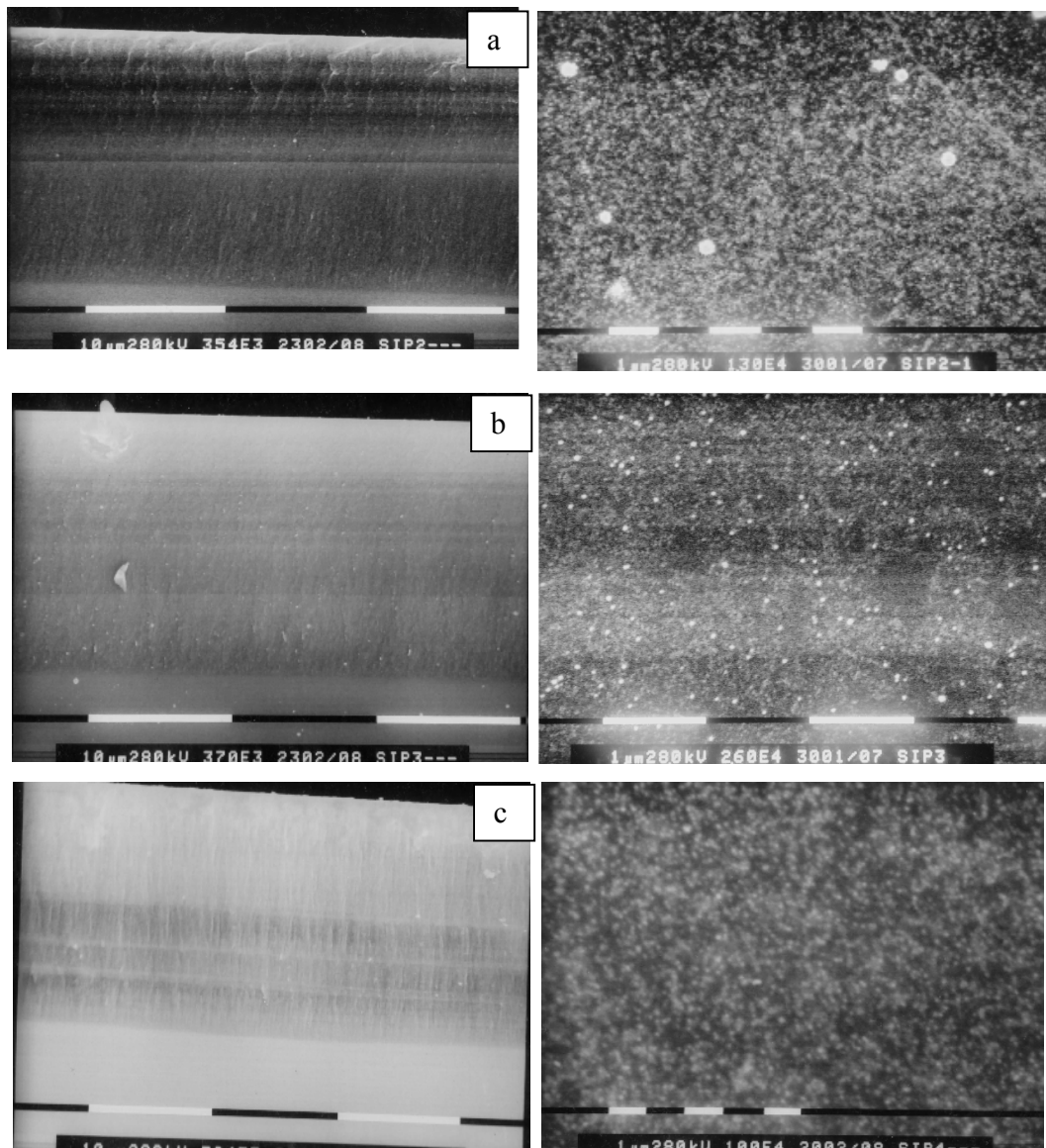


Figure V. 30: Observations MEB du silicium poreux, à droite, vue de surface et à gauche, vue en section de :

- a)  $100 \text{ mA/cm}^2$  (50% HF/ETOH, 2min) sous éclaircissement,
- b)  $120 \text{ mA/cm}^2$  (50% HF/ETOH, 2min) sous obscurité,
- c)  $100 \text{ mA/cm}^2$  (50% HF/ETOH, 2min) sous obscurité.

---

À une densité de courant de  $100 \text{ mA/cm}^2$  (50% HF/ETOH, 2min) et sans éclairage, nous remarquons en vue de face (fig. V. 30. a) la présence des pores de diamètre d'environ 80nm, sur toute la surface. La structure est spongieuse. En coupe on obtient la présence des canaux sur une épaisseur de l'ordre de  $10\mu\text{m}$ .

A  $120\text{mA/cm}^2$  (50% HF/ETOH, 2min) mais à l'obscurité (fig. V. 30. b), nous remarquons des pores plus larges d'environ 125nm dus à l'absence de charges (due à l'éclairage) en surface qui permettent la dissolution du silicium. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de  $20\mu\text{m}$ .

Avec les mêmes conditions de l'échantillon de la figure (V. 30. a) ( $100 \text{ mA/cm}^2$ , 50% HF/ETOH, 2min) mais sans éclairage, on observe la formation de pores plus larges (140 à 150nm) (fig. V. 30. c). L'épaisseur est plus importante et est de l'ordre de  $23\mu\text{m}$ .

La figure (V. 31. a) montre la vue en coupe du silicium, après anodisation à  $100\text{mA/cm}^2$  dans une solution de 15% HF/ETOH pendant 30sec, où on observe la formation du méso poreux. Nous remarquons la présence de canaux et de ramifications. L'épaisseur trouvée est de l'ordre de  $2.3\mu\text{m}$ . Cette épaisseur diminue pour une anodisation du silicium- $n^+$  à  $100\text{mA/cm}^2$  dans 15% HF/ETOH pendant 10sec, elle est de l'ordre de  $0.8\mu\text{m}$ .



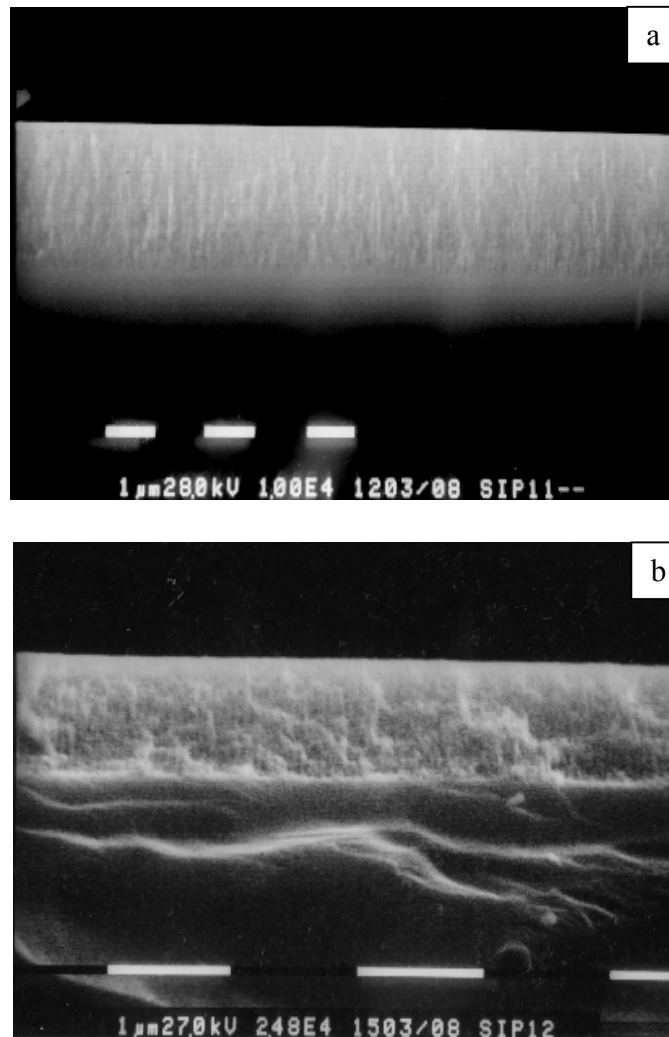


Figure V. 31 : Observations au MEB du silicium poreux

réalisé dans :

- a)  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , 15% HF/ETOH, 30sec.
- b)  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , 15% HF/ETOH, 10sec.

Une autre combinaison des paramètres de formation du SiP a été utilisée. Nous avons appliqué les conditions suivantes ( $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 10% HF/ETOH, 30sec) Ceci a eu comme conséquence la formation d'une rangée de mésopores perpendiculaires à la surface, parallèles entre eux et qui s'embranchent. L'épaisseur de cette couche ainsi réalisée est égale à  $0.8\mu\text{m}$ .

La figure (Figure V. 32) représente la distribution des pores sur la surface du silicium. On peut remarquer que le diamètre moyen des pores est environ 50nm.

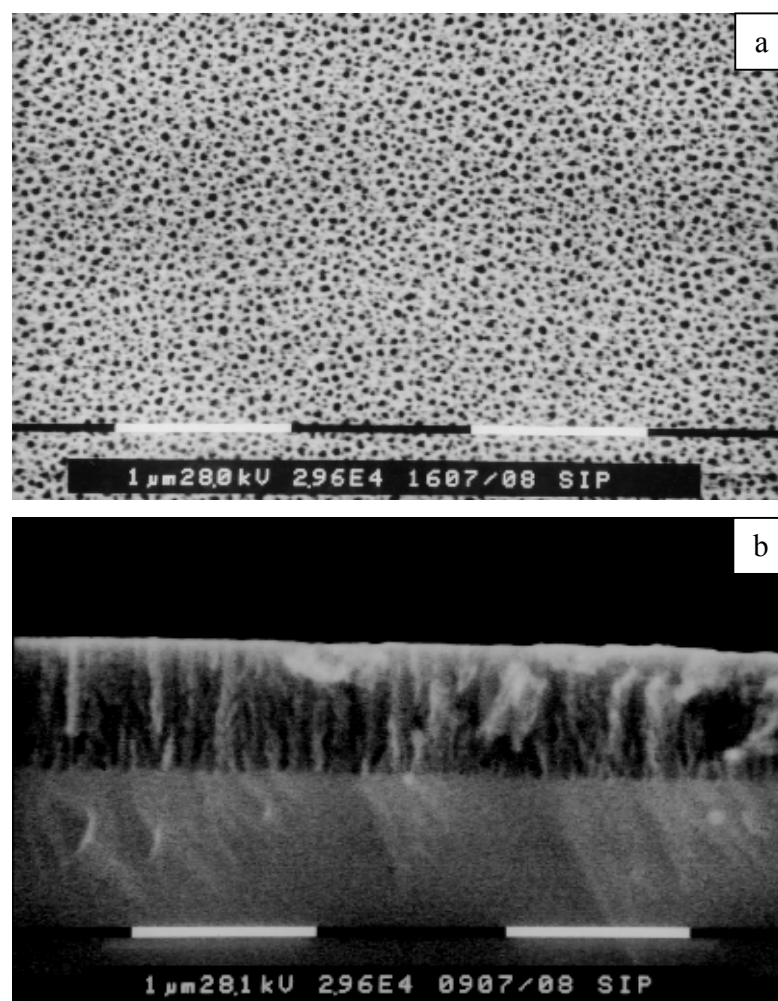


Figure V. 32 : a) Morphologie de la surface, de Silicium après attaque dans ( $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 10% HF/ETOH, 30sec).

b) vue en coupe de cette morphologie

### V. 5. 2. Propagation du dépôt dans les pores

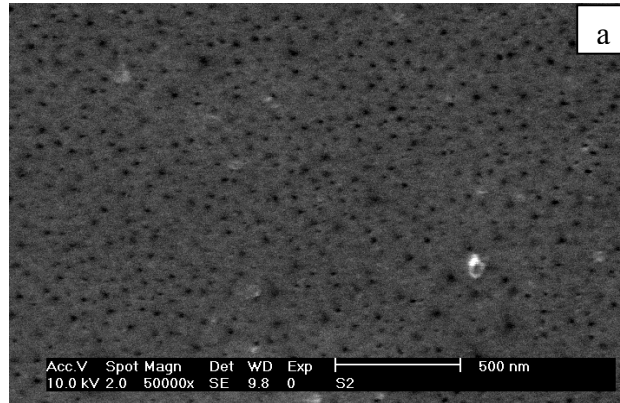
Pour le dépôt sur le silicium poreux et à partir des expériences déjà faites sur le silicium cristallin le choix des concentrations des différents métaux dans la solution d'électrodéposition était simple tel que nous avons choisi les solutions contenant des concentrations les plus faibles en Molybdène ceci pour éviter les oxydes de ce dernier et ainsi pour l'obtention des échantillons de bonne qualité magnétiques. Ainsi nous avons évité de travailler à des valeurs acides du pH aussi pour éviter les oxyde de Molybdène et pour éviter qu'un des métaux ne se dépose ou même se déposant difficilement à de telles valeurs du pH, comme dans le cas du Nickel.

L'imprégnation du silicium poreux par le métal est validée par une observation directe des échantillons au microscope électronique à balayage et est confirmée par une analyse élémentaire de la composition chimique. Les premiers résultats obtenus du dépôt sur le silicium poreux sont représentés sur la figure (V. 33).

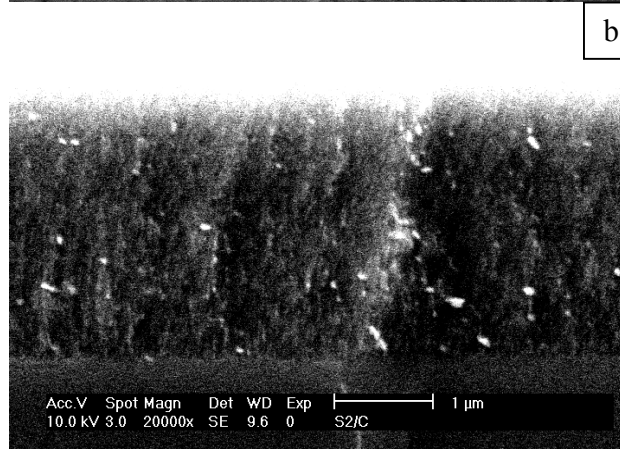
On remarque que le dépôt est poreux, cela indique que celui-ci a épousé la forme des pores, donc la croissance s'est faite selon la structure poreuse c.- à- d. qu'elle est guidée, figure (V. 33. a). L'analyse élémentaire de cette couche métallique montre l'existence des trois métaux avec des concentrations différentes (42%Fe, 31%Ni et 3%Mo). La vue en section du dépôt, figure (V. 33. b), montre la pénétration de quelques grains dans la couche seulement. Aussi l'analyse élémentaire du grain a montré que ce dernier est composé des trois métaux déposés avec les concentrations suivantes: 31%Fe, 56%Ni et 5%Mo.

Notons aussi l'existence de l'oxygène (environ 20%) en surface et (8% seulement) dans les grains, cette présence est due probablement à l'oxydation à l'air des échantillons.

Elem	Wt %	At %
O K	11.64	22.49
FeL	19.21	10.63
NiL	14.20	7.47
SiK	53.62	58.99
MoL	1.32	0.43



Elem	Wt %	At %
O K	8.64	19.49
FeL	30.22	21.64
NiL	55.20	54.47
SiK	0.62	0.97
MoL	5.32	3.43



Elem	Wt%	At%
OK	03.48	05.96
SiK	96.52	94.04

Elem	Wt%	At%
OK	12.56	23.05
SiK	61.21	63.98
MoL	1.96	0.60
FeK	8.94	4.70
NiK	15.33	7.67

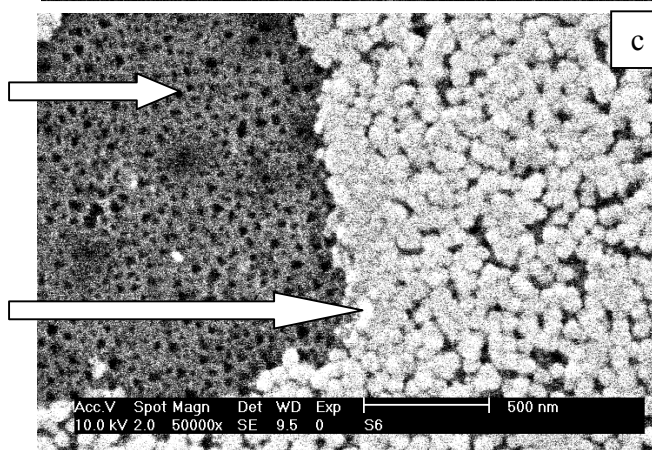


Figure V. 33: Dépôt de FeNiMo sur SiP-n<sup>+</sup> (poreux à partir de (100mA/cm<sup>2</sup>, 20% d'HF-ETOH (en volume), 30sec)  
 a) Observation en vue de surface. Le dépôt suit la porosité à la surface  
 b) Vue en section (Pénétration de quelques grains)  
 c) Vue de surface (Blocage à la surface).

---

Sur la figure (V. 33. c) nous présentons du silicium poreux avec un dépôt granulaire bloqué à l'entrée du pore (en surface). L'analyse élémentaire de cette dernière montre que le grain métallique est constitué de: 23%Fe, 40%Ni, 5%Mo avec une oxydation de 32%. La partie de surface dépourvue de grains métalliques, ne contient que du silicium avec une oxydation, ce phénomène est aussi montré par l'analyse EDS.

D'autres résultats du dépôt sur le poreux ont été obtenus et qui sont représentés sur la figure (V. 34).

Le dépôt dans les pores se manifeste par l'éclaircissement des parois comme le montrent les photos MEB prises pour trois échantillons (M1, M2, M3) de silicium poreux imprégné par le CoMo.

Raisonnant en termes d'épaisseur de la couche superficielle déposée et sachant que le temps d'électrodéposition de CoMo est 8, 5 et 2min pour M1, M2 et M3 respectivement, nous remarquons que plus nous augmentons le temps de dépôt plus cette épaisseur est beaucoup plus petite que la valeur estimée sur la courbe donnant la variation de cette épaisseur en fonction du temps d'électrodéposition présentée pour le silicium cristallin, figure (V. 25) et ceci pour les trois échantillons. Pour l'échantillon M1, par exemple, d'après la courbe un temps de dépôt égale à 8min donne la croissance d'une couche d'épaisseur  $1.67\mu\text{m}$ , sans que le dépôt pénètre à l'intérieur des pores, alors que nous voyons sur la figure (V. 34) que cette couche est à peine visible, ceci indique, d'après la littérature (T2), que le métal s'est déposé dans les pores. Remarquons aussi que plus nous augmentons le temps plus l'épaisseur de la couche déposée diminue cela s'explique par la pénétration du dépôt dans les pores des échantillons au fur et à mesure que le temps augmente.

Ainsi, une vue de surface de l'échantillon M3, figure (V. 34. c), nous permet de voir une couche formée de petites clusters ce qui indique aussi, et toujours d'après la littérature (T2), la déposition du métal dans les pores de l'échantillon.

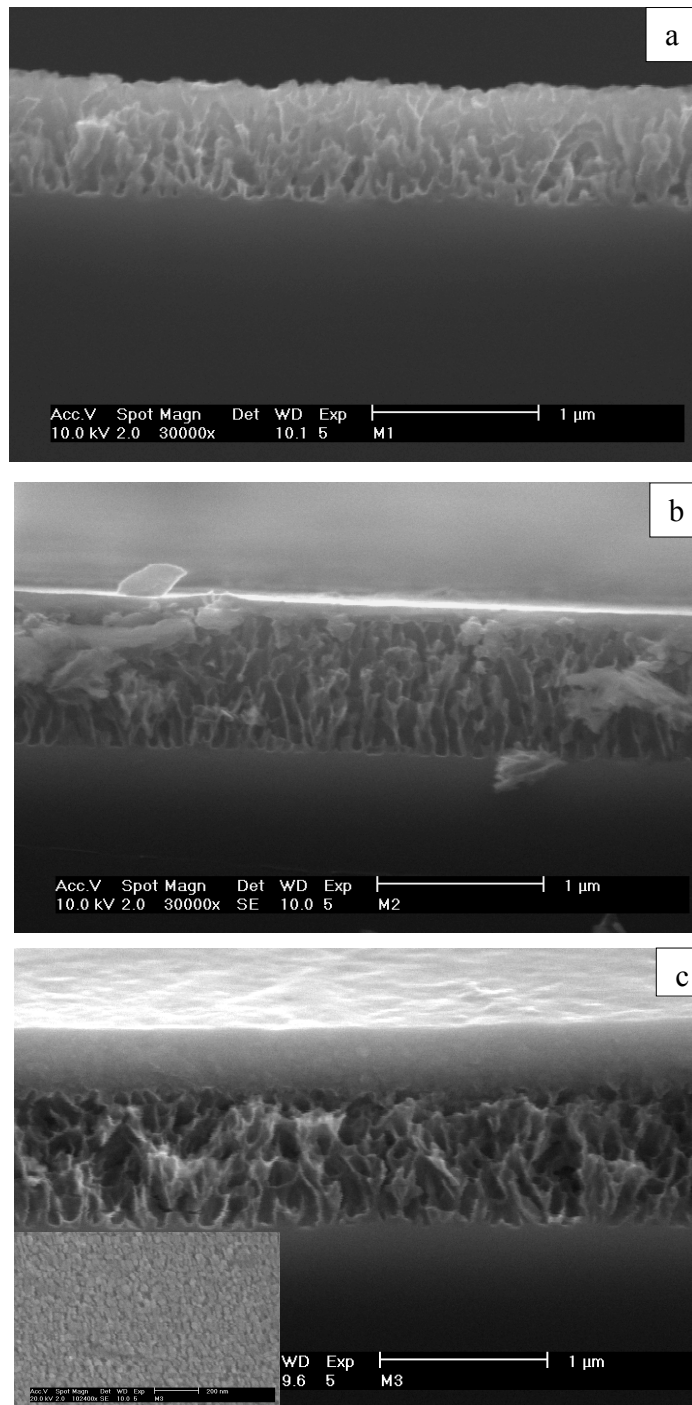


Fig. V. 34 : Observations au MEB du poreux avec dépôt de CoMo pendant :  
a) 8min (M1), 5min (M2) et 2min (M3).

Nous avons présenté les spectres EDS attribués à ces échantillons de dépôt métallique sur le silicium poreux pour montrer, figures (V. 35), que le taux de dépôt dans les pores augmente en allant du fond du pore vers la surface de l'échantillon. Ceci est indiqué par la hauteur du pic du silicium qui devient de plus en plus remarquable en allant dans le sens contraire c.-à-d. de la surface vers le fond des pores.

Notons aussi que dans le cas de l'échantillon M1 (8min) les hauteurs des trois pics de silicium pour les trois points (fond, milieu et surface) des pores ont presque la même intensité cela indique que le dépôt s'est réparti avec la même quantité dans les pores durant le temps de déposition ce qui n'est pas le cas pour les deux autres échantillons. Cette différence entre ces derniers est aussi visible sur les photos prises par MEB.

La figure (V. 36) représente une comparaison de la composition chimique en différents points (fond, milieu et surface des pores) des trois échantillons (M1, M2, M3). Plus de silicium moins de dépôt (M3 nous avons moins de dépôt au fond des pores (figure (V. 36. a))). Le taux de dépôt a augmenté en augmentant le temps d'électrodéposition, cas de l'échantillon M1 où le pic du silicium est moins haut que celui du M2 qui est à son tour moins haut que celui de M3, cela indique l'existence de plus de dépôt au fond des pores dans, successivement, M1 puis M2 et finalement M3.

Sur la figure (V. 36. b) nous remarquons que pour M3 nous avons moins de dépôt au milieu des pores, cela veut dire que moins de temps donnera moins de dépôt dans les pores).

Remarquons sur la figure (V. 36. c) que le pic du Si dans M1 est beaucoup plus haut qu'il est pour M2 et M3, respectivement, ce qui est expliqué par le minimum de dépôt à la surface de M1 indiquant ainsi la pénétration de ce dernier dans les pores.

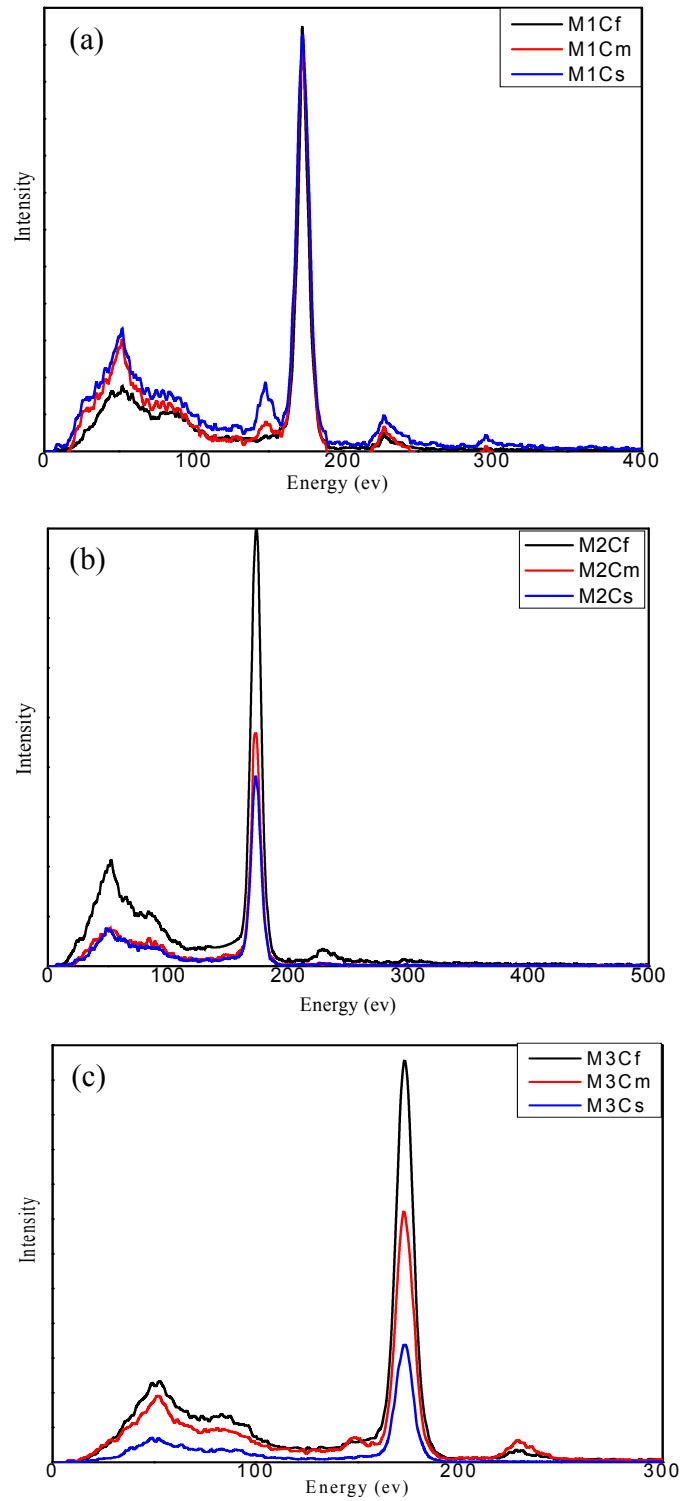


Figure. V. 35 : spectres d'analyse EDS du dépôt de CoMo sur les trois points du SiP (fond(f), milieu (m) et début (s) des pores)  
a) M1 (8min), M2 (5min) et M3 (2min).



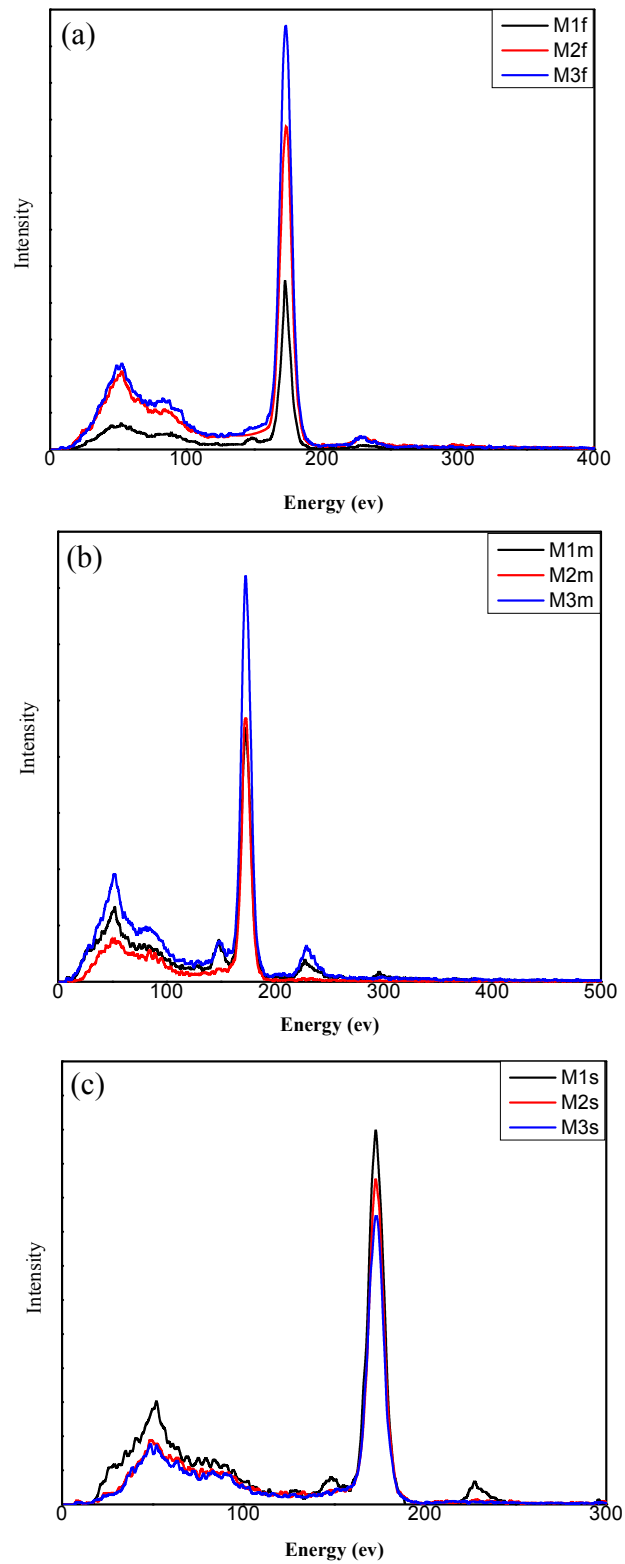


Fig. V. 36: Comparaison des spectres EDS du dépôt de CoMo sur sur les trois points du SiP (fond(f), milieu (m) et ouverture) des pores (s) des échantillons M1, M2 et M3.

---

Les mêmes observations sont à noter pour le dépôt de FeNiMo sur le SiP, Regardons sur la figure (V. 37) où sont présentés deux échantillons de silicium poreux imprégnés par ce dépôt. Le premier (S11), figure (V. 37. a), est polarisé à -1.5V dans une solution de FeNiMo pendant 2min ; le deuxième (S13), figure (V. 36. b), est polarisé à -1.5V dans une solution de FeNiMo pendant 7min.

Il est bien clair sur cette figure que les parois des deux poreux sont entourées de dépôt. D'autre part et tenant en compte le temps d'électrodéposition, il y a deux remarques à faire :

- L'épaisseur estimée de la couche poreuse, d'après toujours la courbe de variation de celle-ci avec le temps d'anodisation, figure (V. 9), est autours de  $0.5\mu\text{m}$  pour S11 et  $1.68\mu\text{m}$  pour S13 alors qu'elle, l'épaisseur, est de  $0.1\mu\text{m}$  et est à peine visible, respectivement, pour S11 et S13 ce qui est expliqué par la pénétration du dépôt dans les pores des deux échantillons.
- Nous retrouvons toujours la morphologie de clusters à la surface ce qui confirme la pénétration du métal dans les pores et la couverture des parois.

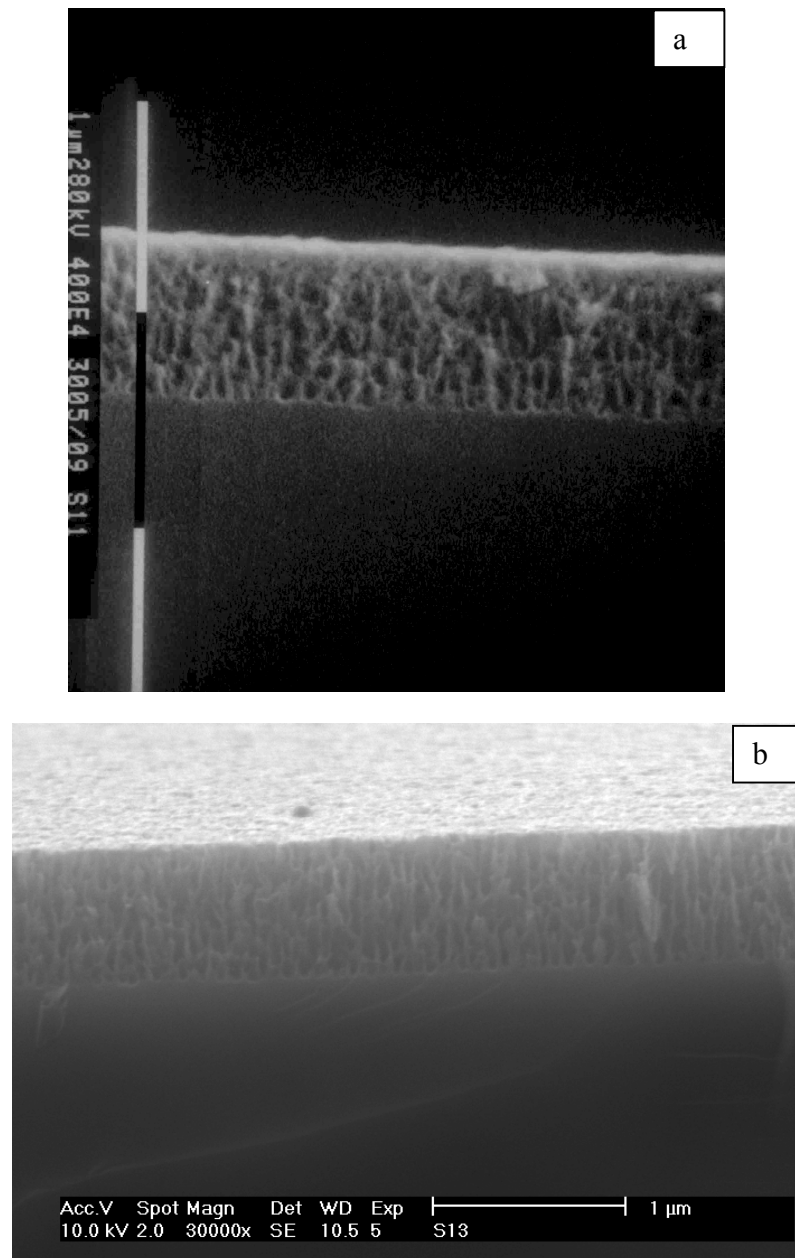


Fig. V. 37: Observations par MEB du Poreux imprégné par du FeNiMo pendant:  
a) 2min et 7min.

Les analyses EDS de ces échantillons sont représentées sur la figure (V. 38). Ainsi leurs comparaisons sur la figure (V. 39).

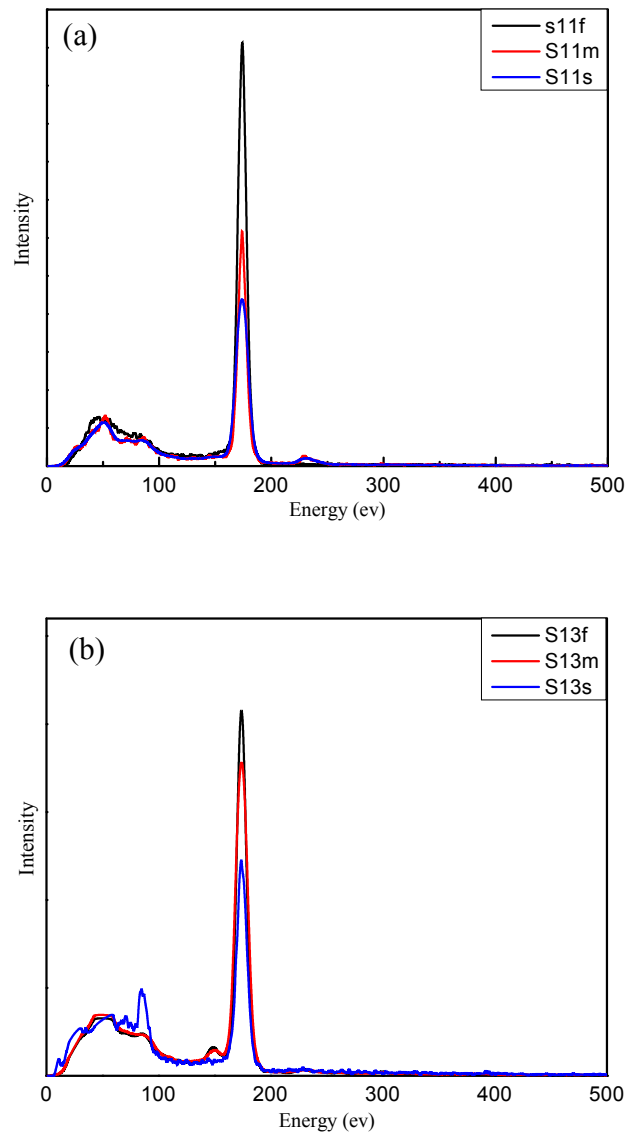


Fig. V. 38 Analyse EDS du poreux avec dépôt de FeNiMo sur les trois points (fond, milieu et début du pore) :  
a) 2min  
b) 7min

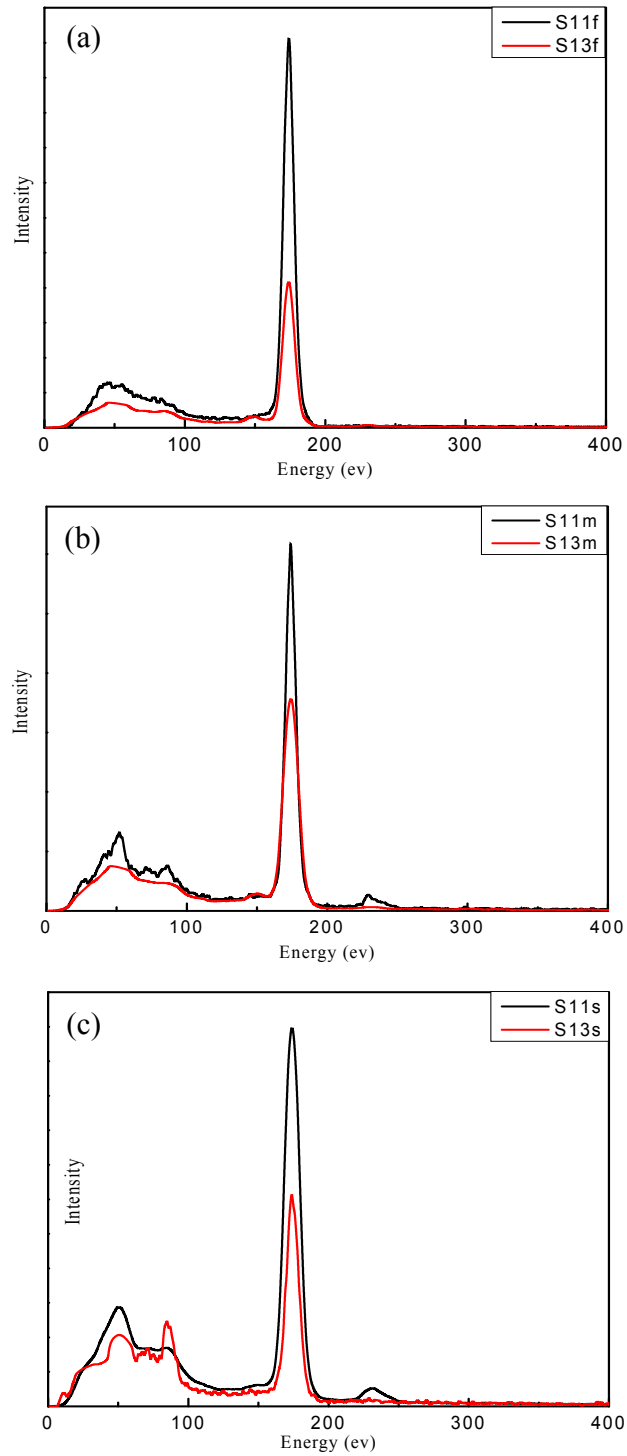


Fig. V. 39: Comparaison des spectres EDS du dépôt de FeNiMo sur les trois points du SiP pour S11 et S13.

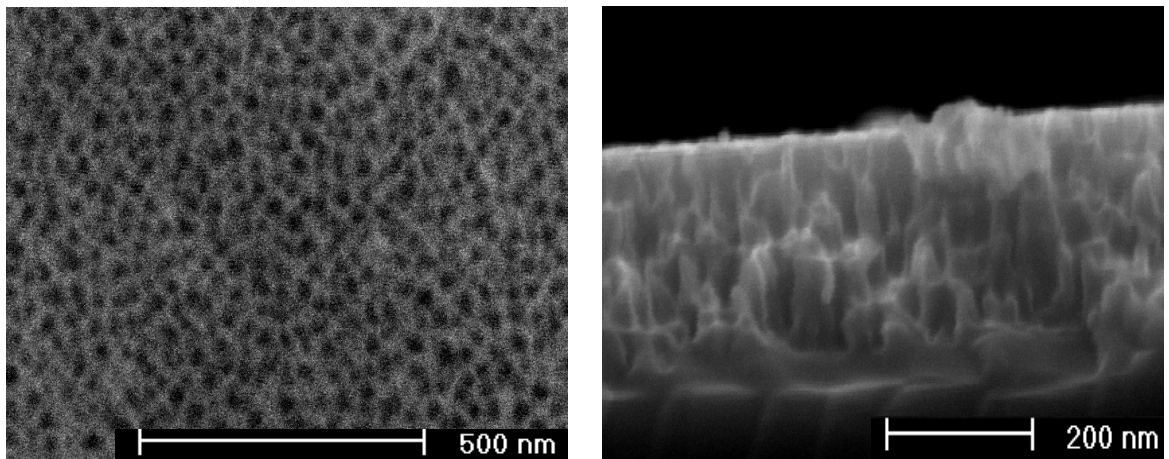
---

Les mêmes remarques que dans le cas du dépôt du CoMo sont à faire pour le dépôt de FeNiMo.

Sur la figure (V. 38) nous avons une augmentation de la hauteur du pic du silicium en allant du fond des pores vers la surface, pour les échantillons (S11 et S13) ce qui est expliqué par la diminution du taux de dépôt dans cette direction.

D'autre part et à partir de la figure de comparaison (fig. V. 39) et pour les trois régions du pore (fond, milieu et ouverture), nous remarquons aussi l'existence de plus de dépôt dans S13 que dans S11 ce qui indique une pénétration de plus du dépôt en profondeur dans les pores. Cela nous donne une idée sur la propagation du métal à travers les pores du silicium, d'après ces analyses nous pouvons dire que pour les deux différents dépôts réalisés sur notre mésoporeux le mode de propagation adapté est celui de la figure (V. 27. c) ; c.- à.- d. que l'initiation du dépôt a lieu à travers les cristallites et que sa croissance se fasse notamment en haut de la couche poreuse.

Il est clair, d'après les résultats obtenus, que pour arriver à remplir toute la région poreuse il faut appliquer un temps de dépôt plus grand. C'est pratiquement ce qui est fait avec les échantillons S8 et S7 dont l'observation par MEB est présentée sur la figure (V.41. a et b) où nous remarquons le remplissage total des pores. Notons que nous avons adapté une autre technique de réalisation du poreux, pour ces deux échantillons, celle-ci consiste à faire un décapage à la couche poreuse formée pour ensuite réappliquer les mêmes conditions adaptés du silicium poreux pour reformer une autre couche poreuse. Le décapage a été fait avec du NaOH. Cette technique nous a permis d'obtenir une structure mésoporeuse dont le diamètre moyen des pores est d'environ 70nm, figure (V. 40).



(a)

(b)

Figure. V. 40: silicium poreux à partir de ( $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 10% d'HF-ETOH (en volume), 30sec) avec un décapage au NaOH  
a) Vue de surface et Vue en section

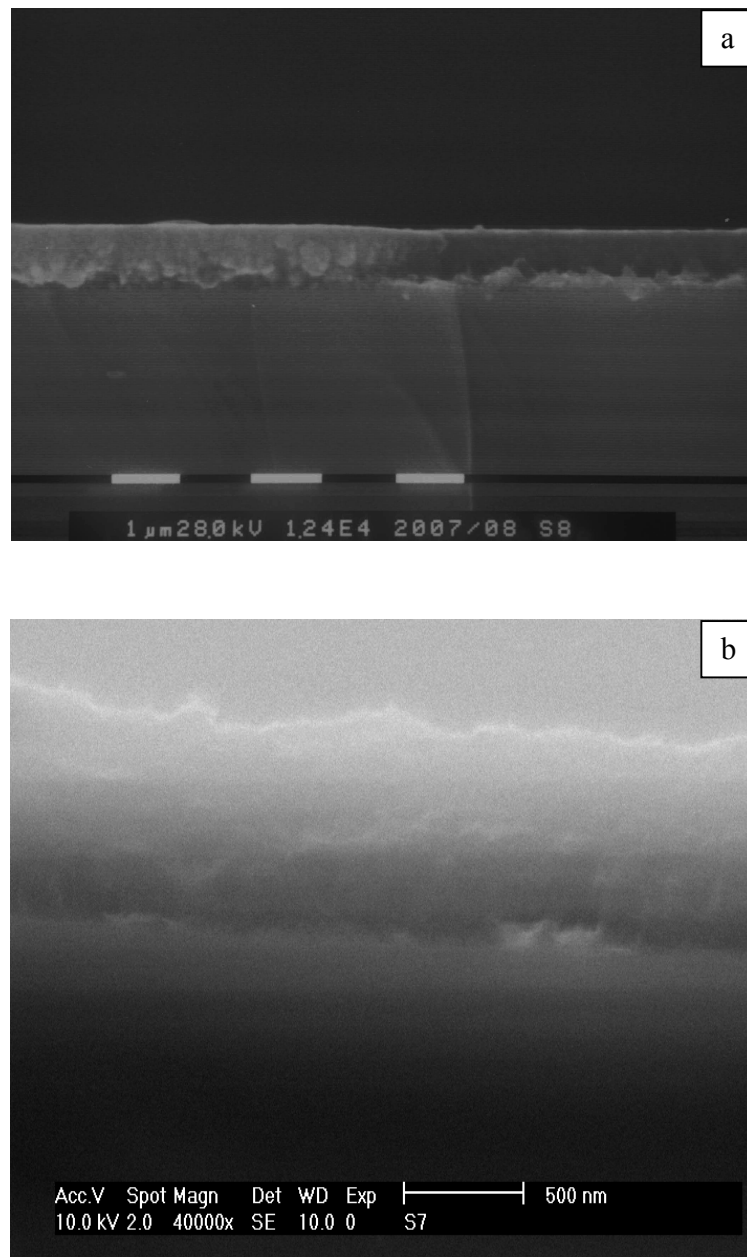


Fig. V. 41: Remplissage total de la couche poreuse du SiP avec du FeNiMo:  
a) à -0.8V, 10min et b) à -2V, 10min.



---

---

## Bibliographie du chapitre V

- [1] F. A. Harraz, T. Sakka, Y. H. Ogata, *Electrochimica Acta* 50, 5340–5348, (2005).
- [2] M. Pourbaix, “Atlas d’équilibres électrochimiques”, Gauthier-Villars & Cie, Ed. Paris (1963).
- [3] S. M. S. I. Dulal, E. A. Charles and S. Roy, *J. Appl. Electrochem.* 34, 151 (2004).
- [4] Y. Zhang and Douglas G. Ively, *Materials Science and Engineering B* 140, 15–22 (2007).
- [5] X. J. Zheng, Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, S. H. Zhang, B. W. Mao and L. S. Zheng, *Electrochemistry Communications* 9, 629–632, (2007).
- [6] N. V. Myung, D. Y. Park, M. Schwartz, K. Nobe, H. Yang, C.-K. Yang and J. W. Judy Sixth International Symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, *Proc. Electrochem. Soc. PV 2000-29*, (2000).
- [7] E. Gomez et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 517, 109 – 116, (2001).
- [8] L. N. MENDOME, « Surfaces nanostructurees de nickel électrodéposé sur divers substrats de dépôt : étude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques », Thèse de doctorat, l’université de Reims Champagne-Ardenne (2007).
- [9] Y. Sverdlov, Y. Rosenberg, Yu.I. Rozenberg, R. Zmood, R. Erlich, S. Natan, Y. Shacham-Diamand, *Microelectronic Engineering* 76, 258–265, (2004).
- [10] L. Rameshs, B. S. Sheshadri and S. M. Mayanna, *Int. J. Energy Res.*, 23, 919-924 (1999).
- [11] E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, *J. Appl. Electrochem.* 33, 245 (2003).
- [12] Elvira Gomez, Eva Pellicer, Elisa Valles *Electrochemistry Communications* 6, 853–859 (2004).
- [13] Taylor WP, Schneider M, Baltes H, Allen MG In: *Proceedings of the international conference on solid-state sensors and actuators, Transducers’97*, Chicago. Transducer, Chicago, pp 1445, (1997).

- 
- [14] J.G. Rinker and R.F. Hochman, "Hydrogen Embrittlement of 4340 Steel as a Result of Corrosion of Porous Electroplated Cadmium", *Corrosion*, 28, 231, (1972).
- [15] W. Plieth, "Electrochemistry for Materials Science", Elsevier, Oxford, (2008).
- [16] A. L. Barabási, H.E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth*, Cambridge University Press, New York, (1995).
- [17] P. Meakin, *Fractals Scaling and Growth Far from Equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- [18] K. I. Popov, S. S. Djokic, B. N. Grgur, "Fundamental aspects of electrometallurgy", Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, (2002).
- [19] Despite Aleksandar; Popov, Konstantin, "Transport Controlled Deposition and Dissolution of Metals. " In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, Brian E. Conway, John O'M. Bockris, eds. New York, NY: Plenum Press, (1972).
- [20] K Popov, K. Nedeljko, C. Milan. "The Mechanism of Formation of Coarse and Disperse Electrodeposits." In *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 30, Ralph E. White, Brian E. Conway, John O'M. Bockris, Eds. New York, NY: Plenum Press, (1996).
- [21] J. L. Barton, J.O'M. Bockris, The electrolytic growth of dendrites from ionic solutions. *Proc. Roy. Soc. A*268:485-505, London , (1962).
- [22] M. M. Sartorelli, A. Q. Shervensky, R. G. Delatorre, P. Klauss, A. M. Maliska and A. A. Pasa, *phys. Stat. Sol. (a)* 187, N°. 1 (2001) 91.
- [23] N. Bougandour, « Elaboration du Copar voie électrochimique » Thèse de magister, U. M. M. T. O, (2001).
- [24] P. Beneben, F. Durut, *Nickelage électrolytique: mise en œuvre*, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1611.
- [25] L. Lacourcelle "Traite de galvanotechnique ", Ed Galva-conseils (1997).
- [26] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audbert, R. Miallet-Renault. "Électrochimie des concepts aux applications", Ed. Dunod, Paris, (2005).
- [27] C. Charlot, « Réactions chimiques dans les solutions aqueuses », Ed. Masson, 1983.
- [28] J. Scoyer, R. Winand, *surface technology*, 5, 294 (1977).
- [29] N. R. Elezovic, V. D. Jovic, N. V. Krstajic; *Electrochim. Acta* 50, 5594 (2005).

- 
- [30] E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles. *Surf. Coat. Technol.* 197, 238 (2005).
- [31] E. Gomez E, Pellicer E, Valles. *Electrochem. Commun.* 6, 853 (2004).
- [32] P. Zhang, P. S. Kim, and T. K. Sham, *J. Appl. Phys.* 91, 6038 (2002).
- [33] M. Saitou, T. Ota, A. Nakano, S.M. Asadul Hossain, *Surface & Coatings Technology* 201, 6947–6952 (2007).
- [34] R. Hérino, *Mater. Sci. Eng., B* 69–70, 70 (2000).
- [35] F. Hamadache, J.-L. Duvail, V. Scheuren, L. Piraux, C. Poleunis, P. Bertrand, M.S. Belkaïd, *J. Mater. Res.* 17, 1047 (2002).
- [36] R. Herino, P. Jan, G. Bomchil, *J. Electrochem. Soc.* 132, 2513 (1985).
- [37] M. Jeske, J.W. Schultze, M. Thönissen, H. Münder, *Thin Solid Films* 255, 63 (1995).
- [38] C. Fang, E. Foca, S. Xu, J. Carstensen, H. Föll, *J. Electrochem. Soc.* 154, D45 (2007).
- [39] C. Fang, E. Foca, L. Sirbu, J. Carstensen, H. Föll, I.M. Tiginyanu, *Phys. Status Solidi, A* 204, 1388 (2007).
- [40] P. Granitzer, K. Rumpf, P. Pölt, A. Reichmann, H. Krenn, *Physica E* 38, 205 (2007).
- [41] F. Ronkel, J. W. Schultz and R. Arens-Fischer, *Thin Solid Films* 276, 40 (1996).
- [42] F. Li and R. M. Metzger, *J. Appl. Phys.* 81, 3806 (1997).
- [43] N. Tsuya, Y. Saito, H. Nakamura, S. Hayano, A. Furugohri, K. Ohta, Y. Wakui and T. Tokushima, *J. Magn. & Magn. Mat.* 54-54, 1681 (1986).
- [44] G. Tourillon, L. Pontonnier, J. P. Levy and V. Langlais, *Electrochem. And Solid-State Lett.* 3, Tour 1, (2000).
- [45] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain and R. Legras, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2484 (1994).
- [46] T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science* 261, 1316 (1993)
- [47] F. Hamadach, « Réalisation de nanocomposites de Fer, de Cobalt et de leurs alliages à matrice Silicium, Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique », Thèse de doctorat, USTHB, Alger, (2005).

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons élaboré par voie électrochimique et caractérisé de point de vue structural et physico-chimique des films métalliques déposés sur le silicium et le silicium poreux.

Nous avons adapté le processus électrochimique car c'est une technique très commode pour la production de films et alliages métalliques. Cette technique est moins coûteuse et est facile à mettre en œuvre comparée avec les autres techniques physiques, telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique. Entre autre l'élaboration électrochimique nécessite une bonne maîtrise des techniques expérimentales.

Dans ce travail, nous avons réalisé des dépôts de FeNiMo et de CoMo sur le silicium type n<sup>+</sup> et sur le silicium poreux obtenu à partir du même substrat.

En préliminaire, nous avons été conduits à faire des mesures de capacité C(V) de la jonction Si-électrolyte en utilisant des solutions blanches. Ces mesures nous ont aidés à déterminer le dopage du substrat utilisé à partir de la pente de la relation de Mott-Schottky, l'intersection de l'extrapolation du tracé de la droite obtenue avec l'axe ( $C^{-2} = 0$ ) nous permis de calculer les potentiels des bandes plates.

Nous avons présenté les résultats obtenus pour chacun des deux dépôts tout en commençant par le tracé de la I(V) qui caractérise le comportement du substrat (Si) dans les solutions métalliques utilisées, ceci afin de proposer une description schématique de la propagation du dépôt et de déterminer les meilleures conditions de polarisation cathodique menant à la réduction du métal sur le Silicium.

Ensuite, plusieurs analyses physiques et chimiques ont été présentées, ceci afin de rechercher les conditions opératoires d'élaboration les plus adéquates pour l'obtention d'une très bonne adhérence du film déposé avec le substrat.

La structure cristalline du dépôt final a été déterminée par diffraction X. A l'aide de Cette dernière nous avons observé que l'alliage de FeNiMo était amorphe. Tandis que Celui du CoMo a présenté une structure cristalline, de type hexagonale à face centrée, dans ce cas la taille des grains est trouvée égale à environ 18nm.

Par ailleurs, nous avons tenté de mettre en évidence l'influence des paramètres expérimentaux :

- En caractérisant par SIMS et par MEB les dépôts obtenus à différents temps de dépôt nous avons montré que plus ce dernier augmente, plus l'épaisseur de la couche déposée augmente elle aussi. L'utilisation de ces deux techniques a montré un accord entre les résultats obtenus.
- En étudiant l'effet de la concentration du Molybdène dans la solution métallique d'électrodéposition qui a montré une évolution de la densité de courant de dépôt, cette dernière présente un maximum à une concentration de 0.005M/l pour le dépôt de FeNiMo et 0.008M/l pour le dépôt de CoMo. De plus, la vitesse de dépôt des deux alliages métalliques diminue, ceci est expliqué par la formation d'un oxyde de Molybdène qui ralentit la formation de l'alliage.

La taille des amas observée sur les dépôts a augmenté avec l'augmentation de la concentration en Mo dans le bain de dépôt. Pour cela, et pour des applications dans le domaine de stockage magnétique, d'après la littérature, l'utilisation de faibles concentrations du Molybdène semble indiquée.

D'autre part, la densité de courant augmente avec la concentration mais le dépôt garde le même temps d'induction et ce pour toutes les concentrations utilisées.

Pour voir l'effet de la concentration du Molybdène sur la structure cristalline des dépôts, nous avons réalisé des dépôts à partir de solutions contenant des concentrations différentes en Mo. Les spectres DRX, des différents dépôts, obtenus montrent l'apparition de pics de l'oxyde du Mo, qui augmente au fur et à mesure que la concentration de ce dernier augmente. A une concentration de 0.015M/l pour le dépôt de CoMo on n'a observé que l'oxyde. Ces observations nous emmène à dire que l'oxyde ne favorise pas la formation du dépôt.

- Nous avons aussi étudié l'influence de la polarisation, où il a été montré une augmentation de la densité de courant avec le potentiel de polarisation, aussi toutes les courbes ont donné, presque, le même temps d'induction. Comme dans le cas de différentes concentrations, cela veut dire que, pour toutes les polarisations et pour la même concentration, le dépôt prend le même temps pour la croissance des germes et leur recouvrement. Cependant, des potentiels de dépôt ou les densités de courant modérées ont été choisis parce que les faibles potentiels de dépôt favorisent seulement la formation des oxydes de molybdène, tandis que les potentiels très négatifs induisent l'évolution d'hydrogène.

Aussi plusieurs morphologies (fractales, dendrites, dépôts poreux, granulaires en forme de chou-fleur...) avec différentes compositions chimiques des éléments métalliques, ont été observées pour différents potentiels ou densités de courant de dépôt.

- Un autre paramètre très important pour les processus d'électrodéposition est le pH. Un bain acide (pH2), montre que le film déposé est uniforme mais présente des « fissures ». La quantité déposée de Mo est plus importante (49%) dans ce cas, les quantités du Co et O sont de 14% et 37%, respectivement. Un dépôt épais de CoMo montre la naissance de fissure et un léger détachement du substrat. Ce détachement a été attribué aux perturbations du dépôt dues à l'instabilité de ce dernier à des pH acides. A pH4.4 se développe un dépôt uniforme. Les compositions de molybdène, de cobalt et de l'oxygène, déterminées par EDS, sont trouvées égales à environ 39%, 35% et 26%, respectivement. Cependant, dans la même solution, à pH6.6, le dépôt est poreux. Les pourcentages du Mo et du Co dans le dépôt sont de 11% et 71%, respectivement. Nous notons, cependant, la présence d'une concentration d'oxygène de 18%, due probablement à l'oxydation à l'air du dépôt.

Afin de minimiser ces perturbations observées pour les dépôts du CoMo à pH acide nous avons introduit de la saccharine dans le bain de déposition. L'utilisation de  $0.05\text{gl}^{-1}$  a révélé une autre morphologie sous forme de rose de sable sans fissures sur toute la surface métallique. Le pH de la solution a montré aussi une influence sur la cristallinité des films déposés, plus nous augmentons le pH et plus on observe l'apparition de pics de CoMo, même constatation aussi pour la hauteur du pic de silicium. Nous avons remarqué aussi la présence de l'oxyde du Molybdène ( $\text{MoO}_3$ ) avec la diminution du pH,

confirmant ainsi l'instabilité du dépôt à partir de bain acide. Ainsi, nous avons remarqué aussi que la taille moyenne des particules est de  $\sim 15$  nm pour un pH6.6 et est de  $\sim 21.5$  nm pour un pH4.4. Ceci nous emmène toujours à dire que pour des applications d'enregistrement magnétique il est recommandé de travailler à des valeurs de pH moins acides.

Dans cette étude nous avons présenté une optimisation des conditions expérimentales pour aborder ensuite des dépôts métalliques sur le silicium poreux à partir d'un même substrat. Ce travail a nécessité l'optimisation des conditions l'obtention du silicium mésoporeux, apte à être imprégné par nos alliages métalliques de FeNiMo et CoMo. Cependant, plusieurs expériences ont été réalisées afin de trouver les meilleures conditions à partir desquelles nous avons réalisé le silicium poreux et ensuite le remplissage de celui-ci par un alliage métallique.

Les photos obtenues par MEB ont montré que l'épaisseur de la couche déposée sur la surface du silicium poreux diminue avec l'augmentation du temps de dépôt ce qui a été expliqué par la pénétration du dépôt dans les pores. Ainsi, avec l'analyse élémentaire EDS nous avons pu confirmer, non plus seulement la pénétration du dépôt dans les pores du silicium poreux, mais aussi la propagation de ce dépôt dans ces derniers. Ces analyses nous ont permis d'adapter le mode de propagation qui se ferait progressivement, tout en débutant par le fond des pores, jusqu'au remplissage complet des pores. Les premières photos MEB ont montré la présence de vide dans les pores, en optimisant les conditions d'obtention du silicium poreux nous avons pu surmonter ce problème et obtenir un remplissage complet des pores. Ceci a été possible en utilisant la technique de décapage au NaOH d'une couche sacrificielle du silicium poreux. Cette technique aide à obtenir des pores plus larges.

Enfin, dans ce travail nous nous sommes limités à l'application des conditions optimisées, pendant la réalisation du dépôt sur le silicium, pour l'obtention des matrices de silicium imprégnées par un alliage métallique.

Ce travail n'est pas encore finalisé, une caractérisation magnétique des différents dépôts obtenus doit être effectuée. Les propriétés magnétiques des couches déposées à l'échelle nanométrique sont d'une grande importance de systèmes et dispositifs de stockage lecture, ... etc. Les systèmes de faibles dimensions offrent la possibilité



d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, comme le sont les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité.

## RESUME

L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces sur silicium et silicium poreux. Dans ce travail de thèse, des couches minces, en FeNiMo et CoMo sont électrodéposées sur le Silicium type-n<sup>+</sup>. Ces alliages, sous une variété de conditions présentent différentes propriétés (morphologie, structure, composition chimique, propriétés magnétiques...). Chacune de ces propriétés a nécessité donc des méthodes d'analyse appropriées. De ce fait, la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse élémentaire par rayons X a présenté un outil intéressant pour la caractérisation morphologique et compositionnelle des films déposés. Ainsi, la diffraction des rayons X est toujours le moyen qui nous informe sur la structure cristalline des couches obtenues. D'autre part, et par l'analyse par SIMS nous avons pu estimer l'épaisseur du dépôt et l'éventuelle profondeur de pénétration du métal ou alliage dans la couche poreuse.

L'objectif de toutes ces analyses été d'abord la recherche des conditions opératoires d'élaboration les plus adéquates pour les appliquer ensuite sur le silicium poreux. Pour mener à bien cette deuxième partie du travail, nous nous sommes été amené à réaliser le silicium poreux sur le même substrat utilisé, c.-à.- d. Si-n<sup>+</sup>.

A l'issue de ce travail, nos résultats fournissent des données expérimentales, permettant une contribution à l'électrodéposition des alliages métalliques contenant le molybdène, qui sont d'intérêt en raison de leur grande résistance thermique et à la corrosion ainsi que pour leurs propriétés magnétiques.

**Mots clés :** électrodéposition, caractérisation, films minces, alliages métalliques.

## ABSTRACT

The use of nanomaterials on an industrial scale requires a method of producing economically interesting. Therefore, we used an electrochemical route for the preparation of thin films on silicon and porous silicon. In this thesis, thin layers of CoMoFeNiMo are electrodeposited on the n<sup>+</sup>-type silicon. These alloys under a variety of conditions have different properties (morphology, structure, chemical composition, magnetic properties...). Each of these properties has therefore needed appropriate methods of analysis. Therefore, the scanning electron microscopy coupled with elemental analysis by X-ray presented an interesting tool for morphological and compositional characterization of the deposited films. Thus, the X-ray diffraction is still the way that informs us about the crystalline structure of the layers obtained. On the other hand, and by the SIMS analysis we were able to estimate the thickness of the deposit and the possible depth of penetration of the metal or alloy in the porous layer. The objective of these analyses was first looking for the most appropriate to apply them on the porous silicon operating conditions developed.

To carry out this second part of the work we have to sum was made porous silicon on the same substrate used (n<sup>+</sup>-Si).

Following this work, our results provide experimental data for a contribution to the plating of metal alloys containing molybdenum, which are of interest because of their high heat resistance and corrosion resistance as well as their properties magnetic.

**Key word:** electrodeposition, characterization, thin films, metallic alloys.

## ملخص

استخدام المواد النانوية على نطاق صناعي يتطلب طريقة لإنتاج مثيرة للاهتمام من الناحية الاقتصادية. ولذلك، فإننا استخدمنا طريقة التوضيع الكهروكيميائية للطبقات الرقيقة على السيليكون والسيليكون المسامي. في هذه الأطروحة، طبقات رقيقة من مركبات FeNiMo و CoMo في ظل مجموعة متنوعة من شروط العمل تكون لها خصائص مختلفة (مورفولوجيا، بنية، التركيب الكيميائي، الخواص المغناطيسية...). وبالتالي كل هذه الخصائص بحاجة إلى طرق مناسبة للتحليل. لذلك، قدم المجهز الإلكتروني الماسح تحليل العناصر بواسطة الأشعة السينية أداة مثيرة للاهتمام لتحديد الخصائص المورفولوجية والتركيبية من الأفلام الموضوعية. وهكذا، فإن تحديد أشعة إكسلا تزال الطريقة التي تخبرنا عن البنية البلورية للطبقات التي تم الحصول عليها.

من ناحية أخرى، وبواسطة تحليل SIMS استطعنا تقدير سمك الطبقات والعوامل الممكنة لاختراقهم طرف المعدن والمركبات المعدنية في الطبقة المسامية.

والهدف من هذه التحليلات الأولى كان البحث على الشروط الأنسب لتطبيقها على السيليكون المسامي. لتنفيذ هذا الجزء الثاني من العمل تم القيام بعدت تجارب للحصول على السيليكون المسامي ابتداء من نفس الركيزة المستخدمة.

بعدها العمل، نتائجنا توفر البيانات التجريبية للمساهمة في الحصول على المركبات المعدنية التي تحتوي على الموليبدين، والتي هي ذات أهمية يسببها مقاومتهم الحرارة العالية والمقاومة للتآكل فضلا عن خصائصها المغناطيسية.

**كلمات مفتاحية:** التوضيع الكهروكيميائية، تحليل، الطبقات الرقيقة والمركبات المعدنية.