

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة محمد البشير الابراهيمي - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ BOUARRERIDJ
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des matériaux

Intitulé

Effet de nucléation et de croissance des nanoparticules
de cuivre sur une surface
RuSi-n (100)

Présenté Par :

- Benferhat Naoual
- Laidoudi Khaoula

Le : 24 / 06 / 2023

Jury de soutenance :

Président	: S. Tabti	MCA	Université M.E.B.E.I. BBA
Encadreur	: M.R. Khelladi	Pr	Université M.E.B.E.I. BBA
Co-Encadreur	: I. Abide	Doctorante	Université F.A. Sétif 1
Examineur	: M. Bouabdellah	MAA	Université M.E.B.E.I. BBA

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

*Ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université de Ferhat Abbas de Sétif sous la direction de Monsieur le Professeur **khelladi mohammed redha**.*

*On désire tout d'abord remercier le Professeur **khelladi mohammed redha** notre encadreur de mémoire, d'avoir encadré ce mémoire. On a beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques. On le remercie également pour nous avoir intégré dans son nouveau laboratoire de recherche ; Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures. On voudrait remercier aussi notre Co-encadreur Imene Abide une Doctorante à l'Université de Ferhat Abbas de Sétif.*

*On est honorés que Madame **S. Tabti**, MCA à l'Université de Bordj Bou Arreridj de présidé le jury de ce mémoire, on le remercie vivement et aussi On remercie Madame **M. Bouabdellah**, MAA à l'Université de Bordj Bou Arreridj, d'examineur de ce mémoire.*

On voudrait donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui nous ont permis de réaliser ce travail.

On ne peut oublier nos familles. Tout d'abord nos parents et nos grands parents qui nous ont toujours soutenus durant nos années d'études autant financièrement que moralement, nos frères et nos sœurs.

Merci a vous tous

Table des matières

Abréviations	I
Liste des figures et des tableaux.....	III
Introduction	1
Chapitre I: Déposition Electrolytique d'un Métal sur le Ru/Silicium	
1.1 Généralités sur l'électrodéposition sur Ru/semi-conducteur	4
1.1.1 Notions générales sur les semi-conducteurs	4
a) Semi-conducteurs intrinsèques.....	4
b) Semi-conducteurs extrinsèques	5
1.1.2 Interface semi-conducteur/électrolyte	5
1.1.3 Notion de la couche de charge d'espace	6
1.1.4 Jonction Métal/Semi-conducteur	7
1.1.5 Transfert de charge à l'interface électrolyte/semi-conducteur	8
I.2 Electrodeposition	8
1.2.1 Cinétique et mécanisme dépôt électrochimique	8
1.2.2 Nucléation et croissance électrochimique	12
1.2.1 Modèles de nucléation	12
a) Nucléation instantanée.....	12
b) Nucléation progressive.....	12
1.2.2 Modèles classique de croissance	13
a) Mode 2D.....	13
b) Mode 3D.....	13
c) Mode 2D-3D.....	13
1.2.3 Le rôle de la surtension dans le processus de dépôt électrochimique	14
1.2.4 Théories des transitoires du courant	15
1.2.5 Modèle de Scharifker-Hills	15
Références bibliographiques.....	19

Chapitre II : Dispositifs et méthodes de caractérisation

II. 1 Dispositifs électrochimiques	21
II.1.1 Cellule électrochimique	21
II.1.2 Les électrodes	21
II. 2 Bain d'électrodéposition	22
II. 3 Préparation des substrats	24
II.4 Techniques électrochimiques	25
II. 4. 1 Voltammétrie cyclique	25
II. 4. 2 Chronoampérométrie	27
II.5. Techniques de caractérisation	29
II.5.1 Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)	29
II.5.2 Caractérisation structurale Diffraction de rayons X (DRX)	30
Références bibliographiques	34
Chapitre III :Elaboration et étude de l'électrodéposition de cu sur RuSi(100).	
III.1 Voltammétrie cyclique	35
III.2 Effet de vitesse de balayage	38
III.3Effet de potentiel (CA) sur la morphologie de Cu/Ru/Si	39
III.3.1 Potentiel de déposition	39
III.3.2 Nucléation et croissance	40
III.3.3 Caractérisation morphologique par AFM	45
III.3.4 Caractérisation structurale par DRX	47
Références bibliographiques	50
Conclusion générale	51

Abbréviations

Abréviations

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

2D :Croissance bidimensionnelle.

3D : Croissance tridimensionnelle.

ET : Electrode de travail.

ER: Electrode de référence.

CE : Contre électrode.

ECS: Electrode a calomel saturé.

ENH :électrode normale à hydrogène.

cfc : Cubique à face centré.

VC :voltampérométrie cyclique.

CA: chronoampérométrie.

AFM : Microscopie à force atomique.

DRX : Diffractométrie de rayons X.

RMS: la rugosité moyenne de surface.

n_e^- : nombre d'électrons échangés

$a_{M^{n+}}$: activité de l'ion M^{n+}

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

a_M : activité du métal M

F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)

T : température(K)

$E_{M^+/M}^0$:potentiel standard d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M .

Si : Silicium.

Pb :plomb.

Co : Cobalt.

Ag : Argent.

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

ϕ_B :la barrière de potentiel vue du métal

ϕ_m : le travail de sortie du métal

ϕ_s : le travail de sortie du semi-conducteur

χ_s : l'affinité électronique du semi conducteur

V_{bi} : la barrière de potentiel vue du semi-conducteur

V: Volt.

i: Densité du courant appliquée (A/cm^2).

F : Constante de Faraday (96500 C/mol).

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration (mol/cm^3).

t : Temps (s).

d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

θ : l'angle entre le faisceau de rayon X.

n : l'ordre de la réflexion.

l : longueur d'onde .

D : taille moyenne des cristallites (nm).

β : largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale

l : longueur d'onde des rayons X.

θ : angle de diffraction.

d_0 : est la distance interarticulaire initiale dans l'état non déformé.

d : est la distance interarticulaire dans l'état déformé.

θ_0 : est l'angle de diffraction initial et θ est l'angle de diffraction dans l'état déformé.

E : Le potentiel.

v : La vitesse de balayage.

A: La surface de l'électrode.

C_0 :La concentration de l'espèce qui diffuse.

α : Le coefficient de transfert électronique.

n : L nombre d'électrons échangés.

i: Le courant.

$CuSO_4$:Sulfate de cuivre.

Na_2SO_4 :Sulfate de sodium.

H_3BO_3 :Acide borique .

KCl : Chlorure de potacium.

$HgCl_2$:Chlorure mercurique .

Hg : Mercure.

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

Figure I.1 : Double couche à l'interface électrolyte /semi-conducteur.

Figure I.2 : Structure de bande d'un couple métal / semi conducteur de type n.

Figure I.3 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Figure I.4 : Profil de concentration au sein de la couche de diffusion.

Figure I.5 : Contrôle de la réaction par transfert de charge ou transfert de m.

Figure I.6: Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D(mécanisme de Volmer-Weber) et (c)2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov).

Figure I.7 : Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3.

FigureII.1: Dispositif expérimental : Cellule d'électrodéposition et les 3 electrodes.

FigureII.2: Représentation schématisée du dispositif expérimental.

FigureII.3: Voltamogramme cyclique pour un couples redox qui subit un seul processus d'oxide-reduction.

Figure II.4 : Différents aspects des voltaméogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique.

FigureII.5: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Figure II.6 : Système complet d'AFM.

Figure II.7 : l'appareil d'AFM.

Figure II.8: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

FigureII.9: Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

FigureII.10: Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin .

Figure III.1 : la voltammogramme et les différentes stades de nucléation et croissance.

Figure III.2 : variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

Figure III.3 : variation de l'intensité de courant en fonction du temps à différents potentiels imposés.

Figure III.4 : transitoire du courant normalisés (i/i_{max})² en fonction de t/t_{max} lors de l'électrodéposition de cu sur la surface de RuSi(100) à différents potentiels appliqués.

Figure III.5 : Courbes de $\ln N_0$ en fonction de potentiel pour l'électrodéposition de cu sur un substrat de RuSi(100).

Figure III.6 : Images AFM 2D des films minces de Cu déposés sur RuSi(100) à différents potentiels de déposition électrochimique pendant 1min à 25°C.

Figure III.7: Diffratogramme de rayons X pour les dépôts du cuivre obtenus sur Ru/Si(100) à différents potentiels cathodiques.

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour le cuivre.

Tableau II.2 : Propriétés des éléments purs de cuivre.

Tableau III.1 : Valeurs de nombre de sites actifs N_{∞} à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu sur RuSi(100).

Tableau III.2 : Rugosité de surface et taille moyenne des grains de dépôt Cu sur RuSi(100) obtenue à partir de microscope à force atomique.

Tableau III.3 : Paramètres des DRX à différents potentiels appliqués lors de la déposition électrochimique du cuivre sur un substrat de type Ru/Si(100).

Introduction

Inroduction

Les films minces de métaux de transition et de leurs alliages magnétiques aux propriétés physiques ajustables à volonté ont connu ces dernières années un essor considérable grâce aux progrès réalisés dans le domaine des technologies de l'ultravide. Des techniques d'élaboration sophistiquées comme les techniques de la croissance épitaxiale sous ultra-vide ou épitaxie par jets moléculaires (MBE) ont déjà fait leurs épreuves. Néanmoins, elles sont trop chers, difficiles à mettre en oeuvre et exigent beaucoup de savoir faire. Ceci limite considérablement leurs utilisations à une grande échelle. Ainsi, la technique électrochimique a été utilisée comme une technique alternative pour l'élaboration de ces structures sur des surfaces conductrices et semi-conductrices. Parmi ces structures, les films minces composés de métaux de transition ferromagnétiques (Fe, Co, Ni ou leurs alliages) insérés dans des matrices conductrices de métaux nobles (Cu, Ag, Au) ont été largement étudiés pour leurs comportements magnétiques [1].

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

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

Le mémoire est subdivisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons des concepts de base sur les semi-conducteurs et leur électrochimie, le mécanisme de l'électrodéposition des métaux, la nucléation et la croissance électrochimique et une étude bibliographique sur l'électrodéposition de cuivre Cu sur le RuSi(100) .

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

Le troisième chapitre présente l'essentiel des résultats de notre étude sur le Cu, en se basant sur une étude purement électrochimique (la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie) pour la réalisation des dépôts. Par la suite une analyse morphologique par AFM et structurale par DRX des échantillons élaborées ont été caractérisées.

Enfin, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous évoquons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant cette étude.

Les références bibliographiques

[1] M. Paunovic, in Electrodeposition Technology, Theory and Partice, L. T. Romankiwand D.R. Turner, Editors, PV 87-17, p. 345, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1987).

[2] M. R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2012).

chapitre I

**Revue bibliographique : Déposition Electrolytique d'un
Métal sur le Ru/Silicium**

1.1 Généralités sur l'électrodéposition sur Ru/semi-conducteur

La déposition électrochimique consiste à un transfert de charge entre un substrat conducteur et des ions en solution. Dans la déposition de métaux sur des surfaces métalliques, les électrons sont transférés de l'énergie de Fermi du métal dans des états accepteurs d'ions métalliques dans la solution. L'énergie de Fermi dans le métal est déterminée par la chute de potentiel entre la solution et le métal. La thermodynamique et la cinétique de dépôt de métaux ou des alliages sur des surfaces semi-conductrices sont plus compliquées, car le transfert de charge peut avoir lieu par la bande de conduction, la bande de valence, ou bien dans certains cas, par l'intermédiaire des états de surface. [1]

1.1.1 Notions générales sur les semi-conducteurs

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [1-2]. un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite E_g ($E_g = E_c - E_v$), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semi-conducteur. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre celles des conducteurs et celles des isolants. Leurs résistivités électriques varient de 10^{-4} à $10^6 \Omega.m$; comprises entre celle des conducteurs ($10^{-8} \Omega.m$) et celle des isolants ($10^{22} \Omega.m$) [3].

a) Semi-conducteurs intrinsèques

C'est un cristal pur ; si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de Fermi se trouve au milieu de la bande interdite [4].

b) Semi-conducteurs extrinsèques

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes (un cristal de silicium par exemple) par d'autres atomes (appelés aussi Impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} atomes / cm^2 . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques • Les semi-conducteurs du type n qui sont formés par l'introduction d'impuretés Pentavalentes dans un cristal de silicium par exemple. Quatre des cinq électrons de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction. • Les semi-conducteurs de type p qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé p se trouve près de la bande de valence. Lorsque deux semi-conducteurs de types différents p et n sont adjacents ils forment une zone de contact appelée jonction n-p. Des séries de jonction de ce type sont utilisées pour fabriquer des transistors, des démodulateurs et des cellules solaires [4].

1.1.2 Interface semi-conducteur/électrolyte

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

Lorsque un semi-conducteur de type *n* et une solution contenant un système redox O/R sont en contact .on constate qu'une région de charge d'espace large s'est formée dans le semi-conducteur, à l'interface. La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les trous créés en excès se déplacent de cette région vers la surface, et que tous les électrons en excès se déplacent vers le semi-conducteur. Le comportement d'un semi-

conducteur de type p en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un semi-conducteur de type n [5].

1.1.3 Notion de la couche de charge d'espace

Une interface électrolyte/semi-conducteur comprend une double couche différente de celle que l'on trouve aux interfaces électrolyte/métal. En effet, les charges d'électrode ne sont pas localisées à la surface, mais distribuées sur une certaine épaisseur. Dans les semi-conducteurs on observe la formation d'une couche de charge d'espace comparable à la double couche diffusée dans les électrolytes. La formation de cette couche résulte de la faible concentration de porteurs de charge [6-7].

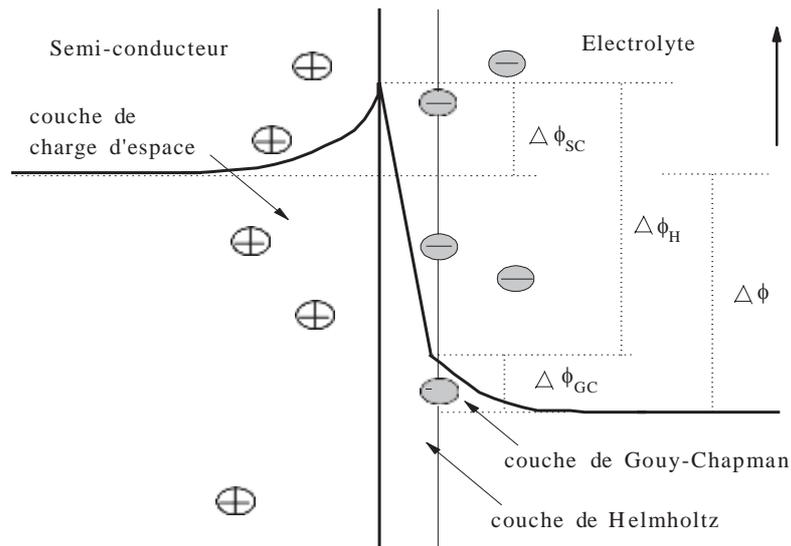


Figure I.1 : Double couche à l'interface électrolyte /semi-conducteur.

1.1.4 Jonction Métal/Semi-conducteur [8].

Quand un semi-conducteur est mis au contact avec un métal, il s'établit une barrière de potentiel électrostatique entre les deux matériaux.

(La figure I.2) représente la structure de bande d'un couple M/S de type N (**a.** matériaux séparés, **b.** matériaux en contact) dans ce dernier cas, le semi-conducteur perd des électrons qui s'accumulent à la surface du métal et une charge d'espace positive provenant des donneurs ionisés apparaît dans le volume du semi-conducteur. La neutralité électrique est obtenue par une charge négative créée par l'accumulation des électrons à la surface du métal. Un équilibre s'établit dès que les niveaux de Fermi des deux matériaux sont alignés. Lorsque, à température constante la redistribution des charges est terminée, la barrière de potentiel est fixée. La barrière de potentiel, vue du côté du métal, est alors égale à la différence entre le travail de sortie du métal et l'affinité électronique χ_s du semi-conducteur

$$\phi_B = \phi_m - \chi_s \quad \text{eq I. 1}$$

Vue du côté semi-conducteur, elle est égale à la différence entre le travail de sortie du métal et celui du semi-conducteur.

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad \text{eq I. 2}$$

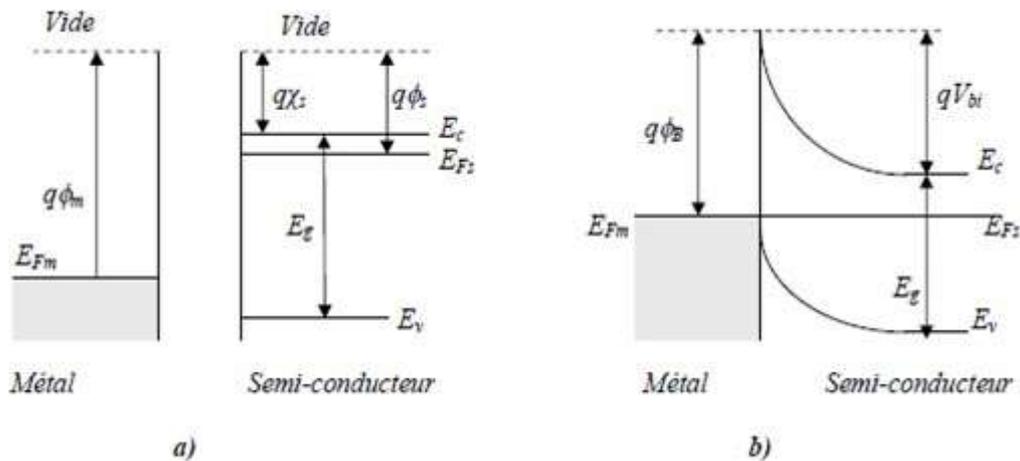


Figure I.2 : Structure de bande d'un couple métal / semi conducteur de type n

a) matériaux séparés

b) matériaux en contact.

1.1.5 Transfert de charge à l'interface électrolyte/semi-conducteur

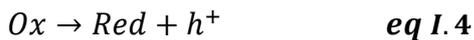
Dans une électrode semi-conductrice, il y a deux types de porteurs dans le solide, les électrons et les trous, répartis dans les bandes de conduction et de valence. Les transferts de charge étant isoénergétiques, on pourra distinguer 4 types de transfert :

En réduction : la réduction d'une espèce au contact d'une électrode semi-conductrice peut se faire selon deux processus distincts.

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

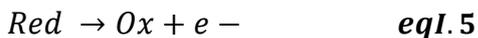


soit par le transfert d'un électron de la bande de valence vers la solution, ce qui est équivalent à l'injection d'un trou dans la bande de valence, selon :

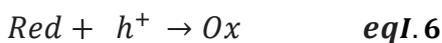


En oxydation : lors de l'oxydation d'une espèce au contact d'une électrode semi-conductrice il faut envisager deux mécanismes différents :

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



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



I.2 Electrodéposition [9].

L'électrodéposition consiste à revêtir un substrat par réduction électrochimique des ions métalliques présents en solution. Cette partie présente les différents phénomènes conduisant à l'obtention d'un dépôt électrolytique et détaille les différents moyens d'élaboration des revêtements d'argent et d'argent-étain

1.2.1 Cinétique et mécanisme dépôt électrochimique

La réaction électrochimique conduisant à la formation d'un revêtement métallique peut être divisée en plusieurs étapes :

- L'étape n°1 correspond au déplacement de l'espèce en solution jusqu'au niveau de la couche de diffusion puis au sein de celle-ci: il s'agit du **transfert de matière**.
- L'ion métallique est ensuite réduit en atome adsorbé sur la surface lors du **transfert de charge** (étape n°2).
- L'étape n°3 correspond à l'**électrocrystallisation** du revêtement qui comprend les phénomènes de nucléation et de croissance électrolytique .

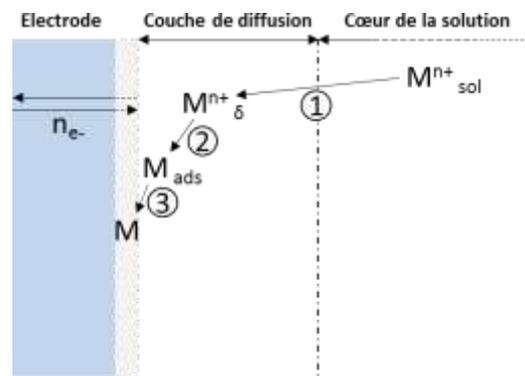


Figure I.3 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique

A- Le transfert de matière

La concentration en espèce électroactive au sein de la couche diffuse est toujours inférieure à celle du reste de la solution et est d'autant plus faible que l'électrode est proche. Les profils de concentration correspondants à différentes situations sont présentés dans la Figure 7. La concentration au niveau de l'électrode est nulle lorsque les ions métalliques sont réduits dès leur renouvellement à l'interface. Dans ce cas, le transfert de matière est l'étape cinétiquement limitante. A l'inverse, pour des concentrations en espèce non nulles, la vitesse de déposition sera limitée par la cinétique chimique (transfert de charge)

Le transfert de matière est d'autant plus efficace que l'approvisionnement en espèce est rapide et donc que la concentration au voisinage de l'électrode est proche de celle du cœur de la solution

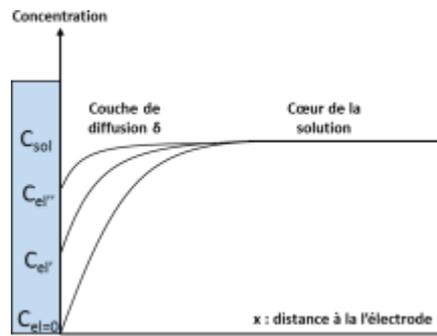


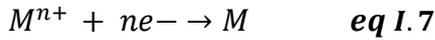
Figure I.4 : Profil de concentration au sein de la couche de diffusion

Au sein d'une cellule d'électrolyse, ce mouvement est assuré par trois mécanismes

- **La migration** : elle correspond à la mise en mouvement des espèces sous l'influence des forces électrostatiques. Elle ne concerne donc que les espèces chargées. Les anions migrent à l'anode tandis que les cations se déplacent vers la cathode. L'ensemble de ces mouvements de charge est uniquement dû au passage du courant dans la solution.
- **La convection** : elle résulte du mouvement des espèces sous l'influence d'une force motrice. La convection est dite naturelle quand ce mouvement est assuré par un gradient de densité, de température ou de pression. L'agitation mécanique, qu'elle soit provoquée par une pompe, un barreau magnétique ou une électrode tournante, induit une convection forcée permettant d'homogénéiser la concentration des espèces en solution. La propagation du mouvement convectif au proche voisinage de l'électrode est entravée par les forces de frottements visqueux existant au sein de la couche de diffusion.
- **La diffusion** : au cours de l'électrolyse, les espèces électro-actives sont consommées au voisinage de l'électrode. Cela signifie que leur concentration au niveau de l'interface est inférieure à la concentration au sein de la solution. L'existence de ce gradient de concentration entraîne un mouvement des espèces du milieu le plus concentré vers le plus dilué, c'est-à-dire de la solution vers la couche de diffusion

B Le transfert de charge

Le transfert de charge à l'électrode se caractérise par l'échange de charges électriques durant la réaction électrochimique. Durant cette étape, l'ion métallique en solution est réduit à la cathode selon la demi-réaction suivante



Ce potentiel d'équilibre $E_{M^{n+}/M}$ peut être calculé grâce à l'équation de Nernst :

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nf} \log \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad \text{eq I.8}$$

Où n : nombre d'électrons échangés $a_{M^{n+}}$: activité de l'ion M^{n+}

R : constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) a_M : activité du métal M

F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$) T : température (K)

$E_{M^{n+}/M}^0$: potentiel standard d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M (V/ESH)

Pour des faibles surtensions, le voisinage de l'électrode est très peu appauvri en espèces électro-actives, la vitesse de dépôt est contrôlée par le transfert de charge. Pour des surtensions plus élevées, la consommation en ions métalliques devenant plus importante au niveau de l'interface, la cinétique passe sous contrôle mixte. Enfin pour les fortes surtensions, la vitesse de réaction est limitée par l'approvisionnement en espèces. Les espèces électroactives sont consommées dès leur arrivée à proximité de l'électrode, entraînant l'apparition d'un courant limite de diffusion. La réaction passe alors sous contrôle de transfert de matière (**Figure I. 4**).

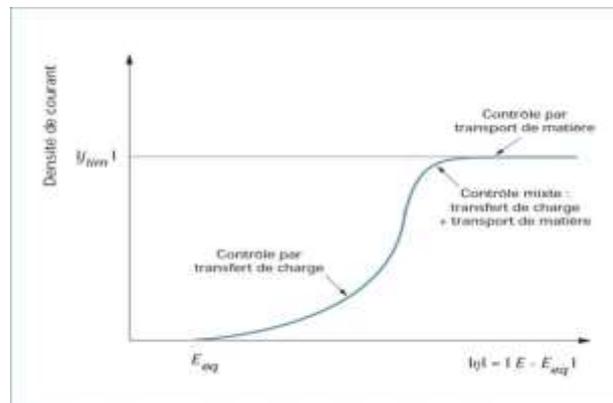


Figure I. 5 : Contrôle de la réaction par transfert de charge ou transfert de matière

1.2.2 Nucléation et croissance électrochimique [10].

La nucléation ou germination des revêtements électrolytiques correspond aux étapes d'adsorption et de diffusion des adatoms à la surface du substrat . Pour augmenter leur stabilité, ces adatoms vont ensuite se combiner sous forme de clusters (ou germes) de tailles variables. La présence de défauts de surface favorise la création de germes à ces endroits, agissant comme des sites de croissance privilégiés jusqu'à leur disparition par recouvrement. L'état de surface initial du substrat a donc une grande influence sur l'étape de nucléation.

Dans le cas où le substrat ne présente pas de sites de croissance préférentiels et que les adatoms forment des liaisons très stables avec le substrat, les germes ont alors une épaisseur mono-atomique et sont précurseurs d'une croissance en deux dimensions. Au contraire, si les adatoms ont peu de cohésion avec le substrat, il est possible qu'ils se combinent de préférence aux germes déjà formés, initiant une croissance en trois dimensions.

Il existe ainsi une concurrence entre la formation de nouveaux clusters et la croissance de ceux déjà formés. La prédominance de l'un ou l'autre de ces phénomènes peut être à l'origine de différents modes de croissance. Une vitesse de nucléation supérieure à la vitesse de croissance entrainera par exemple la formation d'un revêtement constitué de petits cristaux .

1.2.3 Modèles de nucléation

a) Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fines : on parle alors de nucléation instantanée . C'est le cas des dépositions des métaux suivants sur un substrat de Si : Pb/Si(111) .Co/Si(100) et Ag/Si(111)

b) Nucléation progressive

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

Croissance [11].

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de croissance (coalescence) dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper . Volmer-Weber,

Frank-van der Merwe et Stranski- Krastanov. Ces modèles dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome/substrat (énergie d'adhésion). Ainsi que le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat .

1-2-2 Modèles classique de croissance :

A. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) :

Ou couche par couche. Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique [12,13].

B. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber) :

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures [14].

C. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de StranskiKrastanov) :

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'ilots [14].

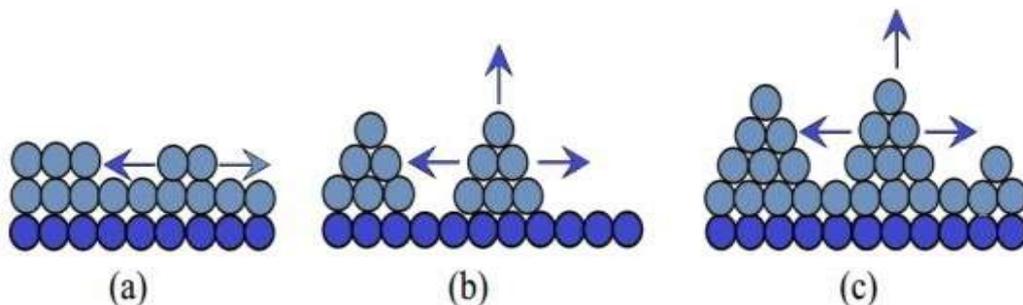


Figure I.6: Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merwe),
(b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de
Stranski- Krastanov) [14].

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison M adatome-substrat (Ψ_{Mads-S}) et M adatome-métal (Ψ_{Mads-M}) ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt. Ce désaccord est déterminé comme suit [11,15] :

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

1) Lorsque $\Psi_{Mads-S} < \Psi_{Mads-M}$ seul un dépôt en surtension est possible. La croissance est du type Volmer-Weber et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D). Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.

2) Lorsque $\Psi_{Mads-S} > \Psi_{Mads-M}$: un dépôt en sous tension est possible conduisant à la formation d'une monocouche. Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat (mode couche par couche ou Frank Van der Merwe).
- Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre en régime surtension par la formation de plusieurs monocouches complètes ou incomplètes avant la nucléation d'îlots 3D ou mode Stranski- Krastanov [11,16].

1.2.3 Le rôle de la surtension dans le processus de dépôt électrochimique [17].

Le dépôt électrochimique des métaux et des alliages sur un substrat implique deux phénomènes: nucléation et croissance. La nucléation dépend de l'état de surface du substrat alors que la croissance des germes est régie suivant certain cas, soit par le transport par diffusion des espèces régissantes, soit par le processus de transfert électronique. Ainsi le

problème de nucléation-croissance comporte deux facettes qui doivent être considérées : la connaissance de la surface et le mode de nucléation-croissance du dépôt métallique sur cette surface

1.2.4 Théories des transitoires du courant

Modèle de Scharifker et Hills (Nucléation 3D) :

Le mode de la nucléation tridimensionnelle a été développé par Scharifker et Hills en 1983 [18,19]. Ces auteurs considèrent que chaque germe, supposé hémisphérique, et développe autour de lui une zone appelée la zone de diffusion. Aux premiers instants du dépôt, la zone de diffusion est hémisphérique, par contre au temps plus long la zone de diffusion se chevauche pour donner lieu à une surface effective plane et le transfert de masse devient linéaire lors de premiers instants de formation de dépôt. Dans ce cas, le flux de diffusion et le courant de croissance peuvent être alors exprimés en termes de diffusion linéaire et semi-infinie. D'après ce modèle, il y a une compétition entre la croissance 2D et 3D en fonction de temps c'est à dire les premiers germes croissent d'une manière bidimensionnelle sur le premier plan de la surface au court temps, mais lorsque le temps devient important, les germes se développent perpendiculairement à la surface de l'électrode (3D) [18].

Scharifker et Hills ont développé un modèle théorique pour la théorie de nucléation Tridimensionnelle pour laquelle des courbes chrono ampérométriques ont été modélisées. Selon ce modèle, la dépendance de la densité du courant de déposition en fonction du temps est donnée par les relations suivantes :

- Pour une nucléation instantanée :

$$I(t) = nFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} [1 - \exp(-N_0 \pi K D t)] \quad \text{eqI. 9}$$

Où:

$$k = \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{eqI. 10}$$

D'après Gunawardena et al [20,21] au premier temps de nucléation, la relation $i = f(t)$ devient :

$$i(t) = n f D^{3/2} C^{1/2} N_0 K t^{1/2} \quad \text{eq I. 11}$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(n f C)^2} \quad \text{eq I. 12}$$

Dans ce modèle le nombre total de densité des sites actifs (N_0) formé à la surface de l'électrode est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{n F C}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad \text{eq I. 13}$$

Pour une nucléation progressive :

$$i(t) = n F C \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{A N_0 \pi K D t^2}{2}\right) \right] \quad \text{eq I. 14}$$

Où :

$$K' = \left(\frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{eq I. 15}$$

Au premier temps de nucléation, la relation $i = f(t)$ devient [22]:

$$i(t) = n F D^{3/2} C^{1/2} N_0 K t^{3/1} \quad \text{eq I. 16}$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(n F C)^2} \quad \text{eq I. 17}$$

Dans ce modèle la vitesse de nucléation ($A N_0$) peut être aussi déterminée par la relation ci-dessous :

$$A N_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi C M}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{n F C}{t_{max}^3 i_{max}^2} \right)^2 \quad \text{eq I. 18}$$

Pour identifier le mode de nucléation, nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations qui relient la densité du courant (i) à $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$ respectivement, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse ($t < t_{max}$):

- $i = f(t^{1/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, Contrôlée par la diffusion.
- $i = f(t^{3/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, Contrôlée par la diffusion .

Afin de distinguer entre ces deux processus de nucléation (instantanée et progressive) [20,19], les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) .

Nucléation instantanée :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 0.9542 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right) \right]^2 \quad \text{eq I. 19}$$

Nucléation progressive :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right) \right]^2 \quad \text{eq I. 20}$$

Les transitoires normalisés théoriques de ces équations sont montrées sur la figure (I.6). Les résultats expérimentaux sont confrontés aux courbes théoriques décrites précédemment pour une nucléation instantanée et progressive respectivement .

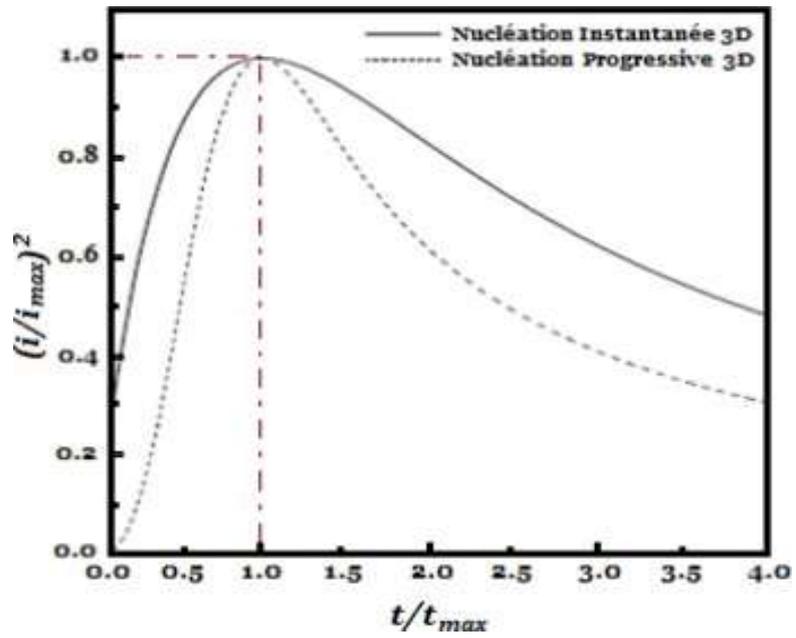


Figure I. 7 : Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D

Références Bibliographiques

- [1] M. Paunovic, in *Electrodeposition Technology, Theory and Partice*, L. T. Romankiwand D.R. Turner, Editors, PV 87-17, p. 345, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1987).
- [2] G. Ertl, H. Gerischer, *ibid.*, Chap. 7.
- [3] J. W. Hill, R. H. Petrucci, M. Dion, M. Lamoureux, *Chimie Générale*, éditions duRenouveau Pédagogique Inc, Paris (2002).
- [4] Y. Hamed ; *circuit sélectronique* OPU (1993).
- [5] A.J.Bard et L.R.Faulkaner, *Electrochimie:Principes,methodset Applications*.Édition Masson, Paris (1983).
- [6] H. Gerischer, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1677.
- [7] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [8] R.T.Tung, *Mater. Sci. Eng.* 235 (2001) 1.
- [9] A.NEVERS. Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines. thèse de doctorat. Université de Bourgogne Franche-ComtéEcole doctorale Carnot-Pasteur, 2017, p 12-14.
- [10] M. R. Khelladi, *Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur*. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2012).
- [11] K. Zaoui, C. Charif, *Effet de la nature de solvant sur les propriétés d'électrodépôts de l'alliage Co-Ni* , Mémoire de Magistère, Université Mohamed El Bachir El ibrahimi –Bordj(2018).
- [12] H. Faid, *Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni* , thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1 (2018).
- [13] L.Nzoghe Mendome, *Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques*

magnétiques, thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne,(2007).

[14]E.Aidaoui,L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2020).

[15] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers. (2002).

[16]W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (32), (1995).

[17]M. R. Khelladi, Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2012).

[18]F.kesri, Contribution à l'étude de l'électrodéposition de l'étain et à la co-déposition de l'étain par voie électrolytique , thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma (2020) .

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

[20]:M. Allam, Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique , thèse de doctorat ,Université Mohamed Boudiaf de M'sila, (2018).

[21]G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.

[22] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 130 (1981) 99 .

chapitre II

Dispositifs et méthodes de caractérisation

II.1 Dispositifs électrochimiques

Un dispositif électrochimique est un dispositif qui utilise des réactions électrochimiques pour produire de l'électricité ou pour stocker de l'énergie électrique. Il existe plusieurs types de dispositifs électrochimiques, tels que les piles, les batteries et les super condensateurs.

II.1.1 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique ou vice versa.

La cellule utilisée pour cette manipulation est en verre PYREX, elle a une capacité de 75 ml, ce qui est suffisant pour maintenir une concentration constante de l'espèce électro-active pendant la manipulation.

La cellule est munie d'une double paroi pour maintenir la température constante et d'un couvercle à 4 orifices pour permettre le passage des trois électrodes et du tube de dégazage. Les trois électrodes sont utilisées pour mesurer les paramètres électrochimiques de la solution, tandis que le tube de dégazage permet de maintenir la solution exempte de gaz dissous [1].

II.1.2 Les électrodes

Dans la cellule, nous avons utilisé trois types d'électrodes:

- ✓ L'électrode de référence choisie est celle au calomel saturé notée ECS. Elle est la demi-cellule de référence Hg/HgCl₂, saturé en KCl, dont le potentiel reste constant durant toute la mesure. Elle ne sera pas traversée par le courant dans le circuit électrochimique. Son potentiel standard à 25 °C est 0,244 V vs. ENH (électrode normale à hydrogène). Par conséquent nos potentiels d'excitation seront exprimés en V vs. ECS [1].
- ✓ L'électrode de travail (ET) est constituée d'une plaque de silicium monocristallin d'orientation (100), de résistivité de type n et d'une surface totale égale à 0.25 cm².
- ✓ La contre-électrode(CE), qui complète le circuit avec le potentiostat ; qui est un fil de platine (Pt) pure à 99,99% et d'une surface de 1 cm².

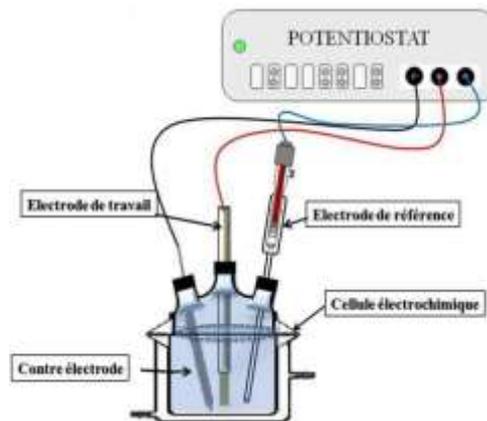


Figure II.1 : Dispositif expérimental avec la cellule d'électrodéposition et les 3 électrode.

II.2 Bain d'électrodéposition

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

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour le cuivre.

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température(c°)
Sulfate de cuivre	CuSO ₄ Na ₂ SO ₄ H ₃ BO ₃	0,005 1 0,5	4,8	20-25

Dans le (**tableau II.2**) sont rassemblées les diverses propriétés physiques des éléments purs constituant les matériaux qui font l'objet de notre étude. On y trouve en particulier des renseignements sur les propriétés structurales et magnétiques.

Tableau II.2 : Propriétés des éléments purs de cuivre.[3]

Propriété	Cuivre
Structure cristalline	cfc
Paramètre de maille	$a = 0.36148$ nm à $25^{\circ}C$
Masse atomiquemolaire à $20^{\circ}C$ sous 1 bar	$63.546 g/mol$
Masse volumique	$8.96 g/cm^3$
Température de fusion	$1084^{\circ}C$
Résistivité électrique à $20^{\circ}C$ sous 1 bar	$1.63 \mu\Omega. cm$
Comportementmagnétique	diamagnétique
Moment magnétique	/
Coefficient d'anisotropiemagnéto cristalline	/

Notre expérience est réalisée sur un potentiostat /galvanostat Voltalab40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données, on peut ainsi reconstituer les courbes du dépôt pour les deux techniques électrochimiques utilisées : voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40 (**Figure II.2**).



Figure II.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

II.3 Préparation des substrats

Dans ce travail, et comme mentionné précédemment à propos des solutions et des substrats utilisés, la méthode de préparation des solutions nécessaires au travail (pour la cellule électrochimique) était la suivante (nous avons préparé des solutions de 100 ml chacune) :

- Préparation d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4): Pour préparer une solution avec une concentration de 0,005 M, il faut d'abord déterminer la masse nécessaire, qui est calculée selon la relation suivante :

$$m = C.V.M \qquad \text{eq II.1}$$

$$m = 0,005 \times 0,1 \times 142,042 = 0,08g$$

On utilise le flacon-montre et une balance sensible pour peser la masse requise, puis on le met dans un Arln de 100 ml et on rince le flacon-montre afin d'en retirer toute la quantité, puis on dissout une petite quantité d'eau distillée et bien agiter afin de dissoudre le sulfate de cuivre, puis on complète la quantité d'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de calibre (100 ml).

- Préparation d'une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) : Pour préparer une solution de sulfate de sodium avec une concentration de 1 M, on calcule d'abord la masse nécessaire, et en utilisant la relation précédente, on trouve que la masse requise est

$$m = 1 \times 0,1 \times 142\,042 = 14g$$

Et nous suivons les mêmes étapes précédentes en préparation.

- Préparation de l'acide borique (H_3BO_3) : Pour préparer 100 ml de cette solution, comme mentionné précédemment, on calcule la masse, qui est égale à

$$m = 0,5 \times 0,1 \times 61,83 = 3$$

Et nous complétons la préparation de la même manière mentionnée ci-dessus

Le dépôt électrolytique de cuivre sur une surface de ruthénium recouverte de silicium (RuSi) implique un processus d'électroposition qui se produit en présence d'une solution électrolytique contenant des ions de cuivre. Voici les étapes principales du mécanisme d'électroposition de cuivre sur le RuSi:

- ✓ Préparation de la surface : La surface de ruthénium recouverte de silicium (RuSi) doit être préparée pour favoriser l'adhérence et la croissance uniforme du cuivre. Cela peut

être réalisé en nettoyant et en dégraissant soigneusement la surface afin d'éliminer toute contamination ou oxydation indésirable.

- ✓ Immersion dans l'électrolyte : La surface préparée du RuSi est ensuite immergée dans une solution électrolytique : sulfate de cuivre (CuSO₄).
- ✓ Application d'un potentiel électrique : Une fois que la surface est immergée dans l'électrolyte, un potentiel électrique est appliqué entre la surface du Ru-Si (électrode de travail) et une contre-électrode appropriée. Le potentiel est généralement choisi de manière à favoriser l'électroposition du cuivre sur le RuSi.
- ✓ Réduction des ions de cuivre : Lorsque le potentiel électrique est appliqué, les ions de cuivre présents dans l'électrolyte sont réduits à des atomes de cuivre métallique à la surface du Ru-Si. Ces atomes de cuivre adhèrent à la surface et commencent à former une couche de cuivre.



- ✓ Croissance de la couche de cuivre : Sous l'influence du potentiel électrique appliqué, la couche de cuivre continue à croître sur la surface du Ru-Si. La croissance se poursuit jusqu'à ce que la quantité souhaitée de cuivre soit déposée ou jusqu'à ce que le potentiel électrique soit interrompu.

II.4 Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont utilisés pour étudier les processus chimiques qui impliquent des réactions électrochimiques, c'est-à-dire des réactions qui impliquent des transferts d'électrons. Ces techniques sont largement utilisées dans de nombreux domaines, tels que la chimie, l'électrochimie, la biologie, l'environnement et les sciences des matériaux. Voici les techniques et les dispositifs électrochimiques que nous utilisons dans notre étude:

II.4.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode de travail à une rampe de potentiel, et à mesurer. Cette technique permet de suivre les différents processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode, en fonction du potentiel appliqué. D'autres paramètres peuvent être modifiés, comme la vitesse de balayage et la zone de potentiel

explorée.

L'analyse des voltammogrammes cycliques permet alors de déterminer les potentiels redox des couples impliqués, mais aussi des coefficients de diffusion d'espèces [4].

Le voltammogramme cyclique d'un tel processus est illustré à la figure II-4. Les points F et C correspondent à respectivement l'oxydation et à la réduction. A la suite de ces réactions un gradient de concentration est développé à la surface de l'électrode pour les deux espèces. Ainsi, on obtient «un processus de diffusion contrôlée par un transfert de masse» d'espèces Ox de l'électrolyte à la surface de l'électrode [4]. Dans les études électrochimiques, un tel transport est nommé comme «transfert de charge ionique" ou "transfert de masse".

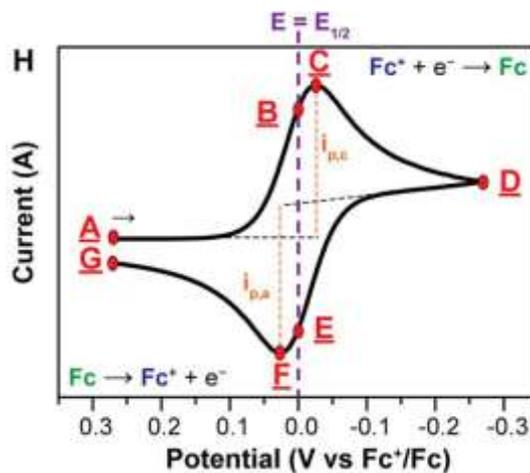


Figure II.3: Voltammogramme cyclique pour un couple redox qui subit un seul processus d'oxydo-réduction [5].

La **figure II.4** représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes électrochimiques.

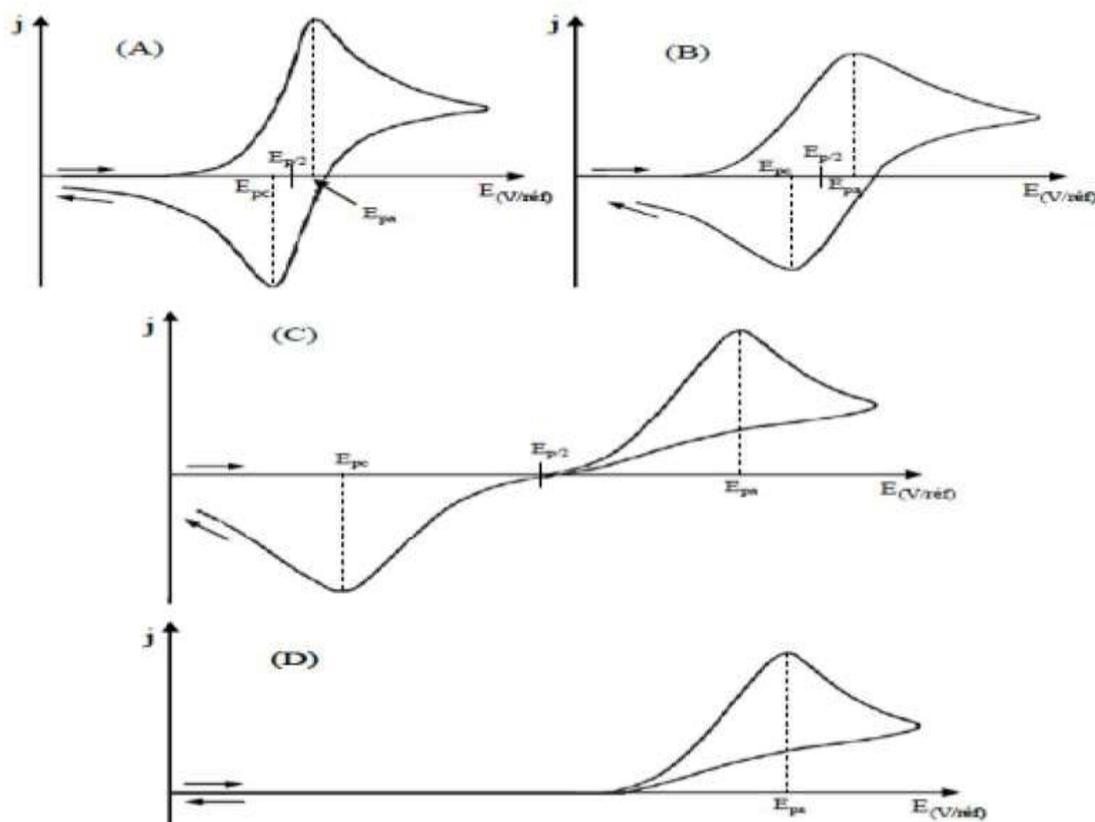


Figure II.4 : Différents aspects des voltamérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique [6].

De l'observation des courbes de la **figure II.4**, il est possible de constater que pour un système rapide l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subi une transformation rapide par réaction chimique, on remarque que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

II.4.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode puissante pour étudier les processus électrochimiques impliquant la formation de phases nouvelles, notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet de mettre en évidence et de quantifier les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline grâce à l'enregistrement du courant électrique en

fonction du temps, et l'utilisation de modèles théoriques appropriés facilite l'interprétation des résultats obtenus [7]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [8].

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

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

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (**Figure II.5**) comprend trois zones distinctes [9, 10] :

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

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

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

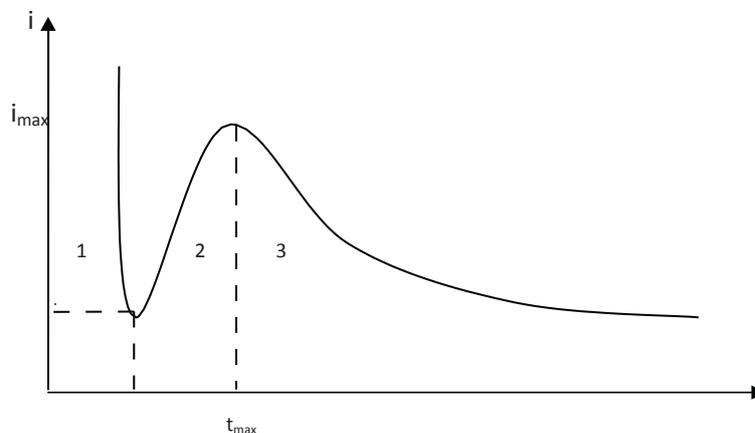


Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle(3D).

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

II.5 . Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation sont des méthodes utilisées pour analyser et décrire les propriétés et les caractéristiques d'un matériau, d'un système ou d'un phénomène. Elles permettent d'obtenir des informations sur la composition, la structure, les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques d'un échantillon. Voici quelques-unes des techniques de caractérisation les plus couramment utilisées : Microscopie, Spectroscopie, Analyse thermique, Spectroscopie de résonance magnétique, et aussi Analyse de surface Diffraction des rayons X, Microscopie à force atomique (AFM). Ces techniques de caractérisation sont souvent utilisées de manière complémentaire pour obtenir une vision globale et approfondie des propriétés d'un matériau ou d'un système.

II.5.1 Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (Prix Nobel de Physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie de surface comme elle permet d'étudier aussi d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes), mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. La microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir une information quantitative des morphologies locales et sous certaines conditions de déterminer la taille des grains [11] à l'aide d'un logiciel Gwyddion.



Figure II.6: Système complet d'AFM.

La **Figure II.7** montre le schéma de principe de l'AFM utilisé repose sur la mesure de la force qu'exerce une pointe placée à l'extrémité d'un micro levier (cantilever) sur un échantillon au cours d'un balayage à sa surface. Un faisceau laser illumine le micro levier (cantilever) avant d'être réfléchi sur une photodiode. Lorsqu'une surface est balayée, les atomes en bout de pointe et les atomes à la surface de l'échantillon interagissent par apparition de micro répulsion. Les images de la surface sont ainsi obtenues par des déplacements horizontaux et verticaux de la pointe par rapport à l'échantillon.

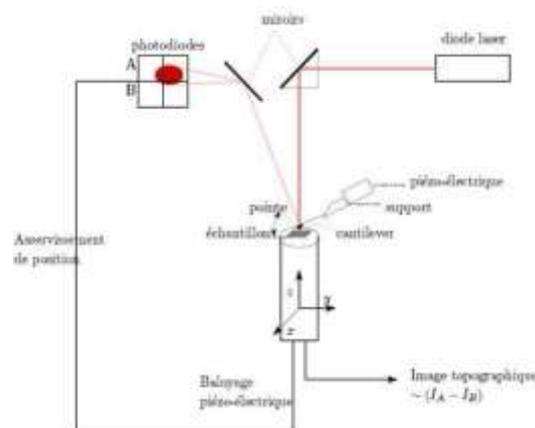


Figure II.7 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM)[12].

II.5.2 Caractérisation structurale Diffraction de rayons X (DRX)

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques et des outils de prédilection pour

l'analyse des problèmes de cristallographie, Elles ont pris leur essor à partir de 1912 dates à laquelle M .Von LAUE et ses collaborateurs ont réussi à obtenir le premier diagramme de diffraction des rayons X par un cristal , La technique a évolué très rapidement, cependant il a fallu attendre les récents progrès informatiques pour que la technique de diffraction sur poudre (donnant des diagrammes bien plus complexes) puisse être appliquée de façon usuelle à la résolution de structures cristallines. La radiocristallographie est une technique très courante utilisée dans les laboratoires d'analyse des matériaux. Ses applications les plus courantes sont: la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des couches déposées [13].

Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [14] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{eq II.4}$$

Avec :

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

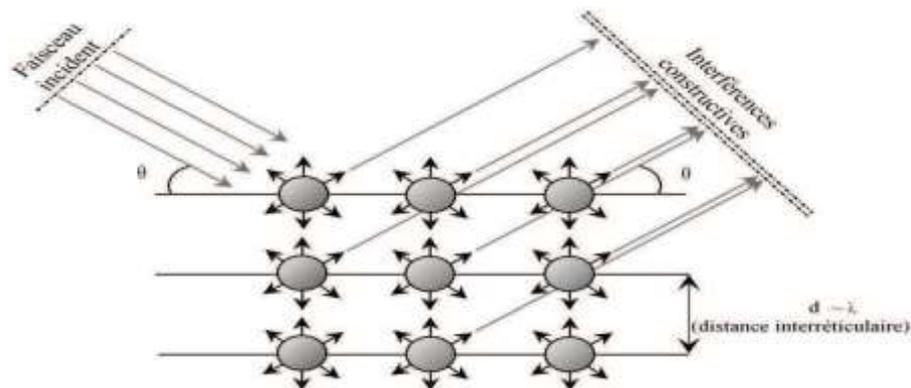


Figure II.8 : Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructives.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller (h k l), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Ainsi, chaque matériau sera caractérisé par une série de pics qui correspondent aux réflexions dues à ses divers plans atomiques. A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la

crystallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [15] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{eq II.5}$$

Ou :

D : taille moyenne des cristallites (nm).

β : largeur à mi hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale

0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : angle de diffraction.

Lorsque le matériau subit une déformation élastique, les distances interréticulaires des plans (hkl) vont changer. La déformation mesurée peut être exprimée en fonction de la variation de la distance interréticulaire (Δd) par rapport à la distance interréticulaire de référence (d_0) dans l'état sans contrainte. Cette déformation peut ensuite être convertie en fonction de l'angle de diffraction ($\Delta 2\theta$) en utilisant la relation de Bragg. En analysant les variations de l'angle de diffraction ($\Delta 2\theta$) par rapport à l'angle de diffraction de référence ($2\theta_0$), on peut obtenir des informations sur les déformations subies par le matériau. Ces déformations sont souvent exprimées en termes de contraintes, en utilisant des modèles mathématiques appropriés.

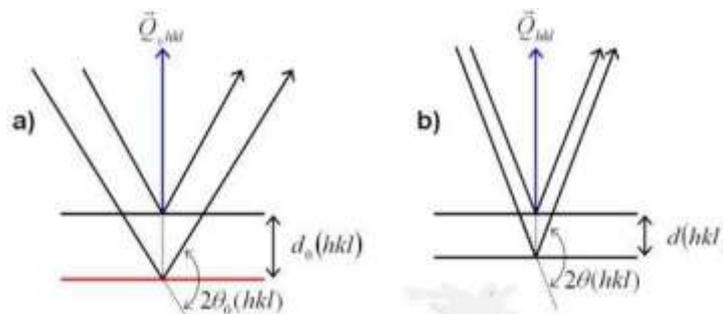


Figure II.9: Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin [16].

La détermination des contraintes par DRX implique la mesure des déformations des plans cristallins à partir des variations des distances interréticulaires. Les déformations sont converties en angles de diffraction, et les contraintes sont calculées à l'aide de l'équation de la mécanique et des modèles appropriés. Cependant, une analyse soignée et une prise en compte des facteurs influençant les résultats sont nécessaires pour une détermination précise des contraintes par DRX. Pour une déformation conventionnelle[1]:

$$S = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta} - 1 \quad \text{eq II.6}$$

Où :

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

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

Références bibliographiques

- [1] M.R. Khelladi . Etude Des Mecanisme De L'électrodeposition DesAlliages Co-Cu Sur Un SubstratSemi-Conducteur. Thèse De doctorat. Université FERHAT ABBAS-SETIF, 2012 ,p45-46.
- [2] Y. H. Ogata, K. Kobayashi, M. Motoyama, *Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci.* 10 (2006) p63.
- [3] R. Lardé, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, France (2005).
- [4] Pourbaix M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p 40.
- [5] Elgrishi et al. in *Journal of Chemical Education*, (2017).
- [6] Barus, 2008, adapted from Bard and Faulkner,(2001).
- [7] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson,Paris (1993).
- [8] C.M.A.Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [9] K. C. Chan, N. S. Qu, D. Zhu, Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 69-73 (nucleation).
- [10] L. T. Romankiw. T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and practice*, Ed. L. T.
- [11] K.C. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, *Thin Solid Films* 305 (1997) 201-209.
- [12] L. T. Romankiw. T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and practice*, Ed. L. T.
- [13] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [14] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec(1985).
- [15] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [16] Guy Oum. Analyse multiéchelle des contraintes internes dans les matériaux métalliques en plasticité : diffraction des neutrons et modèles de transitions d'échelles. Thèse de Doctorat.Ecole Centrale de Nantes ,2014.

chapitre III

**Elaboration et étude de l'électrodéposition de Cu sur
RuSi(100)**

Nous allons, au cours de ce chapitre, étudier et mettre en évidence que le processus de déposition électrochimique de Cu à l'interface substrat/électrolyte est contrôlé par le potentiel appliquée. Nous commencerons par une étude par voltampérométrie cyclique (CV) pour déterminer les conditions de potentiel sous lesquelles la croissance à lieu. Nous utiliserons, ensuite, certains paramètres déduits des mesures dans la voltampérométrie cyclique pour la vitesse de croissance et mettre en évidence le type de nucléation et de croissance des dépôts dépendante du potentiel cathodique. Enfin, l'étude morphologique par spectroscopie à force atomique (AFM) et structural par diffraction des rayons X (DRX) confirment la formation des grains métalliques de cuivre sur notre surface d'électrode.

III.1 Voltammétrie cyclique (VC)

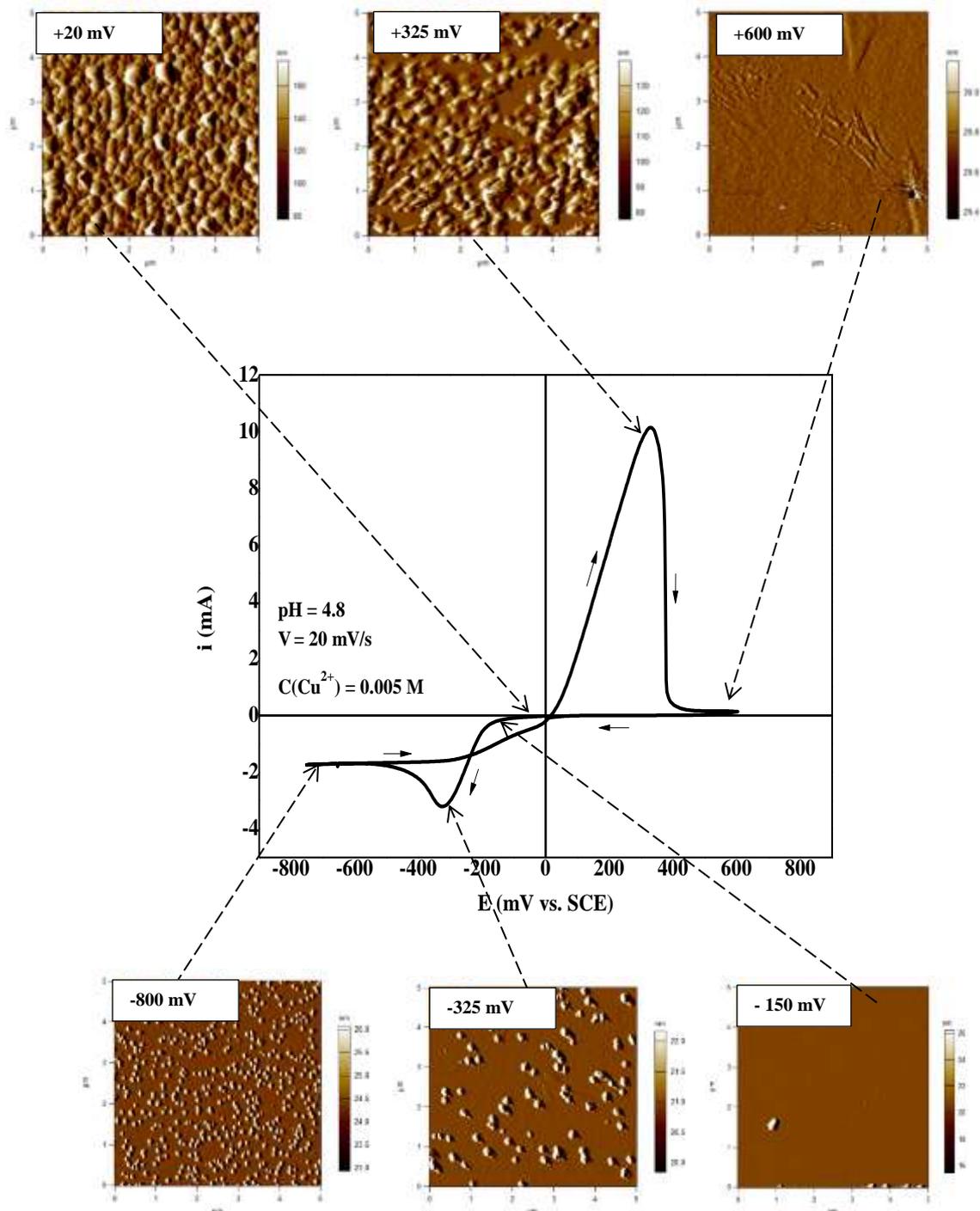


Figure III.1 : Voltammogramme à $v=20$ mV/s pour un $pH = 4.8$ avec les différents stades de nucléation et croissance enregistrée par AFM en mode 2D.

La figure III.1 montre la voltampérogramme cyclique pour la déposition du métal Cu dans une solution électrolytique composé de 0.005 M $CuSO_4$ + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3 à $pH=4.8$, à une vitesse de balayage fixé pour 20 mV/s. Ainsi, la déposition

électrochimique du cuivre se fait sur un substrat de type RuSi(100).

Pour la solution du Cu au cours du balayage aller [de -150 mV à -800 mV], la première réduction des ions Cu^{2+} se produit à un potentiel de -150 mV/ECS avec un pic caractéristique d'une croissance limitée par la diffusion à -325 mV/ECS. Après ce pic de déposition, le courant augmente jusqu'à un potentiel de -800 mV/ECS. Cette augmentation est due à la réduction de l'eau sur les germes de cuivre déposés sur la surface [1]. La réaction de déposition électrochimique de cuivre se fait selon la réaction de réduction :



Lors du balayage retour, il y a apparition d'un pic de dissolution dans la courbe correspondant à la réaction d'oxydation du Cu à 325 mV/ECS, selon la réaction suivante :



En raison de la différence entre les deux potentiels de déposition et de dissolution, un croisement associé à la zone électroactive de la surface au cours d'électrodéposition a eu lieu entre les branches anodiques et cathodiques. Ce croisement est caractéristique d'un processus de nucléation et croissance [1]. Ce phénomène de croisement de branche anodique et cathodique est observé par Khelladi et al [2].

Enfin, si l'on observe la forme de la courbe aller, on remarque qu'après le pic de réduction des ions cuivre situé -325 mV/ECS, la valeur du courant recommence à devenir de plus en plus négative. Cette décroissance se prolonge lors du balayage retour.

Nous avons reporté figure III.1 la réponse voltampérométrique ainsi que des images morphologiques de microscopie à force atomique (AFM) en mode 2D de la zone autour de l'électrode durant le balayage aller et retour en potentiel.

On remarque le balayage retour [de +20 mV à +600 mV] passe sous le balayage aller. Ce phénomène est caractéristique d'une augmentation de la surface de l'électrode durant la formation du dépôt de cuivre sur Ru/Si(100). En effet, nous avons déjà indiqué que le dépôt à l'interface air/électrolyte agit comme extension de l'électrode. Ainsi, si l'aire de l'électrode augmente durant le balayage de potentiel, le courant enregistré augmente également. Les images AFM-2D prises durant l'expérience confirment le

phénomène de nucléation-croissance de notre film métallique autour de l'électrode.

L'image AFM-2D sur la figure III.1 présente le début de formation des grains, c'est-à-dire la nucléation des grains métalliques de cuivre sur notre électrode Ru. Cette image topographique en 2D est enregistré à $E = -150$ mV/ECS. Ainsi, l'image prise à -325 mV/ECS montre des grains avec des tailles moyenne. On observe aussi lors de balayage aller que la taille des grains devienne plus petite que celle observé avons le potentiel -800 mV/ECS et la surface de notre électrode n'est pas homogène. D'autre par, on peut remarque que le potentiel situé à $+20$ mV/ECS pour le balayage retour présente une image AFM-2D avec un nombre de grain maximal. La surface sur cette image topographique est totalement couverte des grains métalliques de cuivre et elle est presque homogène. Ce phénomène indique la croissance cristalline des grains métalliques du cuivre sur la surface de notre électrode. A un potentiel de $+325$ mV/ECS, on remarque le début de la dissolution de la couche de cuivre formé au balayage aller. On observe sur l'image AFM-2D des zones où les grains sont décollés avec une surface hétérogène de notre électrode. Finalement, lorsque le potentiel sera égal $+600$ mV/ECS, on observe une dissolution totale des grains métalliques ou la surface devienne homogène, c'est-à-dire il y a sauf la surface de notre électrode (Ru/Si(100)).

III.2 Effet de vitesse de balayage

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition) dans la figure III.1, des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique (CV) pour des différentes vitesses de balayage de 5 à 100 mV/s. La solution électrolytique utilisée est composé de 0.005 M CuSO_4 + 1 M Na_2SO_4 + 0.5 M H_3BO_3 à $\text{pH}=4.8$, pour la déposition du Cu sur RuSi(100). Il a été déterminé sur la figure III.2, que le courant du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$). Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de déposition est contrôlée par la diffusion [3, 4].

Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposé est importante, plus la densité du courant de réduction d'ion Cu^{2+} est importante aussi. Ainsi, pour un transfert irréversible sous contrôle diffusionnel, i_{pc} est proportionnel à $v^{1/2}$ et E_{pc} dépend de la vitesse de balayage. L'expression du i_{pc} est alors donnée par [5] :

$$i_{pc} = 0.299 A n^{\frac{3}{2}} a^{\frac{1}{2}} C_0 D_0^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} \quad \text{eq III.3}$$

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

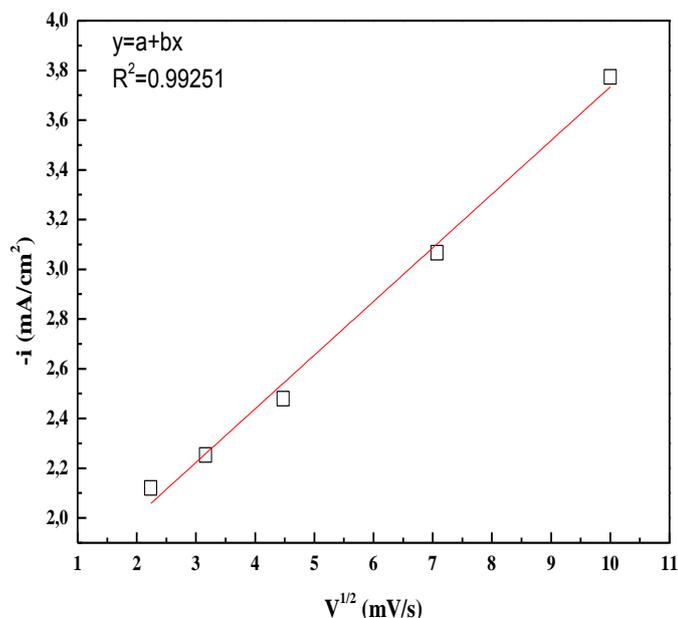


Figure III.2 : Variation de l'intensité du pic cathodique (i_{pc}) en fonction de la racine carée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$).

III.3 Effet de potentiel (CA) sur la morphologie de Cu/Ru/Si

III.3.1 Potentiel de déposition

✓ Tracé des courbes chronoampérométriques (CA)

Afin d'étudier plus en détail le mécanisme de dépôt du Cu sur l'électrode de Ru/Si(100) à pH=4.8, une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition pour le Cu ont été enregistrées. Ces différents potentiels correspondent aux potentiels de déposition de cuivre. On peut noter que chaque fois que i_{max} augmente, t_{max} diminue pour la série de transitoire du courant (figure III.3); ceci est caractéristique d'après la littérature, d'une croissance d'une nouvelle phase métallique contrôlée par la diffusion [6,7]. Ces courbes donnent aussi des informations sur le phénomène de nucléation et croissance de notre dépôt métallique de cuivre sur Ru/Si(100). Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double

couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes métalliques sur les sites actifs de la surface [6, 8].

En suite, le courant transitoire croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes métalliques jusqu'à atteindre un maximum pour le courant et le temps de déposition (i_{max} et t_{max}), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Au cours de l'étape de croissance de l'électrodéposition de cuivre, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs de la surface de notre électrode se fait à travers des zones de diffusions hémisphériques développées autour des germes métalliques; étant donné que ces zones se recouvrent, le transfert de masse hémisphérique conduit à la formation d'une surface plane. Cette situation de la décroissance du courant transitoire correspondant à la diffusion linéaire. Ce comportement a été observé en Cu, la limite des courants de dépôts est indépendante des potentiels finaux [9].

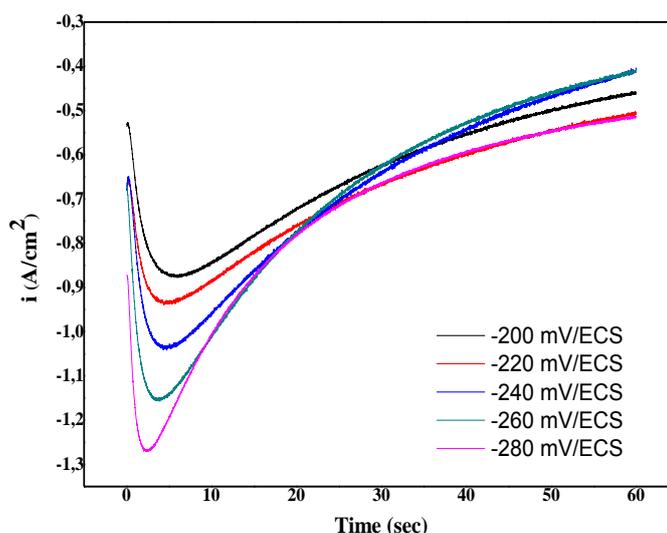


Figure III.3 : Variation de l'intensité de courant en fonction du temps a différents potentiels imposés dans solution électrolytique utilisée est composé de $0.005M$ $CuSO_4$ + $1M$ Na_2SO_4 + $0.5M$ H_3BO_3 à $pH=4.8$.

III.3.2 Nucléation et croissance

Dans le processus de déposition électrochimique, les ions sont transférés jusqu'à l'électrode de travail par trois modes (migration, convection et diffusion). Ils croisent

l'interface de l'électrode lorsque la réaction de transfert de charge a lieu et sont finalement incorporés à la structure cristalline du substrat, c'est la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la nucléation de nouveaux grains métalliques soit par la croissance de ces grains métalliques déjà existants. Ces deux processus sont en compétition, dépendant des paramètres chimique et électrochimique, et influant essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts

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

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

Le mode de croissance pour le dépôt d'un métal sur un substrat étranger dépend de l'énergie d'interaction entre l'atome de métal adsorbé la surface de l'électrode, la nature de substrat et la différence en paramètre de maille cristallographique interatomique entre la phase métallique et le substrat. En général, pour n'importe quel processus de croissance électrochimique, le mécanisme de croissance électrochimique et la structure finale du film déposé sont déterminés par les vitesses relatives du flux de particules de cuivre et la diffusion à l'interface de notre électrode Ru/Si(100).

Scharifker et Hills ont par la suite développé, selon les travaux de Bewick et al, la théorie des courbes chronoampérométriques (CA) appliquée à la nucléation tridimensionnelle (3D) [6]. Ainsi, la relation entre le courant transitoire et le temps de déposition des grains métalliques de cuivre sur la surface de l'électrode Ru/Si(100) est donnée par les formules suivantes :

Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\frac{t}{t_{max}}} \left(-1.2564 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2\right)^2 \quad \text{eq III.4}$$

Pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\frac{t}{t_{max}}} \left(-2.3367 \left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2\right)^2 \quad eq III.5$$

Généralement, dans le cas des dépôts de Cu, pour des temps de réaction faible ($t/t_{max} < 1$), un excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée est observé dans la gamme de mesure des potentiels appliqués (figure III.4). Toutefois, pour les temps longs de déposition de cuivre ($t/t_{max} > 1$) des données indiquées dans la figure III.4 déviées du modèle théorique pour la nucléation instantanée, affichant un comportement anormale par rapport à la courbe théorique de Scharifker et Hills selon la nucléation instantanée. Les raisons exactes de cette déviation du modèle théorique de Scharifker et Hills sont dues à la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface d'électrode [10-12]. Ces résultats sont en bon accord avec celle obtenus lors de l'électrodéposition de Cu sur les deux électrodes de travail TEA et RED [13].

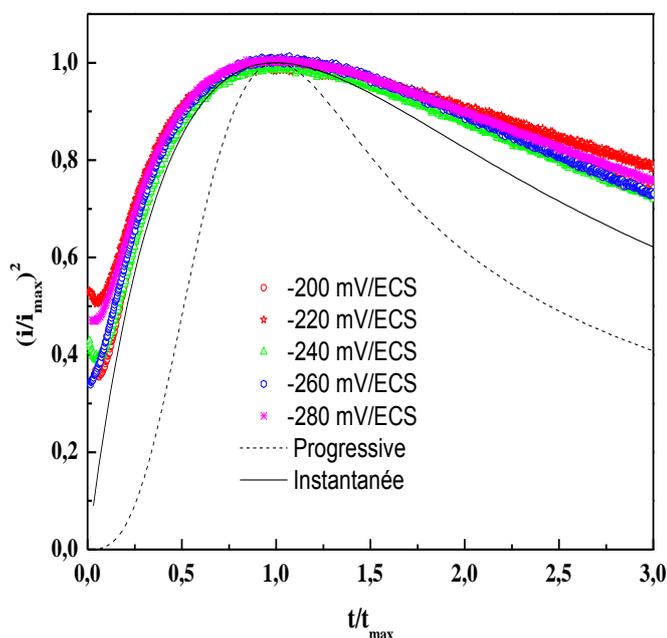


Figure III.4 : transitoire du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} lors de l'électrodéposition de cu sur la surface de RuSi(100) à différents potentiels appliqués.

Le **tableau III.1** regroupe les paramètres électrochimiques du phénomène de nucléation et croissance lors de la déposition de cuivre sur Ru/Si(100) dans bain électrolytique

qui contienne $0.005 M CuSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3$ à $pH=4.8$ pour les cinq potentiels cathodique de déposition.

Tableau III.1 : Valeurs de nombre de sites actifs N_∞ à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu sur RuSi(100).

-E (V/ECS)	-i_{max} (A /cm²)	t_{max} (s)	N₀ (cm⁻²) 10⁻⁴	D (cm²/s) 10⁵
200	0.84	5.96	0.85	2.77
220	0.94	4.94	0.98	2.88
240	1.04	4.40	1.02	3.14
260	1.15	3.68	1.18	3.20
280	1.26	2.43	2.51	2.54

Le nombre de sites actifs de nucléation (N_∞) à différents potentiels ont été calculés à partir de i_{max} et t_{max} au moyen l'équation eq III.4 et l'équation eq III.5. Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le **tableau III.1** qui présente également les valeurs expérimentales de i_{max} et t_{max} .

$$i_{max} = 0.6382zFcD(KN_0)^{\frac{1}{2}} \quad \text{eq III. 6}$$

Et

$$t_{max} = \frac{1.2564}{N_\infty \pi KD} \quad \text{eq III. 7}$$

figure III.5 regroupe les paramètres électrochimiques du phénomène de nucléation et croissance lors de la déposition de cuivre sur Ru/Si(100) dans bain électrolytique qui contienne $0.005 M CuSO_4 + 1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3$ à $pH=4.8$ pour les cinq potentiels cathodique de déposition. Les valeurs de N_∞ représentées dans le **tableau III.1** ont été utilisées pour tracer la dépendance de $\ln N_\infty$ en fonction du potentiel cathodique appliquée. Dans la **figure III.5**, on peut voir qu'une augmentation de potentiel cathodique (E) conduit à des sites actifs (N_∞) plus élevé. Ainsi, la On remarque la courbe $\ln N_0 = f(E)$ présente une droite avec une pente décroissante négative.

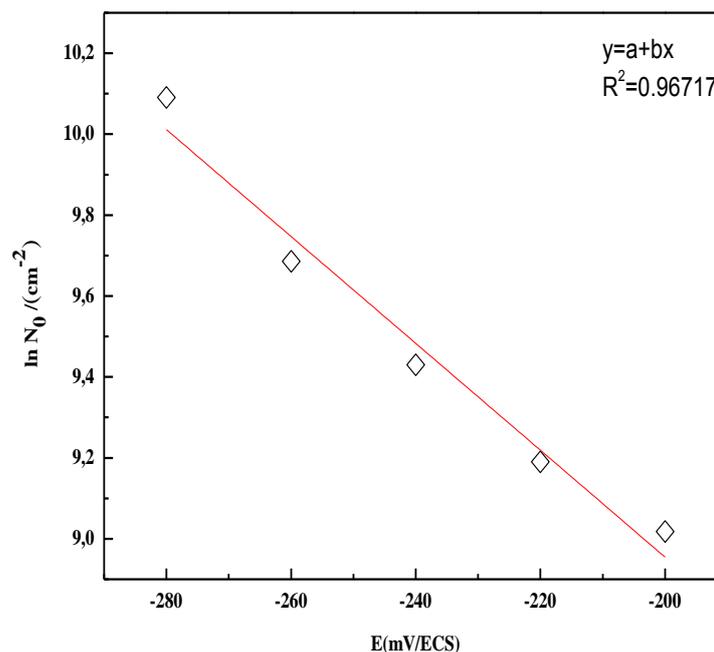


Figure III.5 : Courbes de $\ln N_0$ en fonction de potentiel cathodique lors l'électrodéposition de Cu sur un substrat de Ru/Si(100).

La figure III.6 représente l'évaluation de du coefficient de diffusion (D) en fonction du potentiel cathodique imposé lors de l'électrodéposition des grains métalliques du cuivre sur l'électrode de type Ru/Si(100). On remarque que plus le potentiel d'électrodéposition devient négatif plus le coefficient de diffusion augment. Cependant, lorsque le potentiel est égal à -280 mV/ECS, on constat une chute de la valeur de coefficient de diffusion vers la valeur $2.54 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Le coefficient de diffusion (D) peut aussi être déterminé par l'analyse de la décroissance du courant. Selon l'équation de Cottrell, la pente de la courbe i en fonction $t^{1/2}$ donne le coefficient de diffusion. Pour le dépôt de cuivre la valeur moyenne de coefficient de diffusion est de l'ordre $2.90 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

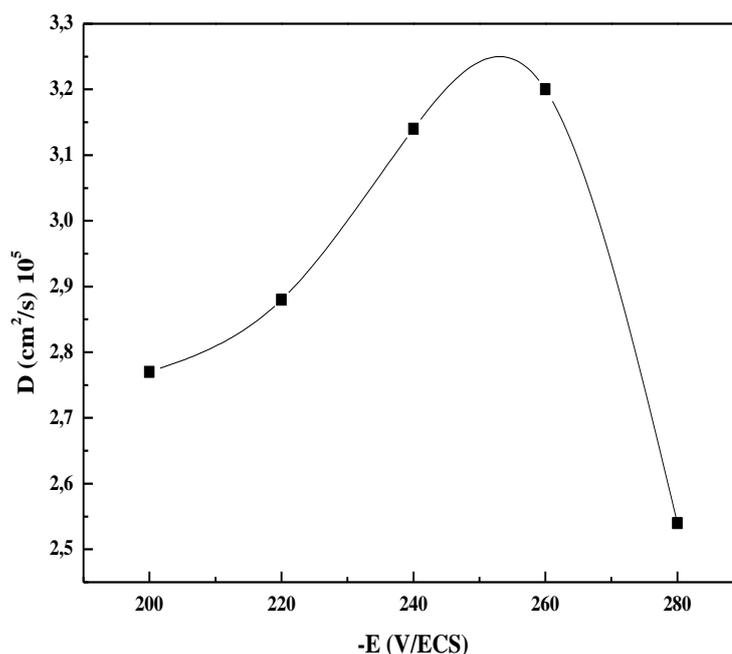


Figure III.6 : Variation de coefficient (D) de diffusion en fonction de potentiel cathodique lors de l'électrodéposition de Cu sur un substrat de Ru/Si(100).

III.3.3 Caractérisation morphologique par AFM

Il est donc important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par le potentiel cathodique. Le microscope à force atomique est utilisé pour obtenir des informations sur les deux facteurs : la topographie et la rugosité de surface. Le microscope utilisé est de marque ASYLUM RESERCH an Oxford Instruments company de type MFB-3D en mode contact avec une vitesse de balayage de 1.5 Hz au niveau de Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) Faculté des Sciences Université Ferhat Abbas Sétif-1.

La **figure III.6** présente des images topographiques par AFM en 2D des films minces de cuivre électrodéposé à différents potentiel de dépôt (-220 , -240 , -260 et -280 mV/ECS) sur un substrat de type RuSi(100).

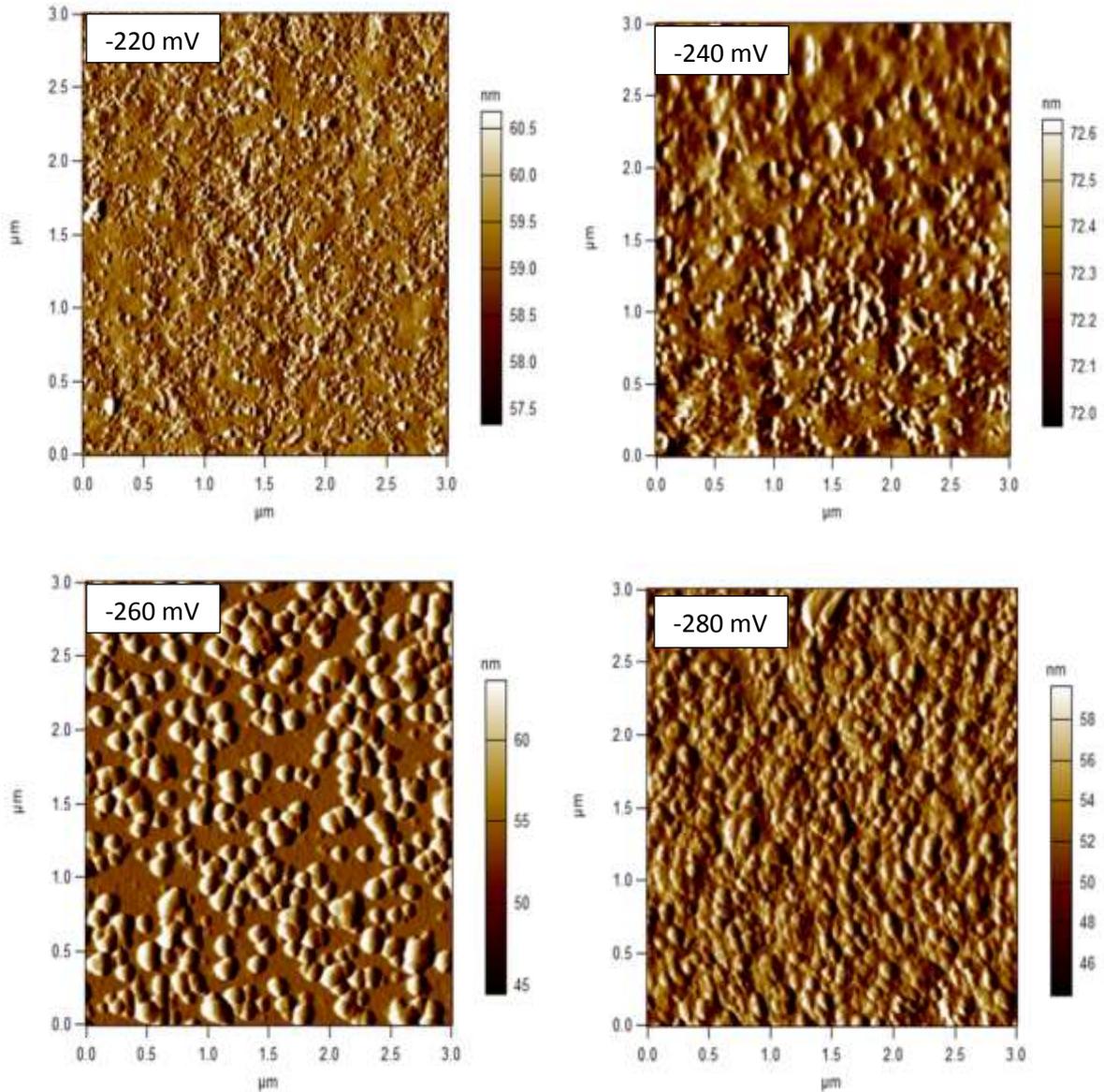


Figure III.6 : Images AFM 2D des films minces de Cu déposés sur RuSi(100) à différent potentiel de déposition électrochimique pendant 1min à 25°C.

Les images AFM en 2D, montrent clairement une répartition globale (surface homogène) de dépôt de Cu sur la surface de substrat Ru/Si(100) pour les quatre dépôts avec une forme granulaire des grains. Ces images montrent aussi que la taille des grains l'augmentation avec l'augmentation de potentiel de déposition pour - 220, - 240, - 260 mV/ECS. Par contre pour le dépôt élaboré à un potentiel plus cathodique (- 280 mV/ECS), la taille moyenne des grains diminue. La grand valeur de la taille des grains est observé pour le dépôt de cuivre un à potentiel de - 260 mV/ECS, qui est de l'ordre de 120 nm d'après le **tableau III.2.**

La rugosité de surface est un facteur important dans la physique des films minces. Dans ce travail l'état de surface des couches cuivre a été révélé par microscopie à force atomique AFM. D'après le **tableau III.2**, la rugosité de surface de dépôt Cu sur Ru/Si(100) est de l'ordre nanométrique. On observe sur les images AFM-2D que la rugosité moyenne de surface (RMS) augmente en fonction de potentiel cathodique pour les quatre potentiels cathodiques. Mebarki et al [14] on remarque aussi rugosité moyenne de surface (RMS) augmente en fonction de potentiel lors de la déposition de Cu sur Ni/N+-Si(100).

Tableau III.2 : Rugosité de surface et taille moyenne des grains de dépôt Cu sur RuSi(100) obtenue à partir de microscope à force atomique.

-E (mV/ECS)	Taille de grains (nm)	RMS (nm)
220	30	1.632
240	60	3.082
260	120	11.124
280	85	17.182

III.3.4 Caractérisation structurale par DRX

Les différents échantillons de notre travail (effet de potentiel) ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Les expériences de DRX ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'PERTMPD avec un rayonnement produit par une anticathode de cuivre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

La **figure III.7** représente les spectres de diffraction des rayons X des films minces de cuivre à différent potentiel de déposition de - 240, - 260 et - 280 mV/ECS dans solution de $0.05 \text{ M Cu}^{2+} + 1 \text{ M N}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ à une température de 25°C pendant 1h sur un substrat de type Ru/Si(100) à pH=4.8.

Nous observons dans ce spectre de DRX la présence de trois pics de qui correspond au plan (111), (200) et (220), de la structure cubique à face centré (cfc). Le pic le plus intense est cèle relatif à l'orientation (111), qui est situé autour de l'angle 43.38 , 43.36 et 43.43° pour les potentiels de déposition de - 240, - 260 et - 280 mV/ECS, respectivement. Ce plan

correspond au plan qui exige la plus faible énergie de formation et où la densité des atomes est très élevée [15].

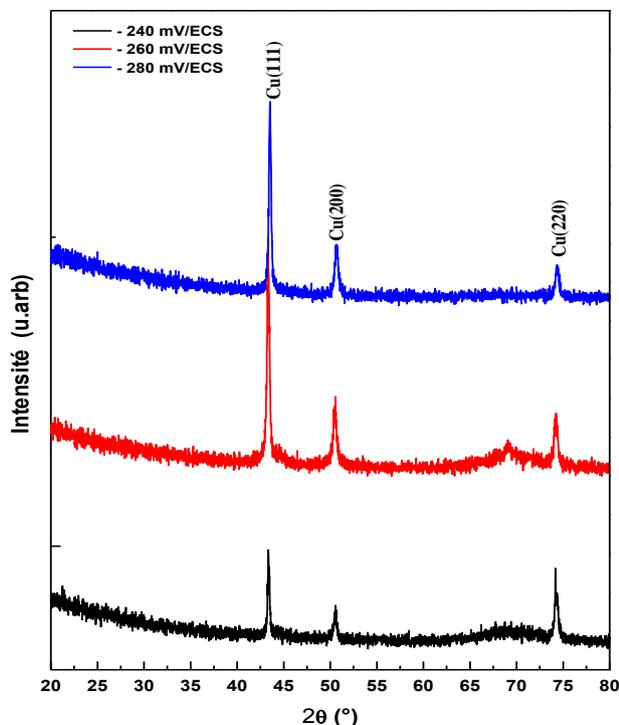


Figure III.7: Diffratogramme de rayons X pour les dépôts du cuivre obtenus sur Ru/Si(100) à différents potentiels cathodiques.

Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), les contraintes (ε) et la densité de dislocation (δ). En général, la taille des cristallites, les contraintes et la densité de dislocation sont déterminées en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon les formules suivantes [16] :

$$D = \frac{0.94}{\beta \cos \theta} \quad \text{eq III.8}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad \text{eq III.9}$$

Où :

- D : Taille moyenne des cristallites (nm).
- β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale (°).
- 0.9 : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

- λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).
- θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).
- ε : Contraintes (%).

A partir du **Tableau III.3**, on remarque que les valeurs de la taille des grains augmentent avec la diminution de potentiel appliquée, où il y a une augmentation de la taille de grain donc une amélioration de la qualité cristalline. On remarque aussi que les contraintes augmentent avec l'augmentation de potentiel appliquée. Cette observation est en accord avec diminution de la taille moyenne des cristallites lors de la l'électrodéposition des métaux et bien des alliages. On note aussi de ce (**tableau III.3**) que le paramètre de maille (a) est constant avec l'ordre 3.60 \AA .

Tableau III.3 : Paramètres des DRX à différents potentiels appliqués lors de la déposition électrochimique du cuivre sur un substrat de type Ru/Si(100).

-E (mV/ECS)	Orientation	2θ ($^{\circ}$)	β (nm)	D (nm)	a (\AA)	ε (%)
240	Cu (111)	43.38	0.257	66.66	3.61	0.06
	Cu (200)	50.60	0.382	47.02	3.61	0.08
	Cu (220)	74.27	0.435	45.85	3.61	0.09
260	Cu (111)	43.36	0.307	55.75	3.61	0.07
	Cu (200)	50.50	0.441	39.86	3.61	0.10
	Cu (220)	74.18	0.490	40.67	3.61	0.11
280	Cu (111)	43.43	0.301	56.49	3.60	0.07
	Cu (200)	50.56	0.485	35.58	3.60	0.11
	Cu (220)	74.28	0.462	44.25	3.60	0.09

Ces résultats observés lors de notre travail sur l'électrodéposition de cuivre sur RuSi(100), sont en bon accord avec celle observé par Khelladi et al [2] lors de la déposition du cuivre sur un substrat semi-conductrice de silicium avec orientation (100) et le verre conducteur de type FTO.

Références bibliographiques

- [1] O.Karaagac,M.Alper,H.Kockar,J.Magn. Magn.Mater.322(2010)1098.
- [2] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, Mater. Chem. Phys. 115 (2009) 385.
- [3] A.J.Bard,L.R.Faulkner,ElectrochemicalMethods:Fundamentals and Applications,JohnWiley&Sons, NewYork, (1980).
- [4] D.Pletcher,R.Greef,R.Peat,L.M.Peter,J.Robinson,InstrumentalMethodsInElectrochemistry,PP.283-316,Horwood Publishing,Limited,England, (1985).
- [5]D.Pletcher,R.Greef,R.Peat,L.M.Peter,J.Robinson,*InstrumentalMethodsInElectrochemistry*,Horwood Publishing,Limited,England,(1985).
- [6]B.Scharifker,G.Hills,Electrochim.Acta.28 (1983)879.
- [7]G.Gunawardena,G.Hills,T.Montengro,B.Scharifker,J.Electroanal.Chem.138(1982)5.
- [8]K.Serrano,P.Taxil,J.Appl.Electrochem.29(1999)505.
- [9]M.R.Khelladi . Etude Des Mecanisme De L'électrodeposition DesAlliages Co-Cu Sur Un SubstratSemi-Conducteur. Thèse De doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif,(2012).
- [10]D.Grujicic,B.Pesic,Electrochim.Acta.49(2004)4719.
- [11]A.Radisic,J.G.Long,P.M.Hoffman,P.C.Searson,J.Electrochem.Soc.148(2001)C41.
- [12]F.R.Bento,L.H. Mascaro,Surf.Coat.Technol.201(2006)1752.
- [13] C. Ramirez, B. Bozzini, J.A. Calderon, Electrochim. Acta. 425 (2022) 140654.
- [14] M. Mebarki, A. Moussi, A. Azizi, M.R. khelladi, L. Mahiou, ECS Transaction. 72 (2016),p23.
- [15]A.Allag, Sa~adRahmane,A.Ouahab, H.Attouche, and N.Kouidri; Optoelectronic properties of SnO₂ thin films sprayed at different deposition times; Chin. Phys. B Vol. 25, No. 4 (2016)
- [16] P. Dhamodharan, C. Manoharan, S. Dhanapandian, M. Bououdian, S. Ramalingan, J. Mater Sci; Mater Electron.26 (2015) 4830.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, on a concentré sur la déposition électrochimique de Cu sur un substrat de type RuSi(100). Nous avons cherché à comprendre la relation entre les paramètres de l'électrodéposition est le processus de nucléation et de croissance. Par la suit, nous avons tenté de relier le phénomène de nucléation avec la morphologie de dépôts.

La première partie de notre travail a porté sur la cinétique de l'électrodéposition du cuivre, en étudiant l'effet de certains paramètres tels que la voltampérométrie cyclique et variation de vitesse de balayage sur le mécanisme électrochimique de formation de Cu.

L'étude du courant transitoire a également montré des courbes chronoampérométriques présentant une augmentation de i_{\max} (courant maximum) et une diminution de t_{\max} (temps maximum) en fonction du potentiel appliqué. Ces résultats indiquent que le processus de nucléation est instantané, suivi d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

La deuxième partie de notre travail c'est concentrée sur la caractérisation morphologique et structurale des dépôts de cuivre. La caractérisation morphologique réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique a révélé une morphologie de forme nodulaire similaire pour tous les films. En ce qui concerne l'étude structurale, la diffraction des rayons X a montré que les films présentaient une structure cristalline cubique à face centrée (cfc).

En résumé, notre étude a permis de comprendre la cinétique de l'électrodéposition du Cu sur des substrats de RuSi (100). Nous avons observé un effet significatif des paramètres de dépôt sur les processus de nucléation et de croissance, ainsi que sur la morphologie et la structure cristalline des dépôts de cuivre.

A la fin,Au cours de ce travail, nous avons espéré faire les études suivantes

Effet du dépôt temporaire sur la morphologie de Cu/Ru/Si ,Temps de dépôt

Nucléation et croissance,Caractérisation morphologique par AFM

C'était dans le but d'enrichir notre travail, mais le facteur temps ne nous a pas permis de le faire.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet des paramètres d'électrodéposition sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales de cuivre électrodéposé sur un substrat de Ru/Si (100) à partir d'un bain de sulfate (pH=4.8). L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique cyclique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de Cu. L'analyse des courants transitoires indique que le mécanisme de nucléation de Cu est de type instantané suivie par une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion. La caractérisation des échantillons a été déterminée par la microscopie à force atomique (AFM) et la diffraction de rayons X (DRX). Les images AFM-2D, montrent clairement une répartition globale de dépôt avec une forme granulaire des grains. Etude structural confirme que le dépôt de Cu cristallise dans la structure cubique à face centré (cfc).

Mots clés : AFM, Cu, Electrodéposition, Nucléation-croissance, Structure.

Absract

In this work, we were interested in the effect of the electrodeposition parameters on the electrochemical, morphological and structural characteristics of copper electrodeposited on a Ru/Si (100) substrate from a sulfate bath (pH=4.8). The kinetic study of deposition by the cyclic voltammetric technique made it possible to optimize the Cu electrodeposition conditions. The transient current analysis indicates that the nucleation mechanism of Cu is of instantaneous type followed by a three-dimensional (3D) growth limited by diffusion. The characterization of the samples was determined by atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD). The AFM-2D images clearly show an overall distribution of deposition with a granular shape of the grains. Structural study confirms that the Cu deposit crystallizes in the face-centered cubic structure (cfc).

Keywords: AFM, Cu, Electrodeposition, Nucleation-growth, Structure.

ملخص

في هذا العمل ، كنا مهتمين بدراسة تأثير عوامل التموضع الكهروكيميائي على الخصائص الكهروكيميائية والمورفولوجية والهيكليّة للنحاس الموضوع على مادة من روبيتينيوم /سيليسيوم (100) في حمام من الكبريتات (الاس الهيدروجيني=4.8). جعلت الدراسة الحركية للترسيب بواسطة تقنية الفولتامترية الدورية من الممكن تحسين ظروف الترسيب الكهربائي للنحاس. و يشير تحليل المجهرى إلى أن آلية التنوي للنحاس يكون لحظيا متبوعا بنمو ثلاثي الأبعاد (3D) محدود بالانتشار.

ولقد تم تحديد بنية العينات بواسطة مجهر القوة الذرية او المجهر الالكتروني (AFM) و بتقنية انحراف الاشعة X (DRX). تظهر الصور (AFM-2D) ان التوزيع المجهرى للنحاس في شكل حبيبي.

و تؤكد الدراسة البنيوية للنحاس انه من الشكل cfc

الكلمات المفتاحية: المجهر الالكتروني ، النحاس ، التموضع الكهروكيميائي ، التنوي-النمو ، هيكل.