

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



THESE DE DOCTORAT

DOMAINE : SCIENCES

SPECIALITE : CHIMIE

THEME

**Elaboration électrochimique d'alliages Fe-Ni sur
un substrat en silicium**

Présenté par : CHENA Ali

Soutenu publiquement, le : 09 /02 / 2022, devant le Jury composé de :

Mr Mourad MECHOUET	MCA	UMMTO	<i>Président</i>
Mme Nassima BENBRAHIM	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr Eric CHAINET	Directeur de Recherche	LEPMI- Grenoble INP	Co-rapporteur
Mme Nahed DOKHAN	Professeur	UMBB	Examinatrice
Mr Abderrahim GUITTOUM	Maître de Recherche	CRNA	Examinateur
Mme Baya MELLIL	MCA	UMMTO	Examinatrice

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou en collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de l'université Grenoble Alpe (France).

*Je remercie Mr **Aziz KADRI** ancien directeur du LPCM qui a été le premier à m'accueillir au Laboratoire, et Mr **Ahmed ADKHIS**, l'actuel directeur du LPCM.*

*Je tiens à remercier ma directrice de thèse Madame le Professeur **Nassima BENBRAHIM** de l'université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou de m'avoir proposé ce sujet de thèse et pour m'avoir guidé jusqu'à l'aboutissement de ce travail. Merci pour votre aide et votre patience.*

*J'adresse aussi, mes remerciements à mon co-directeur de thèse Monsieur **Eric CHAINET** directeur de recherche à l'UGF, pour son accueil et les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition.*

*J'adresse également ma sincère reconnaissance à madame **Lamia HAMADOU**, Professeur à L'UMMTO pour sa coopération dans la partie relative à la caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et à l'étude de la corrosion et ses nombreuses discussions.*

Je tiens également à remercier les membres de jury, qui ont bien voulu juger et examiner ce travail :

*Monsieur **Mourad MECHOVET**, Maitre de Conférence A à l'UMMTO, pour avoir accepté de présider ce jury de thèse. Mr **Abderrahim GUITTOUM**, Directeur de recherche au CRNA, Mesdames **Nahed DOKHANE** Professeur à l'UMB Boumerdes, **Baya MELLIL** Maitre de Conférence A à l'UMMTO, pour le temps qu'ils ont consacré pour lire et examiner ce travail de thèse.*

*Je remercie aussi les gens qui m'ont aidé dans les différentes mesures et caractérisations de mes échantillons : **Saifi AMIROUCHE**, **Yasmine BELAROUSSI**, **Annick LIENARD**, **Florence ROBAUT**, **Didier DUFFEU**, **Yasmina DAHMANE** (qui a été aussi à mes côtés quand j'ai été malade à Grenoble), **Kamel KHIMECHIE** Professeur à l'EMP pour les mesures DRX et **Khadidja GUELLEL** Centre de Recherche et de Développement (Crd) Sonatrach Boumerdes.*

*Je remercie aussi tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux, chercheurs, thésards et ingénieurs (**Chabha**, **Dalila**, **Nacera**, **Zaina**, **Naima**, **Salem BOUDINAR**, **Tahar MARZOUK**), **Amar SAAL**, **Slimane KADOUCHE**, **Mohand GOUGIL**, **Hakim TAHI**, **Mme Louni**, **Pr.Mme Lardjane** et toutes les personnes avec qui j'ai collaboré et que j'ai oublié de citer.*

Je remercie le ministère algérien de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique (MESRS) pour m'avoir accordé une bourse PNE vers l'université de Grenoble, me permettant ainsi de finaliser mon travail de thèse.

*Finalement, je remercie ma famille, pour son soutien permanent, qui m'a été bien utile durant toutes ces années de thèse, ma **femme** et mes filles **Djouher** et **Yasmine** à qui je souhaite tout le bonheur du monde et mes nièces **Lynnda**, **Lila** et **déhbia**.*

Merci à vous tous

A la mémoire de mes chers parent et frères

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre 1 : Etude bibliographique</i>	
I.1. Introduction	7
I.2. Notions de magnétisme	7
I.2.1. Origine du magnétisme dans la matière	7
I.2.2. Classification des matériaux magnétique	9
I.2.2.1. Diamagnétisme	9
I.2.2.2. Paramagnétisme	10
I.2.2.3. Ferromagnétisme	11
I.2.3. Parois de Bloch et de Néel	12
I.2.4. Anisotropie magnétique	14
I.2.4.1. Anisotropie magnéto-cristalline	14
I.2.4.2. Anisotropie de forme	14
I.2.4.3. Anisotropie de surface	14
I.2.4.4. Anisotropie magnéto-élastique	15
I.2.5. Magnétisme localisé et magnétisme itinérant	15
I.2.6. Cycle d'hystérésis	16
I.2.7. Classes de matériaux ferromagnétiques	17
I.3. Alliages FeNi	18
I.3.1. Propriétés physico-chimiques du fer et du nickel	18
I.3.2. Diagramme de phase du système FeNi	19
I.3.3. Elaboration électrochimique des alliages FeNi	20
I.3.4. Phénomène de la codéposition anormale dans les films d'alliages FeNi	22
I.3.5. Propriétés magnétiques et structurales des alliages FeNi	23
I.4. Conclusion	26
Références bibliographiques du chapitre I	27
<i>Chapitre 2 : Interface semi-conducteur/électrolyte</i>	
II.1. Phase solide : Semi- conducteur	31
II.1.1. Rappels et définitions sur les semi-conducteurs	31

II.1.2. Le semi-conducteur idéal	32
II.1.2.1. Semi-conducteur de type n	34
II.1.2.2. Semi-conducteur de type p	34
II.1.2.3. Semi-conducteur dopé dégénéré	35
II.1.3. Etats de surface	36
II.1.4. Données physico-chimiques du silicium	37
II.2. La phase liquide : l'électrolyte	39
II.2.1. Le potentiel redox	39
II.2.2. Loi de Nernst	42
II.2.3. Modèle énergétique de la solution	43
II.3. Description de l'interface semi-conducteur /électrolyte	45
II.3.1. Double couche électrochimique (DCE)	46
II.3.1.1. Définition de la DCE	46
II.3.1.2. Modèles structuraux de la double couche	46
II.3.1.2.1. Modèle de Helmholtz	46
II.3.1.2.2. Modèle de Gouy-Chapman	48
II.3.1.2.3. Modèle de Stern	49
II.3.1.2.4. Modèle de Grahame	50
II.3.2. Etablissement du contact semi-conducteur / électrolyte	52
II.3.3. Distribution de charges et du potentiel à l'interface semi-conducteur /électrolyte	54
II.3.4. Description quantitative de l'interface semi-conducteur /électrolyte	57
II.3.5. Distribution de potentiel dans la zone de Charge d'espace (ZCE)	58

II.3.6. Capacité différentielle de la zone de charge d'espace : Relation de Mott-Schottky	59
II.3.7. Construction du diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur /électrolyte à l'équilibre	61
II.3.8. Processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/ solution	63
II.3.8.1. Généralités	63
II.3.8.2. Cinétique des réactions à l'électrode	65
II.3.8.2.1. Cas d'électrodes semi-conductrices	67
II.3.8.2.2. Cinétique d'électrode semi-conductrice dans des conditions de déplétion	68
II.3.9. Processus électrochimique limité par la diffusion	70
II.4. Mécanisme d'électrodéposition des métaux sur un semi-conducteur	71
II.5. Conclusion	73
Références bibliographiques du chapitre II	74
 <i>Chapitre 3 : Techniques expérimentales et caractérisation</i>	
III.1. Dépôt électrochimique	77
III.1.1. Élaboration de couches minces métalliques par électrodéposition	77
III.1.2. Les solutions électrolytiques	78
III.1.3. Dispositif expérimental	80
III.1.3.1. La cellule	81
III.1.3.2. Les électrodes	82
III.1.4. Préparation des substrats	82
III.2. Méthodes d'analyses électrochimiques	83
III.2.1. La voltamétrie cyclique (CV)	83

III.2.2. Chronoampérométrie/ Chronopotentiométrie	85
III.2.2.1. Le mode potentiostatique (Chronoampérométrie).....	85
III.2.2.2. Le mode galvanostatique (Chronopotentiométrie)	86
III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	87
III.3. Techniques de caractérisation physico-chimiques	90
III.3.1. La Microscopie électronique à balayage et microsonde dispersive	90
III.3.2. La diffraction des rayons –X (DRX)	93
III.3.3. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	95
III.4. Conclusion	96
Références bibliographiques du chapitre III	97

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Partie 1 : Etude de l'interface silicium/solution

IV.1.1. Introduction	99
IV.1.2. Caractérisation électronique de n-Si(111)-H	99
IV.1.2.1. Analyse des courbes de Mott-Schottky (M-S)	100
IV.1.2.2. Mesures de capacitance des états de surface	106
IV.1.2.3. Diagramme énergétique expérimental de l'interface n-Si (111)/solution	109
IV.1.3. Conclusion	112

Partie 2 : Electrodéposition et caractérisation morphologique, physico-chimique et magnétique des films minces FeNi

IV.2.1. Introduction	114
IV.2.2. Choix du bain électrolytique	114
IV.2.3 Analyse de la cinétique électrochimique des dépôts Fe, Ni et alliages FeNi dans les baignades sulfates	115

IV.2.3.1 Etude du comportement électrochimique du substrat de Si(111) dans l'électrolyte support	115
IV.2.3.2 Effet de la concentration des ions du fer en solution sur le potentiel de dépôt du système FeNi	116
IV.2.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	119
IV.2.5. Analyse de la composition des films FeNi	122
IV.2.6. Caractérisation structurale par DRX	123
IV.2.7. Propriétés magnétiques	127
IV.2.8. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	129
IV.2.8.1. Etude du Fe ₅₅ Ni ₄₅ en présence et en absence de SAC	129
IV.2.8.2. Etude du FeNi à différentes concentrations en Fe	131
IV.2.9. Conclusion	134
Références bibliographiques du chapitre IV	135
Conclusion générale	138

Liste des figures

Figure I.1. Représentation schématique du moment magnétique orbital engendré par la rotation d'un électron.....	8
Figure I.2. Structure magnétique d'un matériau diamagnétique	9
Figure I.3. Structure magnétique d'un matériau paramagnétique.....	10
Figure I.4. Alignement des moments magnétiques dans les domaines magnétiques avec l'application d'un champ magnétique extérieur.....	12
Figure I.5. Parois de Bloch (a) et parois de Néel (b).....	13
Figure I.6. Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis.....	16
Figure I.7. Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique : dur et doux.....	17
Figure I.8. Diagramme de phase binaire du système FeNi	19
Figure I.9 : Diagramme de diffraction des films de FeNi en fonction de la teneur en Fe.....	25
Figure II.1. Différents situations énergétiques de la matière	31
Figure II.2. Schéma d'un semi-conducteur intrinsèque ($T > 0^\circ\text{K}$).....	33
Figure II.3. Schéma d'un semi-conducteur extrinsèque ($T > 0^\circ\text{K}$).....	33
Figure II.4. Schéma d'un semi-conducteur de type - n ($T > 0^\circ\text{K}$).....	34
Figure II. 5. Schéma d'un semi-conducteur de type -p.....	35
Figure II. 6 Coupure du cristal covalent (A) donne naissance aux orbitales atomique semi-occupées (B) ils sont appelés états de surface intrinsèques. Dans la solution, les états de surface ou d'interface résultent de la polarité des liaisons de surface (C). (δ : Charge partielle)	37
Figure II. 7. Représentation des niveaux de Fermi en fonction de la température et le taux de dopage (Silicium dopé par le phosphore, n-type) - (Silicium dopé par le bore, p-type)	37
Figure II. 8. Résistivité de Si (à $T=300\text{K}^\circ$) en fonction du taux de dopage (Silicium dopé) par le phosphore, n-type) - (Silicium dopé par le bore, p-type)	39
Figure II.9. Schéma d'une électrode standard à hydrogène (ESH)	40
Figure II. 10. Schéma indiquant comment convertir une mesure d'un potentiel prise par rapport à une électrode en ESH à une mesure par rapport à une électrode en ECS.....	41
Figure II. 11. Distribution d'états occupés et vacants dans l'électrolyte.....	44
Figure II. 12. Correspondance entre les échelles d'énergies dans le solide référence niveau du vide et dans l'électrolyte référence ESH ou ECS 4.....	45
Figure II. 13. Modèle de Helmholtz de la double couche électrochimique.....	47
Figure II. 14. Modèle de Gouy-Chapman de la double couche électrochimique	49
Figure II. 15. Modèle de Stern de la double couche électrochimique	51
Figure II. 16. Modèle de Grahame de la double couche électrochimique... ..	52
Figure II. 17. La structure électronique de l'interface entre un semi-conducteur de type n et une solution contenant un couple redox Ox/Red avant (a) et après (b) l'établissement de l'équilibre.....	53

Figure II. 18-20. Différentes zones de charge d'espace dans un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte.....	54
Figure II. 21. Vue schématique des doubles couches électriques à l'interface semi-conducteur de type n/électrolyte aqueux	56
Figure II. 22. Diagramme idéal de Mott-Schottky.....	61
Figure II. 23. Construction du diagramme énergétique de l'interface n-type semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre	63
Figure (II. 24). Convention de signe pour les courants traversant l'interface semi-conducteur/électrolyte.....	65
Figure II. 25. Schémas de diagrammes de bande de l'électrodéposition de différents métaux (M_1 et M_2) sur un n-semi-conducteur ayant un potentiel à bande plate U_{bp}.....	72
Figure III .1. Cellule d'électrodéposition	78
Figure III. 2. Schéma de principe utilisé pour réaliser les dépôts en mode galvanostatique et analyses électrochimiques.....	80
Figure III. 3. (a) cellule électrolyse, (b) photo du porte -échantillon.....	81
Figure III. 4 a. Signal d'excitation potentiel-temps dans une expérience de voltampérométrie cyclique.....	84
Figure III.4b. Voltammogramme cyclique typique d'un processus redox réversible $O + ne \rightleftharpoons R$	84
Figure III.5. (a) application d'un échelon de potentiel.....	86
Figure III. 6. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire.....	88
Figure III. 7. (a) Représentation schématique d'un atome en interaction avec un faisceau primaire d'électrons et les différentes émissions qui en découlent ;(b) Zone d'émission des différents rayonnements dans l'échantillon (poire d'interaction).....	91
Figure III. 8. Schéma du montage d'un microscope électronique à balayage.....	93
Figure III. 9. Schéma de principe de la diffraction X.....	93
Figure III.10. Schéma de principe du VSM.....	95
Figure IV.1. Spectres d'impédance (diagrammes de Bode) de n-Si(111)-H en fonction du potentiel appliqué en l'absence de SAC.....	101
Figure IV.2. Spectres d'impédance (diagrammes de Bode) de n-Si(111)-H en fonction du potentiel appliqué en présence de SAC. (2g / L).	101
Figure IV.3. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface étudiée.....	102
Figure IV.4. Courbes de Mott-Schottky de n-Si(111)-H. Effet de l'ajout de la SAC	105
Figure IV.5. Capacité des états de surface en fonction du potentiel appliqué. (a) en absence de la SAC et (b) en présence de la SAC.	107
Figure IV.6. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur n-Si (111) dans l'électrolyte support contenant $0.35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0.4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, en absence et en présence de SAC. $\text{pH}= 3$, $V_b=20 \text{ mV s}^{-1}$.	116

FigureIV.7. Voltamogrammes cycliques enregistrés sur <i>n</i> -Si (111) dans la solution complète à différentes concentrations de Fe^{2+} . $pH= 3$, $V_b=20\text{ mV s}^{-1}$. Figure en insert : branche cathodique des voltamogrammes.	117
FigureIV.8-A. Images MEB (25000x) des couches minces FeNi électrodéposées pendant 12s en présence de SAC et à différentes concentrations de Fe^{2+} , (a) $[Fe^{2+}] = 0.015\text{mol.L}^{-1}$, (b) $[Fe^{2+}] = 0.03\text{mol.L}^{-1}$, (c) $[Fe^{2+}] = 0.045\text{ mol.L}^{-1}$	119
FigureIV.8-B. Images MEB des couches minces FeNi électrodéposées pendant 300s en présence de SAC et à différentes concentrations de Fe^{2+} , (a) $[Fe^{2+}] = 0.015\text{mol.L}^{-1}$, (b) $[Fe^{2+}] = 0.03\text{ mol.L}^{-1}$, (c) $[Fe^{2+}] = 0.045\text{ mol.L}^{-1}$, (d) $[Fe^{2+}] = 0.03\text{ mol.L}^{-1}$ sans SAC.....	120
FigureIV.9. Images MEB en tranche correspondantes aux images (a, b, c) de la figureIV.8-A-b.	121
FigureIV.10. Teneur en Fe dans le dépôt en fonction de la concentration de Fe^{2+} dans le bain d'électrodéposition à différentes positions sur la surface de l'échantillon. La densité de courant est fixée à -6 mA cm^{-2}	122
FigureIV.11. Profil de concentration de Ni et Fe en pourcentage atomique dans le film $Fe_{55}Ni_{45}$	123
FigureIV.12. Diffractogrammes de rayon X d'alliages FeNi électrodéposés sur <i>n</i> -Si(111)-H.....	124
FigureIV.13 Déconvolution du pic de diffraction de l'alliage 59 at.%Fe- Ni entre $2\theta=42^\circ$ et $2\theta=46,50^\circ$	125
FigureIV.14. Evolution du paramètre de maille de l'alliage FeNi en fonction du contenu en fer dans le dépôt.	126
FigureIV.15. Evolution de la taille moyenne des cristallites (<i>D</i>) et les déformations $\varepsilon(\%)$ des films FeNi en fonction du contenu en fer dans le dépôt.	126
FigureIV.16. Cycles d'hystérésis des films minces FeNi obtenus à différentes concentrations de fer	127
FigureIV.17. Zoom de la figure IV.16 entre $H_c=-6$ et $H_c=6T$	127
FigureIV.18. Diagramme d'impédance du film $Fe_{55} Ni_{45}$ dans le plan de Nyquist.....	129
FigureIV.19. Diagramme de Bode du film $Fe_{55}Ni_{45}$ en absence et en présence de SAC.....	130
FigureIV.20. Diagramme d'impédance des films minces FeNi obtenus à différentes concentrations en ions F^{2+}	132
FigureIV.21. Diagramme de Bode des films minces FeNi obtenus à différentes concentrations en ions F^{2+}	133

Liste des tableaux

Tableau I.1 Propriétés physiques du fer et du nickel.....	18
Tableau I.2 : Propriétés magnétiques des alliages FeNi.....	24
Tableau II.1. Propriétés physiques de silicium	37
Tableau IV.1 : Composition du bain électrolytique utilisé pour l'étude de l'interface n-Si(111)-H/Solution.....	99
Tableau IV.2: Résultats d'ajustement des spectres d'impédance obtenus à différents potentiels sur n-Si(111)-H dans l'électrolyte support contenant 0.35 M Na ₂ SO ₄ + 0.4 M H ₃ BO ₃ en absence de la SAC.	102
Tableau IV.3 : résultats d'ajustement des spectres d'impédance obtenus à différents potentiels sur n-Si(111)-H dans l'électrolyte support contenant 0.35 M Na ₂ SO ₄ + 0.4 M H ₃ BO ₃ en présence de la SAC.	103
Tableau IV.4 : Caractéristiques semi-conductrices de n-Si(111)-H évaluées à partir des sections linéaires des courbes de M-S de la Fig.IV.2	105
Tableau IV.5 : Composition du bain électrolytique utilisé pour le dépôt de l'alliage FeNi	113
Tableau IV.6. Paramètres du fit des spectres d'impédances électrochimiques de l'alliage Fe ₄₅ Ni ₄₅ obtenus à potentiel de circuit ouvert	131
Tableau IV.7. Paramètre du fit des spectres d'impédances électrochimiques obtenus à potentiel de circuit ouvert et à différentes concentrations en fer	133

Liste des abréviations

B	Induction magnétique
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
BSE	Backscattered Electrons
CMTC	Consortium des Moyens Technologiques Communs
CPE	Constant Phase Element (élément à phase constant)
CRL	Composition Reference Line (ligne de référence de la composition)
DRX	Diffraction aux Rayons X
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EDS	Energy dispersive X-Ray Spectrometry (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie)
ESH :	Electrode Standard à Hydrogène
EDS	Champs magnétique
J	Densité de courant
HER	Hydrogen Evolution Reaction (réaction d'évolution d'hydrogène)
Fe	Fer
H_c	Champ coercitif
IBM	<i>International Business Machines</i>
LEPMI	Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interface
LPCM	Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux
M	Atome métallique
M_s	Aimantation à saturation
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
n-SC	Semiconducteur de type n
Ni	Nickel
Ox	Oxydant
PIH	Plan Interne de Helmholtz
PEH	Plan externe de Helmholtz
p-Sc	Semi-conducteur de type p
Sc	Semi-conducteur
Red	Reducteur
SAC	Saccharine de sodium
SE	Secondary Electrons (électrons secondaires)
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
U_0	Potentiel standard
U_{eq}	Potentiel équilibre

UMMTO	Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ousou
VSM	Vibrating Sample Magnetometer (magnétomètre à échantillon vibrant)
ze	Nombre d'électrons échangés
ZCE	Zone de Charge d'Espace

La course vers l'augmentation de la densité de stockage dans le domaine de l'enregistrement magnétique a poussé la communauté scientifique à chercher de nouveaux matériaux capables de répondre à des exigences de plus en plus élevées.

Concernant les supports d'enregistrement, les objectifs visés sont la fabrication de médias à base de matériaux anisotropes ayant des champs coercitifs de plus en plus élevés.

La nécessité pour les têtes d'enregistrement d'écrire sur des supports hautement coercitifs à hautes fréquences a créé de nouvelles exigences pour la recherche de nouveaux matériaux magnétiques avec au contraire des champs coercitifs de plus en plus faibles (matériaux magnétiques doux) et des aimantations à saturation de plus en plus élevées. Une tête d'enregistrement magnétique doit de préférence avoir une faible coercivité, un moment magnétique élevé, une grande résistance électrique, aucune contrainte interne et une résistance à la corrosion élevée. Une combinaison de propriétés magnétiques appropriées avec un excellent comportement à la corrosion est souhaitée pour améliorer la fiabilité des dispositifs. La résistance à la corrosion est considérée comme une indication de la durabilité du matériau du film [1]. En raison de cette combinaison de propriétés, l'alliage FeNi semble être un candidat approprié pour répondre à ces exigences technologiques. Le Permalloy constitué de 80% de Ni et de 20% de Fe était l'alliage nickel-fer traditionnellement utilisé dans la fabrication d'enregistrements magnétiques de ces dispositifs [2]. Récemment, des progrès significatifs ont été réalisés dans l'élaboration d'alliages de FeNi souples avec un moment magnétique de saturation plus élevé en augmentant la teneur en Fe dans le dépôt. Dans ce contexte, le $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ a été introduit comme nouveau matériau dans la fabrication des têtes d'écriture par IBM en 1997 [3-5].

Le dépôt direct d'un métal sur les surfaces de silicium a fait l'objet d'études intensives en raison de l'importance technologique des contacts Schottky dans l'industrie microélectronique. L'intégration de matériaux magnétiques et de nanostructures avec la technologie des semi-conducteurs est une approche intéressante pour développer divers supports à l'échelle nanométrique tels que les supports d'enregistrement à motifs et les capteurs hautement intégrés. De tels films minces sur silicium sont généralement déposés par des méthodes physiques et des techniques de lithographie pour faire des films à motifs [6]. L'électrodéposition présente les caractéristiques intéressantes de rentabilité, de simplicité de fonctionnement et de capacité à réaliser des nanostructures par dépôt direct sur des substrats nanoporeux par exemple. L'intérêt pour les surfaces de silicium à terminaison hydrogène s'est accru au fil des ans [7]. Le Permalloy ($\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$) électrodéposé directement sur le silicium a attiré une attention particulière [8-10].

Cependant, à notre connaissance, il n'y a eu jusqu'ici que quelques travaux consacrés à l'étude de l'électrodéposition des alliages $Fe_{55}Ni_{45}$ sur Si [11,12]. Ceci est probablement dû à la difficulté d'obtenir une nucléation uniforme directement sur le silicium et également de maintenir une composition constante du dépôt dans un bain de fer hautement concentré en raison des phénomènes connus de co-déposition anormale [2].

Les additifs organiques sont souvent utilisés dans les opérations de galvanoplastie pour modérer les taux de croissance des dépôts et contrôler la qualité du film. La saccharine (SAC) est la plus couramment utilisée. Il a été rapporté que la SAC tend à inhiber la réaction à l'état solide entre Fe et Si et à renforcer la protection contre l'oxydation sous exposition à l'air par rapport au dépôt sans additif [13]. La SAC est également essentielle pour obtenir des dépôts compacts et lisses avec un aspect brillant et une bonne adhérence sur le substrat de silicium [9]. De plus, la SAC a été considéré comme un agent de raffinage des grains [14]. Il a également été rapporté que pour obtenir des alliages magnétiques à faible coercivité, la SAC est importante lorsqu'elle est introduite avec une concentration optimale [15].

Le but de ce travail était de réaliser une étude sur les propriétés morphologiques, structurales, électroniques et magnétiques du film FeNi déposé par électrodéposition sur un substrat n-Si(111)-H à partir d'un électrolyte dilué.

Des informations sur les propriétés électroniques de la surface Si(111)-H sont nécessaires pour maîtriser le dépôt métallique ultérieur. La concentration superficielle des électrons et la courbure de bande en fonction du potentiel appliqué affectent radicalement le mécanisme du transfert de charge et par conséquent la cinétique et le mécanisme du processus d'électrodéposition du métal [16-18]. Krumm et al. [16] montrent que la position relative du potentiel d'équilibre métallique par rapport au potentiel de la bande plate du substrat de Si influence de manière significative la cinétique de nucléation et de croissance du métal.

Par conséquent, il a été jugé important de caractériser en premier lieu les propriétés électroniques de l'interface n-Si(111)-H/électrolyte et d'étudier l'influence de la SAC par spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans une seconde partie une étude électrochimique par voltamétrie cyclique a été effectuée pour déterminer les conditions d'électrodéposition de l'alliage FeNi. Des dépôts effectués à différents rapports de concentrations $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ ont été analysés par microanalyse X, ce qui a permis de cerner la gamme de concentration ionique permettant d'obtenir la composition $Fe_{55}Ni_{45}$. L'évolution des propriétés structurales (par Diffraction de Rayons X-DRX-), morphologiques (par

microscopie électronique à balayage –MEB-), électroniques (par spectroscopie d'impédance électrochimique –SIE-), de l'alliage FeNi en fonction de la concentration en Fe a été étudiée. Par la suite, l'étude des propriétés de corrosion de l'alliage FeNi a été effectuée en fonction de la teneur en fer, dans un environnement choisi, car une corrosion atmosphérique normale est inévitable dans de nombreuses applications où les matériaux magnétiques doux sont utilisés. L'évolution des propriétés magnétiques, en particulier la coercivité et la magnétisation en fonction de la teneur en Fe, ont également été analysés par un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Ce mémoire est partagé en quatre chapitres :

Un premier chapitre est consacré à la description des notions préliminaires du magnétisme et de citer quelques travaux réalisés sur l'électrodéposition des alliages FeNi.

Un deuxième chapitre est consacré à la description de la jonction Semi-conducteur/électrolyte. Dans cette partie les notions de base de la physique et de l'électrochimie des semi-conducteurs sont introduites.

Un troisième chapitre est consacré à la description des techniques de caractérisation utilisée. Un quatrième chapitre consacré aux résultats expérimentaux est partagé en deux parties :

Une première partie portant sur les résultats obtenus sur l'étude des propriétés électroniques de l'interface n-Si(111)-H par spectroscopie d'impédance électrochimique, tout en illustrant l'effet des saccharinates de sodium.

Une seconde partie est voué à l'électrodéposition des films minces FeNi avec différentes teneur en Fe sur le substrat en silicium. En premier les paramètres électrochimiques de dépôt de Fe₅₅Ni₄₅ sur silicium sont décrits. La caractérisation structurale magnétique est ensuite abordée. L'influence de la composition de Fe dans les films électrodeposés sur la structure cristalline, les propriétés magnétiques et la tenue à la corrosion est traitée.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale de l'ensemble des travaux effectués.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] G.P.Pavithra, A.Chitharanjan Hegde, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 6884-6890.
- [2] A.Brenner, “*Electrodeposition of alloys,principe and practice*”, Academic Press, New York (1963).
- [3] N.Robertson, H.L.Hu and Ching Tsang,IEEE Trans. Magn. 33 (1997) 2818-2820.
- [4] P.C. Adricacos, N. Robertson, IBM, Res. Develop. 42(1998) 671-680.
- [5] E. I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern, J. W. Lam, M.Ramasubramanian, N. Robertson, L. T. Romankiw, H. Xu, J. Res. Develop. 49(2005)103- 126.
- [6] K.Rook, S.Gupta and R. Hieronymi, *Sputter deposition of 45% Ni - 55% Fe for high moment top pole applications*, J. Appl. Phy.87 (2000) 5843–5845.
- [7] S. Ouir, S. Sam, G. Fortas, N. Gabouze, K. Beldjilali, F.Tighilt, phys. stat. sol. 5 (2008) 3694–3697
- [8] L.J.Gao, P. Ma, K. M. Novogradezcz , P. R. Norton, J. Appl. Phys., 81(1997)7595-7599.
- [9] E.R. Spada, L.S. de Oliveira, A.S. da Rocha, A.A. Pasa, G. Zangari, M.L. Sartorelli, J. Magn. Mater., 272-276 (2004), e891- e892.
- [10] L.S de Oliveira, J.B.M. da Cunha, E.S. Spada, B. Hallouche, Appl. Surf. Sci.254(2007) 347- 350.
- [11] T. O'Donnell, N. Wang, S. Kulkarni, R. Meere, F.M.F. Rhen, S. Roy and S. C. O'Mathuna, J. Magn. Mater. 332 (2010)1690-1693.
- [12] S.Roy, A.Connell, M.Ludwig, N.Wang, T.O'Donnell, M.Brunet, P. McCloskey, C. O' Mathuna, A.Barman, R.J. Hicken, J. Magn. Mater. 290–291(2005)1524-1527.
- [13] J. Zarpellon, H.F. Jurca, J.J. Klein, W.H. Schreiner, N. Mattoso, D.H. Mosca, *saccharin*, Electrochim. Acta 53(2007) 2002-2008.
- [14] M. Rashidi, A. Amadeh, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 353-358.
- [15] S.R. Brankovic, Electrochim. Acta 84 (2012) 139-144.
- [16] R. Krumm, B. Guel , S. Schmitz, G. Staikov, Electrochim. Acta 45 (2000) 3255 - 3262.
- [17] G. Oskam , P C. Searson, *Electrochemical nucleation and growth of gold on silicon*, Surf.Sci. 446 (2000) 103- 111.

[18] J.C Ziegler, A. Reitzle, O. Bunk, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, , *Electochimi. Acta* 45 (2000) 4599-4605.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre, commence par une brève introduction sur l'objectif de ce travail, le choix du système étudié (couches minces FeNi) ainsi que les applications visées. Par la suite nous présentons un rappel sur le magnétisme et son origine en général, et en particulier le magnétisme de l'alliage étudié. Ce chapitre s'achève enfin par quelques exemples de différents travaux récents portant sur la synthèse des couches minces magnétiques FeNi sur un substrat métallique et sur un substrat semi-conducteur de silicium.

I.1. Introduction

En science des matériaux, l'ambition pour un chercheur, est de révéler le maximum d'informations concernant les propriétés intrinsèques d'un matériau, ces propriétés peuvent être associées à sa nature, à sa composition, à sa forme et aussi à sa taille.

À l'échelle nanométrique, les matériaux dont au moins une de leur dimension a été fortement réduite, présentent un intérêt considérable en raison de l'amélioration remarquable de leur propriété physique [1,2] et également des applications diverses qui peuvent en résulter [3,4]. Les nanomatériaux, en particulier les matériaux magnétiques, font l'objet d'une recherche intensive. En effet, depuis quelques années l'étude des structures en couches minces, multicouches et autres nanostructures magnétiques, FeNi [5,6], CoNi [7], CoPt, FePt [8], CoCu [9] ...etc., a connu un essor considérable.

Du point de vue des applications, on enregistre une forte demande en support de stockage de l'information ayant une densité de stockage la plus grande possible, une durée de vie plus longue et un faible coût de revient. On parle alors de supports d'enregistrement magnétiques (bandes et disques) de plus en plus puissants en termes de densité de stockage (de l'ordre de 1 à 10 millions de caractères par centimètre carré).

Parmi les matériaux les plus utilisés, on cite les couches ultraminces magnétiques d'alliage FeNi dont les propriétés sont très diverses et très bien connues. Les alliages FeNi présentent d'excellentes propriétés magnétiques douces (aimantation à saturation élevée, faible champ coercitif). La stabilité des propriétés magnétiques de ce système a conduit à la réalisation des têtes de lecture/écriture d'enregistrement magnétique avec de longues périodes, ce qui fait l'intérêt principal de ce système.

I.2. Notions de magnétisme

I.2.1. Origine du magnétisme dans la matière

Les propriétés magnétiques macroscopiques de la matière sont la conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels. Chaque électron d'un atome engendre deux moments magnétiques. Le premier résulte de la circulation de l'électron sur son orbite : puisque l'électron porte une charge électrique, il est assimilable à un courant circulant dans une boucle ce qui engendre un faible champ magnétique perpendiculaire au plan de l'orbite donc un moment magnétique appelé moment magnétique orbital (fig. I. 1).

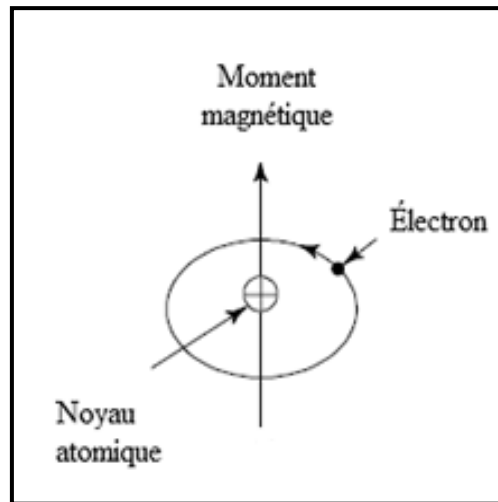


Figure I. 1. Représentation schématique du moment magnétique orbital engendré par la rotation d'un électron [10].

L'intensité de ce moment magnétique orbital est mesurée par le nombre quantique magnétique m_l . La deuxième contribution au moment magnétique de l'électron est le moment magnétique de spin. Ce dernier a une origine purement quantique sans équivalence en mécanique classique. Sa valeur est quantifiée et le nombre magnétique de spin m_s ne peut prendre que deux valeurs distinctes (+1/2 et - 1/2).

Lorsque les couches électroniques sont complètes, les moments magnétiques des différents électrons de l'atome se compensent et le moment magnétique résultant est nul : seuls les atomes possédant des couches électroniques incomplètes auront un moment magnétique permanent. Donc, le moment magnétique d'un atome résulte de deux contributions (orbitale et spin) provenant de ses couches électroniques incomplètes. La somme des deux moments magnétiques orbitale et de spin détermine l'intensité du moment magnétique atomique, qui varie d'un élément à un autre.

L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique par unité de volume

($\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \vec{m}_i$), où m_i est le moment magnétique porté par un atome i et V le volume du matériau, n c'est le nombre d'atome.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est la réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse elle est définie par la relation [11]:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (\text{I. 1})$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire.

I.2.2. Classification des matériaux magnétiques

Selon les valeurs de la susceptibilité magnétique du milieu χ , il est possible de définir trois types de comportements magnétiques [10,11].

I.2.2.1. Diamagnétisme

L'origine du diamagnétisme peut s'expliquer comme suit : Dans un atome, les mouvements d'électrons sont un peu modifiés sous l'action d'un champ magnétique extérieur, un courant induit prend alors naissance de sorte à créer un champ magnétique opposé au champ inducteur. Une très faible aimantation opposée au sens du champ magnétique appliqué apparaît donc dans le matériau. La susceptibilité magnétique est négative et indépendante de la température. Le diamagnétisme est général à tous les atomes, mais dans la pratique, compte tenue de la faible valeur de la susceptibilité magnétique ($\chi_r \approx -10^{-6}$), on ne l'observe que dans les matériaux composés d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et ne possédant pas de moment magnétique individuel (fig. I. 2). Sur le plan technologique, ces matériaux diamagnétiques ne présentent aucun intérêt, à l'exception toutefois des matériaux supraconducteurs.

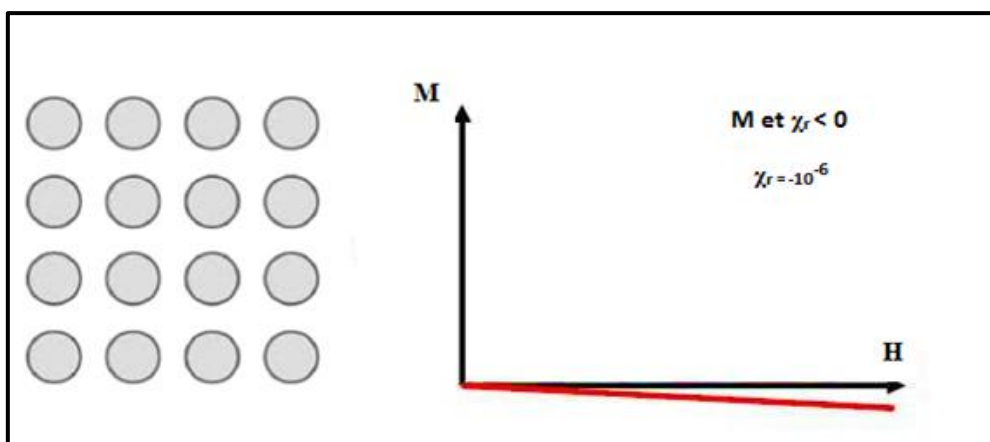


Figure I. 2. Structure magnétique d'un matériau diamagnétique [10].

I.2.2.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent sans interaction les uns avec les autres (les atomes ont des moments magnétiques orientés aléatoirement). Sous l'influence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques individuels essaient de s'aligner dans la direction du champ magnétique et une aimantation apparaît alors dans le sens du champ appliqué. La susceptibilité magnétique est positive et de faible amplitude (comprise entre 10^{-6} à 10^{-3}). Ce phénomène est contrecarré par l'agitation thermique qui tend à désorienter les moments magnétiques, la courbe $M(H)$ suit la loi de Langevin (dans le traitement classique du paramagnétisme) ou la loi de Brillouin-Langevin (dans le traitement quantique du paramagnétisme). Le champ magnétique appliqué nécessaire pour orienter les moments parallèlement et donc obtenir une saturation de la courbe $M(H)$ doit être très élevé ($\sim 10^8$ A/m). La partie linéaire de la courbe (H) permet de remonter à la susceptibilité définie par [11]:

$$M = \chi H \quad (I.2)$$

La susceptibilité magnétique relative χ diminue avec la température, elle suit la loi de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (I.3)$$

Où C : est une constante qui dépend du matériau (Constante de Curie) et T la température.

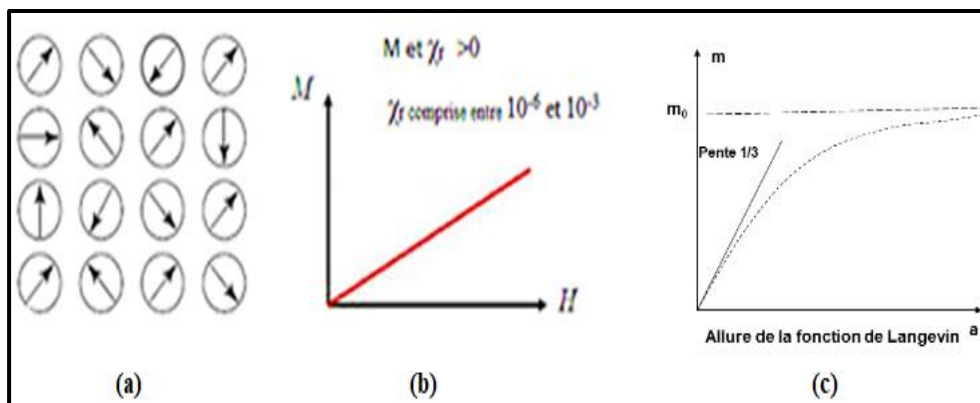


Figure I. 3. Structure magnétique d'un matériau paramagnétique [10].

I.2.2.3. Ferromagnétisme

Le troisième type de comportement magnétique est particulièrement important dans le cadre de cet ouvrage puisqu'il s'agit du comportement adopté par l'alliage élaboré.

Certains métaux ou alliages comme les métaux de transitions (fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni) et leurs alliages) et la série des métaux terres rares, (le gadolinium (Gd), l'yttrium (Y), le samarium (Sm) ...etc. et leurs alliages) possèdent un moment magnétique spontané.

Selon le traitement classique du ferromagnétisme (Théorie de Pierre Weiss), l'origine de ce moment magnétique spontané dans un matériau ferromagnétique est due à la présence d'un champ magnétique intrinsèque au matériau, appelé champ moléculaire proportionnel à l'aimantation de l'environnement ($H_m = \lambda M$). Une substance dotée de ce champ moléculaire diffère d'un paramagnétique classique car le champ extérieur $H = B/\mu_0$ est remplacé par la somme du champ extérieur et du champ moléculaire. Le résultat de ce phénomène est une susceptibilité magnétique élevée et une saturation rapide des courbes d'aimantation (champ à saturation faible).

Comme dans le cas du paramagnétisme, la susceptibilité magnétique d'une substance ferromagnétique dépend de la température. Effectivement, l'agitation thermique a pour effet de nuire à l'alignement du moment magnétique des atomes les uns avec les autres. La loi de Curie fait justement le lien entre la température et la susceptibilité magnétique des matériaux ferromagnétiques [11] :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{I. 4})$$

Où

C : constante dépend du matériau,

T_c : Température de Curie (en °K)

T : température considérée (en °K)

La susceptibilité de ces matériaux diminue donc avec l'augmentation de la température jusqu'à la température de Curie (T_c) où l'ordre ferromagnétique disparaît complètement pour laisser place au paramagnétisme. La perméabilité magnétique des matériaux ferromagnétiques est très élevée dont la valeur est comprise entre 10^3 et 10^6 [11].

Par conséquent l'induction magnétique B est considérablement renforcée à l'intérieur de ces matériaux par le vecteur d'aimantation M : On peut exprimer B par la relation suivante :

$$B = (\mu_0 H + \mu_0 M) \quad (I. 5)$$

Où sous la forme (I. 6) puisque $H \ll M$

$$B \cong \mu_0 M \quad (1.6)$$

Les moments magnétiques atomiques des matériaux ferromagnétiques interagissent les uns avec les autres pour s'aligner ensemble sous l'effet du champ moléculaire interne donnant lieu à une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur. Cependant, en vue de minimiser l'énergie magnétostatique du système, le matériau ferromagnétique se subdivise en plusieurs domaines appelés domaines magnétiques (ou domaines de Weiss) au sein desquelles les moments magnétiques de tous les atomes sont orientés dans la même direction. La direction des moments magnétiques d'un domaine à un autre est par contre aléatoire, par conséquent l'aimantation résultante du matériau est nulle en l'absence de champ magnétique extérieur. En appliquant un champ magnétique extérieur, les domaines orientés dans la direction du champ appliqué grossissent au dépend des autres domaines au fur et à mesure que le champ appliqué augmente. A la saturation, le matériau devient monodomaine avec une aimantation orientée dans la direction du champ appliqué (figure I. 4).

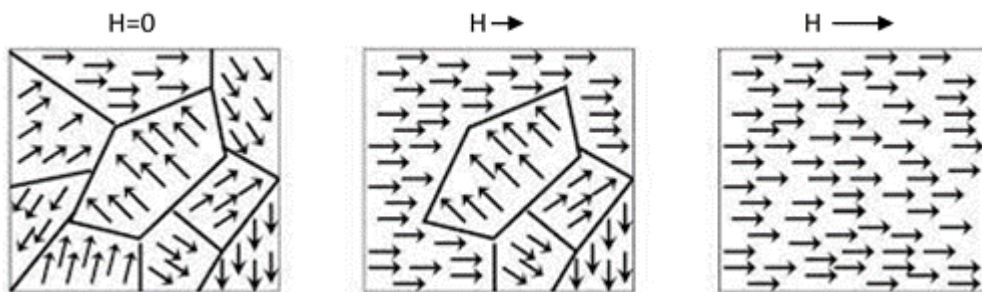


Figure I. 4. Alignement des moments magnétiques dans les domaines magnétiques avec l'application d'un champ magnétique extérieur [12]

I.2.3. Parois de Bloch et de Néel

Comme nous l'avons expliqué ci-dessus, pour expliquer le comportement singulier des matériaux ferromagnétiques, le physicien français Pierre Weiss a introduit le concept de domaine magnétique qui a par la suite été vérifié expérimentalement. Aux températures inférieures à la température de Curie (T_c), un matériau ferromagnétique est subdivisé en petites régions tridimensionnelles appelées domaine magnétique.

Le passage d'un domaine à un autre se fait à travers des parois comprenant un certain nombre de plans atomiques et dans lesquels l'orientation des moments se fait de manière progressive d'un domaine à son voisin. Il existe deux types de parois : Parois de Bloch, où les moments magnétiques changent graduellement de direction d'un domaine de Weiss à l'autre dans le **plan de la paroi** (axe perpendiculaire à la couche mince magnétique) et parois de Néel, où la direction du moment magnétique varie dans le **plan de l'aimantation** (axe de la couche mince magnétique). Les parois de Néel ne se forment normalement que dans le cas des couches minces qui ont une épaisseur inférieure à une valeur critique (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) et les parois de Bloch dans les couches plus épaisses (fig. I. 5).

Sous l'influence d'un champ magnétique croissant, le processus d'aimantation a lieu par déplacement des parois, ce qui entraîne un grossissement des domaines énergétiquement favorisés et la disparition progressive des autres.

Pour des échantillons ayant peu de défauts, les parois se déplacent librement de sorte que l'aimantation macroscopique atteint l'aimantation spontanée pour un champ interne très faible, on qualifiera un tel matériau ferromagnétique doux. Par contre, si l'échantillon présente de nombreux défauts, ces derniers constituent des obstacles au déplacement des parois, l'aimantation croît plus lentement en fonction du champ appliqué, c'est le cas des matériaux ferromagnétiques durs.

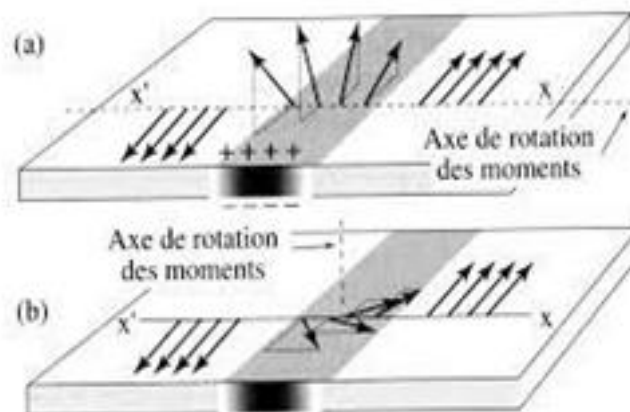


Figure I. 5. Parois de Bloch (a) et parois de Néel (b) [13].

I.2.4. Anisotropie magnétique

Comme nous l'avons vu ci-dessus, les matériaux ferromagnétiques sont caractérisés par une orientation parallèle des moments magnétiques atomiques à l'intérieur des domaines magnétiques. Ces moments sont orientés dans des directions dites de facile aimantation. Ces directions de facile aimantation caractérisent l'anisotropie magnétique du système dont les contributions sont de différentes natures.

I.2.4.1. Anisotropie magnéto-cristalline

Dans un matériau cristallin, l'aimantation tend à s'orienter naturellement dans certaines directions dites : directions de facile aimantation, liées aux directions cristallographiques.

Pour faire tourner le moment dans une direction d'un angle par rapport à l'axe de facile aimantation, il faut fournir une énergie d'anisotropie magnéto-cristalline. Cette énergie vient du couplage entre le réseau cristallin et les moments magnétiques [14] et dépend de l'orientation du moment magnétique par rapport aux axes de symétrie cristalline d'une maille élémentaire.

Dans les structures cubiques, plusieurs axes de facile aimantation peuvent exister : cette anisotropie est appelée anisotropie magnéto-cristalline cubique. Par contre, dans les systèmes hexagonaux l'anisotropie magnéto-cristalline est uni-axiale à cause de l'existence d'un seul axe de facile aimantation.

L'intensité de l'anisotropie magnéto-cristalline est proportionnelle au degré de symétrie du cristal. Plus son degré de symétrie est élevé plus l'intensité de l'anisotropie est faible.

I.2.4.2. Anisotropie de forme

L'anisotropie de forme, comme son nom l'indique dépend de la forme macroscopique de l'échantillon. Pour un matériau magnétique en couche mince par exemple l'anisotropie de forme impose à l'aimantation d'être dans le plan de la couche, alors que pour un matériau sous forme d'un cylindre long, l'anisotropie de forme impose à l'aimantation d'être parallèle à l'axe du cylindre.

I.2.4.3. Anisotropie de surface

Ce terme d'énergie d'anisotropie est induit à cause de la rupture de symétrie en surface par rapport au volume de l'échantillon. L'énergie d'anisotropie des atomes de surface peut être 100 à 1000 fois plus importante que celle des atomes de volume [14]

I.2.4.4. Anisotropie magnéto-élastique

Lorsqu'un matériau magnétique est déformé sous l'action d'une contrainte quelconque (dépôt épitaxial sur un substrat par exemple), ce matériau subit ce qu'on appelle de la magnétostriction : à cause de la déformation du cristal et donc de la modification de l'environnement local des atomes, il apparaît un terme supplémentaire dans l'énergie d'anisotropie c'est l'anisotropie magnéto-élastique [15], son expression dépend des propriétés élastiques du matériau magnétique.

I.2.5. Magnétisme localisé et magnétisme itinérant

Comme on l'a vu ci-dessus, le ferromagnétisme caractérise les substances qui comportent des atomes dont les moments magnétiques interagissent fortement entre eux. Selon la nature des électrons responsables du magnétisme, les substances ferromagnétiques peuvent être classées en deux grandes familles qui sont : *i*) les terres rares (Sm, Pr, Nd...) où les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la sous-couche 4f. *ii*) les métaux de transition (Fe, Ni, Co) où les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la sous-couche 3d.

Du fait du caractère localisé de la couche 4f, le comportement magnétique des terres rares est assez bien décrit par le modèle des électrons localisés, et du fait du caractère externe de la sous-couche 3d, le comportement magnétique des éléments de transition est assez bien décrit par le modèle des électrons itinérants. Ces deux grandes familles de matériaux ferromagnétiques sont caractérisées par des comportements magnétiques différents :

- Dans les terres rares, le couplage spin-orbite est élevé, de ce fait le moment magnétique orbital est maximum et il est fortement lié au spin, par ailleurs le couplage entre les orbitales 4f et le réseau cristallin (appelé champ cristallin H_c) est fortement anisotrope en raison de la symétrie unie axiale (hexagonales) des métaux 4f ce qui donne lieu à une forte anisotropie magnéto cristalline. Les interactions d'échanges ne sont pas très élevées, par conséquent les températures de Curie de ces éléments sont faibles (en dessous de la température ambiante).

- Dans les métaux de transition, la position externe de la couche 3d rend les électrons très sensibles au champ cristallin H_c des ions environnants (qui est très élevé) et compte tenu de la symétrie cubique de ces systèmes, cela conduit à une suppression presque complète du moment orbital et à l'existence d'une faible anisotropie magnéto cristalline.

Par ailleurs, en raison des fortes interactions d'échange, les températures de Curie sont élevées.

I.2.6. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis ou courbe d'aimantation $M = f(H)$ (figure I.6) représente la réponse d'un matériau magnétique en aimantation (M) suite à l'application d'un champ extérieur (H).

Nous avons vu précédemment que l'action d'un champ magnétique externe engendre un déplacement des parois et la déformation des domaines magnétiques dû à l'orientation des moments magnétiques dans la direction du champ appliqué. Cette orientation dépendra de plusieurs paramètres tels que : pureté de l'échantillon, énergie d'anisotropie ...etc., ce qui cause des irréversibilités lors du processus de rotation des moments responsables de la forme des cycles d'hystérésis des matériaux magnétiques [16].

Un cycle d'hystérésis est caractérisé par son :

- **Aimantation à saturation (M_s)** : elle correspond à l'aimantation maximale d'un matériau ferromagnétique lorsque tous les moments magnétiques sont alignés.

- **Aimantation rémanente (M_R)** : est l'aimantation persistante d'un matériau ferromagnétique à champ nul après avoir été soumis auparavant à un champ externe.

- **Champ coercitif (H_c)** : correspond au champ qu'il faut appliquer pour annuler l'aimantation et représente le champ applicable pour inverser le sens de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique.

- **Champ à saturation (H_s)** : lorsqu'un champ appliqué est suffisamment élevé jusqu'à atteindre la valeur H_s , l'aimantation croît jusqu'à atteindre sa valeur maximale M_s .

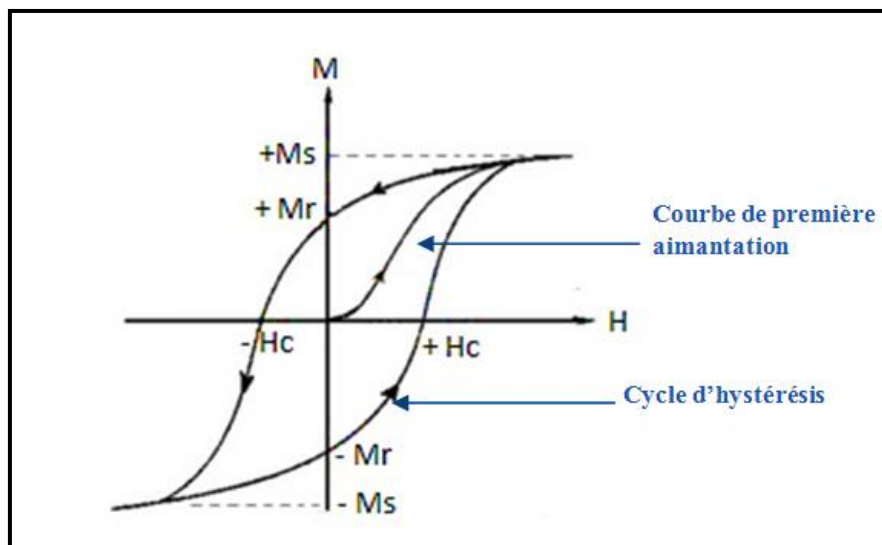


Figure I.6. Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis [16].

I.2.7. Classes de matériaux ferromagnétiques

Selon la largeur du cycle d'hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être classés en deux catégories : matériaux magnétiques doux et durs.

I.2.7.1. Matériaux durs

Caractérisés par un cycle d'hystérésis large. Une fois qu'ils sont aimantés, ils gardent un champ coercitif important et difficile à annuler. On parle alors d'aimants permanents. Dans ces matériaux, il faut freiner au maximum le déplacement des parois ; on choisit pour cela des matériaux à forte anisotropie et à magnétostriction élevée. On cherche à y créer également des inclusions et des contraintes qui empêchent le renversement de l'aimantation. C'est le cas des AlNiCo, ferrites, alliages à base de terres rares.

I.2.7.2. Matériaux doux

Ils ont un cycle d'hystérésis étroit caractérisé par un faible champ coercitif et une perméabilité élevée. Ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement. La substance qui les compose doit en effet posséder une anisotropie intrinsèque très faible (constantes d'anisotropie magnéto cristalline et de magnétostriction à la fois proche de zéro) qui laisse les moments libres de tourner facilement. Par ailleurs, ces matériaux pour qu'ils soient les plus doux possible, ils doivent présenter une bonne pureté et peu de défauts. C'est le cas de tous les alliages à base de fer (FeNi, FeCo, ...etc.). La (figure I.7), montre les cycles d'hystérésis caractéristiques d'un matériau magnétique dur et doux.

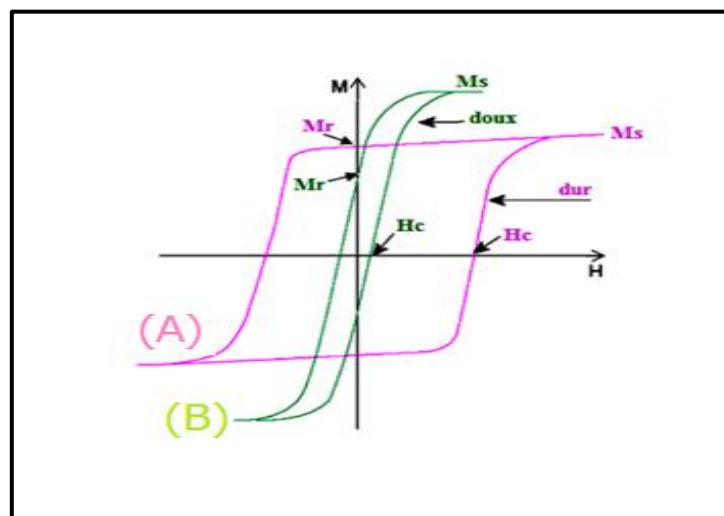


Figure I.7. Cycle d'hystérésis pour un matériau magnétique (A) dur et (B) doux [10].

I.3. Alliages FeNi

Les alliages FeNi sont utilisés généralement pour leurs propriétés magnétiques douces [17,18]. Ils présentent une aimantation à saturation élevées parmi les alliages de métaux de transition, une faible coercivité, de plus ils présentent une bonne tenue à la corrosion.

La variation des caractéristiques magnétiques de ces alliages (aimantation, champ coercitif, anisotropie magnéto cristalline, etc..) dépend du pourcentage du fer dans l'alliage [19,20].

I.3.1. Propriétés physico-chimiques du fer et du nickel

Le fer de symbole Fe et le nickel (Ni) sont très proches l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev, cette situation fait que leurs propriétés physicochimiques sont similaires. Le Tableau I.1 montre quelques propriétés physiques du nickel et du fer.

Tableau I.1 Propriétés physiques du fer et du nickel [18].

	Fe	Ni
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon atomique (Å)	1.27	1.24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Densité à 22°C	7.9	8.9
Résistivité à 20 °C (10⁻⁸Ωm)	10	7.8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	350
Moment magnétique μ_B/atome	2.2	0.6
Aimantation à saturation (emu.cm⁻³) à 13.26°C	1717	493

I.3.2. Diagramme de phase du système FeNi

Le fer et le nickel sont chacun ferromagnétique et cristallisent dans des structures cubiques centré (CC) pour le Fe et cubique à faces centrées (CFC) pour le Ni. En termes d'alliage, le fer-nickel forment des solutions solides qui cristallisent dans des structures : cubique centré, cubique à faces centrées ou mixte selon le pourcentage atomique de Ni dans la solution solide. La (figure I. 8) montre le diagramme de phase de l'alliage binaire FeNi.

Pour une teneur en Ni supérieure à 28% [18], l'alliage FeNi se présente sous une structure cubique à faces centrées, alors que pour des pourcentages inférieurs à 28 % de nickel, la structure est cubique centré.

Entre 912 et 1394 °K, températures correspondant aux transformations de phase cubique centrée (cc) et phase cubique à faces centrées (cfc) du fer, une solution solide austénitique (cfc) s'étend dans tout le domaine de composition. Dans le domaine austénitique, la température de Curie varie d'une manière parabolique avec la composition dans le domaine riche en nickel et linéairement dans le domaine biphasé cfc-cc. Pour une composition équi-atomique, une transition de phase, vers une structure quadratique (L_{10}) peut avoir lieu sous certaines conditions, celle-ci a été observée dans des météorites.

Du point de vu magnétique, seul les alliages de teneurs en Ni supérieures ou égales à 30% présentent un intérêt.

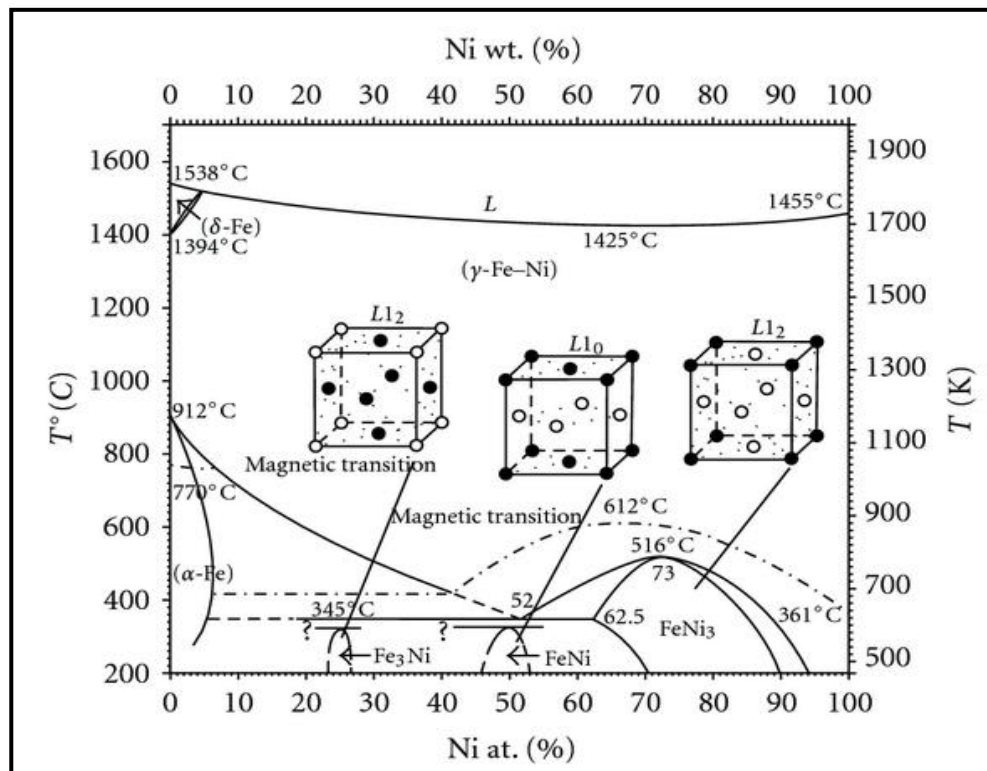


Figure I.8. Diagramme de phase binaire du système FeNi [[21].

I.3.3. Elaboration électrochimique des alliages FeNi

L'électrodéposition des systèmes magnétiques en films minces, a été largement utilisée, en raison de leurs divers avantages (faible cout, flexibilité, ...etc.).

Le contrôle de la composition des films métalliques en général ; dépend essentiellement du bain électrolytique, c'est-à-dire de sa composition (électrolyte support, concentrations, additifs organiques ou inorganiques...etc.) et des conditions de dépôt (mode de dépôt, potentiel, durée, température, pH, ...etc).

Les alliages FeNi peuvent facilement être obtenus par électrodéposition ; en effet ils sont préparés à partir d'un simple mélange de bains électrolytiques de chlorure ou de sulfate des métaux individuels [22], par ajout ou non des additifs.

L'étude menée par Nakamura et al [23] sur l'électrodéposition d'alliages FeNi a montré que les courbes de polarisation de ces alliages sont décalées vers des valeurs plus positives avec l'augmentation du rapports ioniques [Ni]/[Fe] et ce dans deux types de bains sulfate et chlorure et dans lesquels tous les alliages semblent présenter un phénomène dit de codéposition anormale (voir paragraphe ci-dessous). D'autre part, les auteurs ont remarqué que le dépôt de FeNi s'effectue avec un rendement plus élevé dans le bain sulfate (85%-95%) comparativement à celui obtenu dans un bain chlorure (46%-65%). La composition des dépôts d'alliage FeNi change nettement avec l'augmentation de la densité de courant.

Dans une autre étude, Horkans [24] s'est intéressé à la réaction de dégagement de l'hydrogène. L'auteur a analysé le dégagement d'hydrogène pendant l'électrodéposition d'alliages FeNi dans différents bains, sulfate et chlorure, en utilisant différents électrolytes supports (Na_2SO_4 , NaCl et NaClO_4). Un courant limite de réduction des ions H^+ est enregistré dans le bain sulfate (Na_2SO_4) supérieur à celui des bains chlorures (NaCl et NaClO_4) et ce au même pH. Le pH de la solution est de ce fait un paramètre important dont il faut tenir compte dans le dépôt électrochimique des alliages FeNi, dans la plupart des études qui ont été menées, le pH a été fixé dans la gamme allant de 2 à 4 et cela pour les raisons suivantes :

- Minimiser la réaction d'évolution d'hydrogène afin d'augmenter le rendement du dépôt,
- Eviter la formation d'hydroxydes de Fe^{2+} et Ni^{2+}

Plusieurs additifs organiques ou inorganiques peuvent être ajoutés dans les bains électrolytiques avec différentes quantités afin de modifier la composition de l'alliage, d'améliorer l'aspect morphologique de dépôt et augmenter la tenue à la corrosion ...etc.

L'étude de Yu Jin-Ku et al. [25] a montré que l'ajout de saccharine dans le bain électrolytique peut raffiner la dimension du grain et améliorer la micro dureté des dépôts d'alliages FeNi. Les auteurs ont aussi constaté que la teneur en Fe des dépôts décroît quand la concentration en saccharine augmente dans le bain.

Notons par ailleurs que les propriétés physicochimiques de la couche mince électro déposée dépendent fortement de la nature du substrat dont le choix est lié à l'application envisagée. De plus, les propriétés électroniques du substrat ont une influence déterminante sur la cinétique et le mécanisme d'électrodéposition, spécialement lorsque le processus d'électrodéposition se fait sur un substrat semi-conducteur [26].

Le silicium est l'un des substrats semi-conducteurs le plus utilisé dans l'industrie électronique. Son utilisation est en expansion permanente dans divers domaines, on parle alors de la technologie du silicium. La croissance directe de films FeNi sur un semi-conducteur simplifierait à la fois les processus existants nécessitant un pré-dépôt métallique et permettrait l'intégration de dispositifs de magnéto transport avec l'électronique conventionnelle.

Lorsque le silicium est fortement dopé, il conduit suffisamment de l'électricité, ce qui permet son utilisation comme substrat pour le dépôt électrochimique des films minces FeNi.

L'énergie d'interaction entre les semi-conducteurs et les métaux sont en générale relativement faibles, ce qui conduit généralement à une croissance tridimensionnelle (3D) de type Volmer-Weber des dépôts [26,27]. Par conséquent le dépôt de film métallique de surface continue est difficile à obtenir.

Dans leur étude Gao et al [28] ont préparés des films minces FeNi sur un substrat de silicium. Les auteurs ont pu obtenir des films électro déposés qui s'adhèrent assez fortement sur le silicium, en particulier en présence de la saccharine dans le bain électrolytique. Il a été [constaté](#) aussi qu'une surtension cathodique plus élevée était nécessaire pour réduire les ions métalliques Ni^{2+} et Fe^{+2} sur des substrats de silicium.

La maîtrise de la composition chimique des films FeNi dépend fortement de la concentration des ions métalliques dans le bain d'électrolyse, en raison du phénomène de la Co déposition anormale de ce système.

I.3.4. Phénomène de la codéposition anormale dans les films d'alliages FeNi

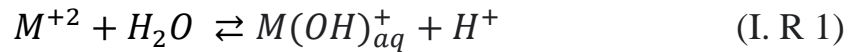
La codéposition anormale, comme l'a nommée Brenner [29] se caractérise par l'anomalie selon laquelle le métal le moins noble se dépose préférentiellement. Elle est le plus souvent associée à l'électrodéposition d'alliages contenant un ou plus des trois métaux du groupe du fer : Fe, Co, Ni. L'un des exemples les plus étudiés de la codéposition anormale est l'électrodéposition d'alliages FeNi. Les considérations de la thermodynamique prévoient que le nickel (potentiel d'équilibre ($U_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0.25 V$) doit se déposer avant le fer (potentiel d'équilibre ($U_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0.44 V$) à même concentration. La cinétique de dépôt des métaux pris individuellement suit l'ordre de potentiels d'équilibre : $i_{Ni} > i_{Fe}$. Par contre, pour le dépôt d'alliages binaires FeNi, l'ordre de dépôt préférentiel est le contraire c'est-à-dire ($i_{Fe} > i_{Ni}$).

Le comportement anormal n'est pas lié qu'à la chimie de l'électrolyte ; Brenner explique le codépôt anormal peut aussi se produire dans les électrolytes contenant des complexants (sulfates, chlorures, sulfamates, ammonium...). Un exemple de cet effet est illustré par $Ni_{78}Fe_{22}$ [30] connu pour sa perméabilité. Plusieurs efforts ont été déployés, tant sur le plan théorique qu'expérimental, pour comprendre cet effet inhabituel.

L'une des premières hypothèses concernant la codéposition anormale est présentée par Daham et Croll [31] puis d'autres auteurs [30, 32-37] modélisant le dépôt de FeNi. Elle est basée sur la diffusion de Ni^{2+} , due à la formation de l'hydroxyde $Fe(OH)_2$ métal le moins noble. Ils proposent la formation de cet hydroxyde du fait de l'élévation du pH à la surface de la cathode. Par consommation des ions H^+ . D'autres études montrent cependant l'apparition de ce phénomène à faible densité de courant où la formation d'hydrogène gazeux est insuffisante pour engendrer une augmentation de pH. L'hypothèse alors émise est une hydrolyse partielle de l'ion métallique.

Récemment, Grande et Talbot [34], Gangasingh et Talbot [33], Hessani et Tobias [30] supposent que la codéposition est contrôlé par une adsorption compétitive dépendant du pH des espèces mono hydroxy métal MOH^+ , qui peuvent réagir en parallèle avec l'ion hydraté M^{2+} . En accord avec ce concept, l'inhibition du nickel par le Codépôt de fer exprime la différence des constantes d'hydrolyse qui favorisent la formation de $FeOH^+$ aux dépens de $NiOH^+$ [30,34].

En conclusion, bien que le mécanisme de la codeposition anormale des éléments du groupe de fer soit toujours en débat, le mécanisme généralement adopté dans la littérature peut être décrit en trois étapes consécutives, pour l'un ou l'autre élément [38,39].



Où M indique les atomes de Fe et de Ni.

L'étape (I.R2) est cinétiquement limitante [39], l'étape (I.R1) est proche de l'équilibre (souvent appelé pré-équilibre). En situation de pré-équilibre, la concentration de $M(OH)_{aq}^+$ peut être estimée à partir de sa constante de dissociation (K_a), et la différence de K_a entre les divers éléments du groupe Fe entraîne une disparité de la concentration de $M(OH)_{aq}^+$ à la surface de la cathode, ce qui se traduit par une anomalie apparente de composition.

I.3.5. Propriétés magnétiques et structurales des alliages FeNi

Le permalloy ($Fe_{19}Ni_{81}$), avec une induction à saturation B_s de 1,0 T [40], a été historiquement considéré comme le matériau magnétique de choix pour les couches minces magnétiques. Il a des caractéristiques très recherchées ; par exemple, des propriétés magnétiques douces (faible champ coercitif) et une magnétostriction nulle. Grâce à sa teneur élevée en nickel, il est également résistant à la corrosion. Il a été utilisé dans les têtes de lecture/écriture magnéto résistives /inductives. À mesure que la densité de stockage augmentait, le besoin de matériaux à moment plus élevé a conduit à une exploration plus poussée des alliages binaires FeNi à plus haute teneur en fer et donc à plus haut moment magnétique. Ces matériaux présentent des propriétés magnétiques douces, d'un moment magnétique plus élevé, d'une résistivité plus élevée et de bonnes propriétés à tenue à la corrosion par rapport aux alliages alternatifs à moment élevé à base de Cobalt. Cependant, ils avaient une magnétostriction positive élevée. Pour la mise en œuvre de l'alliage $Fe_{55}Ni_{45}$, des efforts d'optimisation de la qualité des dépôts ont été effectués pour faire face à la magnétostriction positive; en conséquence, une amélioration considérable des performances du matériau a été obtenue, avec un gain de 70 % en moment

magnétique [41]. Ce matériau est devenu un standard dans l'industrie des têtes à couches minces après ce travail.

Pour les alliages FeNi massifs, le moment magnétique en fonction de la composition augmente de manière monotone avec l'augmentation de la teneur en fer jusqu'à une composition de 65 % Fe, pour diminuer jusqu'à un minimum à 70 % Fe et remonter ensuite à 80 % Fe [42]. Cependant, les propriétés magnétiques des films électro déposés sont connues pour varier considérablement par rapport aux alliages massifs qui sont recuits à des températures extrêmement élevées.

Par conséquent, des travaux supplémentaires ont été effectués afin d'étudier les propriétés magnétiques et électriques des alliages FeNi électrodéposés avec des compositions allant de Fe₆₅Ni₃₅ à Fe₈₅Ni₁₅ [43]. L'électrodéposition de ces alliages FeNi à haute teneur en fer a été réalisée à l'aide d'un bain sulfate/chlorure contenant de l'acide borique, de la saccharinate de sodium et un tensioactif.

Les propriétés magnétiques typiques de ces films sont présentées dans le tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Propriétés magnétiques des alliages FeNi [43].

Alliage (Ni/Fe rapport en wt.%)	80/20	45/55	30/70	20/80
Densité de flux à saturation, B_s , (T)	1	1.7	2.05	2.2
Coercivité sur l'axe facile post-recuit, H_c (Oe)	0.2	0.5	2	2.5
Coercivité sur l'axe dur post-recuit, $H_{c,h}$ (Oe)	0.01	0.1	1.5	2
Résistivité ($\mu\Omega.cm$)	20	40	30	35
Magnétostriction, λ ($\times 10^{-6}$)	< -3	20	25	25
Contrainte (MPa)	100	160	225	240

Concernant les propriétés structurales de ces films, certaines données de diffraction des rayons X portant sur ces matériaux sont illustrées sur la (figure I. 9). On voit que l'alliage subit une transition de phase d'une structure cubique à faces centrées (cfc) à une structure cubique entièrement centrée (cc) au fur et à mesure que la quantité de fer augmente dans le système. L'examen visuel des films a également montré que le film était significativement plus rugueux

dans la région de composition, où les phases mixtes cfc-cc sont en présence, avec moins de 50% de la phase cfc. Cependant, pour des compositions dans lesquelles le film est essentiellement monophasé cc (>67 % Fe), les films commencent à retrouver leur aspect lisse et brillant habituel. Ce changement de phase pour les films électro déposés est en bon accord avec les données obtenues sur les matériaux massifs de Bozorth [42].

Cependant, la plage de composition dans laquelle le changement de phase se produit est significativement plus étroite (61 à 67 % Fe) pour les films minces que pour les alliages massifs (65 à 80 % Fe). Ainsi, on peut voir sur la (figure I.9) que pour un film à 68,9 % de Fe, la teneur résiduelle en phase cfc est inférieure à 1 % de sa teneur dans le film à 56,5 % de Fe.

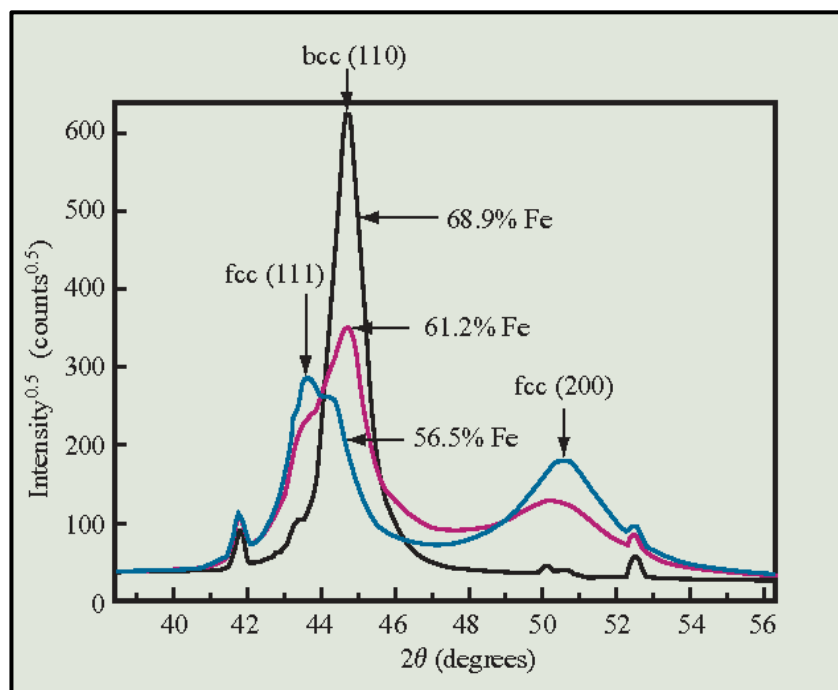


Figure I.9. Diagramme de diffraction des films de FeNi en fonction de la teneur en Fe selon la référence [36].

I.4. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté de manière simple et générale les notions de base du magnétisme. Dans la première partie, nous avons rappelé l'origine du magnétisme. Ensuite, nous avons passé en revue les différentes classes de matériaux, diamagnétiques, paramagnétiques, ferromagnétiques. De même nous avons abordé le magnétisme des métaux de transition, et nous avons présenté les cycles hystérésis et les différents paramètres qui peuvent en être extraits. Également ont été discuté les différentes anisotropies existant dans les matériaux magnétiques. Les propriétés physico-chimiques des alliages FeNi à l'état massif sont brièvement illustrées. Un état de l'art des alliages nanocristallins FeNi élaborés par électrodéposition est passé en revue. Il est à montrer aussi l'importance des alliages FeNi est notamment les alliages riche en Fer pour leurs excellences propriétés magnétiques douces. Enfin, nous dirons qu'il est bien clair d'après ces études que le comportement magnétique dans le cas des alliages nanocristallins FeNi dépend des propriétés structurales du matériau déposé et des paramètres de la méthode électrochimique (concentration de l'électrolyte, pH, potentiel de dépôt, additif épaisseur de dépôt et de la méthode choisie 'galvonostatique ou potentiostatique).

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] T. Foecke, D.S. Lashmore, *Scr. Metall. Mater.* 27 (1992) 651-656.
- [2] H. Gleiter, *Materials Science Forum*, 189-190 (1995) 67-80.
- [3] K.D. Bird, M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L65-L66.
- [4] R.W. Siegel, *Nanostruct. Matls.*, **3**, 1 (1993).
- [5] D. Gangasingh, J.B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3605-3611.
- [6] H. Li, F. Ebrahimi, *Mater. Sci. Eng. A*, 347 (2003) 93-101.
- [7] H. H. Yang, N.V. Myung, J. Yee, D.Y. Park, B.-Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe, J.W. Judy, *Sensors. Actuators A*, 97–98 (2002) 88-97.
- [8] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim and A. Kadri, *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2006) 4523-4528.
- [9] Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi, *J. Electrochem. Soc.*, 144(1997) L5-L8.
- [10] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering, an introduction 8th edition*, John Wiley & Sons, New York (2010).
- [11] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnétisme I, Fondements*, Presses Universitaires de Grenoble, (1999).
- [12] N. Ysard, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11 (2009).
- [13] C. Dubarry, Thèse de doctorat, INPG Grenoble (2001)
- [14] P. Bruno ; Thèse de doctorat, Université de Paris -Sud Centre Orsay (1989).
- [15] E. du Trémolet de Lacheisserie, *Magnetostriction Theory and Applications of Magnetoelasticity* , CRC Press, Boca Raton ,USA (1993).
- [16] M. Gerl, J.P. Issi, *Physique des Matériaux* vol : 8 (Traite des Matériaux), Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne (1997).
- [17] A. Goldman, *Magnetic components for power electronics*, in chapter 3, Kluwer academic (2002)
- [18] G. Béranger, F. Duffault, J. Morlet, J. F. Tiers, *Les alliages de Fer et de Nickel. Cent ans après la découverte de l'Invar*. Lavoisier, Tec. & Doc. (1996).
- [19] B.D. Cullity, C.D. Graham: *Introduction to Magnetic Materials*, in Chapter 10, 2nd ed., IEEE Press, Wiley, Hoboken, New Jersey (2009).

- [20] Landolt-Börnstein, *Magnetic Properties of Metals*, Vol. 19 a, H. P. J. Wijn., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (1986).
- [21] V. Torabinejad, M. Aliofkhaezai, S. Assareh, M. H. Allahyarzadeh, A. Sabour Rouhaghdam, *J. Alloys Compd.*, 691 (2017) 841-859.
- [22] S. N. Srimathi, S. M. Mayanna and B. S. Sheshadri, *Surf. Technol.* 16 (1982) 277-322.
- [23] K. Nakamura, M. Umetani, T. Hayashi, *Surf. Technol.* 25 (1985) 111-119.
- [24] J. Hokans, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 45-79.
- [25] YU Jin-ku, et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 805-809.
- [26] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D* 31(1998) 1927-1949.
- [27] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Potzschke, G. Staikov and W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3021- 3028.
- [28] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradez and P. R. Norton, *J. Appl. Phys.* 81(1997) 7595 - 7599.
- [29] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, vol. 1, Academic Press. New York (1963).
- [30] S. Hessami, C.W. Tobias, *J. Electrochim.* 136 (1989) 3611–3616.
- [31] H. Dahms, I.M. Croll, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 771-775.
- [32] B. C. Baker, A.C. West, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 169-175.
- [33] J.D. Gangasingh, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3605–3611.
- [34] W. C. Grande, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 675-681.
- [35] L. B. Harris, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1034-1040.
- [36] M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2272-2279.
- [37] K.Y. Sasaki, J. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 775-781.
- [38] J.O.'M. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic, *Electrochim. Acta* 4 (1961) 325-361.
- [39] Q. Lin, E. Hoglund, G. Zangari, *Electrochimica Acta* 338 (2020) 135876.
- [33] P.C. Andricacos and N. Robertson, *IBM J. Res. Develop.* 42 (1998) 671-068.
- [34] N. Robertson, H. L. Hu, and C. Tsang, *IEEE Trans. Magn.* 33 (1997) 2818-2820.

- [35] R. M. Bozorth, D. Van Nostrand, *Ferromagnetism*, Company, Inc., Princeton, New Jersey (1951).
- [36] E. I. Cooper, C. Bonhôte, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern J. W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson L. T. Romankiw and H. Xu, *IBM J. Res. Develop.* 49(2005)103-126.

Chapitre II : Interface semi-conducteur/Electrolyte

Dans ce chapitre, seront abordées les notions de base sur les semi-conducteurs, sur les électrolytes ainsi que sur l'interface semi-conducteur/électrolyte.

II.1. Phase solide : Le semi-conducteur

II. 1. 1. Rappels et définitions sur les semi-conducteurs

Les niveaux d'énergies d'un atome isolé sont quantifiés. Maintenant dans un cristal, chaque atome est soumis à l'influence de ses voisins. En raison des couplages entre atomes, les niveaux d'énergie vont se subdiviser. Le nombre de niveaux d'énergie permis va alors augmenter. Les couplages sont suffisamment forts pour que les états possibles obtenus par subdivision soient très proches les uns des autres. L'ensemble des états qui résultent d'une subdivision peut alors être assimilé à une bande continue. Il n'y a plus de discrétisation de l'énergie. On obtient ce qu'on appelle des bandes. La dernière bande complètement remplie est appelée " bande de valence " BV. La bande d'énergie permise qui la suit est appelée " bande de conduction " BC. L'énergie qui sépare les deux bandes est appelée le gap E_g défini par [1,2]:

$$E_g = E_C - E_V \tag{II. 1}$$

Avec E_C , E_V énergie de la bande de conduction et de la bande de valence respectivement. Les électrons de la bande de valence assurent la cohésion du cristal tandis que les électrons de la bande de conduction assurent la conduction du courant. Selon les positions relatives de E_V et E_C , plusieurs situations énergétiques pourront être distinguées (fig. II. 1). Le matériau conducteur présente une valeur de l'énergie de gap nul (fig. II. a), alors que pour un isolant E_g est supérieure à 5 eV (fig. II. 1 b) et enfin le semi-conducteur présente une valeur de E_g intermédiaire entre 1 à 2 eV [1] (fig. II. 1c). La conductivité électrique du matériau dépend de l'énergie de gap E_g et de la température [3].

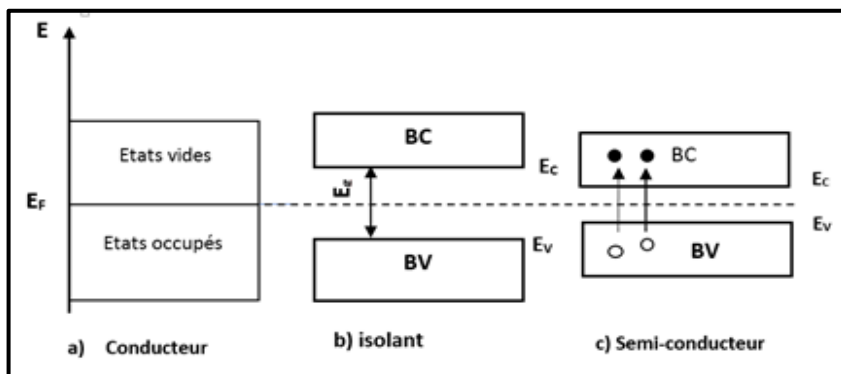


Figure II. 1. Différentes situations énergétiques d'un solide [2].

II. 1. 2. Le semi-conducteur idéal

La densité d'état $N(E)$ caractérise chaque bande d'énergie et représente le nombre maximum d'états électroniques permis à l'énergie E . Sous l'effet de la température les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. La distribution des électrons et des trous dans les deux bandes obéit à la statistique de Fermi - Dirac ; la probabilité d'occupation du niveau d'énergie E est donnée par la fonction de Fermi $f(E)$ [4,5].

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (\text{II. 2})$$

Où E_F représente l'énergie de Fermi pour laquelle la probabilité d'occupation est $\frac{1}{2}$ à $T = 0$ K et k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8.610^{-5} \text{ eV}/^\circ\text{K}$) .

Pour calculer les densités des porteurs de charge (électrons dans la bande, de conduction et trous dans la bande de valence), on fait l'approximation du gaz d'électrons libres pour les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence et on remplace la statistique de Fermi - Dirac par celle de Boltzmann.

L'approximation n'est valable que si $E_C - E_V$ ou $E_F - E_V$ sont supérieurs à ($3k_{BT}$), on a alors:

$$f_B(E) = \exp - \left(\frac{E - E_F}{k_B T} \right) \quad (\text{II. 3})$$

Dans ces conditions on a [4,5]:

$$n = N_C \exp - \left(\frac{E_C - E_V}{k_B T} \right) \text{ cm}^{-3} \quad (\text{II. 4})$$

$$p = N_V \exp - \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} \right) \text{ cm}^{-3} \quad (\text{II. 5})$$

N_C et N_V sont les densités d'état effectives dans les bandes de conduction et de valence. Pour un semi-conducteur de largeur de bande interdite (gap) E_g on peut écrire :

$$n_i \cdot p_i = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 6})$$

Où n_i représente la densité de porteurs du semi-conducteur intrinsèque pour lequel E_F se trouve au milieu de la bande interdite (fig. II. 2).

Avec $n_i = n = p$:

$$E_F = \frac{(E_C - E_V)}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \approx \frac{E_C - E_V}{2} \quad (\text{II. 7})$$

En électrochimie, on utilise généralement des semi-conducteurs extrinsèques non dégénérés [5], en modifiant la proportion relative des électrons (e^-) et des trous (h^+) par dopage, cela se fait en introduisant des éléments étrangers dans le réseau cristallin (fig. II. 3) :

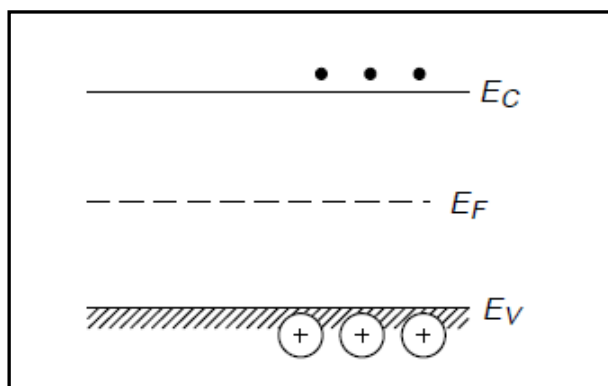


Figure II. 2. Schéma d'un semi-conducteur intrinsèque ($T > 0 \text{ } ^\circ\text{K}$) [1].

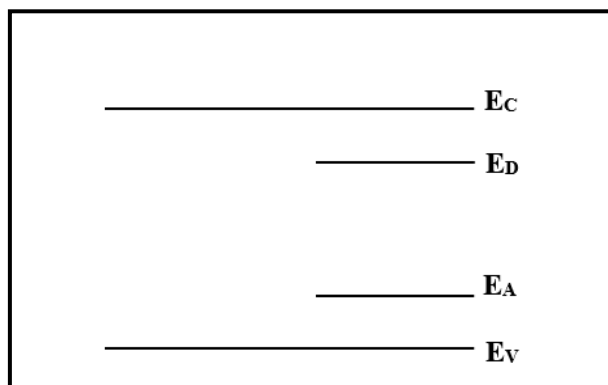


Figure II. 3. Schéma d'un semi-conducteur extrinsèque ($T > 0 \text{ } ^\circ\text{K}$) [1].

II. 1 .2. 1. Semi-conducteur de type n

Un élément étranger donneur, de niveau d'énergie E_D proche de E_C , fournit des électrons à la bande de conduction du semi-conducteur. La conduction est assurée par les électrons.

$$n \approx N_D \quad p \ll n \quad N_D \gg n_i$$

$$E_F = E_C - k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right) \quad (\text{II. 8})$$

E_F , est proche de E_C (fig. II. 4).

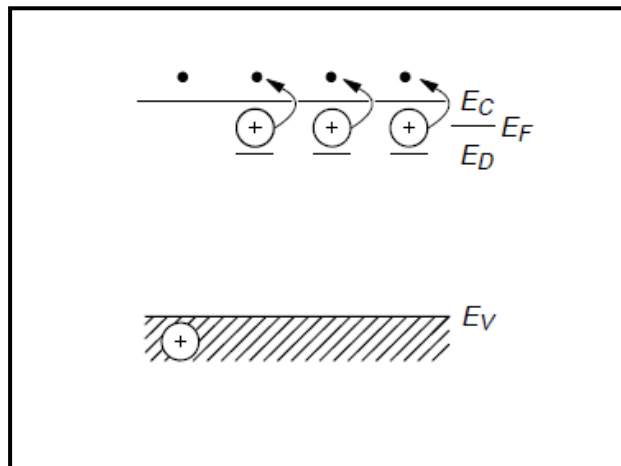


Figure II. 4. Schéma d'un semi-conducteur de n-type ($T > 0^\circ \text{K}$) [1].

II. 1 .2. 2. Semi-conducteur de type p

Le même type de raisonnement s'applique mais avec un élément étranger accepteur de niveau d'énergie E_A proche de E_V (fig. II. 5).

$$p \approx N_A \quad n \ll p \quad N_A \gg n_i$$

$$E_F = E_V + k_B T \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right) \quad (\text{II. 9})$$

On alors E_F proche de E_V

La différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande des porteurs majoritaires est indiquée par les symboles (μ_C) et (μ_V) définies par [4] ;

- Semi-conducteur n-type

$$\mu_C = E_C - E_F = k_B T \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (\text{II. 10})$$

- Semi-conducteur p-type

$$\mu_V = E_F - E_V = k_B T \ln \frac{N_V}{N} \quad (\text{II. 11})$$

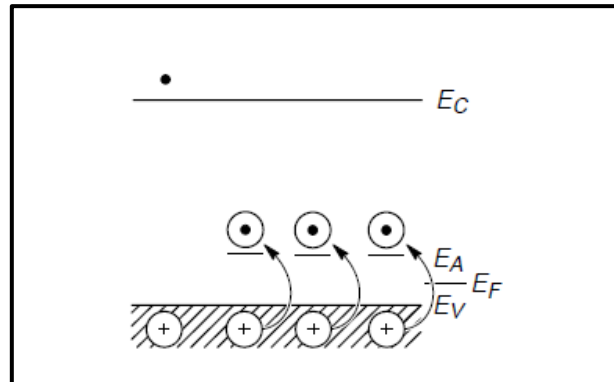


Figure II. 5. Schéma d'un semi-conducteur de type -p [1].

II. 1 .2. 3. Semi-conducteur dopé dégénéré

Un semi-conducteur fortement dopé est dit dégénéré. Le niveau de Fermi est alors très proche d'une bande d'énergie :

$$\text{Pour un type (n) } E_C - E_F < 3k_B T \text{ , pour un type (p) } E_F - E_V < k_B T \quad (\text{II. 12})$$

A cause de la densité des porteurs, le semi-conducteur présente un comportement quasi-métallique [4.5].

II. 1. 3. Etats de surface

La description du semi-conducteur en termes de bande d'énergie est valable, strictement en volume du matériau. Une surface constitue une discontinuité si forte que de nouveaux états électroniques apparaissent généralement.

Les cristaux covalents (par opposition aux cristaux ioniques) sont formés par des atomes ayant des électronégativités faibles ou une différence d'électronégativité nulle et qui sont liés par la mise en commun d'électrons non appariés.

Les cristaux d'un élément non métallique, comme le silicium, sont toujours covalents. La formation de la surface peut être envisagée par rupture des liaisons covalentes dans le plan externe du monocristal parfait, qui donnent lieu à des orbitales atomiques semi-occupées (liaisons pendantes) (fig. II. 6). Ces états de surface sont appelés « états de surface intrinsèques » et leur énergie électronique est généralement située près du centre de la bande interdite [4].

Lorsque l'électrode semi-conductrice est immergée dans un électrolyte, l'interaction avec le solvant et les espèces chimiques en solution domine généralement, et la charge de surface peut varier. En général, les liaisons polaires (ayant une charge partielle δ grande) donnent lieu à des états de surface capables de stocker des charges.

La charge de l'état de surface (Q_{SS}) peut être ajoutée à Q_{SC} , et a une contre-charge coté électrolyte

$$Q_{el} = -(Q_{SC} + Q_{SS}).$$

Ainsi, comme l'adsorption spécifique et l'accumulation de porteurs de charge, le remplissage et la décharge des états de surface produisent à nouveau un changement dans la chute de potentiel au niveau de la couche adjacente de Helmholtz, ce qui entraîne la non fixation de la bande [4].

En pratique, généralement on sature les liaisons pendantes du silicium avec des atomes d'hydrogène au moyen d'une solution de l'acide HF, ainsi la surface obtenue est stable vis-à-vis de l'oxydation.

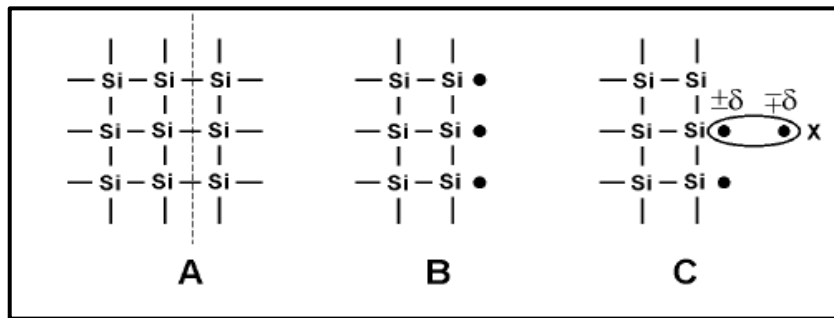


Figure II. 6. Coupure du cristal covalent (A) donne naissance aux orbitales atomique semi-occupées (B) ils sont appelés états de surface intrinsèques. Dans la solution, les états de surface ou d'interface résultent de la polarité des liaisons de surface (C). (δ : Charge partielle) [4].

II. 1. 4. Données physico-chimiques du silicium

Dans le cadre de notre travail, le semi-conducteur utilisé étant le silicium. Les principales propriétés physiques du silicium tel que le niveau d'énergie de fermi en fonction de la température et du taux de dopage sont présentées sur la (fig. II. 7), ainsi que la résistivité du silicium en fonction du taux de dopage établit à 300 K (fig. II. 8) :

Sont résumées également dans le tableau (II. 1) quelques propriétés physico-chimiques du Silicium (Si).

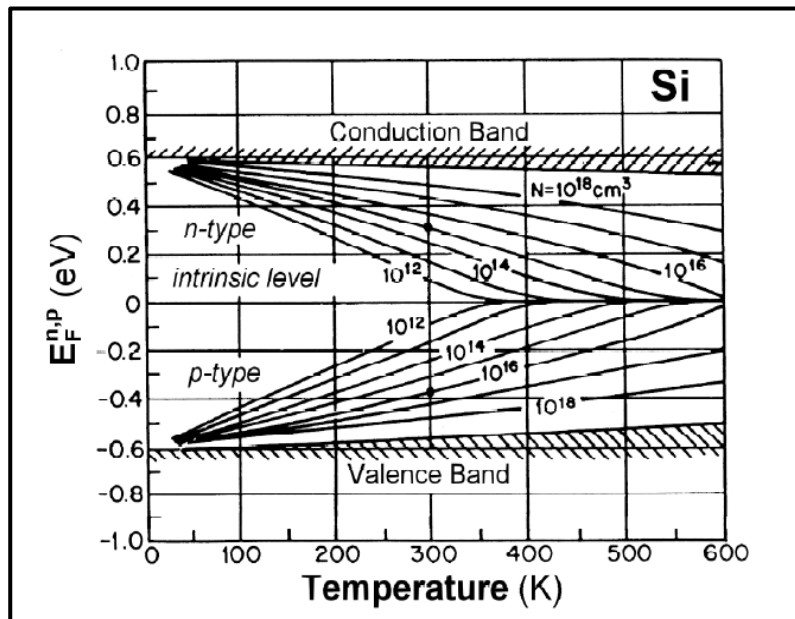


Figure II. 7. Représentation des niveaux de Fermi en fonction de la température et le taux de dopage (Silicium dopé par le phosphore, n-type) - (Silicium dopé par le bore, p-type) [4].

Tableau II. 1. Propriétés physiques de silicium [4].

Données physiques	Valeur
Masse atomique	28,086 g mol ⁻¹
Densité	2,328 g cm ⁻³
n_i densité intrinsèque des porteurs (cm ⁻³)	2,328 g cm ⁻³
Paramètre de la maille	0,53 nm
Structure cristallographique	Diamant
N_c (cm ⁻³)	2.8 10 ¹⁹
N_v (cm ⁻³)	1.9 10 ¹⁹
Affinité électronique	4,05 eV
Constante diélectrique ϵ_r	11,9
Résistivité électrique intrinsèque	2,3 x 10 ⁵ Ω cm
Charges intrinsèques de concentration	1,45 10 ¹⁰ cm ⁻³
Concentration d'atomes (/cm ³)	5. 10 ²²
Energie de la bande interdite (E_g) (eV)	1.12

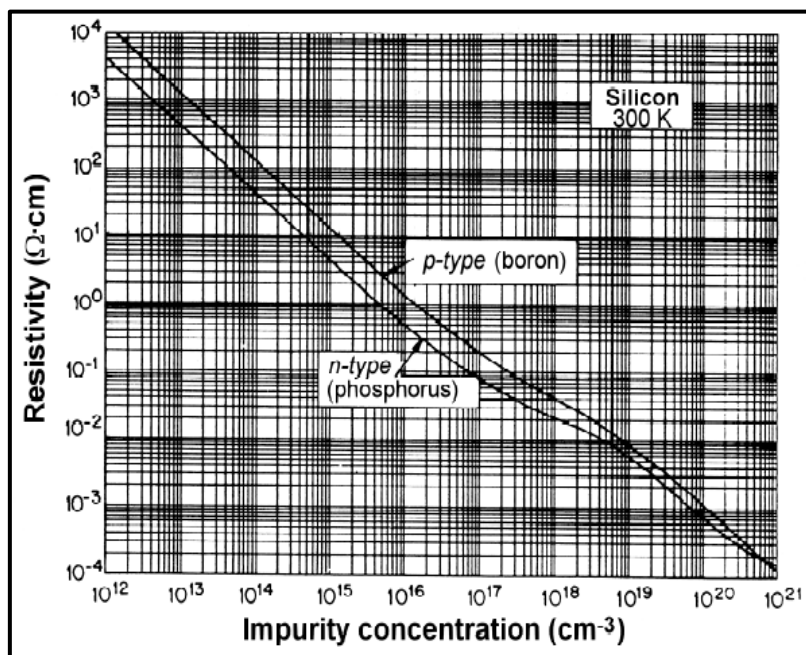


Figure II. 8. Résistivité du silicium Si (à $T= 300$ K) en fonction du taux de dopage (Silicium dopé par le phosphore, n-type) - (Silicium dopé par le bore, p-type) [4].

II.2. La phase liquide : l'électrolyte

Le semi-conducteur a été décrit en termes de niveaux d'énergies électroniques. La solution électrolytique sera décrite par son potentiel redox.

Pour pouvoir comprendre ou interpréter les transferts de charge entre les deux milieux, une description de la solution en termes de niveaux d'énergie électroniques s'impose. Le modèle simple de Gerischer [6] permet de faire cette description.

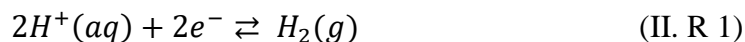
II. 2. 1. Le potentiel redox

Le potentiel redox est le potentiel d'équilibre que prend une électrode métallique plongée dans la solution électrolytique contenant le couple redox. Le potentiel redox n'est pas mesurable de façon absolue ; ce qui est mesurable c'est la différence des potentiels redox de deux systèmes redox.

Par convention, la référence de potentiel en milieu aqueux est le potentiel de l'électrode standard à l'hydrogène (ESH). La figure II. 9 montre en quoi consiste une électrode à l'hydrogène. Le conducteur métallique est une plaque de platine qui a été préalablement **platinée**, c'est-à-dire recouverte de platine finement divisé (noir de platine) afin d'augmenter sa surface active. Cette électrode est immergée dans une solution aqueuse d'acide dans le pH est constant. La solution est saturée par de l'hydrogène que l'on fait barboter à pression constante

Chapitre II : Interface semi-conducteur/Electrolyte

sur la surface de l'électrode. Le platine ne participe pas à la réaction électrochimique et ne sert que de site de transfert d'électrons. La demi-réaction à l'origine du potentiel de cette électrode est



Le potentiel d'une électrode à l'hydrogène dépend de la température et des activités de H^+ et de H_2 en solution, l'activité de H_2 étant elle-même proportionnelle à la pression du gaz saturant H_2 .

Pour ESH, l'activité de H^+ est 1.00 M (1.00 mol.L⁻¹) et la pression partielle de gaz $p_{H_2} = 1.00 \text{ atm}$.

Par convention, le potentiel de l'électrode standard à l'hydrogène est arbitrairement fixé à 0.000 V à toute température.

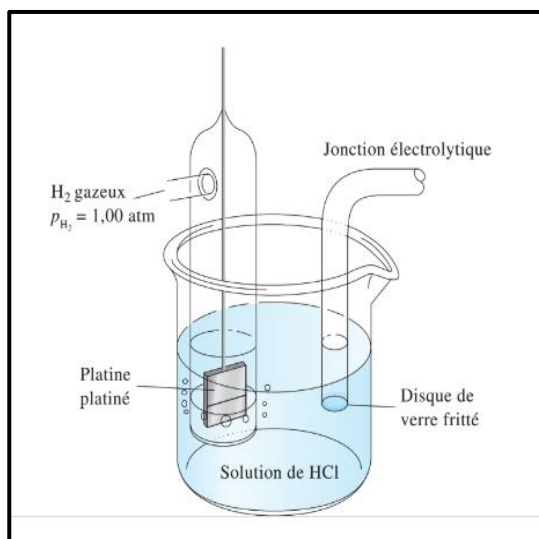
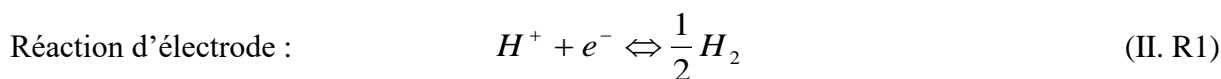


Figure II. 9. Schéma d'une électrode standard à hydrogène (ESH) [7].



Son potentiel est pris comme :

$$U_{H^+/H_2}^0 = 0V/ESH$$

Du point de vue technique, mais aussi pour des questions de coût, l'électrode standard d'hydrogène n'est pas facilement réalisable et d'autres demi-cellules électrochimiques ont été

Chapitre II : Interface semi-conducteur/Electrolyte

développées afin de servir de référence notamment l'électrode au calomel saturé (ECS), laquelle est utilisée au cours de notre travail.

Celle-ci est le système d'électrode de référence commercial le plus répandu pour les mesures de potentiel en électrochimie et la valeur de son potentiel est donnée dans le tableau ci-dessous par rapport à l'électrode standard d'hydrogène (ESH).

Nous avons regroupé tous les couples redox utilisés durant ce travail et leur potentiel standard dans le tableau II. 2, ci-dessous [8]. Le passage d'une référence à une autre se fait par une simple soustraction comme l'illustre la (fig. II. 10).

Tableau II. 2. Les couples redox avec les réactions de réduction et le potentiel standard correspondant [8].

Couples d'oxydoréduction	Réaction de réduction	Potentiel standard (volt /ESH)
Ni ²⁺ /Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0.25
Fe ²⁺ /Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0.44
H ⁺ /H ₂	$2H^+ \rightarrow H_2$	0.00
O ₂ /H ₂ O	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1.23
Electrode au calomel Saturée en KCL (ECS)		+ 0.24

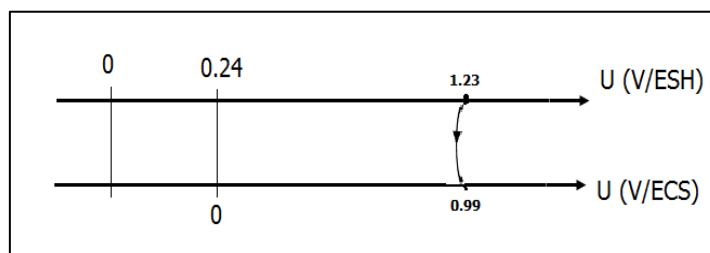


Figure II. 10. Schéma indiquant comment convertir une mesure d'un potentiel prise par rapport à une électrode en ESH à une mesure par rapport à une électrode en ECS.

$$U (V/ECS) = (U_{V/ESH} - 0.24).$$

Exemple 1.23 V dans l'échelle ENS correspond à 0.99 V dans l'échelle ECS.

II. 2. 2. Loi de Nernst

Le système électrochimique métal/solution (M/M^{z+}) est constitué d'un métal M immergé dans un électrolyte contenant des ions M^{z+} . Le potentiel de cette électrode que constitue le métal M dépend de la concentration (plus précisément de l'activité) des ions M^{z+} . On a alors l'équilibre suivant :



Lorsque l'équilibre se déplace vers la droite, il y a consommation d'électrons et la réaction est appelée réduction. Dans le cas où cet équilibre se déplace vers la gauche, il libère alors des électrons et des ions ; la réaction est appelée oxydation.

D'une manière générale le potentiel d'une électrode constitué d'un couple redox s'écrit:



$$U_{\text{Ox/Red}} = U_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[a(\text{Ox})]^x}{[a(\text{Red})]^y} \quad (\text{II. 13})$$

Où :

$U_{\text{Ox/Red}}^0$: est le potentiel standard d'électrode que l'on trouve dans les tables

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

T : température en degré kelvin (K),

F : Constante de Faraday (96500 C mol^{-1})

z : nombre d'électrons mis en jeu

$a(x)$: activité du composant (X) (oxydant ou réducteur), $a(x) = c \cdot \gamma$ avec γ coefficient d'activité, γ tend vers 1 pour des solutions diluées.

x et y : coefficients stœchiométriques respectifs des espèces Ox et Red.

La relation (II. 13) constitue la loi de Nernst. Dans certains cas particuliers, mais très fréquents la loi de Nernst prend des formes spécifiques.

Par exemple, dans le cas d'un dépôt métallique qui correspond à la réduction des ions M^{z+} présents en solution selon la réaction (II. R'2) :



La loi de Nernst se simplifie. En effet, la relation générale peut s'écrire :

$$U_{M^{z+}/M} = U_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} = U_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (\text{II.14})$$

Puisque l'activité de la forme réduite M du couple M^{z+}/M est unitaire ($a_M=1$).

À 298°K, la relation Nernst (II. 14) se simplifie à :

$$U_{M^{z+}/M} = U_{M^{z+}/M}^0 + \frac{0.059}{z} \log C_{M^{z+}} \quad (\text{II. 15})$$

Avec $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.059$

$C_{M^{z+}}$ (mol.L⁻¹) : Concentration des ions métalliques présents dans la solution.

II. 2. 3. Modèle énergétique de la solution

Gerischer [6] a proposé une description des états énergétiques et électroniques dans un électrolyte comparable à celle présentée précédemment pour les solides. Un couple redox est ainsi représenté par un niveau énergétique correspondant à un état d'énergie électronique occupé pour la forme réduite ou vide pour la forme oxydée.

Le niveau d'énergie est fixé par l'énergie de solvation de l'espèce considérée correspondant à l'énergie de la structure de solvation la plus stable. La distribution des états électroniques de l'espèce oxydée ou réduite peut être représentée par une fonction gaussienne centrée sur l'énergie de solvation respectivement E_{Ox} et E_{red} séparées par (2λ) avec en général

$\Lambda = 0.5$ à 1 eV (fig. II. 11).

Aussi on définit le niveau de Fermi redox ($E_{F, \text{redox}}$) à l'équilibre comme étant le potentiel d'oxydo-réduction du système.

Les densités d'états électroniques inoccupés et remplies respectivement $D_{Ox}(E)$ et $D_{Red}(E)$ sont données par les relations suivantes :

$$D_{Ox}(E) = C_{Ox}W_{Ox}(E) \quad (\text{II. 16})$$

$$D_{Red}(E) = C_{Red}W_{Red}(E) \quad (\text{II. 17})$$

C_{Ox} et C_{Red} représentent respectivement les concentrations des espèces oxydées et réduites dans l'électrolyte.

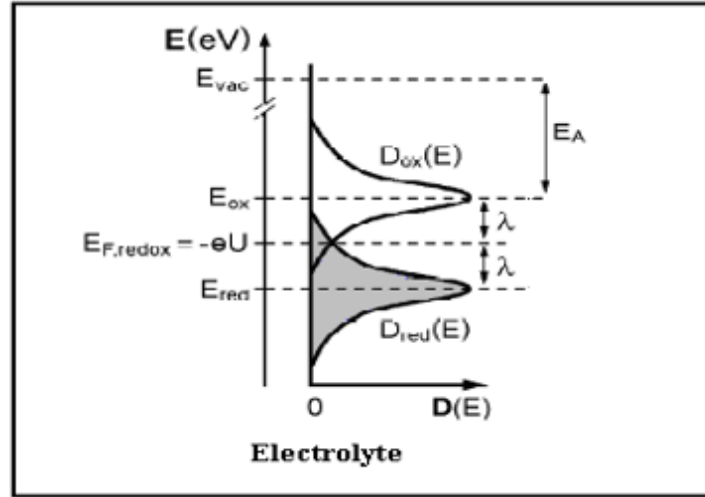


Figure II. 11. Distribution d'états occupés et vacants dans l'électrolyte.

$W_{Ox}(E)$ (resp. $W_{Red}(E)$) représente la probabilité de trouver l'espèce oxydée (resp. réduite) à l'énergie E . $W_{Ox}(E)$ et $W_{Red}(E)$ sont données par les équations suivantes :

$$W_{Ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{Ox})^2}{4\lambda k_B T}} \quad (\text{II.18})$$

$$W_{Red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{Red})^2}{4\lambda k_B T}} \quad (\text{II. 19})$$

Dans tous les cas, $E_{F, redox}$ est définie comme l'énergie pour laquelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée et la forme réduite. Ce niveau représente l'équivalent pour l'électrolyte du niveau de Fermi pour le solide. Les niveaux d'énergies sont généralement mesurés par référence au niveau de l'électron dans le vide de tel sorte que la différence entre le niveau du vide et l'énergie de la bande de conduction représente l'affinité électronique du semi-conducteur notée χ ($\chi = 4.05$ eV) [9].

L'énergie de Fermi $E_{F, \text{redox}}$ également mesurée par référence au niveau de l'électron dans le vide est reliée au potentiel du couple redox $U_{\text{Ox/Red}}$ (V/ESH) par la relation ci-dessous [4] :

$$E_{F, \text{Redox}} (eV) = -eU_{\text{Ox/Red}} (V/ESH) + Cte \quad (\text{II. 20})$$

Avec $C^{te} = -4.5 \text{ eV}$ à -4.7 eV . La figure II. 12 montre la correspondance entre les échelles d'énergies dans le solide (référence niveau du vide) et dans l'électrolyte (référence ESH ou ECS).

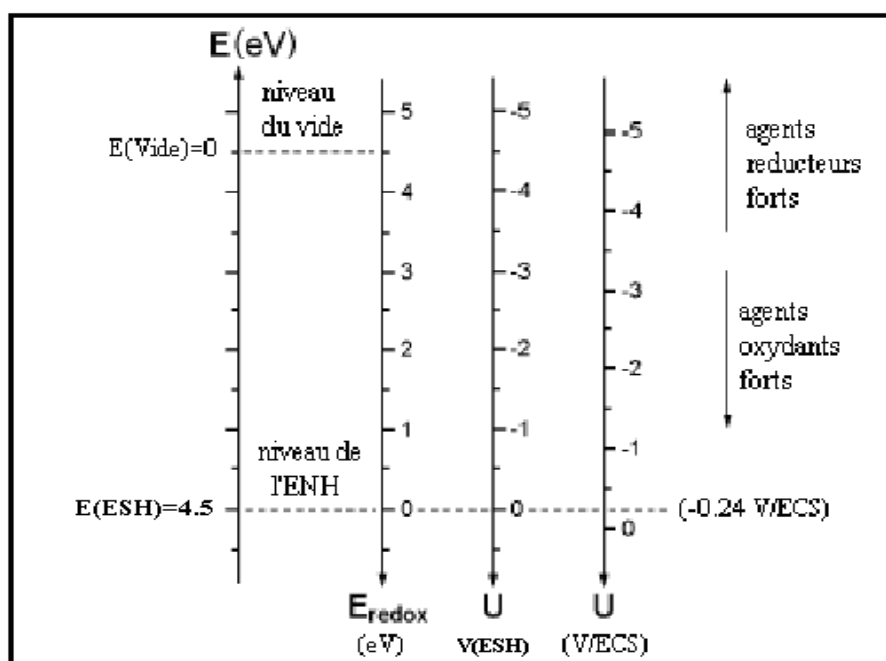


Figure II. 12. Correspondance entre les échelles d'énergies dans le solide référence niveau du vide et dans l'électrolyte référence ESH ou ECS [4].

Ce modèle énergétique à l'avantage essentiel de pouvoir positionner, les unes par rapport aux autres, les bandes du semi-conducteur et les niveaux d'énergies redox de la solution et par conséquent de prévoir les échanges électroniques qui auront lieu à l'interface.

II.3. Description de l'interface semi-conducteur /électrolyte

La distribution et l'occupation des états d'énergie électronique dans un semi-conducteur et dans la solution ont été décrites séparément. Dans cette section, les propriétés de l'interface seront d'abord résumées de manière générale, puis discutées en détail pour le cas d'un semi-conducteur en contact avec une solution aqueuse.

II. 3. 1. Double couche électrochimique (DCE)

II. 3 .1. 1. Définition de la DCE

Une surface solide immergée dans un fluide acquiert une charge de surface induite liée à l'adsorption ionique ou à l'ionisation des groupements chargés présents en surface [10].

Il en résulte une accumulation de contre-ions au voisinage de la surface, faisant ainsi apparaître une interface entre le solide et le liquide formée de deux couches de polarité inverse et appelé « double couche électrique ».

Plusieurs modèles ont été élaborés pour décrire cette interface solide-liquide. Les quatre modèles de Helmholtz, Gouy– Chapman, Stern et Grahame sont exposés ci-dessous.

II. 3 .1. 2. Modèles structuraux de la double couche

II. 3. 1. 2. 1 Modèle de Helmholtz

Le modèle simplifié de la structure de la double couche a été formulé par Helmholtz (1879). Selon ce modèle (fig. II. 13 a) l'excès de charge q_m porté par l'électrode métallique, négatif ou positif, est neutralisé par une monocouche de charge opposée q_s à la surface de l'électrode côté électrolyte. Ces ions proviennent de l'électrode (cas de cations métalliques) ou de l'électrolyte. Le lieu des centres des ions définit le plan de Helmholtz (PH). Le modèle de Helmholtz qui comprend deux couches de charges électriques séparées par une distance d est à l'origine de l'expression double couche électrochimique.

La structure de la double couche est analogue à celle d'un condensateur constitué de deux armatures chargées séparées par un diélectrique dans l'épaisseur d est voisine de 50 nm, ordre de grandeur des rayons ioniques [10]. La variation du potentiel dans la double couche en fonction de la distance à l'électrode est linéaire (fig. II. 13 c).

La capacité de la double couche selon le modèle de Helmholtz est donnée par la relation suivant

$$C_H = \frac{dq}{d(\Delta\phi_H)} = \frac{\epsilon_{H_2O}\epsilon_0}{d} \quad (\text{II. 21})$$

Avec :

ϵ_{H_2O} : Constante diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 : La permittivité du vide ($F m^{-1}$) et q : La densité des charges dans la double couche (C/m^2),

La quantité $\Delta\phi_H$ représente la différence de potentiel entre le métal et la solution ($\Delta\phi_H = \phi_m - \phi_s$).

Cependant le modèle de Helmholtz prédit, pour les valeurs de ϵ et de d , une capacité constante, indépendante du potentiel, ce qui est en contradiction avec les expériences. C'est pourquoi le modèle a été amélioré par Gouy- Chapman.

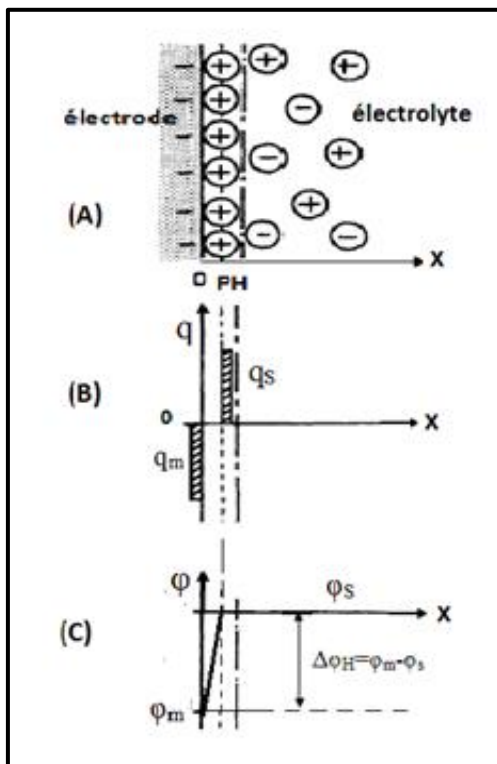


Figure II. 13. Modèle de Helmholtz de la double couche électrochimique ; les ions sont représentés dans l'électrolyte sans leur sphère de solvation [11].

A : cas d'une électrode portant un excès de charges négatives, **B** : localisation des excès de charge, **C** : évolution du potentiel avec la distance à l'interface électrode, électrolyte.

II. 3. 1. 2. 2 Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte. Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions. En effet, contrairement à la (fig. II. 13) ci-dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée double couche diffuse ou couche de Gouy- Chapman (fig. II. 14). La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz [12].

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche [12]:

$$C_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O}}{L_{GC}} \right) \cosh \left(\frac{zF\Delta\phi_{GC}}{2RT} \right) \quad (\text{II. 22})$$

$$L_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0 RT}{2F^2 z^2 C} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 23})$$

Avec

Où z et C représentent la charge et la concentration des ions en solution, et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel en fonction de la distance x à la surface de l'électrode n'est pas linéaire, mais varie de manière exponentielle décrite par l'équation suivante [12] :

$$\phi(x) = \phi_m \exp\left(-\frac{x}{L_{GC}}\right) \quad (\text{II. 23})$$

Avec ϕ_m correspond à $\phi(x=0)$ représente le potentiel maximal du métal. Cette évolution est représentée sur la (figure II. 14 c).

Cependant, le modèle de Gouy-Chapman n'est pas satisfaisant : les ions sont considérés comme des charges ponctuelles pouvant s'approcher de la phase solide jusqu'à une distance nulle d'électrode. Les capacités calculées avec cette théorie ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux [12].

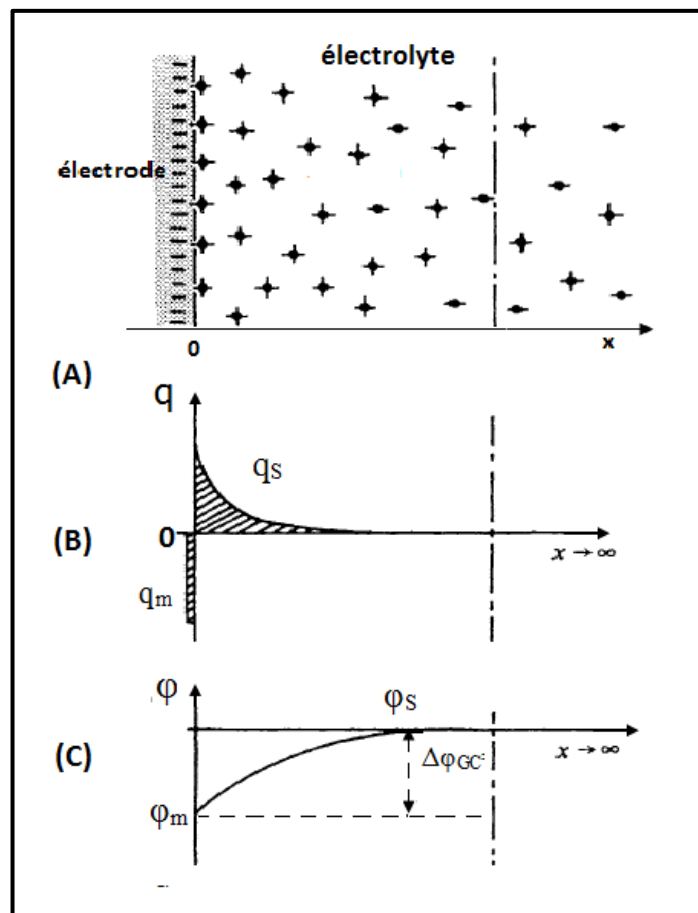


Figure II. 14. Modèle de Gouy-Chapman de la double couche électrochimique [11].

A : cas d'une électrode portant un excès de charges négatives ;

B : localisation des excès de charge ;

C : évolution du potentiel avec la distance à l'interface électrode, électrolyte.

II. 3. 1. 2. 3 Modèle de Stern

Dans le modèle de Gouy–Chapman les ions sont considérés comme des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher jusqu'à une distance nulle de l'électrode. Stern (1924) a combiné les approches de Helmholtz et celle de Gouy-Chapman en supposant que les ions de l'électrolyte ne pouvaient pas s'approcher à une distance inférieure au rayon ionique des espèces solvatées. Le lieu des centres des ions solvatés définit un plan de moindre approche des espèces appelé plan externe de Helmholtz (PEH) (fig. II. 15).

Autrement selon ce même modèle quelques ions de charge en excès sont fixés ; restreints à un simple plan voisin du métal, ils forment la charge d'excès de Helmholtz de charge q_H . Les autres charges sont statiquement distribuées dans la solution.

La somme des charges des ions du métal doit être égale à l'opposé de la somme des charges dans la région de Helmholtz et de Gouy Chapman, il en résulte d'après le principe de neutralité électrique :

$$q_m = q_H + q_{GC} \quad (\text{II. 25})$$

Stern considère ainsi deux régions de charge différentes (double couche), caractérisées chacune par une capacité dont la somme des inverses donne la capacité totale de l'interface :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II. 26})$$

Avec C_T : capacité de l'interface, C_H capacité dans la couche compacte de Helmholtz, C_{GC} capacité dans la couche diffuse de Gouy-Chapman

II. 3. 1. 2. 4 Modèle de Grahame

Le modèle Gouy-Chapman-Stern de la double couche électrochimique ne tient compte que des forces de nature électrostatique qui sont indépendantes de la nature chimique des espèces ioniques et celle de l'électrode et l'on parle pour cette raison d'adsorption non spécifique des espèces dans le PEH (plan extérieur de Helmholtz). Graham a proposé un modèle structural de la double couche électrochimique qui tient compte de l'adsorption spécifique d'espèce de l'électrolyte, c'est-à-dire qui dépend de la nature chimique des espèces et de celle de l'électrode ainsi que de l'adsorption de molécules de solvant à la surface de l'électrode (fig. II. 16).

Le lieu du centre des espèces adsorbées spécifiquement définit le plan interne de Helmholtz (PIH qui correspond au plan PH du modèle de Helmholtz). Le potentiels au PIH est noté φ_1 et au plan PEH noté φ_2 . La double couche électrochimique comprend alors trois couches, l'une constituée d'espèces adsorbées spécifiquement au PIH, l'autre d'espèces adsorbées non spécifiquement au PEH, et la couche diffuse.

Le lieu du centre des espèces adsorbées spécifiquement définit le plan interne de Helmholtz (PIH qui correspond au plan PH du modèle de Helmholtz). Le potentiels au PIH est noté φ_1 et au plan PEH noté φ_2 . La double couche électrochimique comprend alors trois couches, l'une

constituée d'espèces adsorbées spécifiquement au PIH, l'autre d'espèces adsorbées non spécifiquement au PEH, et la couche diffuse.

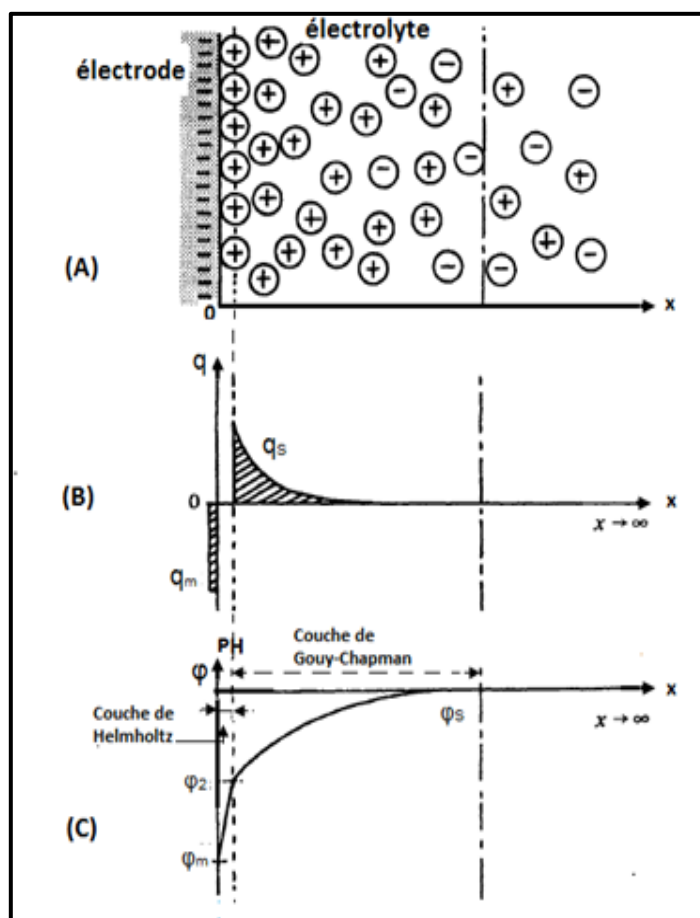


Figure II. 15. Modèle de Stern de la double couche électrochimique ; les ions sont représentés dans l'électrolyte sans leur sphère de solvation [11].

A : cas d'une électrode portant un excès de charges négatives,

B : localisation des excès de charge,

C : évolution du potentiel avec la distance à l'interface électrode électrolyte.

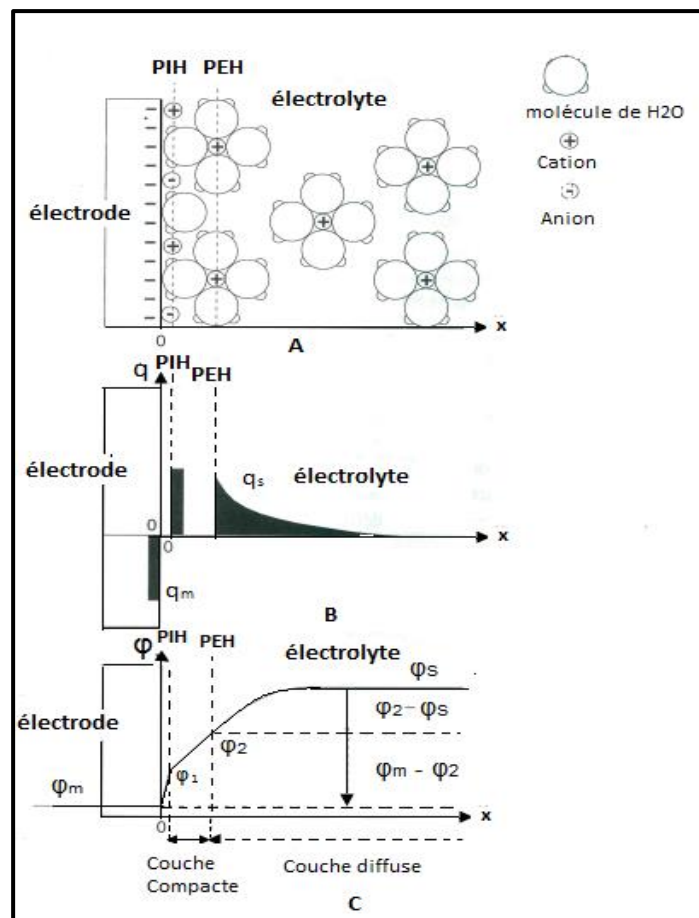


Figure II. 16. Modèle de Grahame de la double couche électrochimique [10].

A : cas d'une électrode portant un excès de charges négatives,

B : localisation des excès de charge,

C : évolution du potentiel avec la distance à l'interface électrode électrolyte.

II. 3. 2. Etablissement contact semi-conducteur /électrolyte

La figure II. 17, décrit la situation énergétique d'un semi-conducteur idéal avant le contact avec un électrolyte. Lors de la mise en contact des deux phases, un transfert de charge s'opère et aboutit à l'égalisation des niveaux de Fermi de chaque phase.

Cet équilibre conduit généralement à une modification du profil énergétique de chacune des deux phases au voisinage de l'interface, avec formation de zones chargées de signes opposés, de part et d'autre de l'interface.

Dans la région de charge d'espace (ou zone de charge d'espace) du côté du semi-conducteur la charge excédentaire ne se trouve pas à la surface, mais s'étend dans l'électrode sur une profondeur W , d'environ 5 à 200 nm, en fonction de la conductivité et de la courbure de bande [12]. Elle est différente des électrodes métalliques, où la zone de charge d'espace est Infinitésimalement petite et les charges induites dans l'électrode résident essentiellement à la surface.

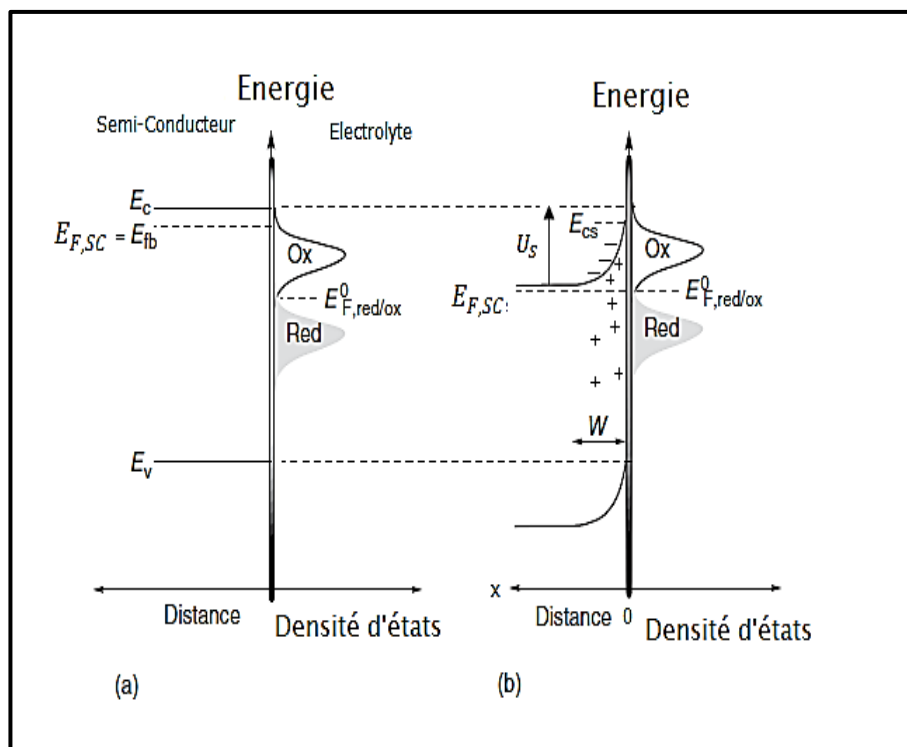


Figure II. 17. La structure électronique de l'interface entre un semi-conducteur de type n et une solution contenant un couple redox Ox/Red avant (a) et après (b) l'établissement de l'équilibre, U_s = barrière de Schottky, W = épaisseur de zone de charge d'espace [13].

Selon la position de l'énergie de Fermi du semi-conducteur à celui du couple redox en solution, trois situations illustrées dans le cas d'un semi-conducteur de type n (n-SC) sur la figure II. 18-20 peuvent être envisagées [14]:

- a) $E_{F,SC} = E_{F,redox}$: dans ce cas, les deux phases sont en équilibre et il n'y a pas de transfert de charge, le semi-conducteur est dit en situation de *bandes plates*.

- b) $E_{F,SC} > E_{F,redox}$: il y a transfert d'électron du semi-conducteur vers l'électrolyte et création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaire du côté semi-conducteur- zone de charge d'espace qui s'étend sur une profondeur W , typiquement dizaine à quelques centaines de nanomètre.
- c) $E_{F,SC} < E_{F,redox}$: les électrons passent cette fois-ci de l'électrolyte vers le semi-conducteur. Il y a accumulation des porteurs majoritaires dans la région de charge d'espace dont la profondeur W est beaucoup plus faible.

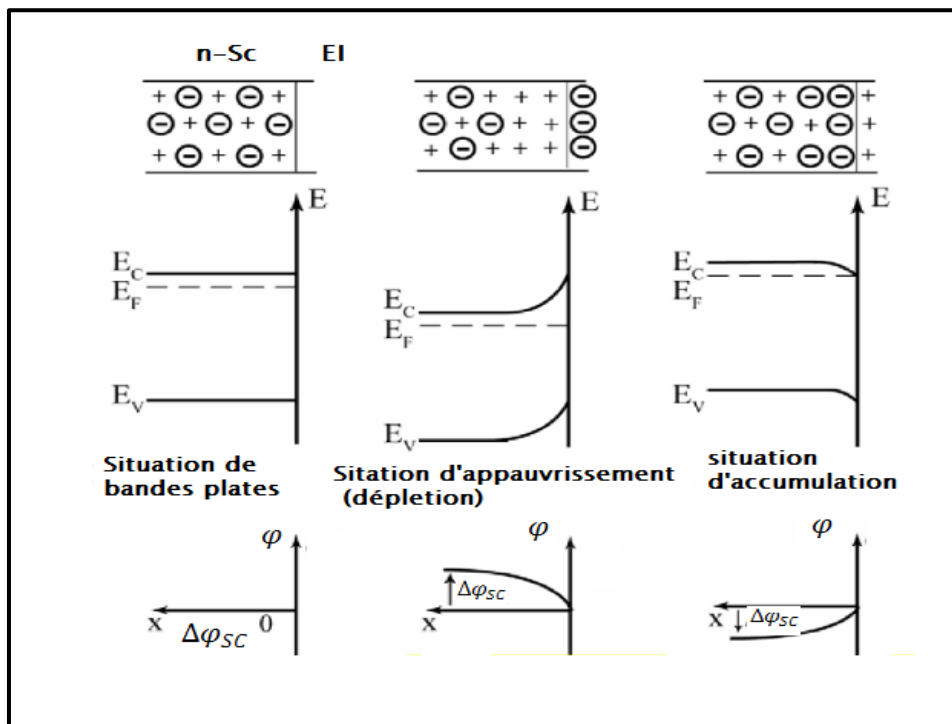


Figure II. 18-20. Différentes zones de charge d'espace dans un semi-conducteur de type n en contact avec un électrolyte. En haut : distribution des porteurs de charge ; au milieu : courbures de bandes ; en bas : potentiel électrique [14].

II. 3. 3. Distribution de charges et du potentiel à l'interface semi-conducteur /électrolyte

La situation illustrée à la figure II. 17 b, montre que les électrons sont appauvris de la surface tandis que les trous chargés positivement sont attirés vers la surface par le gradient de champ électrique dans la région de charge d'espace, l'électrode est en situation de déplétion. En conséquence, au voisinage de l'électrode la solution acquiert une charge négative.

Le résultat net de la redistribution de la charge à l'interface est la formation d'une double couche électrique avec trois zones distinctes : la couche de charge d'espace (ou zone de charge d'espace), la couche de Helmholtz (HL) et la couche diffuse (GC), comme le montre la (fig. II. 21) [15].

La couche de charge d'espace (zone de charge d'espace) est la région qui se trouve entièrement à l'intérieur du semi-conducteur et où le champ électrique subi par un porteur de charge est fonction de sa distance à la surface. De plus, la zone de charge d'espace est constituée d'ions fixes (impuretés ionisées) et de charges mobiles (électrons et trous) dans ce cas, elle est chargée positivement comme le montre la (fig. II. 21).

La couche de Helmholtz est une zone délimitant une distance minimale d'approche entre les ions solvatés et la surface. Elle est délimitée par deux plans chargés. Le premier plan (PIH) correspond aux molécules de solvant, aux électrons piégés sur les états de surface, les ions adsorbés spécifiquement, cette couche est appelée couche interne de Helmholtz. Les ions solvatés eux, se situent sur le plan externe de Helmholtz (PEH).

Enfin, la couche diffuse est définie comme la région s'étendant de la couche de Helmholtz de (PEH) jusqu'à l'intérieur de l'électrolyte où les concentrations d'ions s'écartent des valeurs nominales de l'électrolyte de base. Le circuit électrique équivalent à l'interface semi-conducteur/électrolyte dans le cas idéal est constitué de trois condensateurs en série, et donc la capacité globale peut être exprimée par :

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II. 27})$$

Où les indices SC, H et GC représentent la zone de charge d'espace, la couche de Helmholtz, et la couche de Gouy-Chapman, respectivement.

La capacité correspondant à de la couche de Gouy-Chapman C_{GC} peut être négligée pour les électrolytes contenant des concentrations relativement élevées d'espèces redox (fig. II. 21 d).

Par conséquent, la chute de potentiel à travers l'interface (appelée potentiel de Galvani ϕ) est répartie entre le semi-conducteur (SC) et l'électrolyte (fig. II. 21 c).

$$\Delta\phi_{total} = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC} \quad (\text{II. 28})$$

Le potentiel de Galvani est relié au potentiel de l'électrode (U) par :

$$U_{\text{total}} = \Delta\phi_{\text{total}} + \text{const} \quad (\text{II. 29})$$

La constante (const) est déterminée par le choix de l'électrode de référence dans l'électrolyte. Dans notre travail nous avons utilisé une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence.

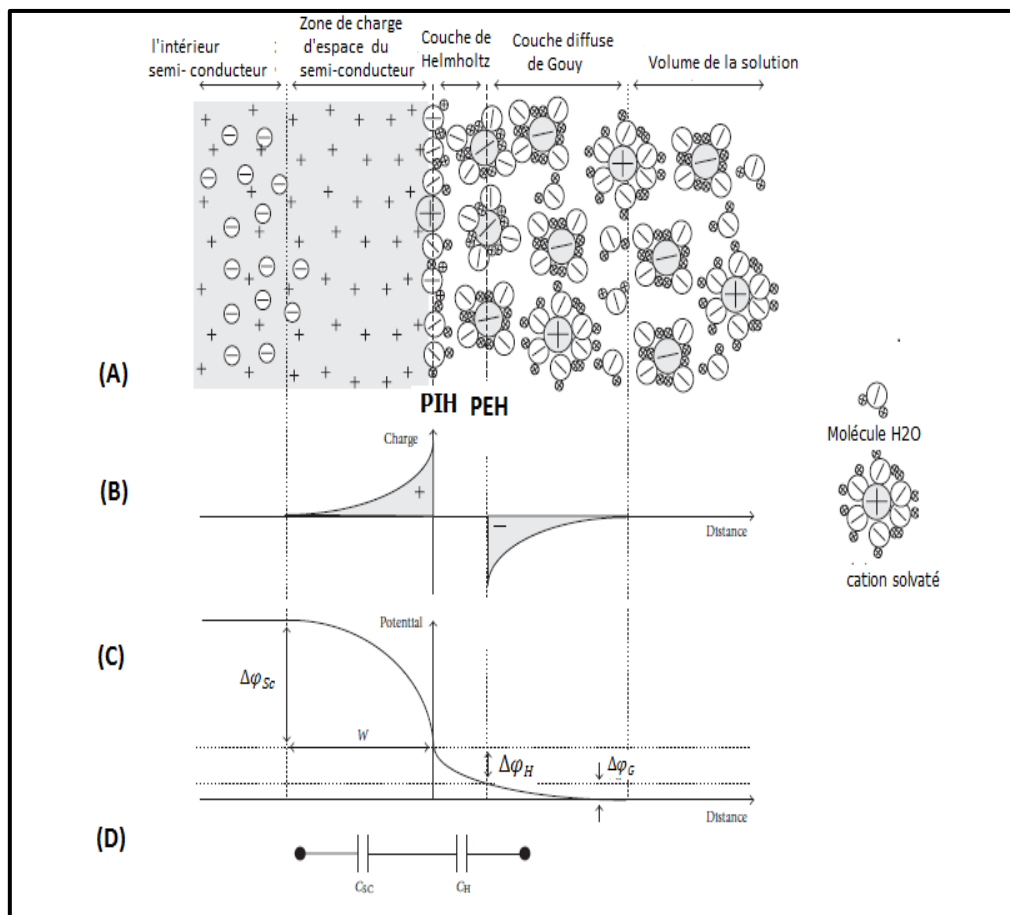


Figure II. 21. Vue schématique des doubles couches électriques à l'interface semi-conducteur de type n/électrolyte aqueux (A), avec les distributions correspondantes de charge (B) et de potentiel (C).

$\Delta\phi_{sc}$: Représente la chute de potentiel à travers la zone de charge d'espace, $\Delta\phi_H$: représente la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz et $\Delta\phi_G$: représente la chute de potentiel dans la couche de Gouy-Chapman; (d) le circuit équivalent pour l'interface en supposant que $\Delta\phi_{sc}$: peut être négligé [15].

Par ailleurs, le profil de potentiel à travers une double couche électrique peut être obtenu en analysant la variation de la chute de potentiel électrique en fonction de la distance x perpendiculaire à l'interface, ou en d'autres termes, en résolvant l'équation de Poisson en supposant qu'il n'y a aucune dépendance du potentiel le long des coordonnées y et z [4], et la connaissance éventuellement de ϵ la constante diélectrique du milieu, distribution de charge $\rho(x)$ et les conditions aux limites dans chaque cas.

II. 3. 4. Description quantitative de l'interface semi-conducteur /électrolyte

La description quantitative de l'interface semi-conducteur idéal/électrolyte la plus simple et plus couramment utilisée est celle proposée par Schottky [16], pour l'interface métal/semi-conducteur (Me/SC) et adaptée à l'interface semi-conducteur/ électrolyte (SC/EI). Nous limiterons à présenter les hypothèses faites et les principales relations que nous utiliserons dans la suite (Chapitre IV) pour la détermination des grandeurs caractéristiques tels que :

- le potentiel de bandes plates U_{bp}
- la concentration en porteurs majoritaires N_D ,
- la position des bords des bandes de conduction et de valence à l'interface E_{CS} et E_{VS} .

Une présentation plus détaillée des calculs peut être consultée dans divers ouvrages ou articles de revue [4, 16, 17, 18,19].

Cette description de l'interface SC/EI est fondée sur les hypothèses suivantes [2]:

- le semi- conducteur est considéré idéal et cristallin avec un niveau donneur (pour un n-SC), près de la bande de conduction, spatialement homogène, est totalement ionisé en situation de bandes plates ;
- la constante diélectrique du semi-conducteur est indépendante de la fréquence ;
- la capacité de la couche de Helmholtz est très grande devant celle de la zone de charge d'espace ($C_H \gg C_{SC}$) ;
- la variation de potentiel dans la couche de Helmholtz en fonction du potentiel imposé ou du dopage du semi-conducteur est négligeable.

II. 3. 5. Distribution de potentiel dans la zone de Charge d'espace (ZCE)

La distribution de potentiel $\varphi(x)$ et de charge dans la zone de charge d'espace du semi-conducteur (fig. II. 17 b) peut être décrite par l'équation de Poisson.

En prenant comme origine ($x = 0$) à l'interface semi-conducteur /électrolyte, l'équation de Poisson appliquée à une dimension s'écrit :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{II. 30})$$

Avec $\rho(x)$ la densité de charge au point x , ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ constante diélectrique du silicium.

Considérant l'hypothèse que la concentration en porteurs de charges mobiles est très faible dans la région de charge d'espace, ρ est alors donnée par :

$$\rho = eN_D \quad (\text{II.31})$$

N_D : Densité du dopage du semi-conducteur (densité de porteurs de charge donneurs), e charge de l'électron.

L'intégration de l'équation (II. 30) nécessite la connaissance des conditions aux limites

$$\left[\frac{d\varphi}{dx}\right]_{x=W} = 0 \quad \text{et} \quad [\varphi]_{x=W} = 0 \quad (\text{II. 32})$$

Avec ces conditions, le potentiel est alors donné par :

$$\varphi(x) = \frac{-eN_D}{2\epsilon\epsilon_0} (x - W)^2 \quad (\text{II. 33})$$

Si les potentiels sont exprimés comme suit :

$$U(x) = \text{const} - \varphi(x)$$

La constante est déterminée par le choix de l'électrode de référence dans l'électrolyte et U est appelé potentiel de l'électrode. L'équation (II. 33) devient :

$$U(x) = \frac{eN_D}{2\epsilon\epsilon_0} (x - W)^2 \quad (\text{II. 34})$$

Notons que $[\varphi]_{x=0}$ correspond à la barrière de Schottky U_S à l'interface semi-conducteur /électrolyte. Elle dépend du potentiel appliqué U :

$$U_S = \frac{eN_D W}{2\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{II. 35})$$

U_S s'exprime comme suit :

$$U_S = U - U_{bp} \quad (\text{II. 36})$$

U : Potentiel appliqué, U_{bp} potentiel de bandes plates.

Les paramètres tels que la densité d'électrons et de trous à la surface du semi-conducteur, en fonction de U_S hauteur de la barrière de Schottky et de la concentration de porteurs de charge au sein du matériau (n_b, p_b) sont reliés par la loi de Boltzmann [4]:

$$n_s = N_c e^{-\frac{E_{CS}-E_F}{k_B T}} = n_b e^{-\frac{eU_S}{k_B T}} \quad (\text{II. 37})$$

$$p_s = N_v e^{-\frac{E_F-E_{VS}}{k_B T}} = p_b e^{-\frac{eU_S}{k_B T}} \quad (\text{II. 38})$$

E_{CS} , E_{VS} énergies de bandes de conduction et de valence en surface du semi-conducteur les autres paramètres ont été déjà définis.

La relation (II. 33) montre que dans le cas d'un semi-conducteur de type n en situation d'appauvrissement en porteur majoritaire, $U(x)$ suit un profil de type parabolique et la profondeur de la charge d'espace W en fonction du potentiel appliqué U , est donnée par la relation suivante :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D} \left(U - U_{bp} - \frac{k_B T}{e} \right)} \quad (\text{II. 39})$$

W : profondeur de la zone de charge d'espace, N_D la concentration en porteurs majoritaires et les autres symboles ayant leur signification habituelle. Le terme $\frac{k_B T}{e}$ (25 mV à la température ambiante) est généralement négligé.

II. 3. 6. Capacité différentielle de la zone de charge d'espace : Relation de Mott-Schottky

Pour une électrode semi-conductrice, le comportement capacitif de la région de charge d'espace est directement lié à la barrière de Schottky U_S . Par conséquent, la détermination de la capacité en fonction du potentiel appliqué U permet d'accéder aux propriétés semi-conductrices telles que la concentration de porteurs de charge N_q et le potentiel des bandes plates U_{bp} .

Chapitre II : Interface semi-conducteur/Electrolyte

Les concepts de base du modèle de Schottky peuvent être utilisés pour déterminer la capacité différentielle de la zone de charge d'espace C_{SC} . Sans tenir compte des porteurs de charge mobiles, la charge totale accumulée Q_{SC} dans la région de charge d'espace peut être exprimée par :

$$Q_{SC} = eN_qWA \quad (\text{II. 40})$$

Avec A la surface exposée effective de l'électrode. En remplaçant W (relation II. 39) dans la relation précédant (II. 40) on obtient :

$$Q_{SC} = qN_qA \sqrt{\left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_D}\right) \left(U - U_{bp} - \frac{k_B T}{q}\right)} \quad (\text{II. 41})$$

La relation (II. 40) qui se réécrit comme suit :

$$Q_{SC} = A. \left[\sqrt{2qN_q\varepsilon\varepsilon_0 \left(U_s - \frac{k_B T}{q}\right)} \right] \quad (\text{II. 42})$$

La capacité différentielle de la zone de charge C_{SC} , est la variation de la charge accumulée par rapport au potentiel appliqué :

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{dU} \quad (\text{II. 43})$$

On obtient au final la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0qN_qA^2} \left(U - U_{bp} - \frac{k_B T}{q}\right) \quad (\text{II. 44})$$

Avec $q = e$ charge de l'électron.

Cette relation de Mott-Schottky est essentielle puisqu'en traçant $\frac{1}{C_{SC}^2}$ en fonction du potentiel U (fig. II. 22), nous obtenons les droites dont l'extrapolation de $\frac{1}{C_{SC}^2}$ à 0 fournit la valeur de potentiel de bandes plates U_{bp} à $\left(\frac{k_B T}{e}\right)$ près (25 mV à l'ambiante) et dont la pente peut fournir la concentration en donneur (N_D pour n-SC) ou en accepteurs N_A (pour un p-SC) connaissant la constante diélectrique relative ε et l'aire de l'échantillon.

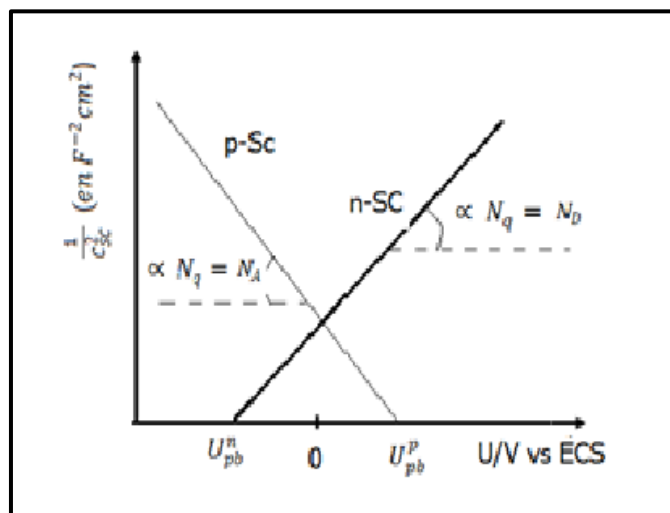


Figure II. 22. Diagramme idéal de Mott-Schottky; détermination des paramètres semi-conducteurs. C_{sc} = capacité de charge d'espace, U = potentiel appliqué, U_{pb}^n et U_{pb}^p = potentiel des bandes plates n-SC, p-SC respectivement N_q = densité des porteurs de charge majoritaires, N_A = concentration en accepteurs, N_D concentration en donneurs.

II. 3. 7. Construction du diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur /électrolyte à l'équilibre [4].

Avec les informations fournies dans les sections précédentes, il est maintenant possible de faire un résumé et de préparer un modèle de bande d'énergie de l'interface semi-conducteur / électrolyte à l'équilibre.

Ceci est très important car l'étude de l'interface silicium |électrolyte constitue l'un des objectifs du chapitre IV.

La figure II. 23, illustre le modèle simplifié du diagramme énergétique de l'interface n-type semi-conducteurs (n-SC) / électrolyte.

Le diagramme énergétique de l'interface semi-conducteur /electrolyte peut être directement établi à partir de mesures expérimentales de la manière suivante [4]:

- Premièrement, la différence de potentiel entre l'électrode semi-conductrice et l'électrode de référence immergées dans l'électrolyte est mesurée au moyen du Potentiostat galvanostat.

Ce potentiel est le potentiel libre ou potentiel à courant nul (en anglais open circuit potential, il est indiqué par U_{OCP} .

Chapitre II : Interface semi-conducteur/Electrolyte

Si une électrode au calomel saturée (ECS) est utilisée comme une électrode de référence, alors U_{OCP} est donné en (V/ECS) (figure II. 23).

- Un autre potentiel caractéristique est le potentiel de bandes plates U_{bp} (en anglais flatband potential U_{bp}) peut également être mesurée par rapport à l'électrode de référence la procédure expérimentale (U_{bp}) sera déduit des courbes de Mott-Scottky) qui sera décrite plus loin).

La position de la bande en surface des porteurs majoritaires est alors donnée :

- Cas n-SC, la position de la bande de conduction en surface :

$$U_{CS} = U_{bp} - \frac{\mu_c}{e} \quad (\text{II. 45})$$

- Cas p-Sc ,la position de la bande de valence en surfac :

$$U_{VS} = U_{bp} + \frac{\mu_v}{e} \quad (\text{II.46})$$

Le bord de la bande des porteurs minoritaires (c-à-d U_{VS} pour n-type et U_{CS} pour p-type) résulte de l'addition de la quantité E_g/e qui peut être obtenue à partir des propriétés électroniques globales trouvées dans les manuels généraux [20], cas de Si $E_g = 1.12 \text{ eV}$.

Les valeurs de μ_c et μ_v peuvent être extrapolées à partir de la (figure II.7) ou calculées à partir des relations (II.10) et (II.11). Les deux potentiels U_{OCP} et U_{bp} peuvent être placés directement sur échelle potentielle, et la différence entre les deux potentiels donne la courbure de la bande du semi-conducteur à l'équilibre (c-à-d à $U = U_{OCP}$).

$$\Delta\phi_{SC} = U_{OCP} - U_{bp} \quad (\text{II. 46})$$

On note que si $\Delta\phi_{SC} > 0$ les bandes sont courbées vers le haut voir (fig. II.23).

Du côté de l'électrolyte, le potentiel de chacun des couples redox ($U_{Ox/Red}$) présents en solution peut être déterminé par la relation de Nernst (voir équation II.15), est également placé dans l'échelle de potentiel.

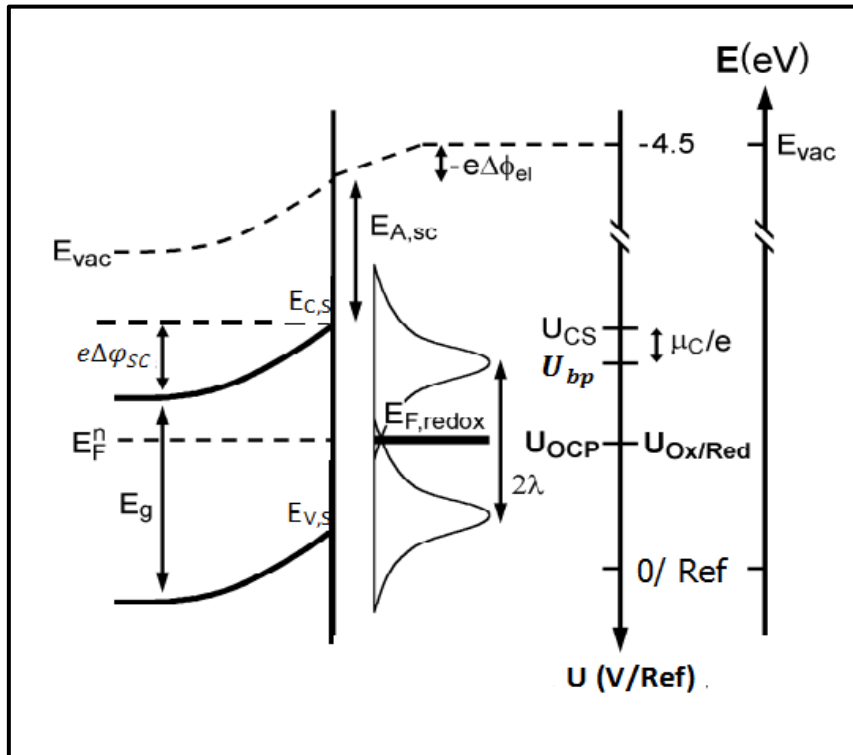


Figure II. 23. Construction du diagramme énergétique de l'interface n-type semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre [4].

II. 3. 8. Processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/ solution

II. 3.8. 1. Généralités

Lorsqu'une électrode semi-conductrice ou métallique est immergée dans un électrolyte, l'électrode atteint l'équilibre lorsque le flux de courant entrant et sortant de l'électrode est le même, et le courant net résultant est égal à zéro. L'électrode est en équilibre et son potentiel est désigné par potentiel d'équilibre U_{eq} , et le courant dans chaque direction est appelé "courant d'échange".

En s'écartant de la situation d'équilibre U_{eq} , une densité de courant nette $j \neq 0$ (donnée en A/cm^2) passera à travers l'interface lorsqu'une surtension η (étant $\eta = U_{ap} - U_{Redox}$) où U_{ap} est le potentiel appliqué et U_{Redox} désigne le potentiel d'équilibre redox des espèces dans l'électrolyte qui est fréquemment exprimé dans les conditions standard) U_{redox}^0 .

Dans cette partie, les expressions de la densité de courant en fonction de la surtension (l'équation cinétique) seront données pour une électrode métallique et semi-conductrice.

Un tel flux de courant implique toujours une réaction chimique à l'interface, car les électrons (qui assurent la conductivité dans le solide) doivent être transférés vers ou bien depuis ces ions (qui assurent la conductivité dans la solution).

Dans les semi-conducteurs, les électrons et les trous peuvent être traités comme des réactifs individuels dans la réaction interfaciale [21], car ils sont en concentrations relativement faibles. Les électrons et les trous sont considérés comme des états activés, des sites où des réactions peuvent être initiées [4]. Si la surtension η appliquée à l'électrode est positive, les processus d'oxydation ou "anodiques" sont favorisés à la surface de l'électrode.

Considérons comme exemple, le couple redox Fe^{2+}/Fe^{3+} comme la réaction redox dominante dans l'électrolyte. Ensuite, les réactions électrochimiques anodiques à des surtensions positives peuvent se dérouler selon les réactions suivantes:



C'est-à-dire le processus anodique correspondant à l'oxydation de l'espèce ionique $Fe_{(aq)}^{2+}$, peut se produire soit par injection d'un e^- (II. R4) soit par recombinaison (extinction) d'un h^+ (II.R5) à la surface de l'électrode, les courants anodiques correspondants sont conventionnellement considérés comme positifs.

Si la surtension η appliquée à l'électrode est négative, le courant observé est "cathodique" (négatif) et correspond à des processus de réduction, par exemple l'inverse des réactions ci-dessus : l'oxydant gagne des électrons (il se réduit) soit en les retirant de l'électrode, soit par injection de trous. Les signes de courant sont indiqués dans la (fig. II. 24).

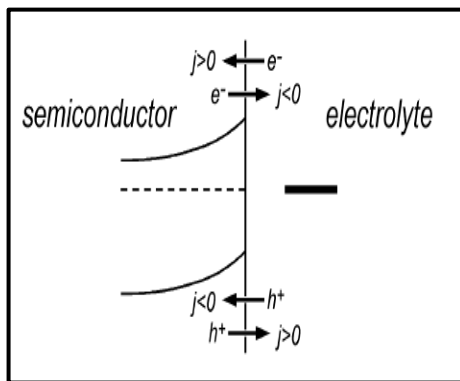
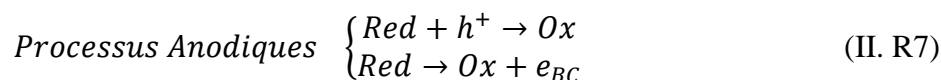
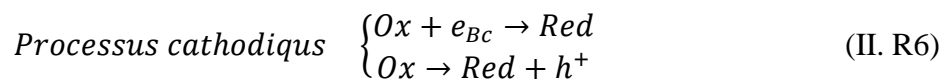


Figure (II. 24). Convention de signe pour les courants traversant l'interface semi-conducteur/électrolyte. Les processus cathodiques ($j < 0$) peuvent se produire par transfert d'électrons vers l'électrolyte, ou par injection de trous dans le semi-conducteur. Les processus anodiques ($j > 0$) se produisent par transfert de trous vers l'électrolyte ou par injection d'électrons [4].

Les différentes réactions, qui suivent, résument les deux processus cathodique et anodique lors des échanges électroniques à l'interface [22] :



II. 3 .8. 2. Cinétique des réactions à l'électrode [4]

Selon le modèle classique, les courants de réduction et d'oxydation sont proportionnels à la densité des porteurs de charge dans le solide et l'électrolyte, et à la constante de Boltzmann décrivant "l'état activé" que le système doit atteindre pour que le transfert ait lieu.

$$j_{red} = k_c \cdot en_s \cdot [Ox] e^{-\frac{\Delta G_{cat}}{k_B T}} \quad (\text{II. 48})$$

$$j_{ox} = k_a \cdot ep_s \cdot [Red] e^{-\frac{\Delta G_{an}}{k_B T}} \quad (\text{II. 49})$$

Où k_c et k_a sont des constantes de vitesse des réactions de réduction et de l'oxydation,

n_s et p_s sont les concentrations à la surface d'électrons et trous ; [Red], [Ox] concentration du réducteur et de l'oxydant dans la solution, ΔG_{cat} et ΔG_{an} énergies d'activation des processus cathodique et anodique.

L'état activé du processus de transfert est lié au changement de l'environnement de l'ion (sphère d'hydratation) avant le transfert d'électrons. Il est généralement représenté comme une barrière énergétique pour les électrons. Les expressions (II. 48) et (II. 49) sont des formules générales qui servent à souligner que dans les électrodes métalliques, le seul paramètre dépendant du potentiel est l'énergie d'activation, alors que dans les semi-conducteurs, le potentiel de l'électrode contrôle également la densité des porteurs de charge à la surface [4, 9, 19].

Le courant total (j_T) circulant entre l'électrode métallique et le couple redox dominant en solution est la somme des composantes anodiques et cathodiques du courant. En tenant compte de la convention de signe [4], il donne :

$$j_T = j_{Ox} - j_{Red} \quad (\text{II. 50})$$

Par ailleurs la variation de l'enthalpie libre ΔG due à l'application de la surtension η est généralement différente pour les processus anodique et cathodique, elle est donnée par une fraction α de l'énergie totale mise en jeu dans le système, $ze\eta$, il donne :

$$\Delta G_{Ox} = \Delta G_{an} = \Delta G_{an}^{eq} - \alpha ze\eta \quad (\text{II. 51})$$

$$\Delta G_{Red} = \Delta G_{cat} = \Delta G_{cat}^{eq} + (1 - \alpha) ze\eta \quad (\text{II. 52})$$

Avec z est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, dans l'exemple précédent réactions (II. R4) et (II. R5) $z = 1$ et α est appelé le coefficient de transfert anodique, qui indique la répartition de la surtension d'activation entre l'anode et la cathode.

En introduisant les expressions de ΔG dans les équations (II. 48) et (II. 49) pour j_{Ox} et j_{red} et en faisant un réarrangement, la relation (II. 50), qui correspond au courant net anodique traversant l'interface métal / électrolyte s'écrit :

$$j_T = j_{Ox} - j_{red} = k_a e p_s [Red]. e^{-\frac{\Delta G_{an}^{eq}}{k_B T}} . e^{\frac{+\alpha ze}{k_B T}} - k_c e n_s [Ox]. e^{-\frac{(1-\alpha) ze \eta}{k_B T}}$$

$$= K_a zF [Red]. e^{+\frac{\alpha z e \eta}{k_B T}} - K_c zF [Ox]. e^{-\frac{(1-\alpha) z e \eta}{k_B T}} \quad (\text{II. 53})$$

Où les charge de surface en_s, ep_s , ont été exprimés en utilisant la constante de Faraday ($F= 9,6 \cdot 10^4$ C/mol d'électrons échangés dans la réaction.

A l'équilibre, $U = U_{eq} \cong U^0$ (la surtension est $\eta = 0$) et le courant net $j_T = 0$

L'équation (II. 53) s'écrit :

$$K_a [Red] = K_c [Ox] \quad (\text{II. 54})$$

Si $[Red] = [Ox] = 1$, le potentiel d'équilibre de l'électrode est appelé « potentiel standard » et par conséquent $K_a = K_c = k_0$ c'est la constante standard de la vitesse.

Pour les concentrations $[Red]$ et $[Ox]$ qui sont en général différentes et en utilisant le potentiel

$$U = U_{eq} + \eta$$

L'équation (II. 52) se réécrit :

$$j_T = k_0 zF \left([Red]. e^{\frac{+\alpha z e (U - U_{eq})}{k_B T}} - [Ox]. e^{\frac{-(1-\alpha) z e (U - U_{eq})}{k_B T}} \right) \quad (\text{II. 55})$$

L'équation (II. 55) qui est connu sous le nom de la relation de “ Butler -Volmer”, fournit une relation fonctionnelle entre le potentiel et la densité de courant. $k_0 zF = j_0$ est la densité de courant d'échange à l'équilibre (la densité de courant qui circule dans les deux sens à l'équilibre, ce qui donne une densité de courant net égale à zéro). j_0 et k_0 expriment tous deux la vitesse d'une réaction à l'électrode.

II. 3. 8. 2. 1 Cas d'électrodes semi-conductrices

La dérivation de l'équation cinétique pour les semi-conducteurs est complexe car les termes dépendants du potentiel dans les expressions (II. 48) et (II. 49) sont au nombre de deux :

- l'énergie d'activation et,
- la concentration des porteurs de charge à la surface (n_s, p_s).

Pour faire une comparaison simple, dans le cas du métal, le potentiel appliqué arrive jusqu'à la surface du solide (absence de zone de charge d'espace) et, par conséquent, le seul paramètre dépendant du potentiel est l'énergie d'activation de l'espèce redox dans l'électrolyte ΔG_{redox} .

Au contraire, dans le cas des semi-conducteurs, le potentiel appliqué n'agit que sur la concentration des porteurs de charge à la surface, par le biais de la courbure de bande $\Delta\varphi_{SC}$.

Dans ce cas le seul paramètre dépendant du potentiel est principalement la concentration des porteurs de charge à la surface du semi-conducteur (termes n_S et p_S dans les équations (II. 37) et (II. 38)).

Cependant, cette hypothèse n'est valable que dans certaines conditions, puisque les propriétés électroniques à la surface du semi-conducteur dépendent fortement du potentiel de l'électrode U_{apl} (ou η) appliquée.

Pour cette raison, nous nous limitons à présenter d'une manière succincte les tendances du transfert d'électrons sur l'électrode semi-conductrice de type n dans la situation d'appauvrissement en porteurs de charge majoritaires électrons dans notre cas (zone de charge d'espace en déplétion) décrite dans la partie (II. 3.1) (figure. 17 b).

Par contre dans le cas d'une situation d'accumulation de la zone de charge d'espace en porteurs de charge majoritaires (électrons) l'électrode se comporte comme une électrode métallique [4] et la chute de potentiel apparaît principalement dans la couche de Helmholtz.

II. 3. 8. 2. 2 Cinétique d'électrode semi-conductrice dans des conditions de déplétion

Le transfert d'électrons à travers une électrode semi-conductrice dans des conditions de déplétion présente le comportement électrochimique différent de celui du métal. Comme décrit dans la section précédente (§ II. 3.4), dans ces conditions, le potentiel appliqué chute essentiellement dans la zone de charge d'espace (ZCE) $\Delta\varphi_{SC}$ du semi-conducteur par courbure des bandes tandis que les bords des bandes restent fixés à la surface de l'électrode.

D'après les équations citées précédemment (II. 36) et (II. 37) que l'on réécrit comme suite [4]:

$$n_S = N_D e^{-\frac{e\Delta\varphi_{SC}}{k_B T}} \quad (\text{II.56})$$

$$p_S = N_A e^{\frac{e\Delta\varphi_{SC}}{k_B T}} \quad (\text{II. 57})$$

n_s, n_p , les concentrations en électrons et en trous respectivement à la surface, les autres grandeurs ont été déjà définies.

La polarisation d'une électrode semi-conductrice modifie principalement $\Delta\varphi_{SC}$. Ceci donne une relation pour la surtension [9]:

$$\eta_{SC} = \Delta\varphi_{SC} - \Delta\varphi_{SC}^{eq} \quad (\text{II. 58})$$

Où $\Delta\varphi_{SC}^{eq}$ désigné la différence de potentiel à travers la zone de charge d'espace à l'équilibre. Les densités de courant associées aux différents transferts de charge dans les bandes de conduction j_{BC} et de valence j_{BV} sont définies respectivement par :

$$j_{BC} = j_{C0} \left(1 - e^{\frac{-e\eta_{SC}}{k_B T}} \right) \quad (\text{II. 59})$$

Avec $j_{C0} = ek_c n_{s0} [Ox]$

$$j_{BV} = j_{V0} \left(e^{\frac{e\eta_{SC}}{k_B T}} - 1 \right) \quad (\text{II. 60})$$

$$j_{V0} = ek_v p_{s0} [Red]$$

n_{s0}, p_{s0} concentration d'électrons et de trous respectivement en surface du semi-conducteur à l'équilibre de l'interface semi-conducteur-électrolyte. j_{C0}, j_{V0} , densités de courant d'échange par la bande de conduction et par la bande de valence à l'équilibre ($\eta_{SC} = 0$) k_c et k_v constantes de vitesses.

La densité de courant total à travers l'interface semi-conducteur/électrolyte sera la somme des contributions des deux bandes, $j_T = j_{BC} + j_{BV}$ mais en pratique on est amené à négliger la contribution d'une des deux bandes (BV pour un semi-conducteur de type n, BC pour un type-p).

- Pour un semi-conducteur de type-n

$$j_T \approx j_{BC} = j_{BC}^0 \left(1 - e^{\frac{e}{k_B T} \eta_{SC}} \right) \quad (\text{II. 61})$$

- Pour un semi-conducteur de type-p

$$j_T \approx j_{BV} = j_{BV}^0 (e^{\frac{e}{k_B T} \eta_{Sc}} - 1) \quad (\text{II. 62})$$

II. 3. 9. Processus électrochimique limité par la diffusion

Lorsque la vitesse de la réaction a été discutée au point II. 3.8 ; on a supposé que la concentration des réactifs à la surface de l'électrode est égale à celle au sein de la solution, c'est-à-dire que la réaction est lente par rapport à l'apport de réactifs à la surface. La cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert de charge à l'électrode et on peut la reconnaître car la vitesse de réaction n'est pas affectée par l'agitation de la solution.

Dans les électrodes semi-conductrices, la vitesse est contrôlée par le transfert de charge à l'électrode lorsque le recouvrement entre les états des électrons dans l'électrolyte et les bandes semi-conductrices est faible [4].

Si le recouvrement est bon, la cinétique de transfert de charge à l'électrode peut être si élevé que les réactifs sont épuisés près de l'électrode et que l'apport des espèces à la surface devient l'étape limitant de la vitesse. La réaction est alors dite contrôlée par diffusion.

Dans les deux cas (contrôle par le transfert de charge ou par diffusion), le courant traversant l'électrode est fonction de la concentration du réactif en solution, mais il présente une dépendance différente et comprend en général deux termes l'un est relatif au transfert de charge est l'autre est due à la diffusion. Par exemple, dans le cas d'une réduction irréversible de quelques espèces [Ox] [7] :

$$\frac{1}{j_{red}} = \frac{1}{k_c(zF [Ox]_b)} + \frac{1}{k_{dif}(zF [Ox]_b)} \quad (\text{II. 62})$$

Où $[Ox]_b$ est la concentration de l'espèce oxydée au sein de la solution, k_{dif} constante de vitesse relative à la diffusion et les autres symboles ont été définis précédemment. Si l'électrode tournante est utilisée pour contrôler l'agitation, la constante k_{dif} est donnée par [7]:

$$k_{dif} = 0.62 \cdot D_{Ox}^{2/3} \vartheta^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{II. 63})$$

D_{Ox} : étant le coefficient de diffusion de l'espèce Ox dans la solution, ϑ viscosité cinématique de la solution (cm^2s^{-1}), ω vitesse angulaire et 0,620 est un terme lié à la résolution mathématique du système.

Le tracé de $\left(\frac{1}{j_{red}}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{\sqrt{\omega}}\right)$ donne une ligne droite, où D_{Ox} peut être obtenu à partir de la pente et k_c à partir de l'intersection avec l'axe $\left(\frac{1}{j_{red}}\right)$.

II.4. Mécanisme d'électrodéposition des métaux sur un semi-conducteur

La cinétique et le mécanisme de l'électrodéposition des métaux et les phénomènes de formation de phases qui en découlent peuvent également être influencés de manière significative par les propriétés électroniques du substrat. Dans le cas du dépôt sur des substrats métalliques, la surface du substrat est un continuum d'états électroniques et, par conséquent, des sursaturations suffisantes pour la nucléation de la phase solide (M) sont généralement atteintes par l'application de surtensions cathodiques relativement faibles [23,24]. La situation devient toutefois plus compliquée dans le cas de l'électrodéposition de métaux sur des substrats semi-conducteurs.

L'influence de la zone de charge d'espace (ZCE) dans le semi-conducteur doit être prise en compte dans ce cas [24,25, 26]. Pour un semi-conducteur de type-n pas très fortement dopé, la concentration d'électrons en surface et la courbure de bande au potentiel réel de l'électrode jouent un rôle important dans le processus d'électrodéposition.

En négligeant l'influence des états de surface, le mécanisme de dépôt du métal dans ce cas dépend fortement de la position relative du potentiel d'équilibre $U_{M^{n+}/M}$ du couple redox en solution par rapport au potentiel de bande plate U_{bp} du substrat semi-conducteur (fig. II. 25).

- Si $U_{M^{n+}/M} \ll U_{pb}$, une couche d'accumulation en électrons est formée pour $U = U_{M^{n+}/M}$ et le dépôt de la phase métallique (M) se produit généralement à des surtensions cathodiques relativement faibles, comme sur des substrats métalliques (figure II. 25 a).
- Si le potentiel d'équilibre $U_{M^{n+}/M}$ est situé dans la bande interdite, et est plus positif que le potentiel de la bande plate $U_{M^{n+}/M} \gg U_{pb}$ une couche d'appauvrissement se forme dans le semi-conducteur de type n à $U = U_{M^{n+}/M}$.

Ainsi, des potentiels d'électrode plus négatifs que le potentiel de bande plate (U_{pb}) sont nécessaires dans ce cas pour atteindre une densité d'électrons suffisante à la surface (conditions

d'accumulation) et l'électrodéposition des métaux dans de tels systèmes se produit à des surtensions cathodiques élevées (fig. II. 25 b).

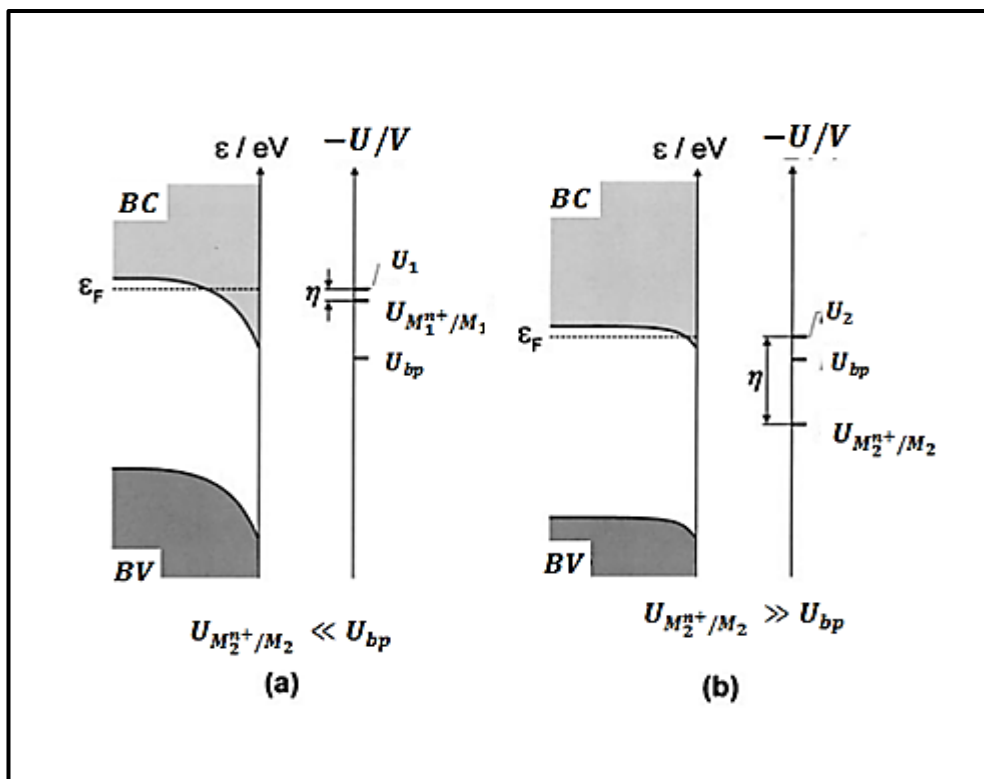


Figure II. 25. Schémas de diagrammes de bande de l'électrodéposition de différents métaux (M_1 et M_2) sur un n-semi-conducteur ayant un potentiel à bande plate U_{bp} . Les positions relatives des potentiels d'équilibre des métaux correspondants par rapport à U_{bp} sont également indiquées.

Cas (a) $U_{M_1^{n+}/M_1} << U_{pb}$ potentiel de dépôt U_1 ;

cas (b) $U_{M_2^{n+}/M_2} >> U_{pb}$ potentiel de dépôt U_2 [24].

II.5. Conclusion

Nous avons introduit les notions de base de la physique des semi-conducteurs et décrit l'interface qui se développe lorsqu'ils sont mis au contact avec un électrolyte. Nous avons examiné dans un premier temps la double couche électrochimique qui permet de décrire la répartition de charge de part et de l'autre de l'interface et détaillé les modèles structuraux décrivant cette dernière (Helmholtz, Gouy-Chapman, Stern et Graham). Aussi, nous avons discuté les diverses situations de zones de charges d'espace Z.C.E (appauvrissement, accumulation et équilibre) qui se forment lors de l'établissement du contact semi-conducteur électrolyte et l'échange de charge à l'interface.

Nous avons présenté un ensemble cohérent de relations et un diagramme permettant de construire le diagramme énergétique largement utilisé dans le processus d'électrodéposition des métaux et d'alliages sur les substrats semi-conducteurs. De plus, l'état de la surface peut être analysé par une mesure par rapport à une électrode de référence en utilisant des techniques standard telles que la courbe de Mott-Schottky. Les processus de transfert de charge entre l'électrode semi-conductrice et l'électrolyte ont été examinés, ils s'effectuent selon deux voies principales : (1) transfert de charge direct et iso énergétique entre la bande de conduction ou la bande de valence du semi-conducteur et les niveaux d'énergie de l'électrolyte ; (2) par l'intermédiaire des états de surface.

Ce rappel théorique de l'interface semi-conducteur /électrolyte qui a été présenté nous permet de bien avoir une meilleure connaissance de notre interface n-Si(111)/ électrolyte support en présence et en absence de l'additif (saccharine de sodium) qui fera le sujet du chapitre IV.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] A.W. Bott, *Electrochemistry of Semiconductors*, Current Separations, 17 (1998) 87.
- [2] L. Antoni, Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble spécialité : Science et Génie des Matériaux, Octobre (1996).
- [3] B. Sapoval, C. Hermann, *Physics of Semiconductors*, Springer-Verlag New York, Inc., (1995).
- [4] Pau. Gorostiza, Thèse de doctorat de l'Université de Barcelone Espagne : Science Physique, Décembre (1999).
- [5] N. E. Moulayat, Thèse de doctorat de l'Université d'Oran Es-Senia : Physique du Solide, (1999)
- [6] H. Gerischer, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. P. Delahay, Interscience, New York (1961) 139–162.
- [7] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed., Brooks/Cole, Belmont, USA (2014).
- [8] *Handbook of Electrochemistry*, in chapter 18, 1st ed., Cynthia G. Zoski, Elsevier Science (2006)
- [9] X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
- [10] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, (1996) 56
- [11] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, in Chapter 5, Woodhead Publishing: Cambridge, UK (2001)
- [12] D. Landolt, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, EPFL press, Lausanne, Switzerland (2007)102.
- [13] H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Verlag Weinheim, Germany (2015) 76.
- [14] S.P. Harrigton, T.M. Devine, ECS Transactions 19 (2009) 131.
- [15] B. Radim, *Advances in Physical Chemistry*, 2011 (2011) 1.

- [16] W. Schottky: *Simplified and extended theory of barrier-layer rectifiers*, Z. Physik. 118 569 (1942) 569.
- [17] S.R. Morrison: *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York (1980).
- [18] J.-N. Chazalviel, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 416.
- [19] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany (2015).
- [20] R. H. Wilson, L. A. Harris, M. E Gerstner, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 839.
- [21] H. Gerischer, in , *Physical Chemistry-An Advanced Treatise*, Vol. **9 A**, eds., H. Eyring, D. Henderson et W. Jost, Academic Press, New York (1970) .
- [22] Gerischer, H. (1985). *Semiconductor Electrodes and Their Interaction with Light*. In: Schiavello, M. (eds) Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors. NATO ASI Series, vol., **146**. Springer, Dordrecht Netherlands (1985)
- [23] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D*, **31** (1998) 1927.
- [24] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3255.
- [25] P. Allongue, E. Souteyrand, *J. Electroanal. Chem.* 286 (1990) 217.
- [26] P. Allongue, E. Souteyrand, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 79.

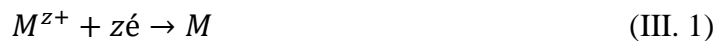
Chapitre III : Techniques expérimentales et caractérisations

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes techniques d'analyses électrochimiques, (voltammétrie, chronopotentiométrie, impédance électrochimique) ainsi que les techniques de caractérisation (physicochimique, morphologique, structurale, magnétique) utilisées dans notre travail.

III.1. Dépôt électrochimique

III.1.1. Élaboration de couches minces métalliques par électrodéposition

L'électrodéposition, étant le procédé proposé dans le cadre de cette étude pour la déposition des films magnétiques d'alliages Fe-Ni. L'électrodéposition est un procédé de production de matériaux utilisant un potentiel appliqué ou un courant circulant à travers une solution électrolytique qui contient des ions métalliques. Ces ions métalliques sont éventuellement réduits en atomes sur un substrat électriquement conducteur, formant ainsi des métaux, des alliages sous forme de revêtement. Ce procédé a fait ses preuves pour l'obtention des films magnétiques nanocristallins. L'électrodéposition se réalise dans une cellule contenant un bain électrolytique dans lequel sont plongés deux électrodes l'une est la cathode (charge négative) et l'autre est l'anode (charge positive) reliées aux bornes d'un générateur de courant (fig. III. 1). Le bain électrolytique est une solution chimique contenant des ions métalliques M^{z+} de charge positive. Le substrat (ou l'électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt est fixé sur la cathode. La polarisation des électrodes va provoquer une migration des ions métalliques vers la cathode, c'est-à-dire vers le substrat. Les ions métalliques sont neutralisés par les électrons é fournis par la cathode et se déposent sur celle-ci sous forme de métal M, suivant la réaction chimique :



Le dépôt formé sur la surface de la cathode peut être nanocristallin, si les paramètres de l'électrodéposition, par exemple la composition du bain, la température, le pH, l'additif, etc., sont correctement contrôlés [1]. Par ailleurs, l'électrodéposition est avantageuse car elle permet de faire croître un film conducteur de plusieurs centaines de microns. Notez que les films métalliques déposés par PVD ou CVD sont limités à quelques microns.

L'électrodéposition peut être mise en œuvre dans une cellule à trois électrodes par différents modes de polarisation d'une électrode : potentiostatique (Chronoampérométrie) ou galvanostatique (Chronopotentiométrie) et en mode pulsé ou continu.

Dans notre travail les couches minces de fer seul, du nickel seul et d'alliages Fer-Nickel de différentes compositions en fer ont été fabriquées en mode galvanostatique ou le courant traversant la cellule est contrôlé par le galvanostat. Ce mode d'élaboration sera décrit dans la partie (§ III. 2. 2. 2.) de ce chapitre.

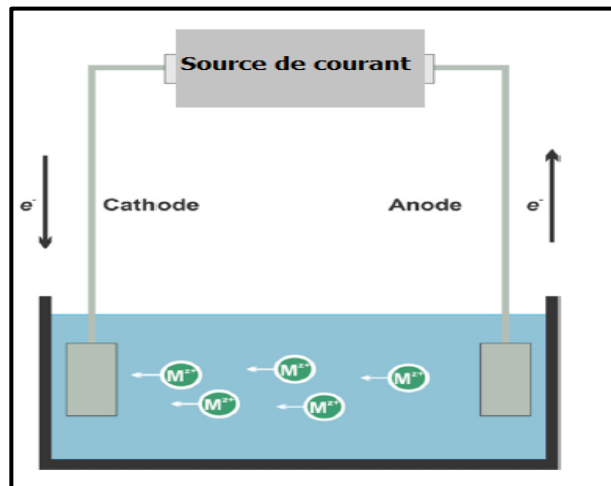


Figure III .1. Cellule d'électrodéposition [2].

III.1.2. Les solutions électrolytiques

Nous avons vu au chapitre I, qu'un grand nombre de travaux relatifs à l'obtention de couches minces FeNi sur un substrat en silicium et qui présentent des propriétés magnétiques intéressantes ont été réalisées avec le bain sulfate. Ces solutions électrolytiques dites simples sont composées de sulfate de Fer, de sulfate de nickel, d'acide borique et, dans certains cas, de saccharine de sodium. L'acide borique joue un rôle d'un tampon en limitant l'alcalinisation de la solution au voisinage immédiat de la cathode due à la réaction simultanée de décharge de l'hydrogène. De plus, il semble avoir un rôle de tensioactif qui améliore la morphologie du dépôt. L'ajout de l'additif saccharin de sodium améliore l'adhérence du film et raffine les grains. Nous avons donc réalisé notre étude sur ce type de bain. Nous avons utilisé des produits purs d'origine Prolabo. Le tableau (III. 1) suivant présente la composition du bain d'électrolyse utilisé pour les dépôts d'alliages fer-nickel. Le pH des solutions est ajusté par ajout de faible quantité de H_2SO_4 de concentration 0.01 M. Les essais ont été effectués à température ambiante 300 K et à la pression atmosphérique.

Avant chaque manipulation de dépôt ou de caractérisation électrochimique on désaère la solution électrolytique par de l'azote N_2 pendant une heure. Le fer est introduit dans la solution en dernier après cette étape.

Tableau III.1. Composition des solutions utilisées pour les dépôts des films FeNi.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
Ni SO ₄ , 6H ₂ O	9,285	0,060
Fe SO ₄ , 7H ₂ O	1,520 à 9,114	0,010 à 0,060
Na ₂ SO ₄	49,714	0,350
H ₃ BO ₃	24,732	0,400
saccharine de sodium (C ₇ H ₄ NNaO ₃ S, 2H ₂ O)	2	0,0008

Electrolyte Support

Le tableau III. 2 suivant donne la composition de solution, appelée électrolyte support (ES) :

Tableau III.2. Composition de la solution électrolyte support.

Composition	Concentration (g/l)	Concentration (mol/l)
Na ₂ SO ₄	49,714	0,350
H ₃ BO ₃	24,732	0,400
saccharinates de sodium (C ₇ H ₄ NNaO ₃ S, 2H ₂ O)	2	0,0008
pH est de la solution est ajusté à 3 et la Température 300 K.		

Solution pour l'étude de la tenue des films FeNi à la corrosion

La solution utilisée pour l'ensemble des manipulations concernant l'étude à la tenue à la corrosion des films FeNi électrodeposés, est une solution borate tampon de pH contenant :

- Acide borique [H₃BO₃]= 0.3 M
- borate de sodium [Na₂B₄O₇, 10 H₂O] = 0.075 M.
- Le pH de la solution est de 8.4

La solution est désoxygénée par de l'azote U pendant une heure avant l'introduction de l'échantillon dans la cellule, l'atmosphère d'azote étant ensuite maintenue à faible débit pendant toute la durée de la manipulation.

III.1.3. Dispositif expérimental

Pour réaliser les dépôts électrochimiques et la caractérisation électrochimique des échantillons Ni /Si(111), Fe/Si(111) et des alliages FeNi/Si(111) à différents teneurs en Fe nous avons utilisé un montage à trois électrodes reliées à potentiostat (fig. III. 2). Deux types de Potentiostat-Galvanostat ont été utilisés tout au long de ce travail de thèse, la caractérisation par voltampérométrie cyclique et les expériences de dépôt par chronopotentiométrie ont été réalisées avec un potentiostat/galvanostat (EG&G PAR 273A) piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel d'acquisition Power-suite qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie cet appareil est disponible au LPCM de l'UMMTO et au LEPMI Grenoble. Pour les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et de corrosion, un Autolab PGSTAT-30 piloté par le logiciel FRA 4.9 Software (Eco Chemie, the Netherlands)) a été utilisé. Cet équipement est disponible au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou.

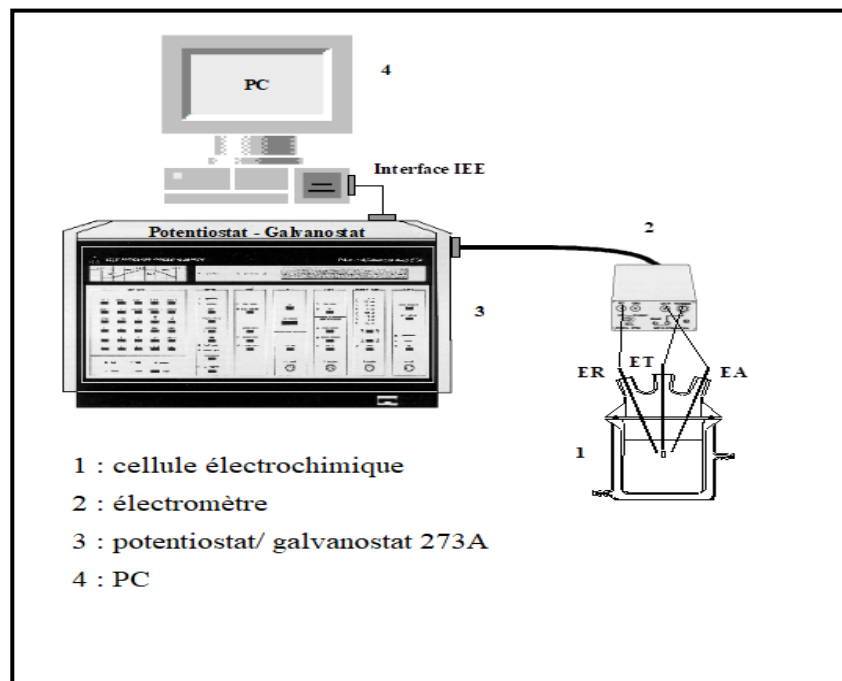


Figure III. 2. Schéma de principe utilisé pour réaliser les dépôts en mode galvanostitque et analyses électrochimiques [3].

III.1.3.1. La cellule

Nos mesures ont été réalisées dans une cellule en pyrex à double paroi (fig. III. 3 a) dans le volume réactionnel a été fixé à 250 cm^3 , suffisamment important pour que les concentrations ne varient pas pendant l'électrolyse. La régulation de la température de l'électrolyte est assurée grâce à un thermostat à circulation d'eau (maintenue $\approx 27\text{ }^\circ\text{C}$ durant les mesures électrochimiques). La solution est désaérée par un barbotage d'azote pendant quarante minutes. L'arrivée du gaz se fait par un tube de verre terminé par un fritté. Le couvercle en pyrex de la cellule permet d'assurer un positionnement constant des électrodes pour toutes les expériences effectuées.

Les mesures électrochimiques macroscopiques sont effectuées à l'aide d'un porte échantillon en téflon représenté sur la (fig. III. 3 b) spécialement conçu à cet effet. Ce porte échantillon est composé de : (1) embout fileté en téflon présentant une ouverture de diamètre 6 mm, (2) une tige filetée munie d'un contact électrique (3) tige servant de contact électrique et de support (4) joint assurant l'étanchéité.

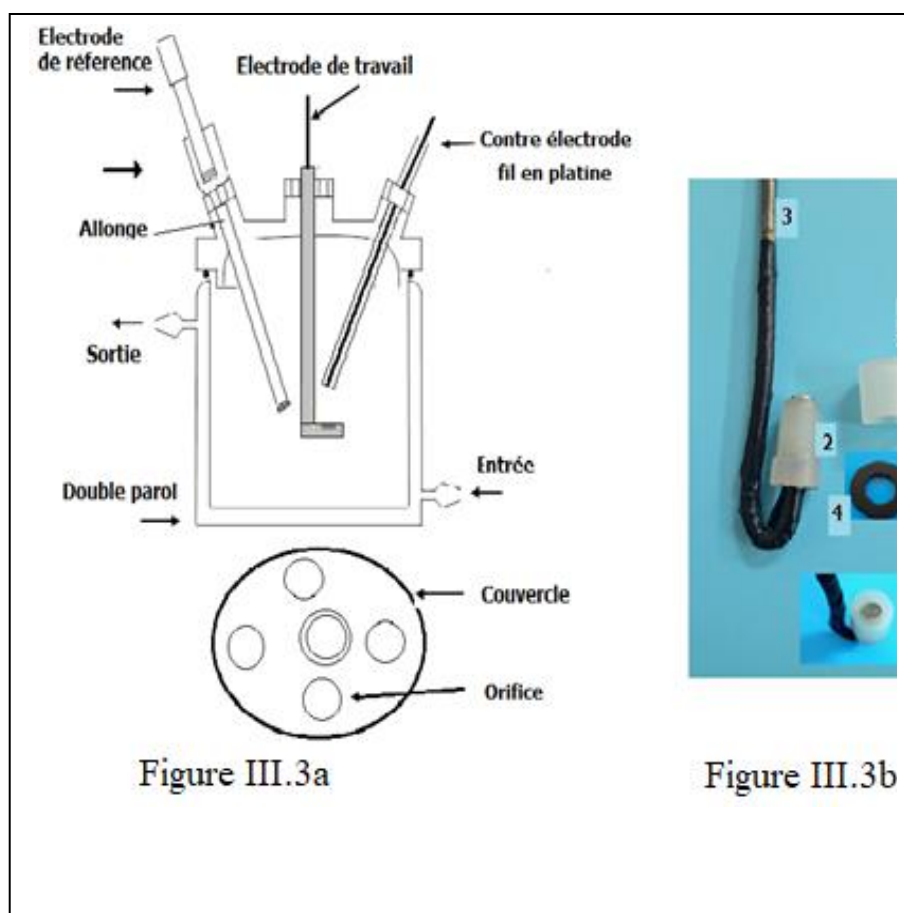


Figure III. 3. (a) cellule électrolyse, (b) photo du porte-échantillon

III.1.3.2. Les électrodes

Électrode de travail

C'est l'électrode dont la surface sert, dans notre cas, de site pour la réduction d'ions métalliques en solution. L'électrode de travail utilisée dans notre étude est le Silicium type-n (111) de résistivité 3 - 5 Ω cm dopé au phosphore fourni par SILTRONIX France.

Contre- électrode

Elle est constituée d'un fil de platine placé à l'intérieur d'un compartiment anodique séparé par un verre fritté : ainsi la composition de l'électrolyte étudié n'est pas modifiée par la réaction à cette électrode.

Électrode de référence

Les potentiels appliqués à l'électrode de travail tout au long des essais effectués sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.) en chlorure de potassium (ECS : $U = 0.24$ V/ ENH). Elle est séparée de la solution par une allonge terminée par un verre fritté contenant de sulfate de sodium servant de jonction liquide.

III.1.4. Préparation des substrats

L'électrodéposition a été réalisée sur du n-Si(111) monocristallin avec une résistivité de 3-5 Ω cm. Les plaquettes de silicium ont été découpées au moyen d'en carrés (1×1 cm²) qui ont d'abord été dégraissés dans de l'acétone bouillante pendant 10 min et nettoyés séquentiellement par ultrasons pendant 10 min dans de l'éthanol et de l'eau. Pour éliminer toute trace d'impureté, les électrodes en silicium ont été traitées pendant 30 min avec un mélange H₂SO₄ :H₂O₂ en proportion 3:1 chauffé à 80°C [4]. Le film d'oxyde natif présent à la surface a ensuite été éliminé par attaque avec une solution d'HF à 1% pendant 1 min et rincé soigneusement avec de l'eau désionisée. Des contacts ohmiques ont été formés en appliquant un eutectique Ga-In sur la face arrière des plaquettes. Les électrodes ont été montées sur un le porte-échantillon support en téflon et la surface de silicium exposée à la solution était de 0.26 cm². Le silicium a le pouvoir d'être très réactif à l'air humide et forme suite à ça l'oxyde de silicium. Pour cette raison, avant toutes expériences électrochimiques, la surface de l'électrode a été de nouveau attaquée pendant 1 min dans une solution d'HF à 1% et rincée dans de l'eau dé-ionisée. Cette étape sert à saturer ses liaisons, dites pendantes, par l'hydrogène afin d'empêcher ou de minimiser son éventuelle oxydation. Les

électrodes ont ensuite été immédiatement transférées dans le bain d'électrolyse préalablement désaérer.

III.2. Méthodes d'analyses électrochimiques

Lors un processus électrochimique, il y a toujours trois types de grandeurs importantes à suivre : le temps, le courant et la tension. Par conséquent, il existe un grand choix d'expériences possibles selon la grandeur choisie et sa dépendance temporelle. Quelques-unes sont énumérées ci-dessous

III.2.1. La voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est la technique la plus utilisée pour obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. La puissance de de cette technique résulte de sa capacité à fournir rapidement des informations considérables sur la thermodynamique des processus d'oxydoréduction et la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons, ainsi que sur les réactions chimiques couplées ou les processus d'adsorption. De plus, elle est souvent la première expérience réalisée dans le cadre d'une étude de dépôt électrochimique. Elle permet notamment de localiser rapidement les potentiels d'oxydoréduction des espèces électroactives et d'évaluer facilement l'effet des milieux sur le processus d'oxydoréduction. La voltampérométrie cyclique consiste en un balayage cyclique et linéaire d'une zone de potentiel choisie par l'expérimentateur comprise entre deux valeurs limites (U_{inf} , U_{sup}) à une vitesse constante $v = dU/dt$ (figure III. 4). La réponse en courant de l'électrode de travail [5,6] est enregistrée au cours de ce balayage. Le tracé courant-potentiel qui en résulte est appelé voltammogramme cyclique. En fonction de l'information recherchée, des cycles uniques ou multiples peuvent être utilisés. Le voltammogramme cyclique est une fonction complexe, dépendant du temps, d'un grand nombre de paramètres physiques et chimiques.

La figure III .4 b, illustre la réponse attendue d'un couple redox réversible au cours d'un seul cycle de potentiel (fig. III. 4 a). On suppose que seule la forme oxydée O est présente au départ. Ainsi, un balayage de potentiel négatif est choisi pour le premier demi-cycle, en partant d'une valeur où il n'y a pas de réduction.

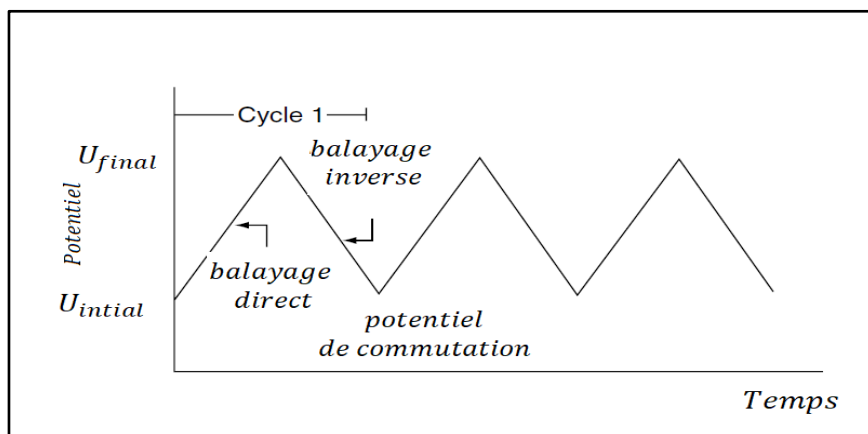


Figure III. 4 a. Signal d'excitation potentiel-temps dans une expérience de voltampérométrie cyclique [6].

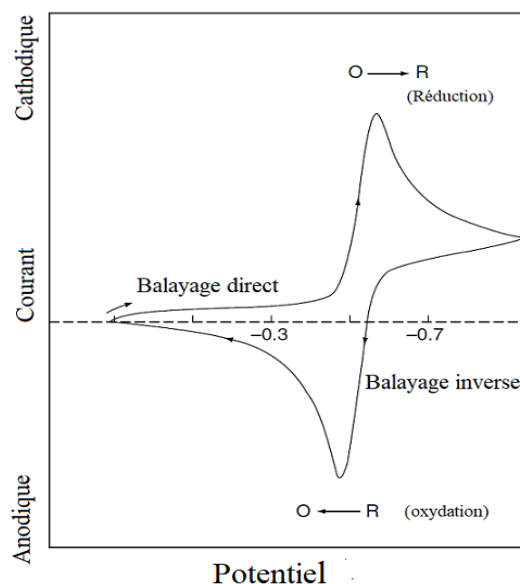


Figure III. 4 b. Voltammogramme cyclique typique d'un processus redox réversible
 $O + ne \rightleftharpoons R$ [6].

Lorsque le potentiel appliqué s'approche de U^0 caractéristique du processus d'oxydoréduction, un courant cathodique commence à augmenter, jusqu'à ce qu'un pic soit atteint. Après avoir traversé la région de potentiel dans laquelle le processus de réduction a lieu (au moins $\frac{90}{n} mV$ au-delà du pic), le sens du balayage de potentiel est inversé. Pendant le balayage inverse, les molécules R (générées pendant le demi-cycle avant et accumulées près de la surface) sont réoxydées en O, ce qui entraîne un pic anodique.

Les pics caractéristiques du voltampérogramme sont dus à la formation d'une couche de diffusion près de la surface de l'électrode.

Les paramètres caractéristiques d'une voltammétrie cyclique sont [6]:

- La vitesse de balayage
- Le potentiel en circuit ouvert U_{OCP} ou d'équilibre du système électrochimique (électrode de travail immergée dans le bain électrolytique),
- Le potentiel, imposé par l'expérimentateur.

Lors du balayage aller, si $U_{imposé} < U_{équilibre}$, le voltamogramme fait apparaître un courant cathodique dû au dépôt métallique et au dégagement de dihydrogène.

Lors du balayage retour, si $U_{imposé} > U_{équilibre}$, le voltammogramme donne un courant anodique relatif à la dissolution des espèces métalliques déposées durant l'aller.

III.2.2. Chronoampérométrie/ Chronopotentiométrie

Deux modes d'électrodéposition sont couramment utilisés pour le dépôt des métaux et de leurs alliages : La chronoampérométrie et la Chronopotentiométrie. Elles sont également fondamentales en analyses électrochimiques. En effet, chacune de ces techniques offre des avantages et des inconvénients qui dépendent du milieu et des métaux à déposer. Pour cette raison et avant d'entreprendre l'étude de l'électrodéposition des couches minces de FeNi, il était nécessaire de définir et comparer ces deux méthodes pour choisir laquelle utilisée dans notre étude.

III.2.2.1. Le mode potentiostatique (Chronoampérométrie)

Le principe de fonctionnement de cette méthode est simple, il consiste à imposer ou fixer le potentiel et mesurer la réponse en courant en fonction du temps (courbe $i(t)$). À $t = 0$ le potentiel (U_1) est changé instantanément vers une nouvelle valeur (U_2) correspondant à un potentiel choisi par l'expérimentateur (fig. III. 5 a). Il suffit en effet de connaître le potentiel de réduction du ou des métaux à déposer. A titre indicatif la (fig. III. 5 b) représente un schéma de la variation du courant en fonction du temps suite à l'application d'un échelon de potentiel à l'électrode de travail.

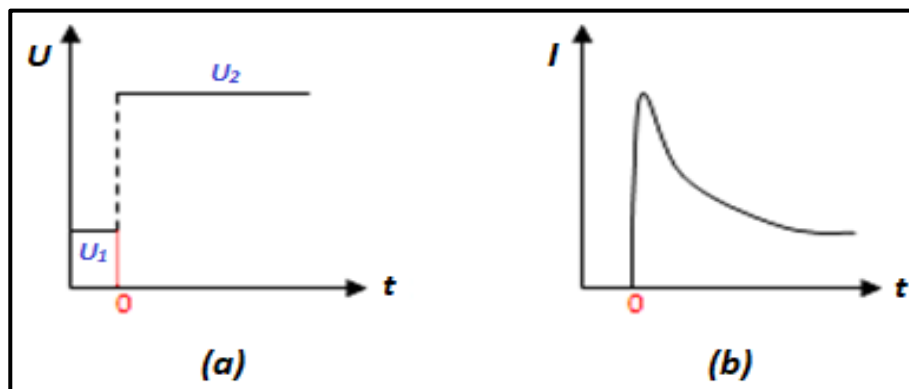


Figure III.5. (a) application d'un échelon de potentiel
(b) réponse en courant en fonction du temps [6].

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet l'étude et la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des dépôts métalliques. Elle permet de plus d'étudier la diffusion de l'espèce électroactive, la surface électroactive et la concentration molaire de l'espèce. Son avantage c'est qu'elle permet le contrôle des réactions, c'est à dire : pas de réaction non désirée si son potentiel est plus grand que celui appliqué. Par contre, elle permet le contrôle des réactions uniquement s'il n'y a pas de chute ohmique trop importante de plus, expérimentalement, il est nécessaire d'utiliser un potentiostat et un montage à trois électrodes (électrode de référence, électrode de travail, électrode auxiliaire).

III.2.2.2. Le mode galvanostatique (Chronopotentiométrie)

Cette expérience est en tout point similaire à la chronoampérométrie, à l'exception près que le vecteur d'entrée (tension) devient la réponse du système et le courant l'entrée (courbe $U(t)$). C'est une technique qui requiert davantage de validation puisqu'elle offre la possibilité de travailler au courant limite (cinétique maximale), mais elle est surtout très souvent suggérée comme méthode alternative à son homologue puisqu'elle offre la possibilité d'obtenir des dépôts de meilleure qualité structurale [7]. L'un de ses inconvénients est qu'elle nécessite au préalable de bien connaître la surface effective de la cathode sur laquelle seront déposés les métaux et alliages au risque de réactions secondaires non désirées si la densité de courant appliquée est différente de la densité de courant limite donnée. Ce désavantage peut être surmonté grâce à des portes-échantillons spécialement adaptés et c'est le cas dans notre étude. Par ailleurs, le calcul de charge Faradique nous permet de remonter à l'épaisseur de film déposée. La

masse déposée est proportionnelle à la quantité électrique ayant traversé le système, selon la loi de Faraday :

Considérons la réaction de réduction suivante :



$$m = \frac{Mit}{zF} = \frac{MQ_f}{zF} = \rho S e_p \quad (III. 1)$$

D'où
$$e_p = \frac{MQ_f}{z\rho SF} \quad (III.2)$$

m (g) : Masse de la couche considérée

e_p (cm) : Epaisseur du dépôt

M (g/mole) : Masse molaire du matériau déposé

z : Le nombre d'électrons impliqués dans le processus électrochimique

F : Le nombre de Faraday égal à 96500 C

S (cm²) : Surface géométrique de l'électrode de travail- surface sur laquelle a lieu le dépôt

ρ (cm⁻³) : Masse volumique du matériau déposé.

Enfin, dans le cadre de ce projet, nous avons donc choisi la méthode galvanostatique pour les raisons citées ci-dessus. La densité de courant à imposer est déterminée grâce à l'étude par voltammétrie cyclique.

III.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (abrégée par SIE ou EIS en anglais) [8-11] est une technique largement utilisée pour caractériser et diagnostiquer les mécanismes intervenant dans les processus de corrosion à l'interface métal/solution et ce, en faisant appel aux analogies qui existent entre le processus électrochimique et le circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées.

Cette technique de caractérisation permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système. Ainsi, afin de considérer que la mesure est effectuée sur un système linéaire invariant dans le temps, il suffit

d'appliquer une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel de très faible amplitude autour d'un point de fonctionnement supposé quasi stationnaire. De ce fait, sachant que cette méthode ne modifie que très peu le potentiel d'équilibre (tension de polarisation) des électrodes, il est possible de considérer le système comme quasi-linéaire autour de ce point de fonctionnement pendant la mesure (fig. III. 6) d'où une réponse électrique fiable correspondant à l'état du système au moment de la perturbation.

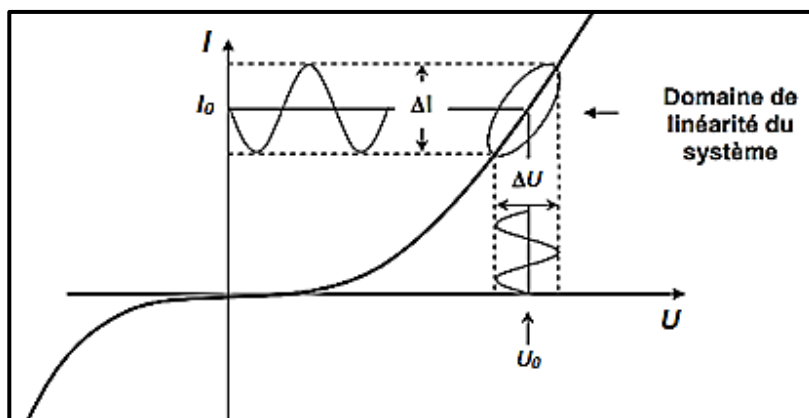


Figure III. 6. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire.

Expérimentalement, il est question d'appliquer une perturbation sinusoïdale (de pulsation $2\pi f$) en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre du système (signal d'entrée) à différentes fréquences et d'analyser l'amplitude et le déphasage du courant de réponse (signal de sortie) (Inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'appliquer une perturbation en potentiel.

- Le signal d'entrée est de la forme:

$$U(t) = U_0 + \Delta U(t) \quad (\text{III. 3})$$

Avec
$$\Delta U(t) = |\Delta U| \sin \omega t \quad (\text{III. 4})$$

Où ω est la pulsation de la perturbation (en rad s^{-1}) et $\omega = 2\pi f$ (f est la fréquence en Hz).

- Le signal de sortie est de la forme de :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad (\text{III. 5})$$

Avec
$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{III. 6})$$

Où ϕ est le déphasage entre $U(t)$ et $I(t)$.

L'impédance électrochimique, notée (Z), de l'interface étudiée est une grandeur complexe et est définie par le rapport entre la tension imposée et la réponse en courant obtenues pour chaque pulsation ω par l'équation :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta U(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z|e^{j\phi} = |Z| * (\cos\phi + j \sin\phi) \quad (\text{III. 7})$$

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad (\text{III. 9})$$

Où $\Delta U(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes et $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance données par les deux équations (III.10 et III.11).

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cos\phi \quad (\text{III. 10})$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \sin\phi \quad (\text{III. 11})$$

Pour avoir une image complète du système électrochimique étudié, cette mesure, valable pour une seule fréquence, sera répétée sur une gamme de fréquence. On obtient ainsi un ensemble de points qui constitue le spectre/diagramme d'impédance électrochimique.

Dans le cadre de cette étude, les spectres d'impédance seront réalisés avec les paramètres caractéristiques optimisés : Une tension alternative d'une amplitude de 5 mV et une gamme de fréquence appliquée allant de 10 kHz à 0.01 Hz ont été utilisées. Les spectres d'impédance ont été enregistrés dans une gamme de potentiel allant de -0.4 à 0.2 V.

Les résultats d'impédance électrochimique sont représentés graphiquement selon deux modes : Bode et Nyquist.

- La première, dite représentation dans le plan de Bode, consiste à tracer le logarithme décimal du module de l'impédance et le déphasage, en fonction du logarithme décimal de la fréquence.
- La seconde, dite la représentation de Nyquist, consiste à tracer dans le plan complexe, le vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont respectivement la partie réelle et l'opposé de

la partie imaginaire. Celle-ci est une représentation paramétrique en fréquence et peut être facilement analysé grâce à une modélisation par des circuits électriques équivalents.

Ces deux modes donnent des visualisations différentes des résultats mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées dans la représentation de Nyquist.

L'exploitation des spectres d'impédance permet l'obtention de nombreuses grandeurs entre autres, les paramètres cinétiques, les coefficients de diffusion, les conductivités, les capacitances, les constantes diélectriques ...etc. Elle permet également l'interprétation physique des résistances présentes dans le matériau : résistances dues au transfert de charge, de matière ...etc. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées, permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou encore conducteurs. Pour cela un schéma électrique équivalent de l'interface est effectué et cela grâce à l'ajustement des données enregistrées par le logiciel Equivalent Circuit Software (Equivcrt).

III.3. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Nous avons exploité principalement trois techniques de caractérisation physique : la microscopie électronique à balaye (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la magnétométrie.

III.3.1. La microscopie électronique à balayage et microsonde dispersive

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour réaliser des cartographies de la surface des échantillons afin de caractériser les différents dépôts. La sonde pour la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS pour Energy dispersive X-Ray Spectrometry), couplée au MEB, permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis. Toutes ces caractéristiques sont obtenues grâce au principe de l'interaction matière-rayonnement. En effet, les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon (fig. III. 7). L'interaction du faisceau (rayonnement) avec l'objet (matière) crée différentes émissions de particules accélérées vers des détecteurs spécifiques : les électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis ou encore les rayons X.

Ce sont les propriétés des électrons secondaires (SE pour Secondary Electrons) émis pour des faisceaux incidents de faible énergie (≈ 50 eV) et des électrons rétrodiffusés (BSE pour Backscattered Electrons) émis plutôt à des énergies plus élevées, qui sont exploitées dans le

MEB pour la visualisation de la morphologie ou la mesure qualitative de la composition des échantillons. Ils ne proviennent que des couches proches de la surface à quelques dizaines d'angströms.

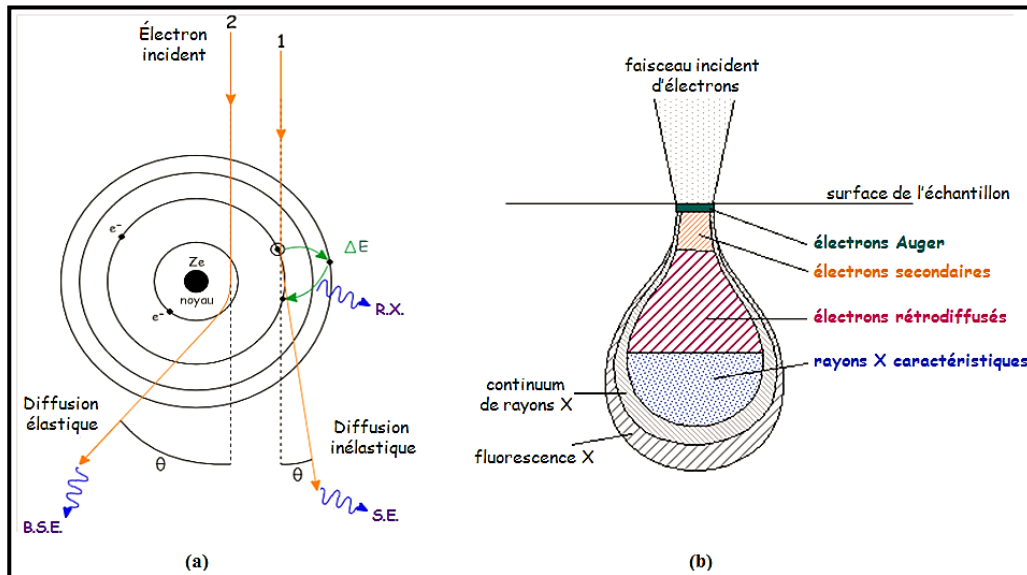


Figure III. 7. (a) Représentation schématique d'un atome en interaction avec un faisceau primaire d'électrons et les différentes émissions qui en découlent ;(b) Zone d'émission des différents rayonnements dans l'échantillon (poire d'interaction).

Lorsque l'on considère le flux d'électrons secondaires, celui-ci est transcrit en luminosité pour donner une image en noir et blanc avec un effet de relief pour la surface éclairée. En effet, le nombre d'électrons secondaires est fonction de l'angle d'incidence du faisceau dont l'intensité augmente avec les reliefs prononcés (bord, crête, sphère) et par conséquent l'augmentation de la brillance de ces zones.

Si l'on s'intéresse cette fois au flux d'électrons rétrodiffusés, c'est une information chimique mais aussi topographique que l'on obtient (cartographie de contrastes chimiques). En effet, le nombre d'électrons rétrodiffusés qui ressortent augmente avec le nombre de collisions élastiques à l'intérieur du matériau et donc avec le nombre d'électrons présents et par suite la avec le numéro atomique des éléments constituant l'échantillon. Plus le numéro atomique de l'élément chimique est important, plus la zone correspondante apparaîtra claire. Ainsi, l'analyse de la variation de l'intensité des électrons rétrodiffusés permet la mesure qualitative des éléments chimiques présents à l'intérieur de l'échantillon et donc sur l'homogénéité ou l'hétérogénéité de ce dernier.

- **Spectroscopie à dispersion d'énergie**

Le faisceau d'électrons incident du microscope est capable d'éjecter des électrons, situés sur les couches électroniques plus profondes, liés au matériau analysé sous la forme de photoélectrons. Lorsqu'un électron est éjecté il est remplacé par un électron d'une couche supérieure. Un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les deux couches est émis. Celui-ci a une énergie propre à l'élément chimique dont ils proviennent.

Grace à un détecteur spécifique, capable de trier par ordre d'énergie les photons X qu'il reçoit et les attribuer ensuite à un élément chimique via une base de données intégrée, il est possible de tracer un histogramme représentant l'analyse qualitative de l'échantillon. En comptant les photons en fonction de leur énergie, il est possible d'obtenir une analyse quantitative.

Un microscope électronique à balayage se compose essentiellement d'une source d'électrons (canon), d'une colonne électronique (lentilles condensatrices), des détecteurs pour tous les signaux et des dispositifs d'affichage et de sortie de données. La figure III. 8 présente un schéma représentatif du montage d'un microscope électronique à balayage.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans le cadre de ce travail est soit celui du LPCM de Tizi-Ouzou (Philips ESEM XL 30) soit un JEOL JSM-6700, couplé à un Spectromètre à dispersion d'énergie de la plateforme Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC) de Grenoble.

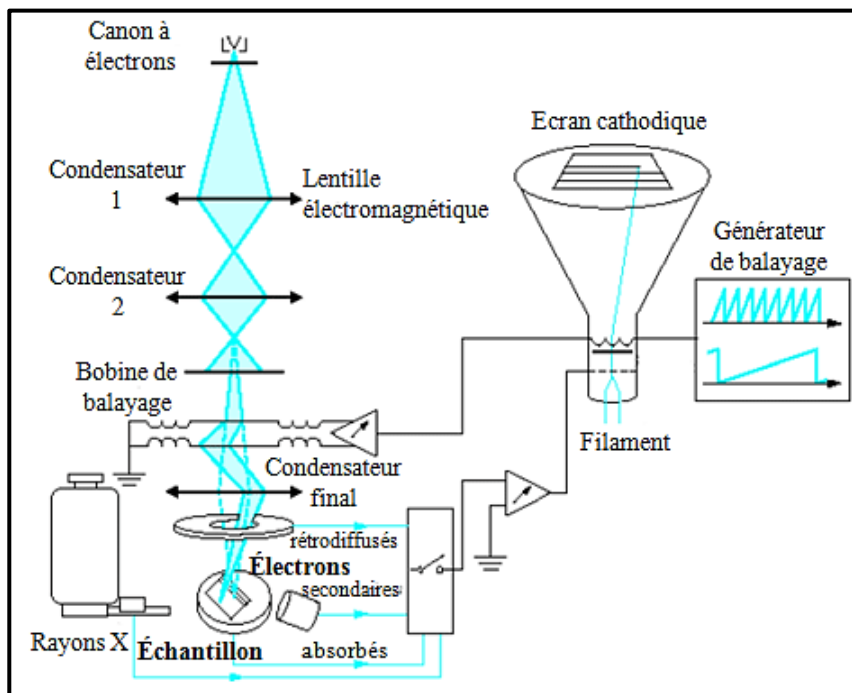


Figure III. 8. Schéma du montage d'un microscope électronique à balayage.

III.3.2. La diffraction des rayons X

La DRX (Diffractométrie au Rayons X) est une technique d'analyse de la structure cristalline d'un matériau qui utilise l'effet de diffraction des rayons X par un matériau cristallin. Elle consiste à irradier un échantillon avec des rayons X incidents monochromatiques, puis à mesurer les intensités et les angles de diffraction de ces rayons X (fig.. III. 9).

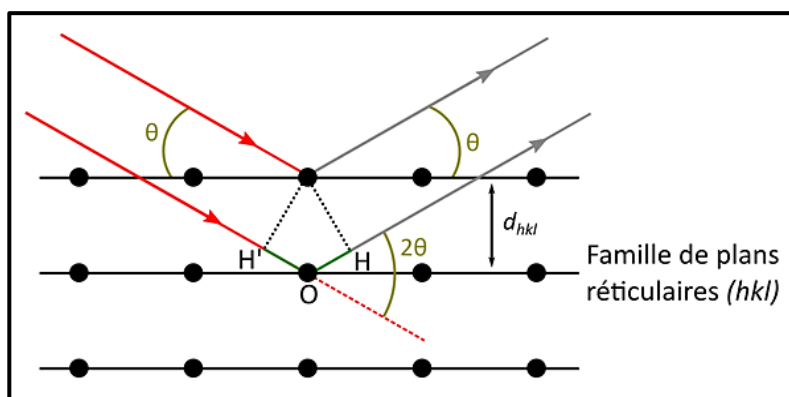


Figure III. 9. Schéma de principe de la diffraction X.

Pour un rayonnement incident faisant un angle θ avec une famille de plans (hkl), la relation entre la distance inter-réticulaire d_{hkl} et l'angle θ est donnée par la loi de *Bragg* (équation III. 12) [12]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.12})$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du rayonnement incident (Å), θ : Angle de diffraction (degré),
 d_{hkl} : Distance inter réticulaire (Å), n: Ordre de diffraction (entier naturel).

L'analyse des angles et de l'intensité des rayons diffractés permet d'accéder à diverses informations relatives à la structure cristallographique d'un matériau tels : le motif (cubique centré, cubique face centrée, orthogonal... etc) de la maille cristalline, l'orientation des grains, leur taille moyenne, leur état de contrainte mais aussi la nature des atomes la composant.

Nos mesures de diffraction des rayons X sur les films de Fe (pur), Ni (pur) et de FeNi électrodéposés ont été réalisées sur un diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO du centre de recherche et de développement CRD / Sonarach Boumerdès et avec les conditions opératoires suivants :

- ***Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO***, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV.
- Logiciels pour l'acquisition et traitement des données sont respectivement : ***DataCollector de PANalytical et HighScore Plus de PANalytical.***
- Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418
- Angle de départ [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 35,0000
- Angle final [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 55,0000
- Taille du pas [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0,0170
- Temps du pas [s]: 81,3950

III.3.3. Magnétomètre à échantillon vibrant

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM pour Vibrating Sample Magnetometer) est l'instrument le plus utilisé pour mesurer le moment magnétique des échantillons solides. Il permet de déterminer en fonction du champ appliqué et de la température, les propriétés de couches minces et de petits cristaux de nature diverse (oxydes magnétiques, métaux, ...).

Son principe de fonctionnement s'appuie sur la loi de Faraday, qui dit que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine[13]. Autrement dit, lorsqu'un échantillon, placé au centre de deux bobines (dites de détection), vibre dans le sens du champ appliqué (le long de l'axe z) un signal électrique est induit dans les bobines de détection supraconductrices. L'expression de la différence de potentiel induite est donnée par :

$$e = -\frac{d\Phi}{dt} = -\mu \frac{d\left(\frac{B}{I}\right)}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (\text{III. 13})$$

Où B est le champ magnétique produit dans les bobines de détection si elles étaient parcourues par un courant fictif I et μ le moment magnétique de l'échantillon analysé. Le rapport B/I ne dépendant que des bobines de détection, mais la variation $d(B/I)/dz$ dépend du mouvement de vibration de l'échantillon. A noter que l'instrument affiche le moment magnétique en unités e.m.u.

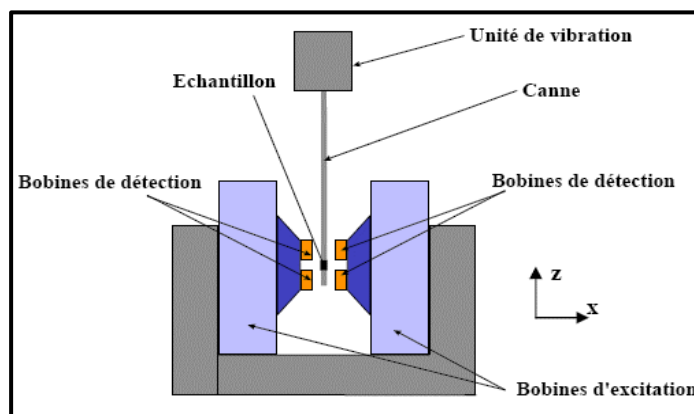


Figure III.10. Schéma de principe du VSM.

La caractérisation magnétique des couches minces FeNi est réalisée par un VSM-Oxford de l'institut Néel du CNRS Grenoble dont la gamme de températures accessibles s'étend de 2 K jusqu'à 300 K. Dans le cadre de ce travail, seules des mesures à température ambiante ont été effectuées.

III.4. Conclusion

Nous avons dans ce chapitre rappelé le principe des principales techniques d'élaboration et de caractérisation ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de ce travail de thèse.

Nous avons passé en revue, dans la première partie, les différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation électrochimiques des couches minces FeNi. Dans la seconde partie, nous avons décrit les techniques de caractérisations physico-chimiques utilisées pour étudier les propriétés structurales, morphologiques et magnétiques de nos couches minces produites.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, USA (2006).
- [2] A.M. Tarditi, M.L. Bosko, L.M. Cornaglia, *3.1 Electroless Plating of Pd Binary and Ternary Alloys and Surface Characteristics for Application in Hydrogen Separation*, in: M. Hashmi (Ed.), *Compr. Mater. Finish.*, Elsevier, Oxford (2017).
- [3] N. Lebbad, Thèse de doctorat d'Institut National Polytechnique de Grenoble spécialité : Electrochimie, septembre (1993).
- [4] M.L. Munford, thèse de doctorat en physique, Universidade Federal de Santa Catarina Brasil: Science Physique, octobre (2002).
- [5] A.J. Bar, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, John Wiley and Sons Publishers (2001).
- [6] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd ed. Wiley-VCH, New York (2006).
- [7] E.R. Spadaa et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) e891–e892
- [8] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, (1996).
- [9] K.AMAL Rahmouni, thèse de doctorat de L'université Pierre et Marie Curie paris (VI) spécialité : Électrochimie, Décembre (2005).
- [10] R. Solmaz, G. Kardas, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3726–3734.
- [11] N. V. Myung and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C136 - C144.
- [12] C. Kittel, 7^{ème} édition, Dunod, Paris (1998) 28-50.
- [13] É. du T. de Lacheisserie, M. Cyrot. *Magnétisme-II. Matériaux et applications*, Presses Universitaires de Grenoble, EDP sciences (1999).

Chapitre IV : Partie 1- Etude de l'interface silicium/solution

Ce chapitre est réservé à la présentation des principaux résultats obtenus durant ce travail et à leurs discussions. Il est subdivisé en deux parties : la première partie est consacrée à la caractérisation électronique de l'interface n-Si(111)/solution par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), en mettant en évidence l'effet de la saccharine sodique dihydraté (SAC) sur le comportement de cette interface. De plus, l'analyse de la structure des bandes d'énergie est utilisée pour prédire la voie énergétiquement possible pour le dépôt de l'alliage FeNi sur l'électrode n-si(111) Hydrogéné. Dans la seconde partie nous nous sommes focalisés sur l'élaboration des films ultra-minces FeNi sur un substrat monocristallin n-Si(111) en faisant varier la concentration des ions Fe^{2+} en solution et la présence ou non de l'additif organique (SAC), alors que la densité de courant, la température et le pH ont été fixés. Plusieurs caractérisations, morphologiques, chimiques, structurales et magnétiques, ont été effectuées sur les différents films obtenus. Enfin le pouvoir protecteur des films FeNi élaborés a été étudié au moyen de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

IV.1.1. Introduction

L'électrodéposition des métaux et alliages sur les substrats semi-conducteurs est un domaine de recherche très important. Il a été montré que l'électrodéposition est significativement influencée par les propriétés électroniques du substrat. Le silicium (Si) est le substrat le plus largement utilisé, le traitement chimique des surfaces de Si dans de l'acide fluorhydrique (HF) permet la formation de liaisons Si-H (surfaces hydrogénées) [1]. Pour permettre l'électrodéposition du métal sur ces surfaces, la connaissance des propriétés électroniques du Si(111)-H s'avère plus que nécessaire. La concentration en surface des électrons et la courbure des bandes à différents potentiels influencent fortement les cinétiques et le mécanisme de l'électrodéposition des métaux [2-4]. Krumm et al. [2] ont montré que les cinétiques de nucléation et de croissance des métaux dépendent fortement de la position du potentiel d'équilibre du métal par rapport à la position du potentiel de bande plate du substrat semi-conducteur. L'étude des états électroniques présents en surface est également indispensable pour comprendre les mécanismes de transfert de charges à la surface du substrat.

Dans le processus d'électrodéposition, des additifs organiques sont généralement introduits en raison de leur grand effet sur la morphologie [5], sur le mécanisme de nucléation et de croissance et sur la composition et la microstructure des dépôts [6]. Parmi ces additifs organiques, la saccharine de sodium di hydraté ($C_7H_4NaO_3S, 2 H_2O$) (noté par SAC) a depuis longtemps suscité beaucoup d'intérêt [7,8]. Alors que les différents travaux de la littérature, se rapportant sur l'introduction de la saccharine de sodium dans le bain d'électrodéposition, discutent de l'effet de la saccharine de sodium sur la rugosité de la surface, la taille des grains, la morphologie, la texture et la coercivité du dépôt ; aucun travail, à notre connaissance, n'a traité de l'effet de la saccharine sur les propriétés électroniques du substrat (n-Si(111) -H). C'est ce qui a motivé notre étude décrite dans la partie 1 du présent chapitre qui traite de l'influence de la saccharine de sodium di hydraté (SAC) sur les caractéristiques électroniques de l'interface n-Si(111)-H/électrolyte.

IV.1.2. Caractérisation électronique de n-Si(111)-H

Pour toutes nos mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons travaillé dans un bain électrolytique, qui servira comme électrolyte support des solutions des dépôts dont la composition est montrée dans le tableau IV.1 ci-dessous :

Tableau IV.1 : Composition du bain électrolytique utilisé pour l'étude de l'interface n-Si(111)-H/Solution.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	CONCENTRATION
sulfate de sodium	Na_2SO_4	0.35 mol. L ⁻¹
Acide borique	H_3BO_3	0.5 mol. L ⁻¹
la saccharine de sodium di hydraté	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.008 mol.L ⁻¹ (2g/L)

pH = 3 et à la température ambiante 300 K

IV.1.2.1. Analyse des courbes de Mott-Schottky (M-S)

Dans la présente étude, nous présentons d'abord les caractéristiques semiconductrices des surfaces n-Si(111)-H à travers l'analyse des courbes de M-S. Les figures (IV.1 et IV.2) illustrent les diagrammes d'impédance obtenus sur l'interface n-Si(111)-H/électrolyte à différents potentiels appliqués avec et sans la présence de SAC. Afin de mieux discerner les différents diagrammes, nous avons opté pour une représentation dans le plan de Bode et vu le nombre important de spectres d'impédance enregistrés, nous nous limitons à en présenter que quelques-uns relatifs à certains potentiels appliqués. Il est intéressant de constater que dans la gamme des fréquences balayées, et quel que soit le potentiel appliqué, les diagrammes d'impédance ont typiquement la même allure et les mêmes caractéristiques. On peut identifier au total deux constantes de temps associées à deux contributions capacitives en hautes et basses fréquences. On peut aussi remarquer que l'impédance du système dépend du potentiel appliqué, une augmentation de l'amplitude de l'impédance avec le potentiel appliqué est notée en présence et en absence de la SAC.

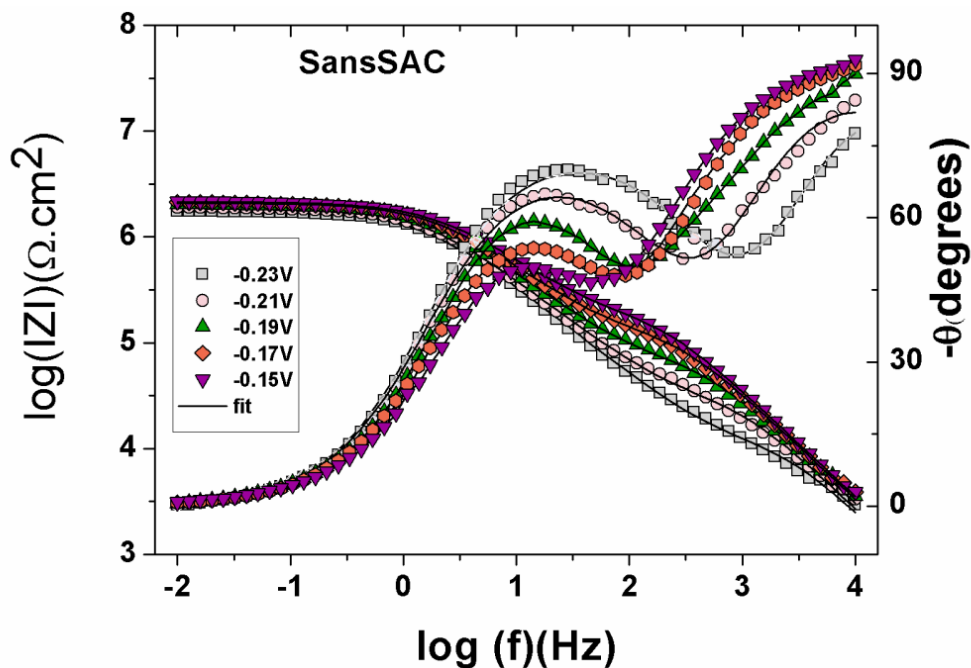


Figure IV.1. Spectres d'impédance (diagrammes de Bode) de n-Si(111)-H en fonction du potentiel appliqué en l'absence de SAC.

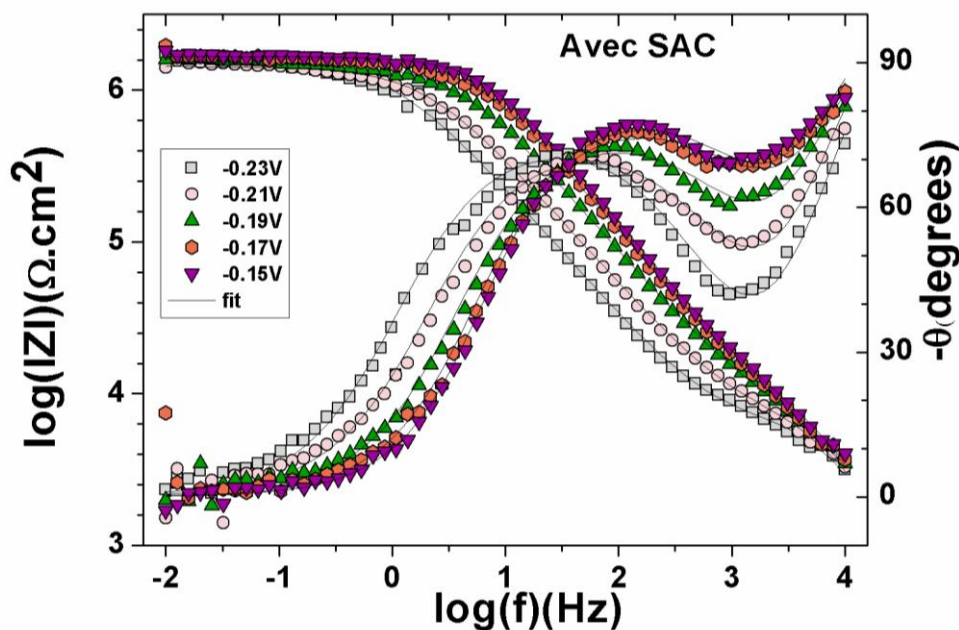


Figure IV.2. Spectres d'impédance (diagrammes de Bode) de n-Si(111)-H en fonction du potentiel appliqué en présence de SAC. (2g / L).

Différents circuits équivalents avec divers degrés de complexité ont été proposés dans la littérature pour modéliser la réponse de l'interface semiconducteur/électrolyte. Grâce à l'ajustement de nos données par le logiciel Equivalent Circuit Software (Equivcrt), nous proposons le circuit équivalent représenté sur la figure (IV.3).

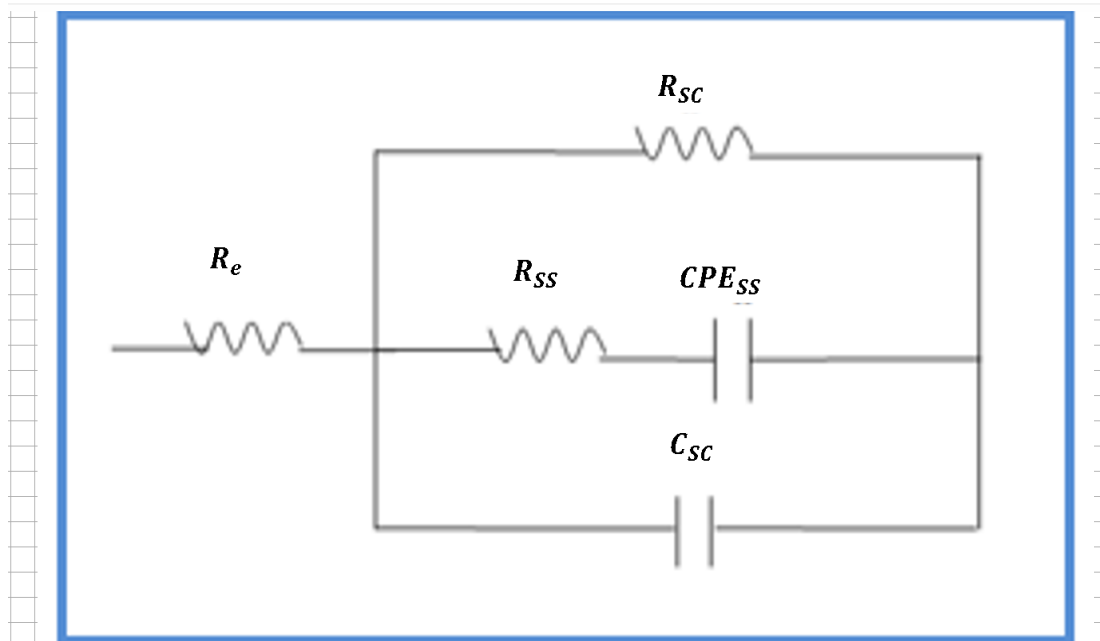


Figure IV.3. Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface étudiée

Comme on peut le constater, les ajustements obtenus à partir de ce circuit équivalent sont parfaitement superposables aux courbes expérimentales, ce qui montre que le circuit proposé tient compte des différents phénomènes physiques susceptibles de se produire sur notre interface.

Dans ce modèle, R_e est la résistance ohmique de la solution ; R_{SC} et C_{SC} sont la résistance et la capacité associées à la couche de charge d'espace ; R_{SS} et CPE_{SS} sont la résistance et le CPE associés aux états de surface. La présence d'états de surface dans la bande interdite du matériau donne une contribution supplémentaire à la capacité interfaciale. Les états de surface de Si-H en contact avec l'électrolyte se manifestent par une ou plusieurs branches parallèles RC.

L'élément à phase constant (CPE) a été introduit pour rendre compte du comportement non idéal de la capacité. Un CPE illustre une répartition des temps de relaxation résultant d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Deux classes de CPE se présentent, ceux engendrés par une distribution surfacique 2D des constantes de temps et ceux issus d'une distribution normale des constantes de temps.

La littérature a proposé plusieurs relations pour définir l'impédance d'un CPE (Z_{CPE}). La relation la plus communément adaptée se présente comme suit

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (IV.1)$$

Où $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire, Q et α sont les paramètres du CPE.

Sur les tableaux IV.2 et IV.3, nous avons résumé les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent après ajustement des spectres d'impédance associés à l'interface n-Si(111)-H/électrolyte en présence et en absence de la SAC. Les valeurs calculées des paramètres du circuit électrique montrent une nette dépendance des composants électriques du potentiel appliqué et de l'électrolyte support. Nous remarquons aussi que quel que soit l'électrolyte utilisé, les données collectées indiquent que jusqu'à -0.07 V, la polarisation entraîne une augmentation importante de la résistance de la zone de charge d'espace, montrant que la courbure de bande crée une barrière (barrière Schottky) pour les porteurs de charge et empêche leur flux. Notons aussi que pratiquement pour chaque potentiel appliqué, l'augmentation de R_{sc} est accompagnée d'une diminution de C_{sc} , indiquant une diminution des porteurs de charge dans la zone de charge d'espace. Notons également que ces interfaces présentent des résistances de l'ordre du $M\Omega.cm^2$, montrant que ces surfaces sont très résistives.

Tableau IV.2: Résultats d'ajustement des spectres d'impédance obtenus à différents potentiels sur n-Si(111)-H dans l'électrolyte support contenant 0.35 M Na_2SO_4 + 0.4 M H_3BO_3 en absence de la SAC.

E (V)	R_e (Ωcm^2)	R_{sc} ($M \Omega cm^2$)	C_{sc} (nF cm^{-2})	R_{ss} (k Ωcm^2)	$Q_{ss} \times 10^{-7}$ ($S^a \Omega^{-1} cm^{-2}$)	a_{ss}
-0.29	21.3	1.208	45.52	2.43	3.10	0.87
-0.27	21.3	1.38	34.56	3.63	2.79	0.87
-0.25	21.3	1.57	27.36	6.04	2.42	0.86
-0.23	21.3	1.75	24.48	13.78	2.08	0.83
-0.21	21.3	1.9	22.40	36.8	1.86	0.82
-0.19	21.3	2.01	20.88	82.5	1.53	0.81
-0.17	21.3	2.09	19.24	155.9	1.38	0.81
-0.15	21.3	2.15	18.20	233.5	1.20	0.80
-0.13	21.3	2.10	17.32	286.3	1.10	0.80
-0.11	21.3	2.10	16.56	279.2	1.22	0.78
-0.09	21.3	2.29	16.16	265.5	1.35	0.79
-0.07	21.3	2.39	15.80	229.6	1.61	0.79
-0.05	21.3	2.15	15.48	179.7	2.47	0.76
-0.03	21.3	2.04	15.16	135.5	3.95	0.73
-0.01	21.3	1.93	14.76	95	1.47	0.70
0.01	21.3	1.81	14.56	63.3	1.45	0.65
0.03	21.3	1.73	14.40	41.9	1.44	0.62

Tableau IV.3 : Résultats d'ajustement des spectres d'impédance obtenus à différents potentiels sur n-Si(111)-H dans l'électrolyte support contenant 0.35 M Na₂SO₄ + 0.4 M H₃BO₃ en présence de la SAC.

E (V)	R_e (Ω cm²)	R_{sc} (M Ω cm²)	C_{sc} (nF cm⁻²)	R_{ss} (k Ω cm²)	Q_{ss} × 10⁻⁷ (S^αΩ⁻¹ cm⁻²)	α_{ss}
-0.29	61.1	0.79	42.8	3.44	5.92	0.83
-0.27	61.1	0.89	30.12	4.20	6.92	0.82
-0.25	61.1	1.33	25.44	5.28	7.56	0.80
-0.23	61.1	1.50	21.12	7.99	4.76	0.84
-0.21	61.1	1.43	20.88	10.39	3	0.83
-0.19	61.1	1.50	19.92	14.99	1.52	0.83
-0.17	61.1	1.61	19.44	17.68	0.92	0.84
-0.15	61.1	1.67	18.72	21.81	0.60	0.87
-0.13	61.1	1.72	18.28	24.20	0.56	0.88
-0.11	61.1	1.75	18.08	27.56	0.56	0.90
-0.09	61.1	1.74	17.68	28.10	0.6	0.91
-0.07	61.1	1.70	17.28	28.61	0.68	0.92
-0.05	61.1	1.71	16.96	28.22	0.72	0.93
-0.03	61.1	1.63	16.96	27.51	0.88	0.93
-0.01	61.1	1.56	16.72	25.42	1.08	0.93
0.01	61.1	1.50	16.64	22.99	1.36	0.93
0.03	61.1	1.49	16.56	20.70	1.64	0.92

L'équation M-S est un outil très performant utilisé pour la caractérisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte, valable dans la zone d'appauvrissement du semi-conducteur.

La capacité différentielle mesurée de la couche de charge d'espace en combinant l'équation de Poisson et de Boltzmann conduit à la relation M-S suivante :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_q} \left(U - U_{bp} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (IV.2)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide (8.85×10^{-14} F cm⁻¹), ϵ la constante diélectrique de l'échantillon, q la charge de l'électron (1.602×10^{-19} C), k_B la constant de Boltzmann (1.38×10^{-23} J k⁻¹), N_q la densité des donneurs ou accepteurs, T la température et U_{bp} le potentiel de bande plate. $\frac{k_B T}{q}$ est de l'ordre de 25 mV à température ambiante.

La figure (IV. 4) illustre les courbes de M-S construites à partir de la collection des valeurs des capacités de la zone de charge d'espace (C_{sc}), obtenues après ajustement des spectres d'impédance. Comme le montre clairement la figure, le même comportement est quasiment obtenu sur le silicium en présence et en absence de la SAC dans l'électrolyte. Il est intéressant de constater aussi que les substrats n-Si(111)-H commencent à être complètement appauvris en électrons pour des potentiels supérieurs à - 0,3 V/ECS. A travers ces courbes, nous pouvons

distinguer deux régions pour lesquelles C^{-2} varie linéairement avec le potentiel, c'est à dire, variation de type Mott-Schottky. Les deux régions de linéarité sont de pentes positives confirmant le caractère de type n de Si(111)-H. Les sections linéaires sont bien marquées dans l'électrolyte sans la SAC.

La présence de deux pentes sur les courbes de M-S a été interprétée différemment dans la littérature. Certains l'attribuent à une distribution inhomogène des donneurs [9], d'autres l'expliquent par un changement du type et/ou de la densité des donneurs avec le potentiel [10] et d'autres enfin supposent qu'elle est lié à l'ionisation de donneurs profonds issus d'un second niveau donneur dans la bande interdite [11]. Selon Miyazaki et al. [12], la diffusion d'atomes d'hydrogène dans le substrat au voisinage de la surface de n-Si(111)-H modifie la densité des dopants.

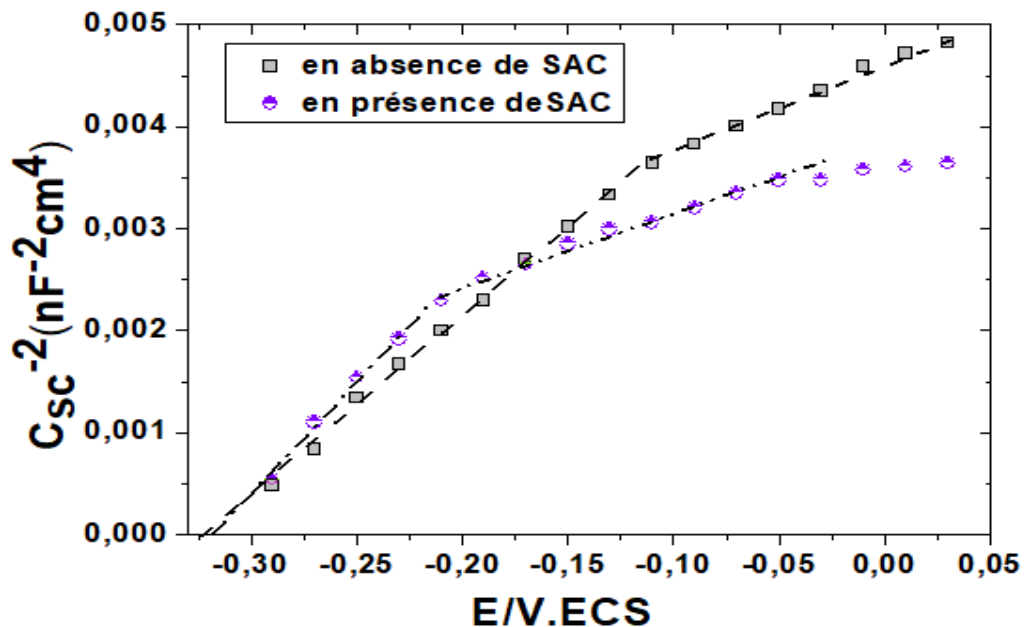


Figure IV.4. Courbes de Mott-Schottky de n-Si(111)-H. Effet de l'ajout de la SAC

Les niveaux donneurs propres à la bande de conduction et les donneurs des niveaux profonds ont contribué à la capacité de l'électrode. Les densités des donneurs N_{D1} et N_{D2} sont respectivement déterminées à partir des pentes des première et seconde sections linéaires. Pour le calcul de N_{D1} ou N_{D2} , une valeur de la constante diélectrique de 11,9 a été prise [13]. Le tableau IV.4 regroupe les caractéristiques semiconductrices (densités des donneurs et potentiels de bande plate) obtenues en présence et en absence de la SAC.

Tableau IV.4 : Caractéristiques semiconductrices de n-Si(111)-H évaluées à partir des sections linéaires des courbes de M-S de la Fig.IV.2

	$N_{D1} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$N_{D2} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$E_{bp} = U_{bp} \text{ (mV)}$
en absence de SAC	5.48×10^{14}	1.62×10^{15}	- 318
en présence de SAC	6.5×10^{14}	1.38×10^{15}	- 324

A partir des premières régions de linéarité des courbes de M-S, les valeurs des densités de donneurs obtenues sont de l'ordre de 6.5×10^{14} et $1.38 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans la solution contenant de la SAC et elles sont de l'ordre de 5.48×10^{14} et $1.62 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dans la solution exempte de la SA C. Les potentiels de bandes plates (U_{bp}) obtenus par extrapolation des premières sections linéaires sur l'axe des abscisses ($C_{sc}^{-2} = 0$) sont de -318 mV et de -324 mV dans les solutions exempte et contenant de la SAC respectivement. Au vu des résultats obtenus, on peut conclure que la présence de la SAC dans l'électrolyte ne semble pas affecter significativement les propriétés semiconductrices (densité des donneurs et potentiels des bandes plates) du silicium hydrogéné.

IV.1.2.2. Mesures de capacitance des états de surface

Les propriétés électroniques de n-Si(111)-H ont été de plus étudiées en examinant la présence et les propriétés de ses états de surface.

Les états de surface peuvent induire un transfert de charge, fournir des centres de recombinaison et interagir en tant que sites de nucléation pour le dépôt du métal. Pour déterminer les caractéristiques des états de surface, la capacité des états de surface C_{SS} a été extraite des mesures d'impédance.

Plusieurs modèles ont été développés pour estimer la capacité interfaciale à partir des paramètres du CPE, les plus connus sont : *(i)* Modèle de Hsu et Mansfield dédié aux distributions normales des constantes de temps [14], *(ii)* Modèle de Brug développé pour des distributions surfaciques [15] et *(iii)* Modèle développé par Hirshorn et al. [16] appelé la loi de puissance dédié aux distributions normales de résistivités.

En considérant une distribution surfacique des constantes de temps, la capacité des états de surface a été déterminée en utilisant le modèle de Brug. Dans ce cas, la capacité effective est exprimée comme suit :

$$C_{eff} = \left[Q \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_t} \right)^{(\alpha-1)} \right]^{1/\alpha} \quad \text{(IV.3)}$$

Pour le calcul de la capacité des états de surface, R_t a été remplacé par R_{SS} obtenu à partir de l'ajustement des données d'impédance. La capacité d'états de surface (C_{SS}) est définie comme suit [17] :

$$C_{SS} = \left(\frac{e^2}{4k_B T} \right) N_{SS} (\cosh \left[\frac{E_{SS} - E_F}{2k_B T} \right])^{-2} \quad (IV.4)$$

Où N_{SS} est la densité d'énergie des états de surface par unité de surface, E_{SS} est le niveau d'énergie de l'état de surface et E_F le niveau de Fermi.

C_{SS} est proportionnel à N_{SS} , alors, l'estimation de C_{SS} nous permet d'estimer la densité des états de surface. C_{SS} atteint son maximum lorsque la fonction cosh atteint son minimum (= 1). Au maximum, nous avons alors :

$$C_{SS}^{max} = \left(\frac{e^2}{4k_B T} \right) N_{SS} \quad (IV.5)$$

Le maximum dans le graphe de C_{SS} en fonction de U est directement lié à la densité de l'état de surface.

La figure IV.5-a et b illustre la dépendance en potentiel des capacités des états de surface des électrodes n-Si(111)-H dans des solutions exempte et contenant de la SAC. Comme on peut le constater, l'effet de la SAC sur n-Si(111) -H est fortement mis en évidence dans l'évolution de C_{SS} .

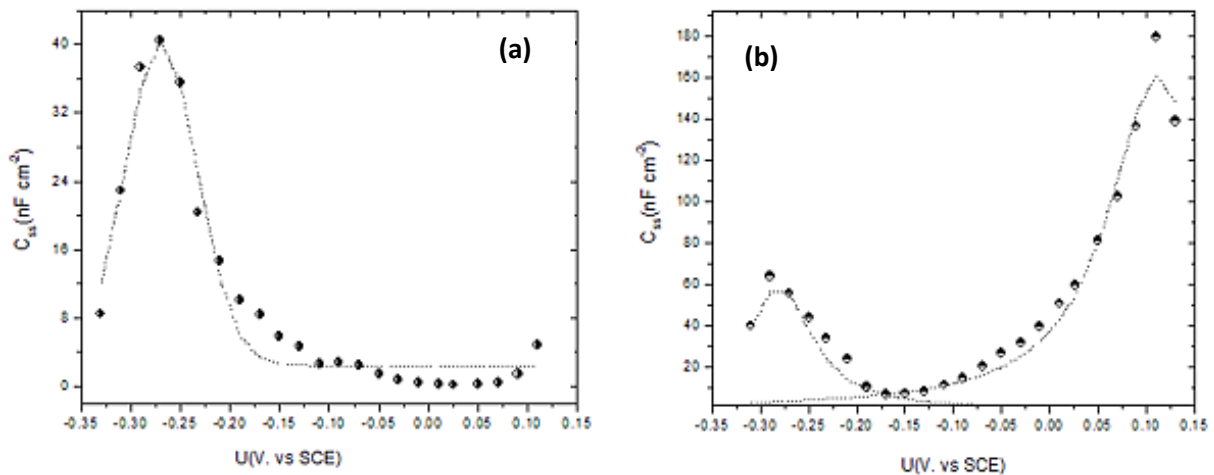


Figure IV.5. Capacité des états de surface en fonction du potentiel appliqué.
(a) en absence de la SAC et (b) en présence de la SAC.

La densité et la distribution des états de surface sont principalement influencées par la présence de l'additif. En l'absence de la SAC (fig. IV.5 -a), une densité d'états de surface significative se présente à des potentiels plus cathodiques que -0,15 V. À des potentiels plus anodiques, la valeur de C_{SS} reste faible et constante. De plus, la courbe ne montre qu'un seul maximum à partir duquel la densité et la position énergétique de la densité des états de surface peuvent être dérivées. En effet, une densité des états de surface de $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ est obtenue à un potentiel d'états de surface $U_{ss} = -0,26\text{V}$. La très faible densité des états de surface obtenue, typique aux surfaces propres (au moins 10^{11} cm^{-2}) peut s'expliquer par la saturation des liaisons pendantes due à la présence d'atomes d'hydrogène à la surface.

Une densité d'états de surface de $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, caractéristique de la surface hydrogénée, a déjà été rapportée pour le n-Si(111) à un pH <7 par Oskam et al. [3,18]. Des densités d'états de surface comprises entre 10^{10} - 10^{11} cm^{-2} ont également été rapportées pour le n-Si(111)-H chimiquement décapé par Jakob et al. [19].

En présence de la SAC (fig. IV 5-b), la surface de l'électrode présente des valeurs de C_{SS} plus élevées, et donc un nombre d'états de surface plus élevé. Deux maxima peuvent facilement être déconvolués à partir desquels les densités d'états de surface de $3.51 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et 10^{11} cm^{-2} situées respectivement à -0.28 et 0.11 V sont obtenues.

Il est intéressant de noter que dans les solutions sans et avec la SAC, les niveaux d'énergie associés sont plus positifs que le potentiel de la bande plate ($U_{bp} \approx -0,3\text{V}$), c'est-à-dire qu'on est dans une gamme de potentiel où la surface n-Si(111) -H est appauvrie en électrons. Ainsi, ces états de surface peuvent participer aux processus de transfert de charge à des potentiels supérieurs à U_{bp} .

Dans le cas d'une jonction semi-conducteur/solution électrolytique, les états de surface sont d'origines diverses. Ces états de surface peuvent être intrinsèques et se développer à partir de liaisons pendantes sur la surface du silicium. Ils peuvent également résulter de l'adsorption ionique et de la diffusion à la surface. Les états énergétiques qui piègent les ions à la surface du semi-conducteur par absorption sont considérés comme des états de surface [20,21]. Il est intéressant de mentionner qu'en présence et en absence de la SAC, le premier niveau d'état monoénergétique est situé aux alentours de -0,3V. Le même niveau de l'état de surface a déjà été rapporté par Belaidi et al. [22]. Selon ces auteurs, les courbes 'capacité-potentiel' de n-Si(111)-H présentent un pic caractéristique proche de -0,3 V. Ce pic a été attribué aux états d'interface associés à la pénétration de l'hydrogène dans la région proche de la surface. La procédure de préparation chimique des surfaces de n-Si(111)-H entraîne une diffusion de l'hydrogène dans la région subsurface. Johnson et al. [23] et Pearton et al. [24] ont rapporté que l'hydrogène interdiffusé se traduit par des états électroniques dans la région subsurface de n-Si(111) -H. Dans les travaux de

Lévêque et al. [25], deux niveaux de défauts liés à l'hydrogène ont été déterminés en dessous du bord de la bande de conduction. Le premier niveau provient d'un centre de lacunes d'oxygène partiellement saturé d'hydrogène (un complexe VOH), tandis que le second a été attribué à un complexe impliquant une monolacune et un atome d'hydrogène (un complexe VH).

Ainsi, en considérant les résultats ci-dessus, on peut suggérer qu'en l'absence et en présence de la SAC, l'hydrogène pourrait être associé aux premiers pics situés vers -0,3 V. La diffusion de l'hydrogène dans le réseau de silicium génère des états électroniques dans la bande interdite. En présence de la SAC, le pic de capacité supplémentaire autour de 0,11 V suggère la présence d'un type distinct d'états de surface [26].

Lorsque la surface hydrogénée s'oxyde, la formation d'oxyde a lieu préférentiellement dans certaines régions de la surface n-Si(111) -H. Ainsi, les états de surface à 0,11 V seraient associés à des intermédiaires d'oxydation. L'adsorption d'espèces organiques provenant de la molécule (SAC) peut être la source des états de surface supplémentaires. Il est bien connu que la saccharine contient des liaisons polaires entre le carbone et l'azote, l'oxygène et le soufre, l'azote et l'hydrogène et deux liaisons polaires soufre-oxygène. Lorsque la SAC est adsorbée en surface, un transfert de charge partiel est produit entre la molécule et n-Si(111) -H et une liaison covalente est formée. Généralement, la tendance à former une plus forte liaison de coordination augmente dans le sens suivant $O < N < S$. L'affinité de l'oxygène pour Si peut s'expliquer par la force de la liaison Si-O, plus forte que la liaison Si-Si. Le réseau d'oxygène à la surface peut former des états donneurs profonds.

IV.1.2.3. Diagramme énergétique expérimental de l'interface n-Si (111)/solution

La figure IV.6 présente un diagramme énergétique de n - Si(111) en contact d'une solution de dépôt à pH = 3 et à 300 K. Les bandes d'énergie de n-Si(111) et les niveaux d'énergie des couples Fe^{2+}/Fe , Ni^{2+}/Ni et H^+/H_2 sont représentés par rapport à l'électrode de référence ECS.

La solution d'étude choisie est celle qui correspond à l'obtention du dépôt d'alliage Ni₄₅Fe₅₅, elle est constituée de : 0.06 M Ni²⁺+0.03 M Fe²⁺ +ES + 2g/L SAC. Ce diagramme peut être établi en suivant la procédure décrite à la partie (§ II.3.7) et les résultats obtenus dans la section (IV.1.2.1).

a) Côté semi-conducteur

• Le potentiel de bande plate mesuré par la relation de Mott-Scottky en présence de l'additif SAC est $U_{bp} = -0.324 V/ECS$ (tableau IV. 4) est directement positionné sur l'échelle des potentiels.

• le potentiel de l'électrode de n-Si(111)-H dans la solution à courant nul mesuré au moyen du potentiostat /galvanostat $U_{OCP} = -0.180 V/ECS$.

A partir de ses deux mesures on détermine la courbure de bande $\Delta\phi_{SC}$:

$$\Delta\phi_{SC} = U_{OCP} - \Delta\phi_{SC} \approx 0.144 V/ECS$$

$\Delta\phi_{SC} > 0$ La courbure est dirigée vers le haut.

De la (figure II. 7) on extrapole le niveau du potentiel de la bande de conduction U_{BC} qui se situe au environ de 250 mV au-dessus du potentiel de Fermi (potentiel de bande plate de Si). U_{BC} , est localisé à -0.574 V/ECS. Le potentiel de la bande de conduction en surface est le potentiel de la bande de conduction auquel on rajoute la courbure de bande, on a alors :

$$U_{CS} \approx -0.718V/ECS$$

Par ailleurs le gap du silicium $E_g(\text{Si})=1.12 \text{ eV}$ on déduit que la bande de valence en surface U_{VS} se situe à +0.382 V/ECS

b) Côté électrolyte

Les potentiels d'équilibre des couples oxydo-réduction présents en solution sont :

- Pour une concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ M}$

$$U_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.44 + \frac{0.059}{2} \log(0.03) = -0.48 \text{ V/ESH} = -0.72 \text{ V/ECS}$$

- Pour une concentration $[\text{Ni}^{2+}] = 0.06 \text{ M}$ $U_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.54 \text{ V/ECS}$

- Pour un pH = 3 $U_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.177V/ECS$

- les potentiels correspondant aux états de surface sont les pics des courbes $C_{SS} = f(U)$ qui correspondent respectivement à 0.10 et - 0.29 V/ECS.

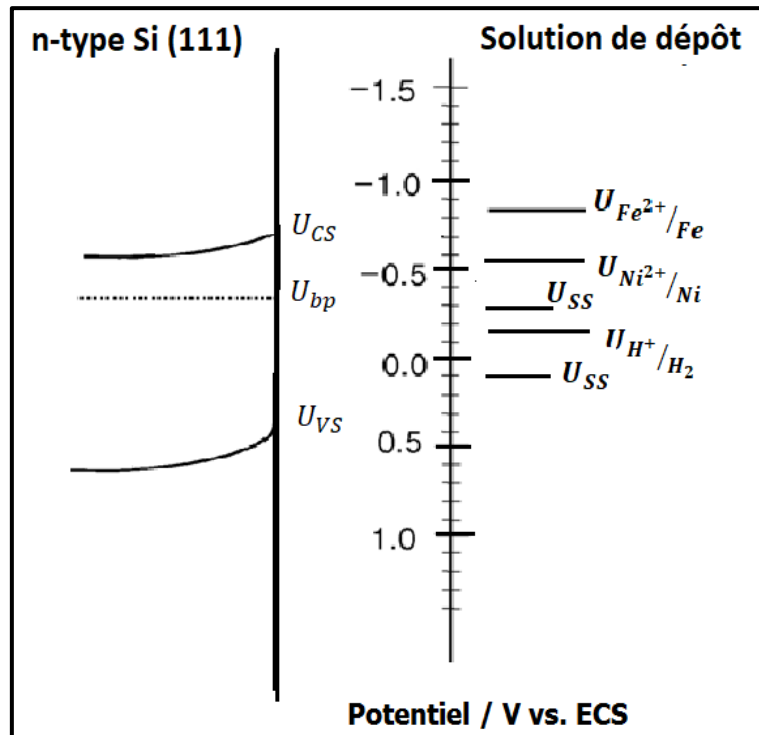


Figure IV. 6. Diagramme énergétique de l'interface (n-Si(111)-H/solution de dépôt) à l'équilibre, pH 3 et température 298 °K.

On constate que la position de potentiel d'équilibre calculé pour chacun des couples redox (Fe^{2+}/Fe), (Ni^{2+}/Ni) et de H^+/H_2 est localisée au-dessus (plus cathodique) du potentiel de bande plate U_{bp} .

Ce résultat explique d'une part absence de dépôt de chacun des métaux de Fe et de Ni au potentiel libre à U_{OCP} (c'est-à-dire sans appliquer un potentiel) [27]. D'autre part l'électrodéposition de chacun des métaux Fe et Ni nécessite une application d'une faible surtension η [2] et que le dépôt s'effectue par la bande de conduction car les niveaux du potentiel redox de chacun des métaux cité précédemment chevauche avec celui de la bande de conduction [24].

Dans le cas de codeposition de l'alliage FeNi, d'un point de vue thermodynamique, les ions H^+ devraient d'abord être réduits de la solution, suivis des ions Ni^{2+} et Fe^{2+} . Lorsqu'un potentiel cathodique est appliqué, la courbure de bande de n-Si se déplace vers le haut avec le niveau de Fermi, E_F , jusqu'à ce que le potentiel de bande plate soit atteint. Une polarisation cathodique supplémentaire entraînera l'accumulation d'électrons dans la zone de charge d'espace. La majorité des électrons circulent depuis la bande de conduction à travers l'interface, et réduisent les cations qui diffusent depuis la solution. Il est également bien connu qu'un co-dépôt anormal peut se produire pendant le dépôt de Fe-Ni, dans lequel le métal le moins noble, Fe, se dépose préférentiellement au métal noble Ni. La réduction de Fe^{2+} et Ni^{2+} est suivie par la réduction d'hydrogène.

IV.1.3. Conclusion

La caractérisation de l'interface n-Si(111)-H /Solution nous a permis de conclure les points suivants :

- Les mesures Mott-Schottky ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques semi-conductrices de l'interface n-Si(111)-H/électrolyte.
- Le phénomène d'absorption de SAC sur la surface n-Si(111)-H est mis en évidence par les changements observés dans la distribution et la densité des états de surface.
- Des densités d'états de surface faibles sont trouvées en particulier dans une solution sans saccharine.
- Les états de surface résultent principalement de la pénétration de l'hydrogène dans la région subsurface n-Si(111)-H et des intermédiaires d'oxydation.
- En comparant la position énergétique des bords de bandes de électrode de silicium avec le niveau d'oxydoréduction du Fe et de Ni en solution, il a été démontré que le processus de transfert de charge avec la bande de conduction est énergétiquement favorable. En outre, la réaction d'évolution de l'hydrogène est fortement compétitive avec le dépôt de Fe et de Ni en particulier après une phase initiale de nucléation, car elle est catalysée sur les clusters métalliques déposés.

Chapitre IV : Partie 2 - Electrodeposition et caractérisation morphologique, physico-chimique et magnétique des films minces FeNi

IV.2.1. Introduction

Dans cette deuxième partie du chapitre, nous présentons les résultats de la réalisation expérimentale des dépôts de films minces métalliques de Fe pur, Ni pur et d'alliages FeNi à différents teneurs en Fe par électrodéposition sur un substrat en silicium. En préliminaire nous avons examiné l'effet de l'additif organique saccharine de sodium et le temps de dépôt sur la morphologie et l'adhérence des films obtenus. Ensuite l'effet de la variation de la concentration des ions Fe^{2+} dans l'électrolyte à concentration fixée de Ni^{2+} sur (la composition chimique, les propriétés structurales, microstructurales et magnétiques) des films électrodéposés sera étudié. Aussi par cette étude les conditions électrochimiques de préparation d'un permalloy de meilleure qualité possible avec la composition préférée du Ni et du Fe. (C'est-à-dire 45 at.% de Ni et 55 at. % de Fe) ont été examinées.

Nous avons également exploré, par impédance électrochimique, les propriétés de protection vis-à-vis de la corrosion des films élaborés, en fonction de la teneur en fer.

IV.2.2. Choix du bain électrolytique

Le bain utilisé au cours de cette étude est un bain purement sulfate. Néanmoins il contient certains additifs comme l'acide borique qui joue le rôle d'un tampon qui génère les ions H^+ , ce qui permet de stabiliser le pH de la solution et le sulfate de sodium qui améliore la conductivité du bain. La saccharine de sodium di hydraté est ajouté en petites quantités afin d'améliorer la qualité du dépôt (une bonne adhérence, taille des grains très fines et réduction des contraintes internes). Le tableau (IV.5) résume les différentes concentrations des constituants de l'électrolyte utilisées pour l'étude de la cinétique d'électrodéposition de l'alliage FeNi.

Tableau IV.5 : Composition du bain électrolytique utilisé pour le dépôt d'alliages FeNi.

Nom	Formule chimique	Concentration
Sulfate de Nickel	$NiSO_4, 6H_2O$	0.06 mol. L ⁻¹
Sulfate de Fer	$FeSO_4, 7H_2O$	0.01-0.06 mol. L ⁻¹
Sulfate de Sodium	Na_2SO_4	0.35 mol. L ⁻¹
Acide borique	H_3BO_3	0.4 mol. L ⁻¹
Saccharine de Sodium (SAC)	$C_7H_4NNaO_3S. 2H_2O$	0.008 mol.L ⁻¹ (2g/L)

IV.2.3. Analyse de la cinétique électrochimique des dépôts Fe, Ni et alliages FeNi dans les bains sulfates dilués

Afin de bien comprendre le mécanisme de dépôt de l'alliage binaire FeNi et optimiser les conditions adéquates pour son dépôt, nous avons commencé par la caractérisation du comportement électrochimique du substrat de Si(111) dans l'électrolyte support (sans les ions métalliques) en absence et en présence de la saccharine de Sodium di hydratée(SAC), cette étape permet de détecter toute réaction supplémentaire qui peut avoir lieu et son potentiel. En d'autres termes cerner les réactions d'oxydoréduction des deux couples redox (Ni^{+2}/Ni) et (Fe^{+2}/Fe).

IV.2.3.1. Etude du comportement électrochimique du substrat de Si(111) dans l'électrolyte support

La figure IV.6 regroupe les courbes densités de courant-tension enregistrées sur une électrode n-Si (111) dans l'électrolyte support (tableau III. 2) en absence et en présence de 2g /L de saccharine de sodium (SAC). Le pH de la solution est ajusté à 3 et la vitesse du balayage en potentiel est fixée à 20 mV s⁻¹.

En partant du potentiel d'abandon ($U_{OCP} = -0.18 \text{ V/ECS}$) on peut noter l'apparition d'un palier de courant qui commence au environ de - 0.35 V/ECS et qui peut être attribué à la réduction des ions H⁺, ce qui est en accord avec la valeur calculée de potentiel thermodynamique de Nernst à pH=3 qui est de $U_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.4\text{V/ECS}$. Le courant augmente à partir de U = -1.12 V/ECS pour atteindre une limite à -1.37 V/ECS. Au-delà de -1.4 V/ECS, le courant augmente de nouveau rapidement, cet effet peut être attribué à la fois à la réduction des ions H⁺ et à la réduction de l'eau. Lors du balayage retour un faible courant anodique apparait à 0V/ECS attribué à l'oxydation de silicium. D'autre part, il est important de noter qu'en présence de SAC le potentiel de réduction des ions H⁺ est déplacé vers des valeurs plus négatives et la valeur du courant cathodique a diminué.

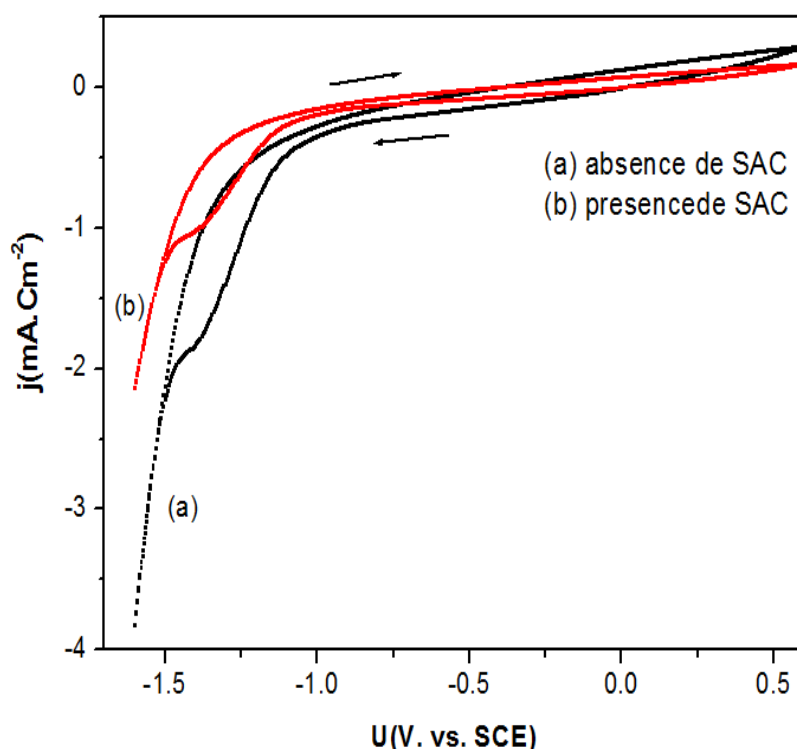


Figure IV.6. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur *n*-Si (111) dans l'électrolyte support contenant $0.35 \text{ mol.L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0.4 \text{ mol.L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, en absence et en présence de SAC. $\text{pH} = 3$, $V_b = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.2.3.2. Effet de la concentration des ions du fer en solution sur le potentiel de dépôt du système FeNi

À l'issue de l'étude précédente, nous avons opté pour l'utilisation de la SAC comme additif dans le bain complet contenant 0.35 mol.L^{-1} de Na_2SO_4 , 0.4 mol.L^{-1} de H_3BO_3 , 0.08 mol.L^{-1} (2 g/L) de $\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 0.06 mol.L^{-1} de NiSO_4 . La figure IV.7 regroupe les voltammogrammes des électrodes *n*-Si(111) hydrogénées dans des solutions à différents rapports molaires ($\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) pour une concentration fixe en Ni^{2+} (0.006 mol.L^{-1}). Dans la partie cathodique des voltammogrammes, lors du balayage aller, on peut noter que l'on n'observe pratiquement pas d'augmentation de courant entre -0.45 et -1.1 V/ECS , qui est la gamme de potentiel où la réaction de l'évolution de l'hydrogène est dominante, tel qu'il a été déjà constaté dans l'étude de l'électrolyte support.

L'augmentation du courant observé à partir de -1.1 V/ECS , est vraisemblablement due à la réduction des ions Ni^{2+} et Fe^{2+} . Cette valeur de potentiel est très proche de celle rapportée par Gao et al. [27] qui ont constaté une surtension de dépôt importante par rapport à un dépôt sur un

substrat métallique. Par ailleurs, nous avons remarqué un changement de la vitesse de réduction à des potentiels inférieurs à -1.3 V/ECS et ceci pourrait être probablement lié à la formation des hydroxydes de Fe et de Ni dans cette gamme de potentiels où la réduction de l'hydrogène et la réduction de l'eau sont importantes qui a pour conséquence une augmentation du pH interfacial.

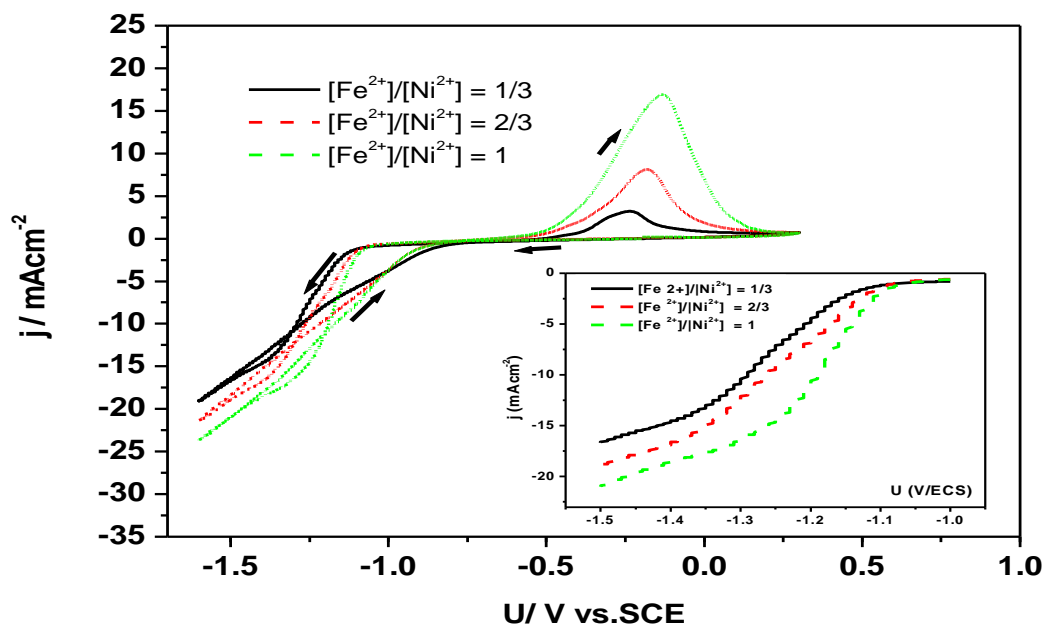
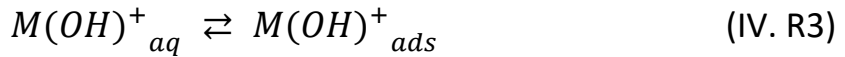
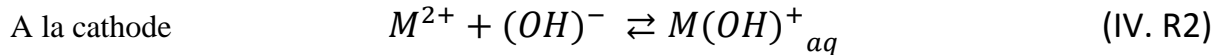
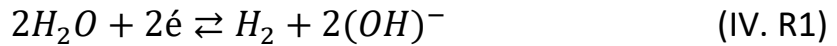
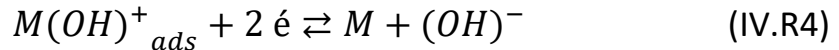


Figure IV.7. Voltammogrammes cycliques enregistrés sur n-Si (111) dans la solution complète à différentes concentrations de Fe^{2+} . $pH=3$, $V_b=20\text{ mV s}^{-1}$.
Figure en insert : branche cathodique des voltammogrammes.

L'effet de la concentration de fer est bien mis en évidence dans les courbes en insert lors du balayage linéaire en potentiel dans le sens cathodique : on voit dans ces courbes que le potentiel cathodique correspondant à la codéposition du système FeNi se déplace légèrement vers des potentiels plus anodiques au fur et à mesure que la concentration en Fe^{2+} en solution augmente, ce qui indique que la cinétique de dépôt de l'alliage FeNi est fortement régie par le phénomène appelé codéposition anormale où le métal le moins noble (Fe) se dépose préalablement [28, 29, 30]. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer. En général, le mécanisme proposé pour ce comportement d'électrodéposition est basé sur la formation et l'adsorption des ions hydroxydes des métaux sur le substrat qui peut être exprimé comme suit [28,30, 31] :



Par la force électrostatique à la cathode



Le renouvellement de (OH^-) dans l'équation (IV.R1) favorise la formation des monohydroxydes $M(OH^+)$ où M indique les atomes nickel ou fer. Etant donné que les constantes de dissociations de $FeOH^+$ et $NiOH^+$ qui sont $5.78 \cdot 10^{-8}$, $4.50 \cdot 10^{-5}$ respectivement, la concentration de $FeOH^+$ sera beaucoup plus élevée que celle $NiOH^+$ ce qui fait que les sites d'adsorption pour le $NiOH_{ads}$ devraient être occupés par le $FeOH_{ads}$.De plus la capacité d'adsorption de $FeOH^+$ est supérieur à celle de $NiOH^+$ [31] et par conséquent, le dépôt de Ni devrait être partiellement inhibé et le dépôt de fer est favorisé. Bien que, de nombreuses tentatives aient été faites pour expliquer la codéposition anormale des alliages, il n'y a pas encore de consensus universel sur la question.

Lors du balayage retour des voltammogrammes cycliques, on peut remarquer la présence d'un croisement entre la branche cathodique et anodique, ceci est un comportement typique du processus de nucléation et de croissance : en effet à l'aller le dépôt s'effectue sur le substrat de Silicium Si propre et au retour le dépôt s'effectue sur un substrat déjà recouvert d'un pré-dépôt FeNi, la différence entre les deux potentiels de dépôt est due à la surtension de cristallisation.

Dans la partie anodique des voltammogrammes, un seul pic de dissolution du dépôt FeNi apparaît à partir d'environ -0,6 V/ECS, son intensité augmente avec l'augmentation de la concentration en ions Fe^{2+} dans le bain. L'oxydation du silicium a lieu à 0,1 V/ECS.

L'estimation du rendement de dépôt de l'alliage FeNi peut être obtenue à partir des voltammogrammes par le calcul du rapport des charges (Q_a/Q_c) avec (Q_a : charge électrique nécessaire à la dissolution du dépôt et Q_c : charge électrique engagée dans le processus de réduction), Les valeurs du rendement obtenues augmentent de 9 à 32% en augmentant la concentration en ions Fe^{2+} dans le bain électrolytique. Ce faible rendement peut être attribué à la nature diluée du bain utilisé dans ce présent travail.

IV.2.4. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Sur la base de l'étude précédente, plusieurs films d'alliages FeNi avec différentes teneurs en Fe ont été synthétisés en mode galvanostatique avec une densité de courant constante de -6 mA.cm^{-2} (le potentiel d'électrode correspondant se situe dans l'intervalle $[-1.1, -1.3 \text{ V}]$ qui dépend de la concentration de Fe^{2+} dans le bain). Les figures IV.8-a et IV.8-b représentent les images MEB des films minces FeNi électrodéposés pendant 12s (premiers stades de dépôt) et 300 s respectivement et à différentes concentrations de fer.

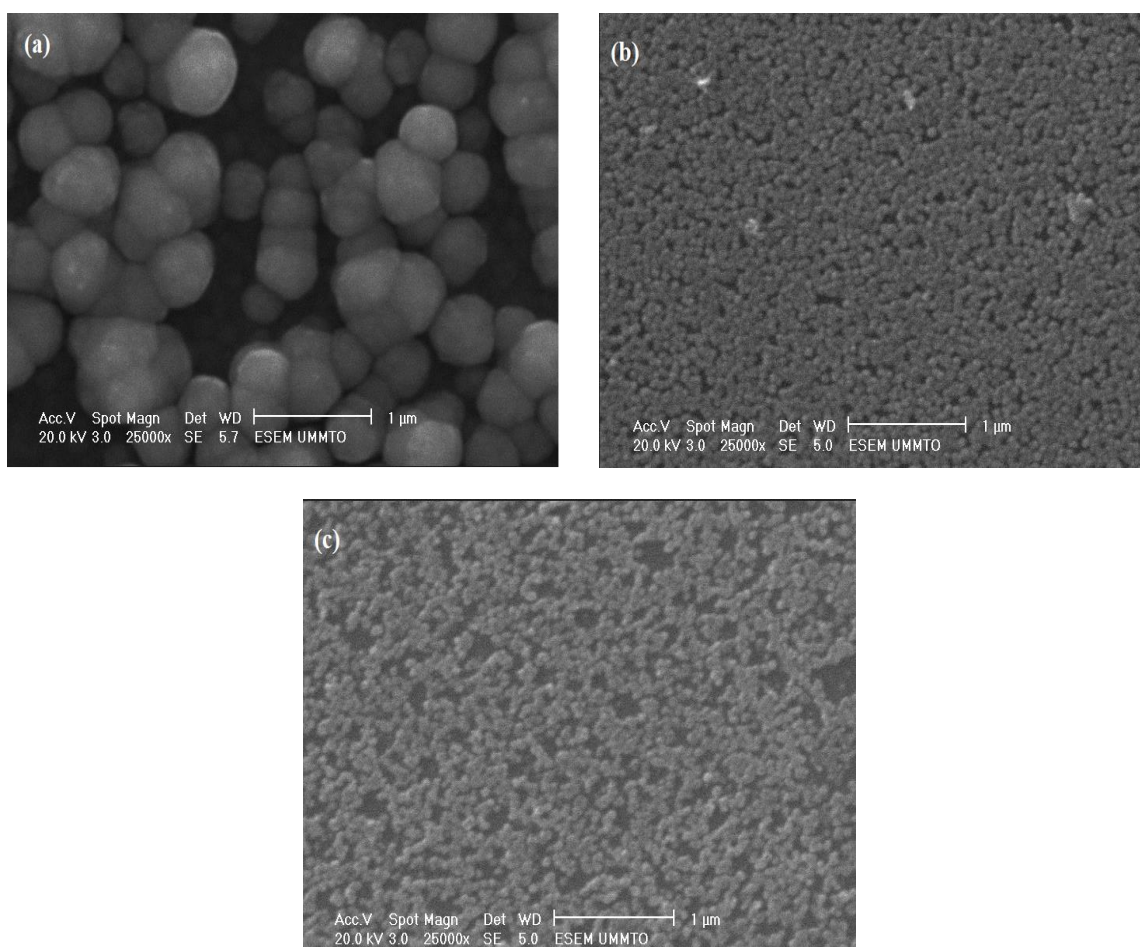


Figure IV.8-A. Images MEB (25000x) des couches minces FeNi électrodéposées avec une densité de courant $j = -6 \text{ mA/cm}^2$ et pendant 12 s en présence de SAC et à différentes concentrations de Fe^{2+} , (a) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$.

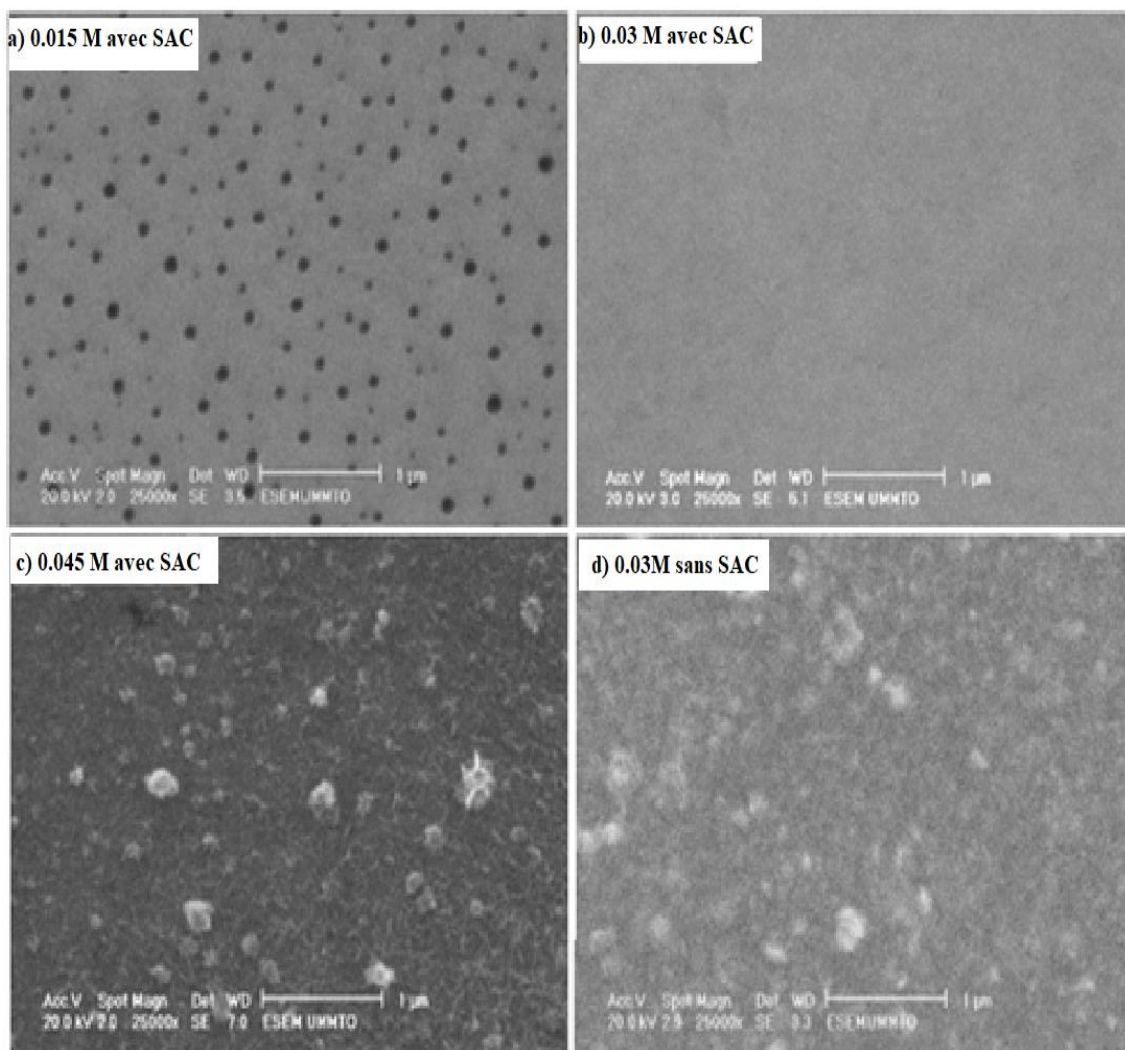


Figure IV.8-B. Images MEB (25000X) des couches minces FeNi électrodéposées pendant 300s à -6 mA/cm^2 en présences de SAC et à différentes concentrations de Fe^{2+} , (a) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$, (c) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$, (d) $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$ sans SAC.

On peut voir que pour une faible concentration en fer ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ mol.L}^{-1}$), les premiers stades de dépôt se caractérisent par la présence de grains de forme sphérique d'environ 500 nm de diamètre, lorsque la concentration en fer augmente, on remarque que les grains deviennent de plus en plus fins (diamètre inférieur à 100 nm) et le dépôt plus compact (fig. IV.8-A). Lorsque le temps de dépôt augmente à 300 seconde, on remarque que pour les faibles concentrations en fer les dépôts présentent une porosité le long de toute la surface, ceci est dû probablement à la réaction parasite de réduction des ions H^+ . Comme indiqué précédemment, un très faible rendement a été estimé pour une faible concentration en fer. En effet, en raison de l'évolution de l'hydrogène, beaucoup des sites actifs sur la surface de l'électrode sont inhibés engendrant la présence de trous dans le dépôt. Quand la concentration en fer est augmentée ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$), le dépôt

devient plus lisse, plus uniforme et plus compact et très adhérent. Cependant, pour une concentration plus élevée en ions Fe^{2+} ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$) et le dépôt est toujours compact mais devient rugueux.

L'influence de SAC sur la morphologie et la croissance est également bien mise en évidence. En effet, on peut bien voir que la présence de SAC dans le bain électrolytique conduit à la formation des films FeNi très lisse. Un film rugueux est obtenu en l'absence de SAC (Fig. IV.8-B(d)).

Dans le but d'avoir une estimation des épaisseurs des films épais déposés pendant 300s, des images MEB en tranche ont été réalisées (Fig. IV.9), les épaisseurs moyennes estimées varient de 610 nm pour ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.015 \text{ mol.L}^{-1}$), 640 nm pour ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.03 \text{ mol.L}^{-1}$) et de 730 nm pour ($[\text{Fe}^{2+}] = 0.045 \text{ mol.L}^{-1}$).

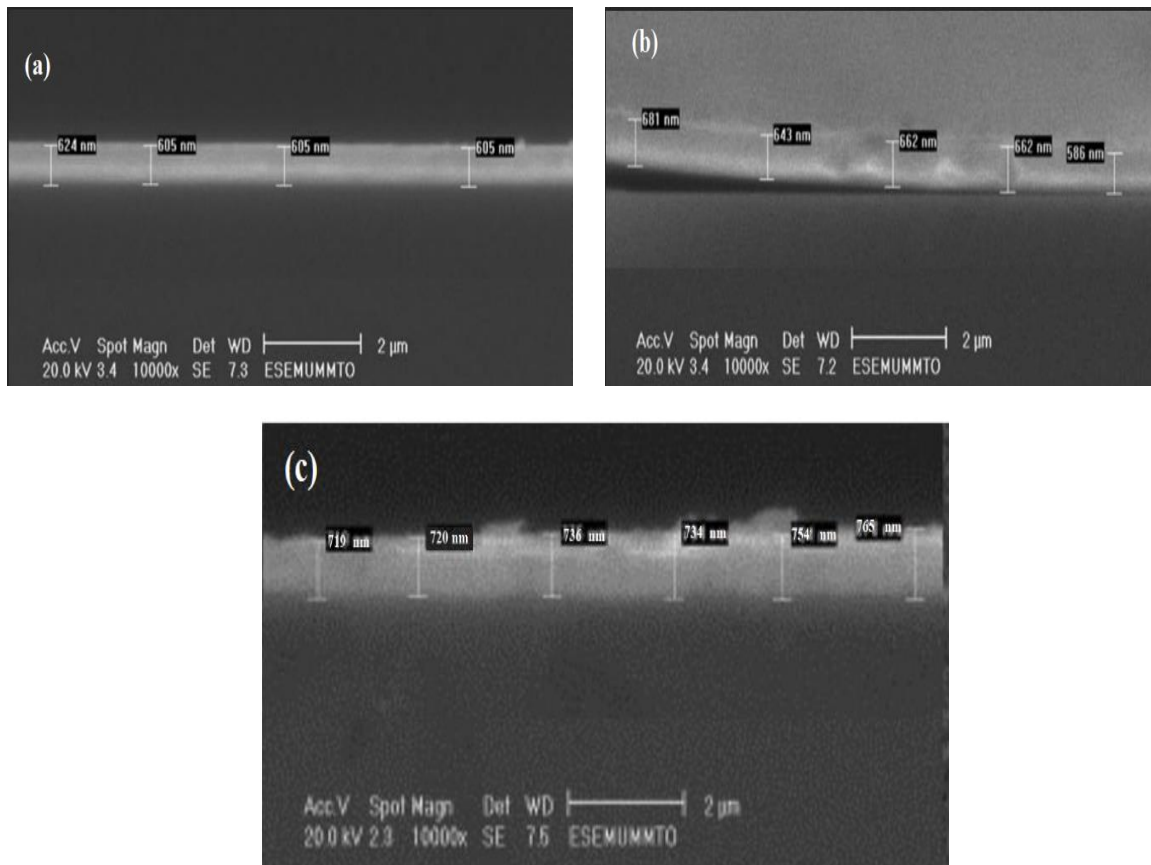


Figure IV.9. Analyse MEB en transversale correspondantes aux images (a, b, c) de la figure IV.8-B.

IV.2.5. Analyse de la composition des films FeNi

L'estimation de la composition des films minces FeNi électrodeposés sur n-Si(111) à différentes conditions d'élaboration est déterminée par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) effectuée sur différentes positions de l'échantillon (centre et bords).

La figure IV.10 représente l'évolution de la teneur en Fe (at. %) en fonction des rapports de concentration de Fe^{2+} sur la concentration totale en ions métalliques dans le bain.

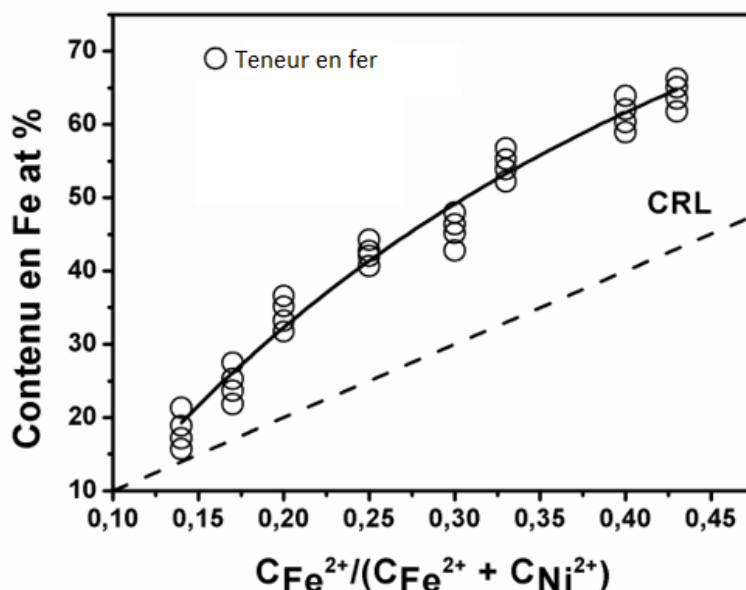


Figure IV.10. Teneur en Fe dans le dépôt en fonction de la concentration de Fe^{2+} dans le bain d'électrodéposition à différentes positions sur la surface de l'échantillon. La densité de courant est fixée à -6 mA cm^{-2} , $\text{pH}=3$, $t=300\text{s}$ (charge 468 mC) et à la Température ambiante.

Le tracé de la teneur en Fe (at. %) dans l'alliage FeNi en fonction du rapport de concentration en ions $[\text{Fe}^{2+}] / ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Ni}^{2+}])$ dans la solution (fig. IV.10) montre une légère dispersion dans la composition du film le long de la surface, en particulier sur les bords de l'échantillon. Il faut noter ici, qu'en premier lieu nous avons commencé à faire des dépôts sur des substrats découpés selon les dimensions ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), mais compte tenu des inhomogénéités en composition observées le long de la surface de nos échantillons (fig. IV.11 ci-dessous) nous avons opté pour un autre porte échantillon en téflon, permettant de masquer complètement les bords de l'échantillon et d'exposer une surface circulaire de $0,26 \text{ cm}^2$ du substrat à la solution. De cette manière nous avons pu minimiser les inhomogénéités en composition le long de la surface des échantillons, qui sont attribuées à la différence dans la distribution du champ électrique entre le centre de l'échantillon et ses bords et d'un autre côté au contact électrique effectué sur la face arrière du silicium qui diffère probablement d'une région à une autre.

Comme on peut le remarquer sur la figure IV.10, la variation entre la teneur en Fe dans le dépôt et le rapport de concentration ionique $[Fe^{2+}] / ([Fe^{2+}] + [Ni^{2+}])$ n'est pas linéaire. Pour plus de comparaison, nous avons tracé sur la même figure la ligne dite de référence (CRL) pour laquelle la composition en fer (Fe) dans le dépôt est égale exactement à celle du bain. On voit bien que la courbe expérimentale passe au-dessus de la ligne CRL ce qui veut dire que la teneur en fer dans les films FeNi est toujours supérieur au rapport des ions $[Fe^{2+}] / ([Fe^{2+}] + [Ni^{2+}])$ dans la solution. Ce comportement est typique d'un dépôt contrôlé par le phénomène de codéposition anormale.

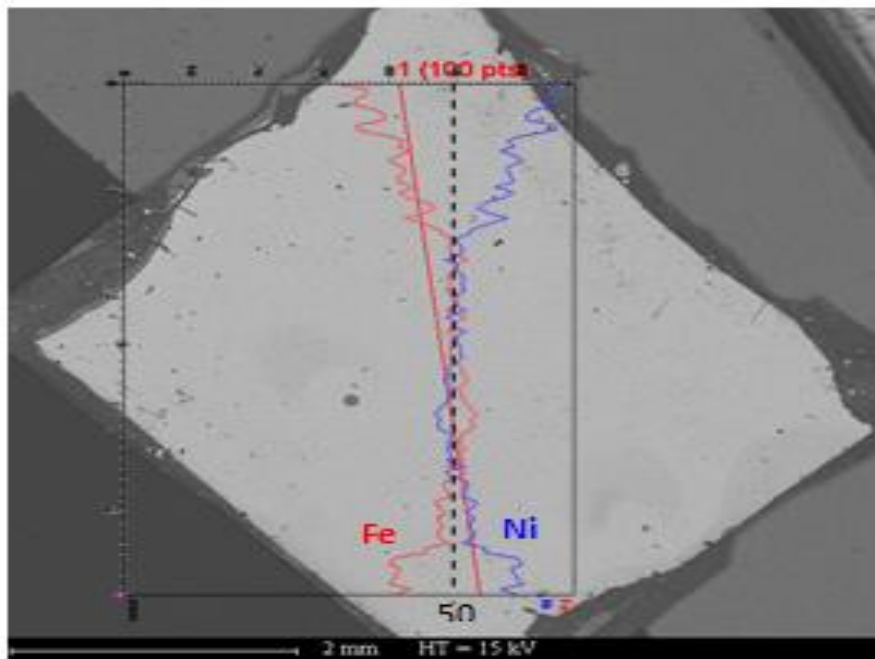


Figure IV.11. Profil de concentration de Ni et Fe en pourcentage atomique dans le film $Fe_{55}Ni_{45}$.

IV.2.6. Caractérisation structurale par DRX

Pour mettre en évidence le rôle de la teneur en fer sur la structure cristalline de l'alliage FeNi, nous avons caractérisé les dépôts obtenus par la diffraction des rayons X sur une fenêtre d'angle allant de $2\theta = 34^\circ$ à $2\theta = 56^\circ$ (fig. IV.12). Nous avons également superposé sur la même figure les diffractogrammes de rayons X des films minces Ni et Fe, pris dans les mêmes conditions, pour une meilleure comparaison.

Comme nous pouvons le voir sur les diffractogrammes, deux comportements différents sont observés en fonction de la teneur en fer dans le dépôt. Entre 0 at.% et 55 at.% en Fe, la phase cubique à faces centrées (cfc) prédomine avec une orientation cristallographique selon les directions (111) et (200). Avec l'augmentation de la teneur en Fe dans le dépôt, on peut

remarquer que les deux pics de la phase (cfc) se déplacent vers les petits angles ce qui indique l'augmentation du paramètre de maille. Il est également intéressant de noter que l'intensité du pic (200) diminue indiquant une diminution de la phase (cfc).

Pour la teneur de 55 at.% en Fe, le pic (111) de la phase (cfc) présente une asymétrie du côté des grands angles, ceci est du probablement à la présence de la phase cubique centré de l'alliage FeNi d'orientation (110). Au-delà de 65 at.% en Fe, le pic (200) de la phase (cfc) a complètement disparu et l'épaulement dû au pic (110) de la phase cubique centré (cc) devient plus prononcé. Lorsque le contenu en Fe dans le dépôt augmente à 73 at.%, la phase cubique centrée de l'alliage FeNi (110) domine alors que la phase (cfc) de FeNi (111) diminue, montrant la prépondérance de la phase cubique centrée à cette gamme de composition.

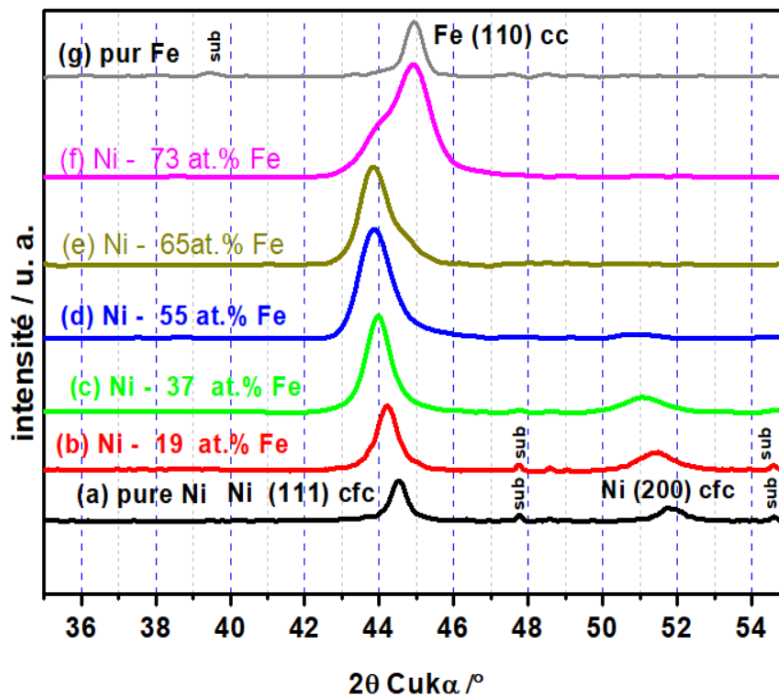


Figure IV.12. Diffractogrammes de rayon X d'alliages FeNi électrodéposés sur n-Si(111)-H.

La déconvolution du pic de diffraction le plus intense avec le logiciel d'analyse Highscore Plus correspondant aux différents films FeNi (voir un exemple de déconvolution sur la figure IV.13), nous a permis de calculer le paramètre de maille (a) pour chaque phase (cfc ou cc), la taille des cristallites (D) en utilisant la formule de Scherrer et la déformation moyenne ϵ (%), définies par :

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.6})$$

et

$$\varepsilon(\%) = \frac{a - a_{\text{massif}}}{a_{\text{massif}}} \quad (\text{IV.7})$$

Le paramètre de maille du réseau cfc passe de 0,352 à 0,358 nm en augmentant la teneur en fer dans le dépôt, alors que celui de la phase cc est presque constante (~ 0,285 nm) (fig. IV.14). Sinon, la contrainte ε (%) augmente de 0,7 à 1,25 %. La valeur positive de ε indique que les films de FeNi/Si sont soumis à des contraintes de traction.

Les tailles des cristallites estimées sont à l'échelle nanométrique et ils diminuent de 15 à 8 nm avec l'augmentation de la concentration en fer dans le dépôt (fig. IV.15). La dépendance de la taille des grains avec la composition des alliages FeNi a déjà été étudiée par d'autres auteurs [32]. Il a été constaté que les plus faibles tailles des grains ont été obtenues dans l'alliage contenant la phase mixte (cc/cfc) où la composition du dépôt est d'environ 55% de Fe. Ceci est en bon accord avec notre étude.

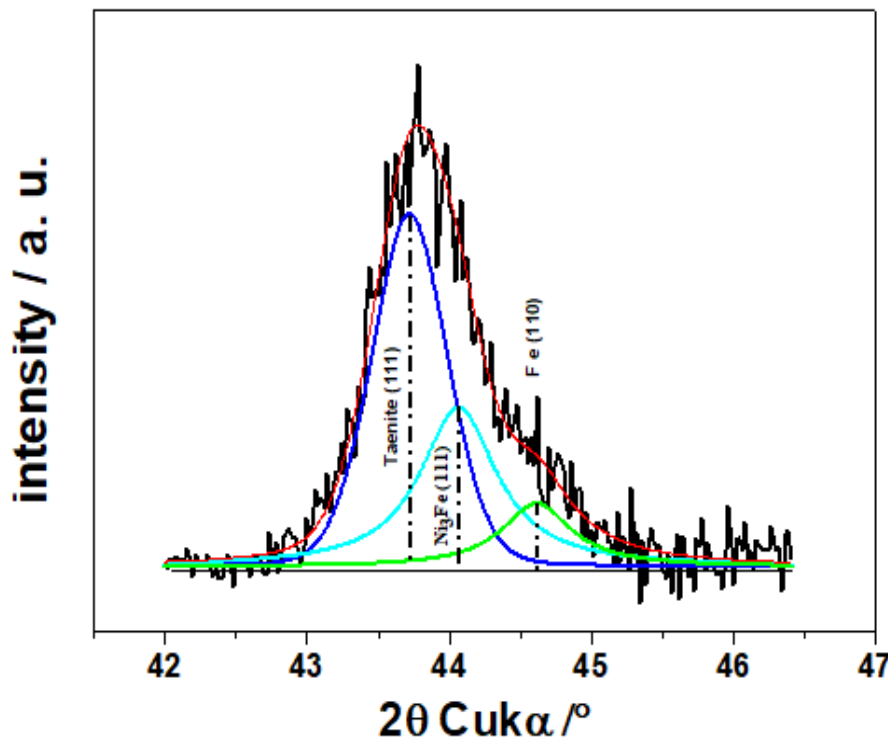


Figure IV.13 Déconvolution du pic de diffraction de l'alliage 65 at.%Fe- Ni entre $2\theta=42^\circ$ et $2\theta=46,50^\circ$

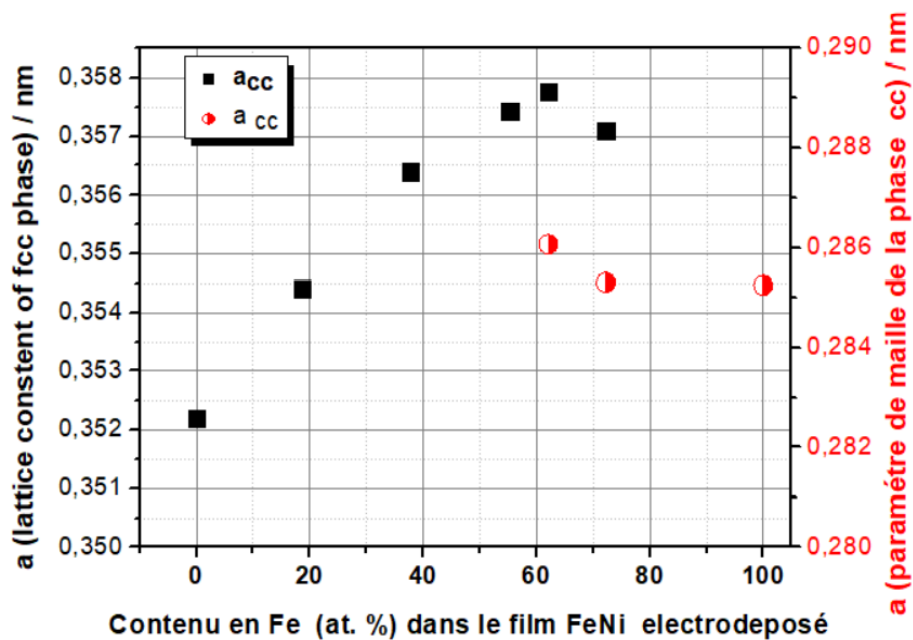


Figure IV.14. Evolution du paramètre de maille de l'alliage FeNi en fonction du contenu en fer dans le dépôt.

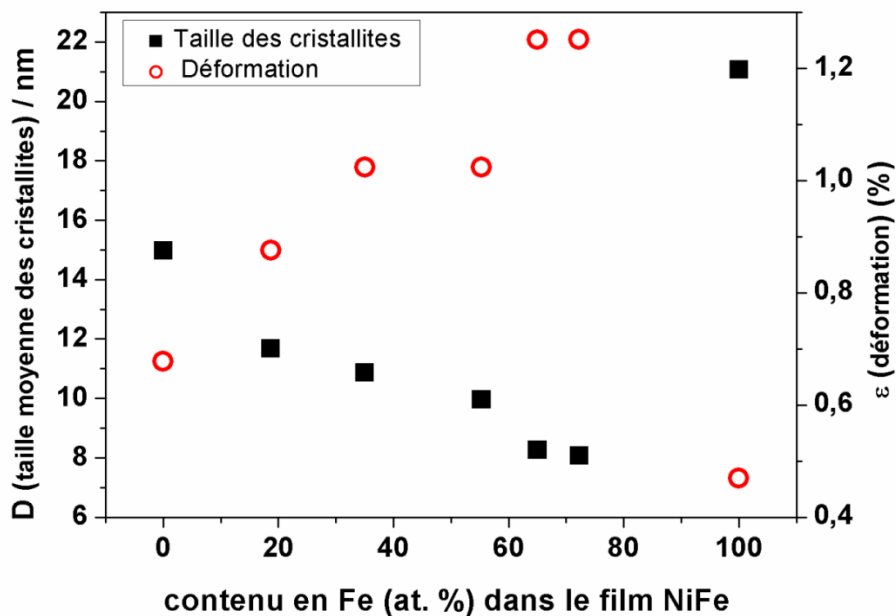


Figure IV.15. Evolution de la taille moyenne des cristallites (D) et les déformations ϵ (%) des films FeNi en fonction du contenu en fer dans le dépôt.

IV.2.7. Propriétés magnétiques

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement à la surface des films minces FeNi, électrodéposés sur le substrat de silicium et à différentes concentrations de fer ont été obtenues en utilisant un VSM (voir chapitre III).

Les courbes d'hystérésis (M-H) obtenues, en appliquant un champ magnétique parallèlement au plan des films à température ambiante sont représentées sur la figure IV.16.

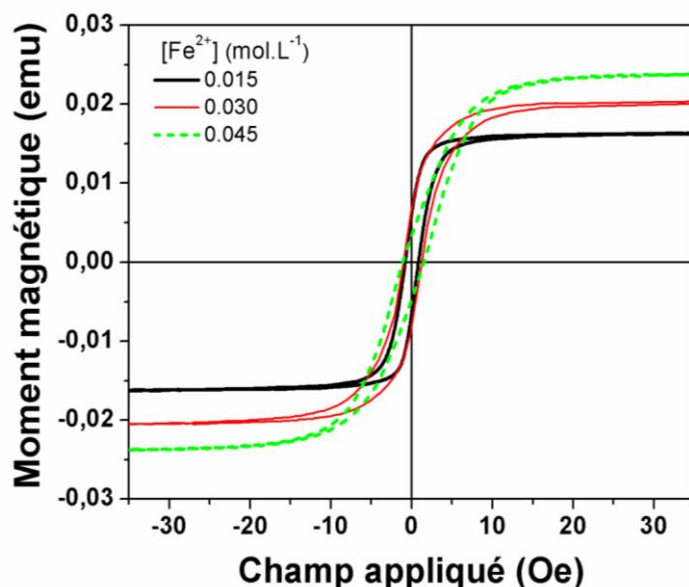


Figure IV.16. Cycles d'hystérésis des films minces FeNi obtenus à différentes concentrations de fer

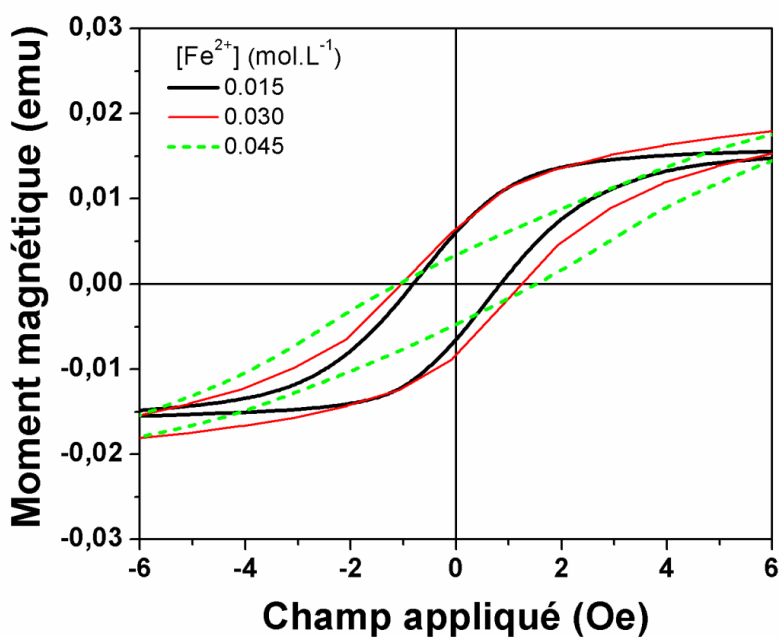


Figure IV.17. Zoom de la figure IV.16 entre $H_c = -6$ et $H_c = 6$ Oe

La figure IV.16 montre des cycles pour l'alliage d'hystérésis typiques d'un matériau magnétique très doux, avec une faible coercivité : $H_c = 0,8$ Oe $Fe_{35}Ni_{65}$ (correspondant à $[Fe^{2+}] = 0,015$ mol.L⁻¹); $1,3$ Oe pour l'alliage $Fe_{55}Ni_{45}$ (correspondant à $[Fe^{2+}] = 0,03$ mol.L⁻¹) et $1,4$ Oe pour l'alliage $Fe_{65}Ni_{35}$ (correspondant à $[Fe^{2+}] = 0,045$ mol.L⁻¹). Comme on peut le constater, la coercivité des films FeNi augmente avec l'augmentation de la concentration en Fe dans le film. La coercitivité change de la même manière que la contrainte interne moyenne ε (%) et de la densité des joints de grains et inversement avec la taille des grains de cristallite (D) (Voir la figure. IV.15). La contrainte interne et la densité des joints de grains sont les principales sources d'augmentation de la coercivité. Il est bien connu que les parois des domaines magnétiques sont épinglées aux joints de grains [33,34], où elles se déforment par flexion sous l'action du champ magnétique.

L'aimantation de saturation (B_s) obtenues sur ces dépôts a été calculée à partir de la formule :

$$B_s(T) = \frac{4\pi 10^{-4}}{V} M_s (emu) \quad (IV.8)$$

Où M_s désigne le moment magnétique à saturation (emu) et V le volume du film (cm³).

Pour ces calculs, les épaisseurs moyennes des films (d) ont été estimées à partir des observations transversales MEB (Voir la Fig. IV.9).

Les valeurs de B_s calculées sont de $1,3$ T pour l'alliage $Fe_{35}Ni_{65}$ ($d = 610$ nm), de $1,5$ T pour l'alliage $Fe_{55}Ni_{45}$ ($d = 640$ nm) et de $1,6$ T pour l'alliage $Fe_{65}Ni_{35}$ ($d = 730$ nm).

Le rapport de « scarness (S) » (défini comme étant le rapport de l'aimantation rémanente et l'aimantation de saturation : $S = M_r/M_s$) varie de 40% pour les faibles teneurs en fer à 14% pour des teneurs en fer la plus élevée ; cette variation indique une légère anisotropie dans le plan du film.

La coercivité (H_c) et le « scarness » (S) sont des propriétés extrinsèques qui dépendent de la microstructure du film, y compris la taille des grains, l'épaisseur, la porosité, l'orientation préférentielle et les contraintes. En effet, ces propriétés peuvent être contrôlées en ajustant les paramètres d'électrodéposition (densité de courant, additifs ...etc.) [35], alors que l'aimantation de saturation (B_s) est une propriété magnétique intrinsèque qui dépend de la composition du film.

En conclusion, on peut dire que le film $Fe_{55}Ni_{45}$ obtenu dans nos conditions expérimentales (mode de dépôt, présence d'un additif organique SAC) est un alliage magnétique très doux (faible coercivité) avec un B_s élevé.

IV.2.8. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Plusieurs facteurs sont déterminants pour le choix de l'alliage magnétique doux. Un de ces facteurs externes concerne les propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion des films élaborés.

Dans ce contexte, nous proposons d'étudier les propriétés électroniques et protectrices des différents films FeNi élaborés par la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).

IV.2.8.1 Etude du Fe₅₅Ni₄₅ en présence et en absence de SAC

Les premières mesures ont été d'abord réalisées dans une solution borate à un potentiel de circuit ouvert (OCP) sur le film Fe₅₅Ni₄₅ électrodéposé en l'absence et en présence de SAC. Les diagrammes typiques de Nyquist et de Bode obtenus sont illustrés sur la (fig. IV.18) et la (fig.IV.19).

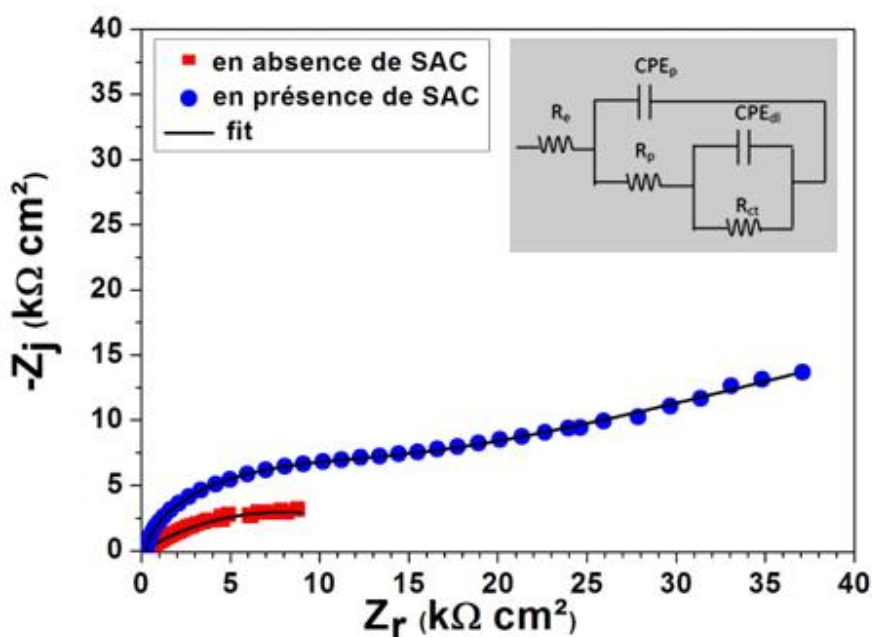


Figure IV.18. Diagramme d'impédance du film Fe₅₅ Ni₄₅ dans le plan de Nyquist

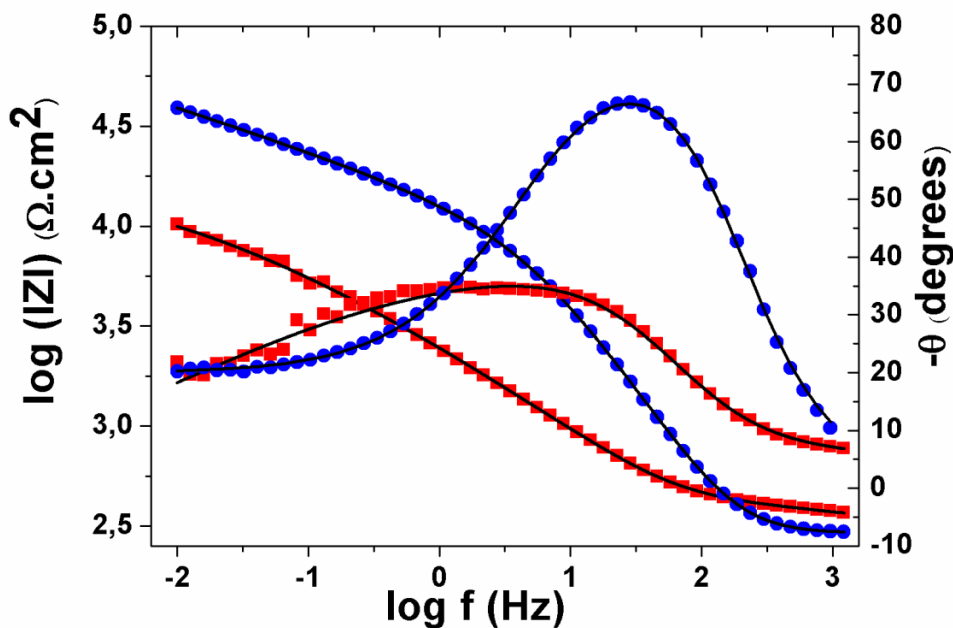


Figure IV.19. Diagramme de Bode du film $Fe_{55}Ni_{45}$ en absence et en présence de SAC

Comme on peut le voir, les tracés de Nyquist (fig. IV.18) sont composés de deux demi-cercles. Le demi-cercle à basses fréquences, pour le film $Fe_{55}Ni_{45}$ électrodéposé en absence de SAC, est très aplati. Les diagrammes phase-angle (fig. IV.19) révèlent une dispersion due à la combinaison R-CPE. Le module de la phase de l'angle maximum est inférieur à 70° , indiquant clairement un écart par rapport au comportement idéal de la capacité. Le comportement CPE observé peut être dû à la distribution des temps de relaxation en raison des inhomogénéités de la surface [36,37] ou à la porosité de la surface [38].

L'interface électrochimique peut être divisée en deux sous-interfaces : électrolyte/dépôt et électrolyte/substrat. Le circuit équivalent utilisé pour la modélisation est représenté sur l'insert de la (fig. IV.18). Dans ce modèle, R_e est la résistance électrolytique, R_p est la résistance au niveau des pores, qui est liée à la pénétration des électrolytes. CPE_p est la pseudo-capacité de dépôt, qui décrit les propriétés du film $Fe_{55}Ni_{45}$, CPE_{dl} est la pseudo-capacité de la double couche et R_{ct} est la résistance de transfert de charge, qui correspond à la dissolution du substrat sous le dépôt et décrit les réactions électrochimiques à l'interface substrat/électrolyte.

L'impédance d'un CPE est donnée par :

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^\alpha]^{-1} \quad (IV.9)$$

Où α est l'exposant CPE et Q le paramètre CPE.

Le tableau IV.6 résume les valeurs des paramètres de circuit obtenus pour le film Fe₅₅Ni₄₅ sur n-Si(111)-H à partir de fit des diagrammes d'impédance expérimentaux. Il est clairement démontré que l'addition de SAC dans le bain d'électrodéposition a un effet notable sur les valeurs des éléments de circuit. Les valeurs de résistance au niveau des pores sont différentes pour chaque échantillon. Une valeur plus élevée de R_p a été trouvée pour le dépôt obtenu en présence de SAC.

La valeur élevée de R_p indique une faible pénétration de l'électrolyte à travers les pores, ce qui indique une faible porosité du dépôt et donc une grande efficacité protectrice du dépôt dont la morphologie en surface est de nature plus compacte et moins défectueuse.

Selon cette analyse préliminaire, on peut conclure que l'addition de saccharine dans le bain électrolytique a conduit à une augmentation de l'efficacité protectrice du film électrodéposé et par conséquent à une augmentation de la durée de vie du matériau.

Tableau IV.6. Paramètres du fit des spectres d'impédances électrochimiques de l'alliage Fe₄₅Ni₅₅ obtenus à potentiel de circuit ouvert

	R _e (Ω cm ²)	R _p (kΩ cm ²)	Q _p × 10 ⁻⁴ (S ^α Ω ⁻¹ cm ⁻²)	α _p	R _{ct} (kΩ cm ²)	Q _{dl} × 10 ⁻⁶ (S ^α Ω ⁻¹ cm ⁻²)	α _{dl}
En absence de SAC	291.2	0.254	1.69	0.53	16.91	8.45	0.80
En présence de SAC	260.8	11.2	5.52	0.91	61.6	0.77	0.67

IV.2.8.2 Etude du FeNi à différentes concentrations en Fe

Afin d'étudier l'effet de la teneur en Fe sur les propriétés électroniques des films FeNi formés en présence de SAC, des mesures d'impédances électrochimiques ont été effectuées, sur des films minces FeNi élaborés à différentes teneurs en fer (0,0 ; 0,015 ; 0,03 et 0,045 mole.L⁻¹) au potentiel de circuit ouvert dans une solution tampon borate non agressive.

La figure IV.20, présente les diagrammes typiques de Nyquist obtenus. Dans la gamme des fréquences utilisées pour la mesure, tous les spectres d'impédance présentent les mêmes caractéristiques. Au moins deux demi-cercles superposés sont présents avec leurs constantes de temps correspondantes. Le demi-cercle obtenu à hautes fréquences peut être associé à la porosité du dépôt. En revanche, le demi-cercle à basses fréquences peut décrire les propriétés de l'interface substrat/électrolyte. Comme on peut le voir aussi sur la figure IV.21, le diamètre et l'amplitude du demi-cercle enregistré à basses fréquences augmentent avec la concentration en ions Fe²⁺.

Le même circuit électrique équivalent (précédemment suggéré pour le dépôt $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$) a été utilisé pour le fit des spectres d'impédances enregistrés dans le domaine de fréquence étudié pour l'ensemble des échantillons. Le tableau IV.7 résume les valeurs des paramètres du circuit électrique équivalent obtenues pour un meilleur fit des courbes expérimentales. Ces valeurs montrent une dépendance apparente des composants du circuit avec la teneur en Fe. Il est intéressant de mentionner que R_p et R_{ct} suivent la même évolution. Lorsque la concentration en Fe augmente, R_p augmente, reflétant une faible incorporation de l'électrolyte à travers le dépôt et donc une plus grande résistance à la corrosion du substrat. La valeur de R_p est très faible pour le dépôt à forte concentration de Ni, indiquant l'existence d'une certaine porosité dans les dépôts, ces résultats sont cohérents avec les observations morphologiques effectuées par MEB.

Les différentes valeurs des paramètres CPE associés au dépôt ont été obtenues en fonction de la teneur en Fe. Comme il a été indiqué précédemment, le comportement CPE est attribué à une hétérogénéité de la surface, donc l'exposant de CPE peut représenter une mesure de l'inhomogénéité de la surface, sa diminution doit être alors associée à une augmentation de l'hétérogénéité résultant de la rugosité et de la porosité de la surface.

Les valeurs de l'exposant (α_p) de CPE sont comprises entre 0,54 et 0,91. Au fur et à mesure que la concentration en Fe^{2+} augmente, (α_p) augmente, ce qui indique l'augmentation de la compacité et de l'homogénéité de la surface.

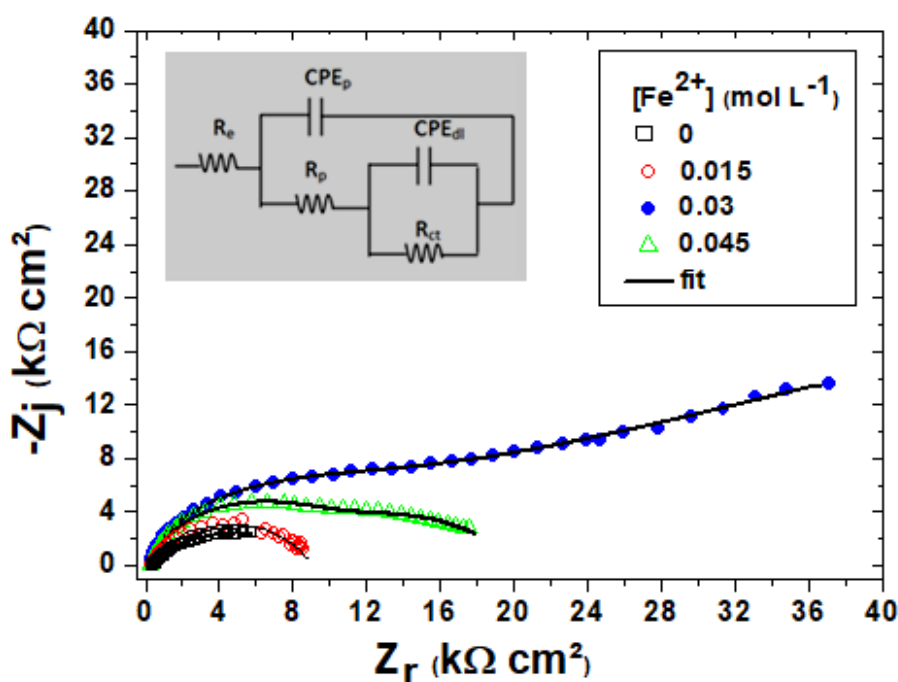


Figure IV.20. Diagramme d'impédance des films minces FeNi obtenus à différentes concentrations en ions Fe^{2+} .

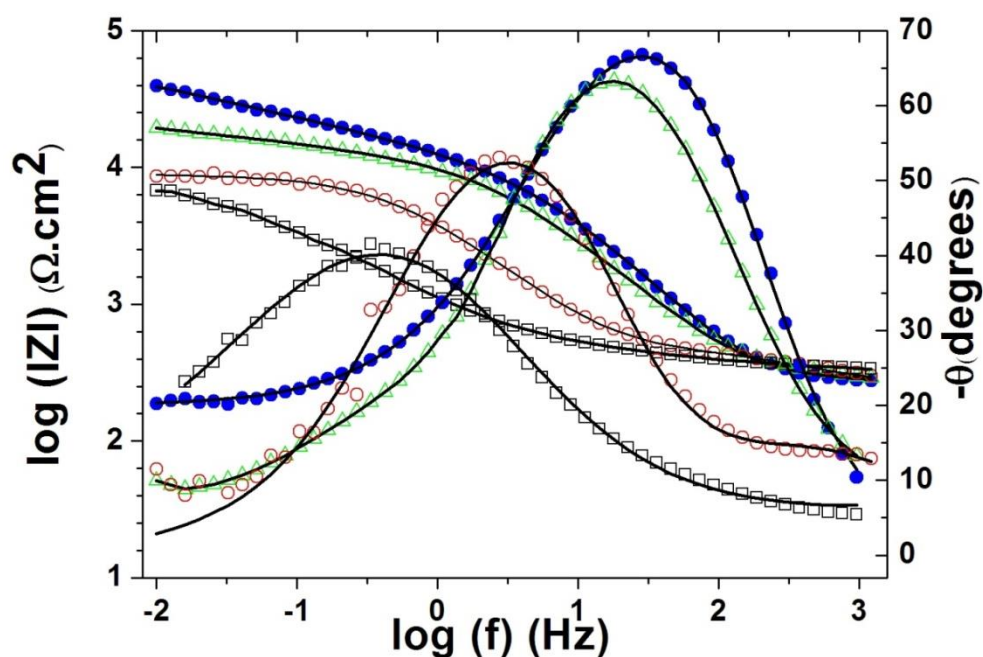


Figure IV.21. Diagramme de Bode des films minces FeNi obtenus à différentes concentrations en ions F^{2+} .

Le tableau IV.7 présente les résultats du fit des diagrammes d'impédances des films FeNi électrodéposés à différentes concentrations de fer dans la solution.

Tableau IV.7. Paramètre du fit des spectres d'impédances électrochimiques obtenus au potentiel de à circuit ouvert et pour différentes concentrations en fer(II).

[Fe] Mol.L ⁻¹	R_e (Ω cm ²)	R_p (k Ω cm ²)	$Q_p \times 10^{-6}$ (S ^{α} Ω^{-1} cm ²)	α_p	R_{ct} (k Ω cm ²)	$Q_{dl} \times 10^{-4}$ (S ^{α} Ω^{-1} cm ²)	α_{dl}
0	311.5	0.37	233.0	0.54	9.16	1.10	0.79
0.015	232.7	0.33	29.5	0.64	8.55	0.25	0.91
0.03	260.8	11.2	5.52	0.91	61.6	0.77	0.67
0.045	286.4	10.47	8.49	0.88	9.26	1.60	0.66

IV.2.9. Conclusion

À travers les différentes caractérisations effectuées sur les films ultraminces FeNi, quelques conclusions majeures peuvent être tirées :

- La relation entre la teneur en Fe dans les films FeNi et le rapport molaire en Fe^{2+} dans le bain électrolytique ne présente pas un comportement linéaire, ce qui montre que la cinétique de dépôt suit plutôt le mécanisme de codéposition anormale.
- La composition $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ a été obtenue avec une concentration de 0.030 mol.L^{-1} Fe^{2+} et 0.06 mole.L^{-1} en ions Ni^{2+} .
- L'analyse structurale effectuée sur les couches minces $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ a révélé que le dépôt consiste en un mélange de la phase cfc /cc avec une taille des cristallites très petites (10 nm).
- Les mesures magnétiques par VSM ont révélé des propriétés magnétiques très douces des films et une induction à saturation très élevées ($B_s = 1.5 \text{ Tesla}$, $H_c = 1.3 \text{ Oe}$).
- Une amélioration considérable de la résistance à la corrosion du dépôt FeNi avec une teneur accrue en Fe a également été observée. Lorsque la concentration en Fe est augmentée, une incorporation plus faible de l'électrolyte à travers le dépôt et une résistance à la corrosion plus élevée du substrat ont été obtenues.
- Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont montré que le film $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ obtenu en présence de SAC se caractérise par une surface plus compacte et lisse possède la plus grande efficacité protectrice vis-à-vis de la corrosion.

Références bibliographiques Chapitre IV

- [1] P. Dumas, Y. J. Chabal, and G. S. Higashi, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 1124-1127.
- [2] R. Krumm, B. Guel, S. Schmitz, G. Staikov, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3255-3262.
- [3] G. Oskam, P. C. Searson, *Surface Science* 446 (2000) 103-111.
- [4] J.C Ziegler, A. Reitzle, O. Bunk, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4599-4605.
- [5] Y.-L. Zhua, Y. Katayamab, T. Miura, *Electrochimica Acta* 123 (2014) 303-308.
- [6] J. Zarpellon, H.F. Jurca, J.J. Klein, W.H. Schreiner, N. Mattoso, D.H. Mosca, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 2002-2008.
- [7] L. Ricq, F. Lallemand, M. P. Gigandet, J. Pagetti, *Surface and Coatings Technology* 138 (2001) 278-283.
- [8] Y. W. Li, X. X. Huang, J. H. Yao, X. S. Deng, *Advanced Materials Research* 189-193 (2011) 911-914.
- [9] G. Horowitz, *J. Electroanal. Chem.* 159 (1983) 421-436.
- [10] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. K. Mäkelä, T. Saario, G. Sundholm, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2029-2048.
- [11] H.-H. Ge, G.-D. Zhou, W.-Q. Wu, *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 321-334.
- [12] S. Miyazaki, J. Schäfer, J. Ristein, L. Ley, *Appl. Phys. Lett* 68 (1996) 1247-1249.
- [13] C.Y. Ng, T.P. Chen, L. Ding, Y. Liu, M.S. Tse, S. Fung, Z.L. Dong, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 63103.
- [14] C.H. Hsu, F. Mansfield, *Corrosion* 57 (2001) 747.
- [15] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275-295.
- [16] B. Hirshorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *ECS Transactions* 28 (N°24) (2010) 77-94.
- [17] A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electroanal. Chem.* 289 (1990) 11-27.

- [18] G. Oskam , P. M. Hoffmann , J. C. Schmidt , and P. C. Searson, *J. Phys. Chem.* 100(1996)1801-1806.
- [19] S. Jakob, W. Schindler, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 659-663.
- [20] K. Chandrasekaran, R. C. Kainthla, J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta* 33 (1988)327-336.
- [21] K. Chandrasekaran. M. Weichold, F. Gutmann, J.O'M. Bockris. *Electrochim. Acta* 30 (1985) 961-963.
- [22] A. Belaïdi, J.-N.Chazalviel, F. Ozanam, O. Gorochov, A. Chari, B. Fotouhi, M. Etman, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 55-60.
- [23] N.M. Johnson, C. Herring, Diffusion of negatively charged hydrogen in silicon, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 15554-15557.
- [24] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi, *Appl. Phys. A* 43 (1987) 153-195.
- [25] P. Lévêque, A Halléna, B. G. Svenssona, J. Wong-Leung, C. Jagadish and V. Privitera, *The European Physical Journal Applied Physics*, 23 (2003) 5-9.
- [26] A. Chenna, L. Hamadou, N. Benbrahim, A. Kadri, S. Boudinar. *J. Electroanal. Chem.*802 (2017) 118–122
- [27] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradez, P.R. Norton, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7595-7599.
- [28] S. Hessami, C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 3611-3616.
- [29] J.Vaes, J. Fransaer J, JP.Celis , *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C567-C572.
- [30] H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, et al., *Mater. Trans.* 45 (2004) 3130-3135.
- [31] M. Matlosz *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2272-2279.
- [32] N.V. Myung, K. Nobe, *J. Electrochem Soc.* 148 (2001) C136-C144.
- [33] R. Jurczakowski , C. Hitz, A. Lasia, *J. Electroanal Chem* 582 (2005) 85-96.
- [34] P.J. van der Zaag, M.T. Johnson, J. J. M. Ruigrok, et al. - ferrites. *J. Magn. Magn Mater.* 129 (1994) L137-L140
- [35] H. Kockara, M. Alperb, H.Kurua, T. Meydan, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) e736–e738.

- [36] Z. Kerner, T. Pajkossy, J. Electroanal. Chem. 448 (1998)139-142.
- [37] P. Córdoba-Torres, T.J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, R.P. Nogueira, Electrochimica Acta 72 (2012) 172–178
- [38] R. Jurczakowski , C. Hitz, A. Lasia, J.Electroanal. Chem.572 (2004) 355–366.

Conclusion générale

Ce travail de thèse est axé sur deux parties :

La première partie concerne l'étude des propriétés électroniques de l'interface n-Si(111)-H /électrolyte (bain sulfate) par la technique d'impédance électrochimique, et l'étude de l'influence de la saccharinate de sodium.

- Les mesures de Mott-Schottky ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques semi-conductrices du substrat n-Si(111) -H en contact avec l'électrolyte à base de sulfate de sodium et d'acide borique.
- L'adsorption de la SAC sur le n-Si(111)-H est mise en évidence par les changements observés dans la distribution des états de surface et de la densité d'état électronique. Des faibles densités d'états de surface sont trouvées en particulier dans une solution sans saccharinate. Les états de surface résultent principalement de la pénétration de l'hydrogène dans la région de subsurface n-Si(111)-H et des oxydations intermédiaires.

La deuxième partie concerne l'étude des conditions d'électrodéposition sur un substrat de silicium dopé n de l'alliage Fe₅₅Ni₄₅ dans un bain sulfate dilué en utilisant le mode galvanostatique. L'étude des propriétés structurales, morphologiques et magnétiques, ainsi que la tenue à corrosion des alliages FeNi en fonction de la teneur en fer y est également décrite. Les principaux résultats obtenus sont énumérés ci-dessous :

- La relation entre la teneur en Fe dans les films électrodéposés et la concentration en ions Fe²⁺ dans l'électrolyte n'est pas linéaire, la cinétique de dépôt est gouvernée par le mode de codéposition anormale. La composition de 55/45 FeNi a été obtenue avec 0,06 mol/L en Ni²⁺ et 0,030 mol/L en Fe²⁺.
- Les observations par microscopie électronique à balayage ont révélé une évolution en fonction de la teneur en fer : La surface est poreuse quand les dépôts sont riches en Nickel, pour la composition Fe₅₅Ni₄₅ le film est compact et la surface très lisse et quand le dépôt est très riche en fer le film est compact mais la surface assez rugueuse.
- L'analyse structurale réalisée sur les couches minces FeNi électrodéposées a révélé que la phase cubique à faces centrées (cfc) est prépondérante dans les dépôts riches en nickel alors que la phase cubique centré (cc) est prépondérante dans les dépôts riches en Fer. Pour la composition Fe₅₅Ni₄₅, le dépôt consiste en un mélange de phase fcc/cc avec des cristallites de très faible diamètre (10 nm).

Conclusion générale

- Les mesures magnétiques ont révélé des propriétés magnétiques douces élevées des dépôts Fe₅₅Ni₄₅ ($B_s = 1,5$ Tesla, $H_c = 1,3$ Oe).
- Les résultats de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ont montré que le film de Fe₅₅Ni₄₅ produit en présence de la SAC possède une plus grande efficacité protectrice, grâce à une surface plus compacte et plus lisse (telle que révélé par le MEB). Une amélioration considérable de la résistance à la corrosion du dépôt de FeNi en fonction de la teneur en Fe a également été observée. En effet, lorsque la concentration en Fe est augmentée, une incorporation plus faible de l'électrolyte à travers le dépôt et une résistance à la corrosion plus élevée du substrat ont été obtenues.

En perspective, il serait très intéressant de :

- Effectuer les traitements de recuit sous ultravide pour des longues durées afin d'éliminer les contraintes résiduelles des films minces FeNi, ceci permet probablement la relaxation du réseau cristallin, la reconstitution des grains et par conséquent l'amélioration des propriétés magnétiques des films.
- Elaborer des films plus épais et d'étudier l'évolution de leurs propriétés magnétiques ainsi que leur efficacité de protection vis-à-vis de la corrosion.
- Tester l'effet d'autres additifs sur la qualité des dépôts et leurs propriétés magnétiques
- Etudier la cinétique de dépôt de l'alliage FeNi dans des bains non aqueux.

Publications

- **A. Chenna**, N. Benbrahim, L. Hamadou, S. Boudinar, A. Kadri, E. Chainet, Y. Dahmane, "Characterisation of electroplated Ni₄₅Fe₅₅ thin films on n-Si (111)", Surface Engineering 35 (2) (2018)189-198, DOI: 10.1080/02670844.2018.1442306

- **A.Chenna**, L.Hamadou, N.Benbrahim, A.Kadri and S.Boudinar, "Electronic properties of Hydrogen terminated n-Si (111)/electrolyte interface: Effect of saccharin addition", J. Electroanal. Chem. 802 (2017) 118-122.

-**A Chenna**, N Benbrahim, A Kadri, Y Dahmane, Y Belaroussi, "Electrochemical Deposition of Nickel Thin Films Onto Monocrystalline Silicon", The African Review of Physics 2 (3) 2009

Communications

- *Electrochemical deposition of thin films onto monocrystalline silicon.*

A. Chenna, N. Benbrahim, A.Kadri, Y. Dahmane, Y. Belaroussi,
International Conference on Micro and Nanotechnologies ICMNT **2006 (Tizi-Ouzou- Algérie)**

-*Electrodeposition of thin magnetic Ni₄₅Fe₅₅ layers onto n-Si(111).*

A.Chenna, N. Benbrahim, E. Chainet, D. Dufeu, F. Robaut, Y. Dahmane, A. Kadri
Journée d'Electrochimie JE09 SINAIA 6- 10 **Juillet 2009 Roumanie**

- *Physicochemical characterisation of NiFe thin films electroplated on n-Si.*

A.Chenna, N. Benbrahim, E. Chainet S. Pairis, A. Kadri, Y.Dahmane et F.Robaut
61 st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry ISE 2010 **Nice 26-1 Octobre 2010.**

- *Electrodeposition of thin magnetic Ni₄₅Fe₅₅ layers onto n-Si(111).*

A.Chenna, N.Benbrahim, E.Chainet, F.Robaut, S. Pairis, Y.Dahmane and A. Kadri
First International Workshop on Magnetic Materials and Nanomaterials, 4-6 september **2012, University of Boumerdes.**

-*Electrochemical study of the initial stage of Bi electrodeposited on Cu substrate.*

S.Boudinar, N.Benbrahim, **A.Chenna**, B.Benefedda and A.Kadri
1er Séminaire National sur l'Electrochimie. Méthode et Application (SNEM'1) .**El Oued 7-8 Mai 2014**

- *Effet de la concentration des ions Ni²⁺ sur la cinétique d'électrodeposition du système FeNi.*

N.Mansouri, **A.Chenna**, N.Benbrahim, S.Boudinar et A.Kadri
6^{ème} journée de chimie, Ecole militaire polytechnique **Bordj El Bahri 24-25 Mars 2015**

-*Elaboration de FeNi dans des membranes poreuses.*

N.Mansouri, **A.Chenna**,S.Boudinar, N.Benbrahim and A.Kadri
1er Congrès de Physique et Chimie Quantique CPCQ, **Tizi-Ouzou 31Mars-01 Avril 2015 .**

Elaboration électrochimique d'alliage Fe-Ni sur un substrat en silicium

Résumé

Ce travail porte sur l'électrodéposition d'un alliage FeNi, directement sur un substrat de silicium n-Si(111)-H, à partir d'un bain sulfate très dilué. Dans un premier lieu, les propriétés électroniques de l'interface n-Si(111)-H/électrolyte ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en présence et en absence de la saccharine de sodium (SAC). Par la suite, la cinétique d'électrodéposition de l'alliage FeNi a été étudiée par la voltamétrie cyclique, ainsi que la composition des dépôts en fonction de la concentration en ions Fe^{2+} dans l'électrolyte. La composition moyenne de $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ a été obtenue, en mode galvanostatique (densité de courant - $0.06\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), pour une concentration ionique en Fe^{2+} dans la gamme [0.03-0.035] M et une concentration en Ni^{2+} de 0.06M. Les propriétés électroniques et de corrosion des dépôts FeNi ont également été étudiées, en fonction de la teneur en fer par SIE. Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que la morphologie des dépôts dépend fortement de la concentration en fer ; les dépôts les plus lisses sont obtenus pour la composition $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$. L'analyse DRX a révélé que ces films sont constitués d'une mixture de la phase cubique à faces centrées cfc et cubique centré cc avec de très petites tailles de grains de 10 nm en moyenne. Les mesures magnétiques par VSM ont révélé une coercivité inférieure à 1.3 Oe pour des dépôts $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ de 640 nm d'épaisseur. Ces propriétés magnétiques ultra douces sont une signature du faible taux de défauts dans les dépôts.

Mots clés : *Electrodéposition, FeNi, Substrat Si(111), Propriétés structurales, Propriétés magnétiques.*

Electrochemical elaboration of Fe-Ni alloys on a silicon substrate

Abstract

Electrodeposition of FeNi films, directly onto Hydrogen terminated n-Si (111)-H from acidic dilute sulfate solution, was studied by electrochemical measurements at room temperature. First of all, we have investigated the electronic properties of the hydrogen terminated (n-Si(111)-H)/electrolyte interface using Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the presence and absence of saccharin (SAC). Afterwards, the kinetics of the electroplating process was investigated by voltammetric study and the effect of Fe^{2+} concentration on the deposit composition was studied. The average composition of $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ film was obtained for Fe^{2+} concentration in the range [0.030-0.035] $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ at a current density of $-6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Correlation between Fe^{2+} concentration in the FeNi deposit and electronic properties was also examined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As observed by SEM analysis, film roughness depends on Fe^{2+} concentration, a smoother deposit was obtained for $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ film. The film consisted of a mixture of fcc/bcc phase with a little grain size of 10 nm. Very low coercivity (less than 1.3Oe) was measured in $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$ thin film with a nominal thickness of 640 nm. The very soft magnetic properties of the FeNi films provide information about the low level of inhomogeneities present in these films.

Keywords : *Electrodeposition, FeNi, Si(111) Substrat, Structural properties, Magnetic properties.*

Auteur: Ali CHENA

Encadreur : Madame le Professeur Nassima BENBRAHIM

Lieu : Université Mouloud MAMMERY, Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O)

Laboratoire : Physique et Chimie des Matériaux (LPCM)
