



HAL
open science

Electrocristallisation de métaux sur n-GaAs et n-InP.

Luc Allemand

► **To cite this version:**

Luc Allemand. Electrocristallisation de métaux sur n-GaAs et n-InP.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 1990. Français. NNT : 1990PA066371 . tel-04215095

HAL Id: tel-04215095

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04215095>

Submitted on 22 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

spécialité

ELECTROCHIMIE

présentée par

Luc ALLEMAND

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Paris VI

sujet

**ELECTROCRISTALLISATION DE METAUX
SUR n-GaAs ET n-InP**

soutenue le 30 novembre 1990

devant le jury composé de :

Président
Rapporteur
Rapporteur

Mr CHEMLA
Mr AUTHIER
Mr CLECHET
Mr CACHET
Mme SOUTEYRAND

Professeur
Professeur
Professeur
Directeur de Recherche
Chargée de Recherche

*"Car il n'y a rien de caché qui ne doive être manifesté,
et rien n'est demeuré secret que pour venir au grand jour."*

Mc 4, 22

*Pour Emmanuel, Gérard, Pascal, Xavier,
Pour Emmanuel, Marc, Nathalie, Thierry,
Pour Bernard, Sylvain, Vincent,
Pour Jean-François, Jacques, Isabelle, Bernard,
Pour Catherine, Marc,
Pour ceux qui savent que la lumière
doit être bien visible.*

Remerciements

Monsieur P. ALLONGUE et Madame E. SOUTEURAND m'ont proposé ce sujet, m'ont fait partager leur expérience du travail de recherche et m'ont soutenu en de nombreux moments. Je les en remercie beaucoup.

Monsieur M. FROMENT dirige le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie dans lequel cette recherche a été menée. Il a bien voulu s'y intéresser, notamment pour la partie qui concerne l'observation et la caractérisation cristalline des dépôts métalliques. Je l'en remercie.

Monsieur H. CACHET, responsable de l'équipe "semi-conducteurs", a toujours répondu patiemment à mes questions. Je le remercie également pour ses conseils éclairants.

L'observation microscopique des dépôts doit sa qualité au patient travail de Mademoiselle F. PILLIER et à son regard exercé. Madame J. SAUVINET était aux commandes du microscope à balayage. Les mises au point de monsieur L. BEAUNIER m'ont aussi été bien utiles.

Ce travail a été rendu possible également grâce à la participation technique de Messieurs A. BULLIER, S. MAURO, J.L. PERNIERE, J.P. TOQUE et R. VAESKEN. Je n'oublie pas de remercier spécialement Madame S. BRIN pour la dactylographie et la mise en forme de ce mémoire.

Je remercie aussi tous mes collègues du Laboratoire de Physique des Liquides et d'Electrochimie, qui n'ont jamais été avares de leur temps pour discuter de mon travail. Je citerai entre autres messieurs S. BLONKOWSKI et G. MAURIN.

Quelques personnes, dans d'autres laboratoires, m'ont apporté une aide précieuse, en particulier Messieurs G. HOROWITZ et P. KOWACHE, pour la réalisation des contacts ohmiques.

Monsieur le professeur CHEMLA, responsable de l'enseignement d'électrochimie à l'université Paris 6, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Messieurs les professeurs A. AUTHIER et P. CLECHET ont accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

SOMMAIRE

	pages
RESUME	7
ABSTRACT	9
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I : RAPPELS SUR LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE	15
1. La jonction semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre	15
2. Impédance de la jonction	18
2.1 L'équation de Mott-Schottky	18
2.2 Schéma électrique équivalent	19
2.3 Tracé et analyse des courbes $C^{-2}(V)$	22
2.3.1 Protocole n° 1 : mesures par balayage de potentiel	22
2.3.2 Protocole n° 2 : mesures par saut anodique après polarisation cathodique	26
2.3.3 Protocole n° 3 : mesures par sauts cathodiques de potentiel	28
2.3.4 Protocole n° 4 : mesures par créneaux cathodiques de potentiel	30
2.3.5 Conclusion	31
CHAPITRE II : DETERMINATION DES POTENTIELS DE DEPOT	33
1. Introduction	33
2. Résultats	33
2.1 Courbes courant-potentiel	33
2.2 Courbes de Mott-Schottky	38
3. Discussion	42
3.1 Diagramme énergétique au démarrage du dépôt	42
3.2 Etude des transferts de charges	46
3.3 Diagramme énergétique de l'interface pendant le dépôt	52
4. Conclusion	55
CHAPITRE III : LE COURANT TRANSITOIRE : ASPECTS THEORIQUES	59
1. Charge de la capacité interfaciale	59
2. Adsorption des ions métalliques	60
3. Electrocrystallisation	60
3.1 Croissance par couches	61

3.2 Croissance par îlots	61
3.2.1 Nucléation et croissance des germes métalliques indépendants	61
3.2.2 Croissance globale du dépôt	69
3.2.2.1 Contrôle diffusionnel	69
3.2.2.2 Contrôle réactionnel	71
4. Conclusion	74
CHAPITRE IV : COURANT TRANSITOIRE DE DEPOT	77
1. Résultats et analyse du courant	77
1.1 Contrôle cinétique réactionnel : cas du nickel	77
1.1.1 Dépôt de nickel sur n-InP	77
1.1.2 Dépôt de nickel sur n-GaAs	79
1.1.2.1 Formation de la couche continue	82
1.1.2.2 Formation des germes tri-dimensionnels	84
1.2 Contrôle cinétique diffusionnel	86
1.2.1 Dépôts de cuivre	86
1.2.2 Dépôts d'argent	88
1.2.3 Dépôts de plomb	93
2. Modes de nucléation et de croissance : récapitulation	95
CHAPITRE V : INFLUENCE DE LA TECHNIQUE DE DEPOT SUR LA STRUCTURE DES INTERFACES METAL/SEMI-CONDUCTEUR	97
1. Introduction	97
2. Morphologie des dépôts électrolytiques	98
2.1 Dépôts de nickel	98
2.1.1 Dépôts sur n-GaAs(100)	99
2.1.1.1 Structure cristalline	99
2.1.1.2 Comparaison avec les résultats du chapitre IV	105
2.1.2 Dépôts sur n-GaAs(111) et n-GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	105
2.1.3 Dépôts sur n-InP	110
2.2 Dépôts d'argent	110
2.2.1 Dépôts sur n-GaAs	110
2.2.2 Dépôts sur n-InP	113
2.3 Dépôts de cuivre et de plomb	115

3. Influence du substrat sur les dépôts électrolytiques : Comparaison entre GaAs, InP et des substrats conducteurs	118
3.1 Cas du nickel	118
3.2 Cas de l'argent	121
3.3 Conclusion	121
4. Comparaison des dépôts électrolytiques et des dépôts par évaporation	122
4.1 Rappels sur la structure des interfaces métal/semi-conducteur formées par évaporation	122
4.1.1 Cas du nickel	122
4.1.2 Cas de l'argent	123
4.1.3 Cas du cuivre	123
4.2 Influence de la méthode de dépôt sur la structure de l'interface	124
4.2.1 Considérations générales	124
4.2.2 Influence du mécanisme réactionnel dans le dépôt électrolytique	125
4.2.3 Comparaison des deux méthodes de dépôt	126
CONCLUSION GENERALE	127
ANNEXE I : ASPECTS EXPERIMENTAUX	129
ANNEXE II : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	133
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	137

INTRODUCTION GENERALE

Les dépôts métalliques sur les semi-conducteurs de type III-V ont fait l'objet de nombreuses études depuis une trentaine d'années environ. Les recherches menées en ce domaine ont d'abord été motivées par la volonté de fabriquer des barrières de Schottky de bonne qualité, pour le développement de composants électroniques [1-5]. Par ailleurs, dans le cadre des travaux sur les systèmes photoélectrochimiques, qui se sont développés à partir des années soixante-dix [6-9], l'utilisation d'électrodes semi-conductrices modifiées par des dépôts métalliques s'est largement répandue [10]. Dès 1975, Nakato et al. [11-13] ont montré que la présence d'une couche métallique discontinue à la surface d'une photoélectrode permettait de stabiliser celle-ci vis-à-vis de la photocorrosion ; d'autres auteurs ont pu améliorer, par le même moyen, l'efficacité de certaines réactions électrochimiques (le dégagement d'hydrogène à partir de l'eau par exemple [14-17])

Pour toutes ces applications, la maîtrise et la compréhension de la formation des premières couches métalliques à l'interface sont primordiales. Des très nombreuses études qui ont été, et sont toujours, menées [18-36], il ressort que les propriétés électriques des barrières de Schottky sont fixées par les interactions entre les premiers atomes métalliques déposés et le substrat semi-conducteur. En ce qui concerne les électrodes modifiées, plusieurs auteurs ont également mis en évidence des corrélations entre la morphologie des dépôts métalliques (répartition du métal en îlots, taille, forme et densité surfacique de ces îlots) et leurs propriétés optiques [37-38] ou électrochimiques [39-40].

Les méthodes utilisées pour fabriquer ces dépôts sont très diverses. On peut les classer en deux catégories principales : d'une part les méthodes d'ultra-vide, familières aux physiciens des surfaces ; d'autre part, les méthodes chimiques [41-44] et électrochimiques [45-47]. Récemment, Allongue et al [46-48] ont montré l'intérêt de l'électrocristallisation par impulsion potentiostatique, sur des matériaux de type n, pour la fabrication d'électrodes modifiées aux propriétés variées. Le mode opératoire est le suivant : l'électrode semi-conductrice, en rotation, est plongée dans la solution d'ions métalliques à un potentiel initial V_0 auquel aucun courant ne circule. Puis elle est polarisée au potentiel de dépôt V_d , pendant la durée t_d . Elle est enfin ramenée au potentiel V_0 . Cette technique a été

utilisée dans la plupart des travaux consacrés aux premières étapes des dépôts électrolytiques de métaux depuis une quarantaine d'années. La cinétique d'électrocristallisation dépend essentiellement du potentiel de l'électrode, qui est analogue à la sursaturation, pour la cristallisation en phase homogène. L'analyse de l'état transitoire (courant, nombre de germes métalliques formés) permet donc d'obtenir des informations sur les paramètres cinétiques. En faisant varier quelques paramètres simples, tels que le potentiel de dépôt, sa durée, ou la composition de l'électrolyte, il est possible d'obtenir des dépôts de morphologies différentes. Cette méthode d'électrocristallisation a également été utilisée avec succès pour la fabrication de barrières de Schottky de bonne qualité [48].

Les mécanismes d'électrocristallisation des métaux sur un substrat métallique ont fait l'objet de nombreuses études [49-72] et sont maintenant assez bien compris. Par contre, aucun travail ne s'est jusqu'à présent intéressé aux problèmes posés par l'utilisation d'un substrat semi-conducteur : la densité électronique en surface dépend de la polarisation, et les transferts électroniques ont lieu sur des niveaux d'énergie quasi discrets (bords de bandes du semi-conducteur et/ou états de surface). La cinétique de ces transferts dépend du recouvrement entre ces niveaux et les niveaux d'énergie des ions en solution [73].

Pour étudier cette question, nous avons examiné le comportement de plusieurs systèmes semi-conducteur/métal, pour lesquels les niveaux d'énergie à l'interface sont placés de manière différente. En faisant varier le métal déposé (nickel, cuivre, argent et plomb), nous avons fait varier le potentiel redox de l'électrolyte. En utilisant comme substrat n-GaAs et n-InP, dont les propriétés électroniques de surface sont différentes, nous avons fait varier la position des niveaux électroniques du semi-conducteur. Le chapitre I rappelle quelques éléments théoriques, concernant la jonction semi-conducteur/électrolyte et sa caractérisation électrique, utiles à la compréhension de l'étude, qui est exposée dans le chapitre II. Nous décrivons dans ce chapitre le transfert électronique au démarrage du dépôt, et nous montrons qu'il a lieu par l'intermédiaire d'un état de surface ; en cours de dépôt, l'électrode fonctionne comme une électrode Schottky, c'est-à-dire que toutes les charges sont transférées par l'intermédiaire du métal, dès qu'un recouvrement critique est atteint [40]. Cela permet de déterminer les conditions, sur le potentiel, dans lesquelles le dépôt est possible.

Par ailleurs, l'interface métal/semi-conducteur, dans le cas où le métal est l'argent ou le nickel a été très étudiée, pour des raisons théoriques pour l'argent

[74-80], qui correspond à un cas facilement modélisable, et pour des raisons pratiques pour le nickel, qui est très employé dans la fabrication de dispositifs à usage électronique [81-86]. Nous avons donc examiné la structure des dépôts formés par électrocrystallisation. Dans le chapitre III, nous présentons les théories qui permettent d'obtenir des informations à ce propos en analysant le courant transitoire de dépôt. Cette analyse, pour les systèmes que nous avons considérés, est exposée dans le chapitre IV. Ces résultats sont complétés par les observations en microscopie électronique présentées au chapitre V. Les métaux déposés présentent des différences du point de vue de leur mécanisme d'électrocrystallisation d'une part, et de leur réactivité chimique avec GaAs et InP d'autre part. Nous avons donc pu examiner l'influence de ces paramètres sur la morphologie des dépôts formés, en les comparant à ceux obtenus par voie électrolytique sur des substrats de type métallique, ou par évaporation sous vide sur GaAs et InP.

L'Annexe I décrit les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé, et l'Annexe II contient quelques données cristallographiques qui permettent d'analyser les diagrammes de diffraction présentés au chapitre V.

CHAPITRE I

RAPPELS SUR LA JONCTION SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE

La jonction semi-conducteur/électrolyte a été décrite par de nombreux auteurs [6-9]. Nous ne rappelons donc ici que les éléments essentiels pour la compréhension des résultats présentés. En particulier, nous considérons toujours un semi-conducteur de type n.

1. La jonction semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre

La figure 1 présente le schéma énergétique de la jonction entre un semi-conducteur (de type n) et un électrolyte qui contient un couple redox. A l'équilibre, le niveau de Fermi du solide est égal au potentiel redox de l'électrolyte. La chute de potentiel à l'interface est répartie dans les deux phases : (i) côté solution, dans la couche de Helmholtz et dans la couche de Gouy (pour les concentrations en espèces dissoutes auxquelles nous travaillons, la contribution de cette dernière est négligeable en pratique [87]) ; (ii) côté semi-conducteur, le transfert d'électrons vers la solution provoque la formation d'une couche de charge d'espace (figure 1). Près de la surface, les bandes du semi-conducteur sont donc courbées, et la densité d'électrons y est plus faible qu'au sein du matériau (régime de déplétion). Dans la bande interdite, il existe des états de surface, accepteurs ou donneurs d'électrons [88]. La position des bords de bandes en surface dépend en grande partie de l'affinité électronique du matériau, mais également de la présence éventuelle de charges (ions adsorbés, états de surface), ou d'une transformation chimique (réversible ou non) de la surface, qui peuvent provoquer une chute de potentiel dans la couche de Helmholtz.

L'électrolyte, qui contient un couple oxydo-réducteur (Red, Ox), est traité selon la théorie des niveaux d'énergie fluctuants [89], illustrée sur la figure 2 : à chaque espèce, Red et Ox, est associée une densité d'états d'énergie, centrée respectivement sur E_{red} et E_{ox} . Ces densités d'états, représentées par des fonctions gaussiennes, proviennent des fluctuations thermiques de l'énergie des ions autour de sa valeur moyenne. E_{red} et E_{ox} sont situés symétriquement par rapport au niveau redox E°_{redox} du couple. L'écart entre ces deux niveaux vaut $E_{red} - E_{ox} = 2\lambda$,

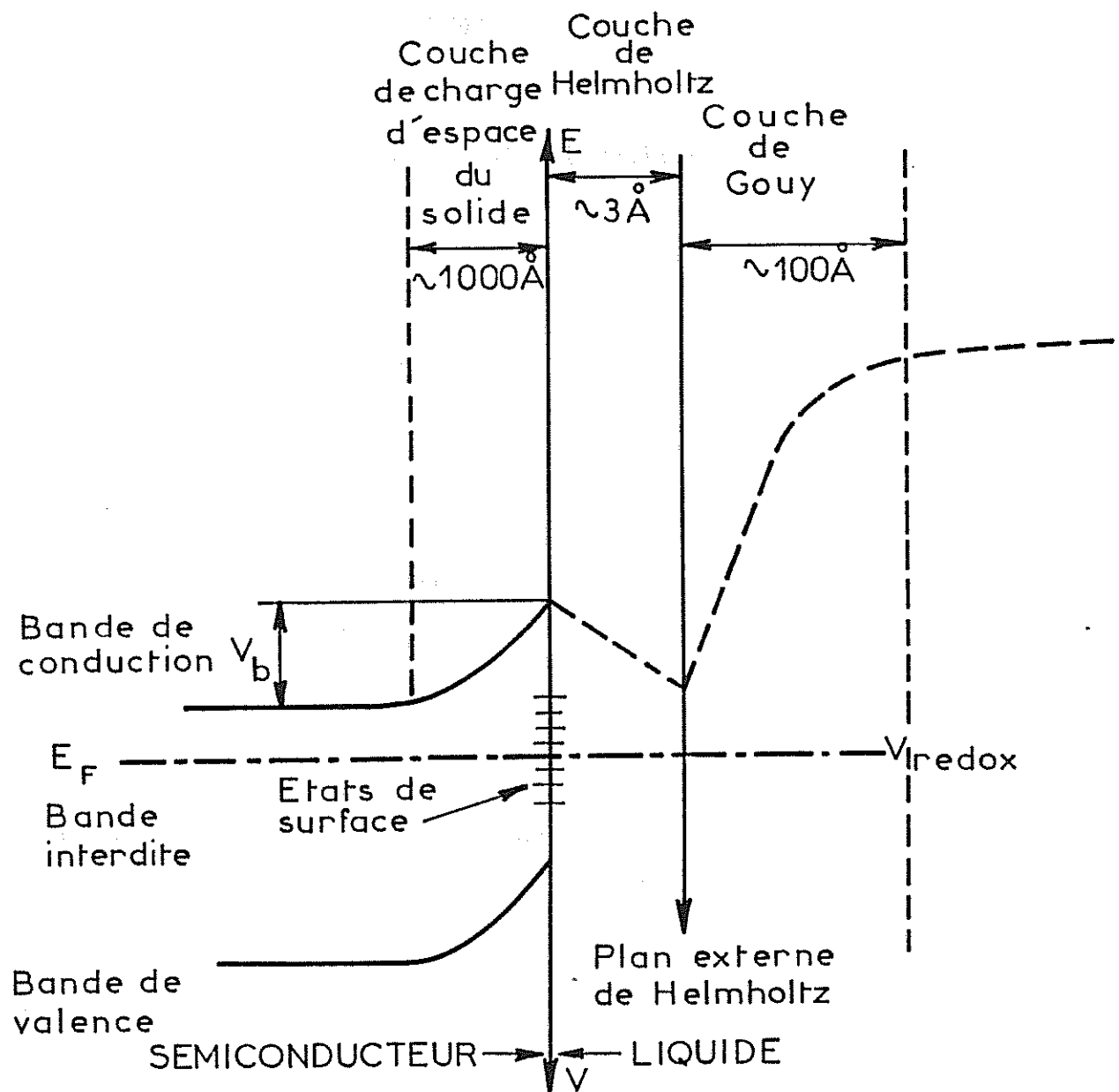


Figure 1

L'interface semi-conducteur/électrolyte à l'équilibre

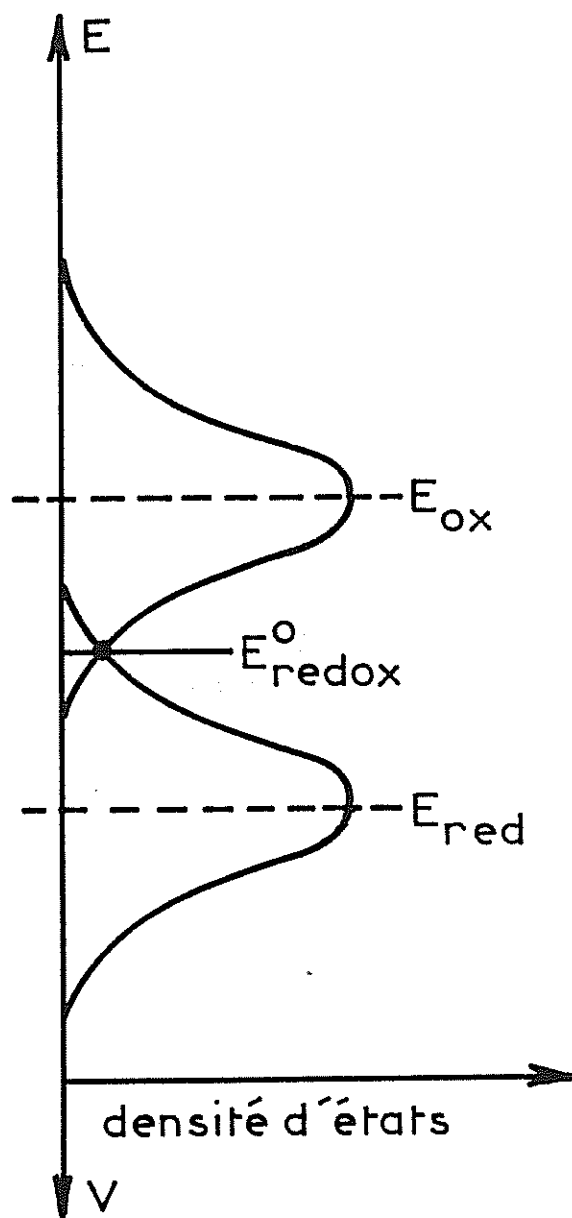


Figure 2

Modèle des niveaux d'énergie fluctuants : densité d'états en solution

où λ est l'"énergie de réorganisation" de la couche de solvation des ions en solution ($\lambda \approx 1$ eV) [90].

2. Impédance de la jonction

2.1 L'équation de Mott-Schottky

Du point de vue électrique, la couche de charge d'espace du semi-conducteur peut être considérée comme un condensateur plan. A partir de l'équation de Poisson, on calcule C_{sc} , capacité associée à ce condensateur, en fonction de la courbure de bandes V_b , différence entre les potentiels de bords de bandes à la surface et au sein du semi-conducteur (figure 1). Le résultat est généralement présenté sous la forme de l'équation de Mott-Schottky [91] :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon N_D e S^2} \left(V_b - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

où N_D est le taux de dopage du semi-conducteur et ϵ sa constante diélectrique. S est la surface de l'électrode ; k , T et e sont respectivement la constante de Boltzmann, la température absolue et la charge de l'électron.

On peut remplacer V_b dans cette relation par la différence $V - V_{BP}$, où V est le potentiel appliqué à l'électrode, et V_{BP} le potentiel qu'il faudrait imposer à la jonction pour que la courbure de bandes soit nulle (V_{BP} est appelé "potentiel de bandes plates") :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon N_D e S^2} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2)$$

Si V_{BP} ne dépend pas du potentiel appliqué V , la courbe $C_{sc}^{-2}(V)$ est linéaire, et son extrapolation en $C_{sc}^{-2} = 0$ donne V_{BP} (à $\frac{kT}{e}$ près ; comme $\frac{kT}{e} = 0.026$ V, nous l'avons négligé dans tout ce travail). On connaît alors la position du bord de la bande de conduction à la surface du semi-conducteur, E_c , par rapport à la référence en solution. En effet [92],

$$E_c = V_{BP} - \frac{kT}{e} \ln \frac{N_D}{N_c} \quad (3)$$

où N_c est la densité effective d'états dans le bas de la bande de conduction. Connaissant la largeur de la bande interdite du semi-conducteur, E_g , on déduit la position E_v du bas de la bande de valence en surface [93] :

$$E_v = E_c + E_g \quad (4)$$

Le schéma énergétique de la jonction est alors parfaitement connu. Nous verrons qu'il est, d'une façon plus générale, très intéressant de connaître les variations de C_{sc} , capacité de charge d'espace du semi-conducteur, en fonction de V , potentiel appliqué à l'électrode.

2.2 Schéma électrique équivalent

Le circuit équivalent phénoménologique associé à la jonction semi-conducteur/électrolyte est donné sur la figure 3a [94]. C_{sc} , définie plus haut, est la capacité de charge d'espace du semi-conducteur ; nous travaillons toujours avec une fréquence de mesure suffisamment élevée ($f = 140$ kHz) pour que les effets de relaxation de charge des états de surface et des ions adsorbés ne contribuent pas à l'impédance mesurée [95]. C_H est la capacité de la couche de Helmholtz de l'électrolyte. R_{sc} est la résistance (qui dépend du potentiel) associée au semi-conducteur. R_{ct} , résistance de transfert de charge (qui dépend du potentiel), correspond à la réaction électrochimique qui peut avoir lieu à l'électrode. R_s , résistance série, représente l'ensemble des résistances passives du dispositif électrochimique (électrolyte, contact arrière de l'électrode). En pratique la résistance R_s est déterminée expérimentalement à très haute fréquence et est toujours compensée, numériquement, dans les calculs.

La figure 3b montre le schéma électrique équivalent que nous avons utilisé pour analyser nos mesures d'impédance. Ce schéma est simplifié par rapport au circuit de la figure 3a. Cependant, il permet, dans certaines conditions de fonctionnement de l'électrode, d'accéder simplement à la valeur de C_{sc} . En effet, d'après la figure 3a, la composante capacitive que nous mesurons s'écrit :

$$C = \frac{C_{sc} (\omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 (1 + \frac{C_{sc}}{C_H}) + \frac{R_{sc}^2}{R_{ct}^2}) + C_H}{\frac{R_{sc}^2}{R_{ct}^2} + 2 \frac{R_{sc}}{R_{ct}} + 1 + \omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 (1 + \frac{C_{sc}}{C_H})^2} \quad (5)$$

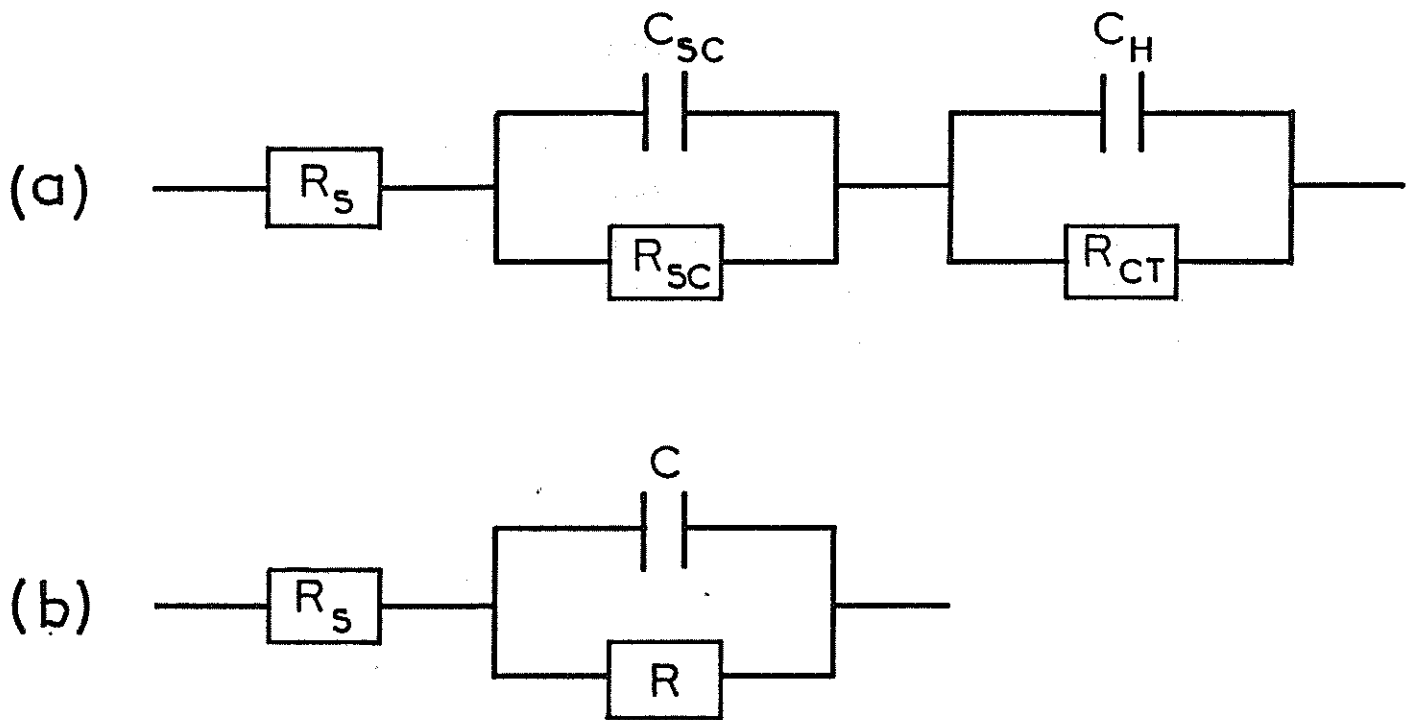


Figure 3

Schémas électriques équivalents

(a) Schéma "réel" pour l'interface semi-conducteur/électrolyte

(b) Schéma utilisé pour l'analyse des mesures d'impédance

Or la couche de charge d'espace est plus étendue au sein du semi-conducteur (quelques milliers d'angströms) que la couche de Helmholtz au sein de l'électrolyte (quelques angströms). La capacité de charge d'espace C_{sc} est donc beaucoup plus faible que la capacité de double couche C_H ($C_{sc} \approx 0.1 \mu\text{F.cm}^{-2}$; nous prendrons pour les calculs $C_H = 2 \mu\text{F.cm}^{-2}$). La relation (5) peut alors être simplifiée :

$$C = \frac{C_{sc} (\omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 + \frac{R_{sc}^2}{R_{ct}^2}) + C_H}{\frac{R_{sc}^2}{R_{ct}^2} + 2 \frac{R_{sc}}{R_{ct}} + 1 + \omega^2 C_H^2 R_{sc}^2} \quad (6)$$

Les valeurs des résistances R_{ct} et R_{sc} peuvent varier de façon importante avec le courant i qui traverse la jonction. Dans les conditions où nous avons opéré pour ce travail (courant de réduction, dont la valeur absolue ne dépasse pas quelques milliampères par centimètre carré), $\frac{R_{sc}}{R_{ct}} \ll 1$ [94]. Nous pouvons donc simplifier encore l'expression de la capacité mesurée :

$$C = \frac{C_{sc} (\omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 + \frac{R_{sc}^2}{R_{ct}^2}) + C_H}{1 + \omega^2 C_H^2 R_{sc}^2} \quad (7)$$

Lorsqu'un très faible courant de réduction traverse la jonction (typiquement $i < 1 \text{ mA.cm}^{-2}$), R_{sc} vaut quelque centaines d'ohms [94]. Pour $R_{sc} = 100 \Omega.\text{cm}^2$, $\omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 = 3.10^4$ ($\omega = 2\pi f$, avec $f = 140 \text{ kHz}$). Dans ces conditions, $\frac{R_{sc}^2}{R_{ct}^2} \ll \omega^2 C_H^2 R_{sc}^2$, et $C_H \ll C_{sc} \omega^2 C_H^2 R_{sc}^2$. Par conséquent, la relation (7) s'écrit :

$$C = C_{sc} \quad (8)$$

Dans ce cas, les mesures de la capacité interfaciale fournissent directement les valeurs de la capacité de charge d'espace. La courbe $C^{-2}(V)$ vérifie l'équation de Mott-Schottky (2).

Lorsque le courant cathodique i qui traverse la jonction devient plus important, R_{sc} diminue [94]. Pour $R_{sc} = 1 \Omega.\text{cm}^2$ par exemple, $\omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 = 3$. Alors $C_{sc} \omega^2 C_H^2 R_{sc}^2 \ll C_H$; la relation (7) s'écrit pour ce cas précis $C = \frac{C_H}{4}$. La capacité mesurée n'a plus aucun rapport avec la capacité de charge d'espace du semi-conducteur. Toute analyse de la courbe $C^{-2}(V)$ dans ces conditions est inutile.

2.3 Tracé et analyse des courbes $C^{-2}(V)$

Ce qui précède montre que la validité des mesures de la capacité de charge d'espace dépend des conditions opératoires. A l'aide de deux exemples pour lesquels l'interface semi-conducteur électrolyte a des comportements cinétiques très différents, nous allons présenter les différents protocoles opératoires que nous avons utilisés pour tracer les courbes $C^{-2}(V)$. Nous discuterons à chaque fois de la validité des mesures.

La figure 4 présente les courbes $C^{-2}(V)$, obtenues avec la jonction n-GaAs/(KOH 1 M + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 10^{-2} M), qui correspond à une cinétique réactionnelle rapide, comme le montre la caractéristique courant/potentiel, qui comporte un palier de diffusion. La figure 5 présente les courbes obtenues pour l'interface n-GaAs/ HClO_4 1 M, pour laquelle la cinétique réactionnelle est beaucoup plus lente. La figure 6 présente l'allure du potentiel pour les différents protocoles de mesure utilisés.

2.3.1 Protocole n°1 : mesures par balayage de potentiel

Les courbes 4a et 5a ont été obtenues en utilisant le mode opératoire le plus courant : on impose à l'électrode un lent balayage en potentiel à partir d'un potentiel anodique. Avant chaque mesure, le balayage s'arrête quelques instants pour permettre au potentiel de se stabiliser (figure 6a).

La courbe 4a présente une première partie linéaire, correspondant aux potentiels auxquels aucun courant ne circule. Nous sommes donc dans le cas idéal (décrit en 2.1) : la position des bords de bandes en surface (repérée par le potentiel de bandes plates V_{BP}) ne dépend pas du potentiel appliqué V . L'extrapolation de la droite sur l'axe des potentiels donne la valeur de V_{BP} correspondante. Les points de la courbe 4a correspondant aux potentiels auxquels circule un courant à travers la jonction sont placés de façon dispersée (nous ne les avons pas reportés sur la figure 4). Il est probable que, dans ces conditions, la résistance du semi-conducteur R_{sc} atteint des valeurs trop faibles pour que la relation (8) soit vérifiée. La mesure de C ne donne pas la capacité de charge d'espace du semi-conducteur ; les points obtenus ne fournissent aucune information quant à la courbure des bandes dans ce domaine de potentiel.

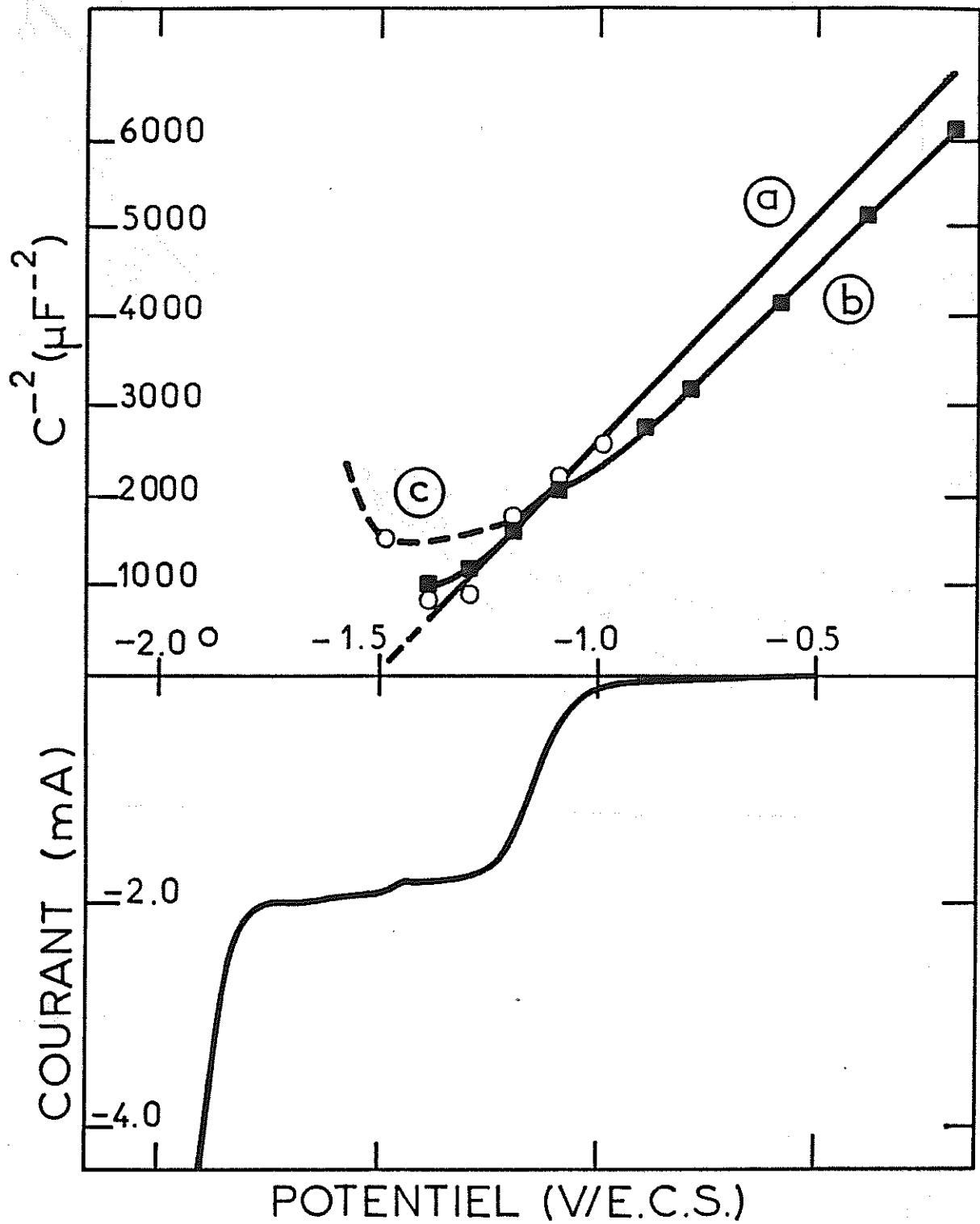


Figure 4

Jonction n-GaAs/KOH 1 M, $Fe(CN)_6^{3-}$ 10^{-2} M :

- courbe courant/potentiel
- courbes de Mott-Schottky
 - (a) (○) par balayage de potentiel
 - (b) (■) par sauts anodiques
 - (c) (○) par sauts cathodiques

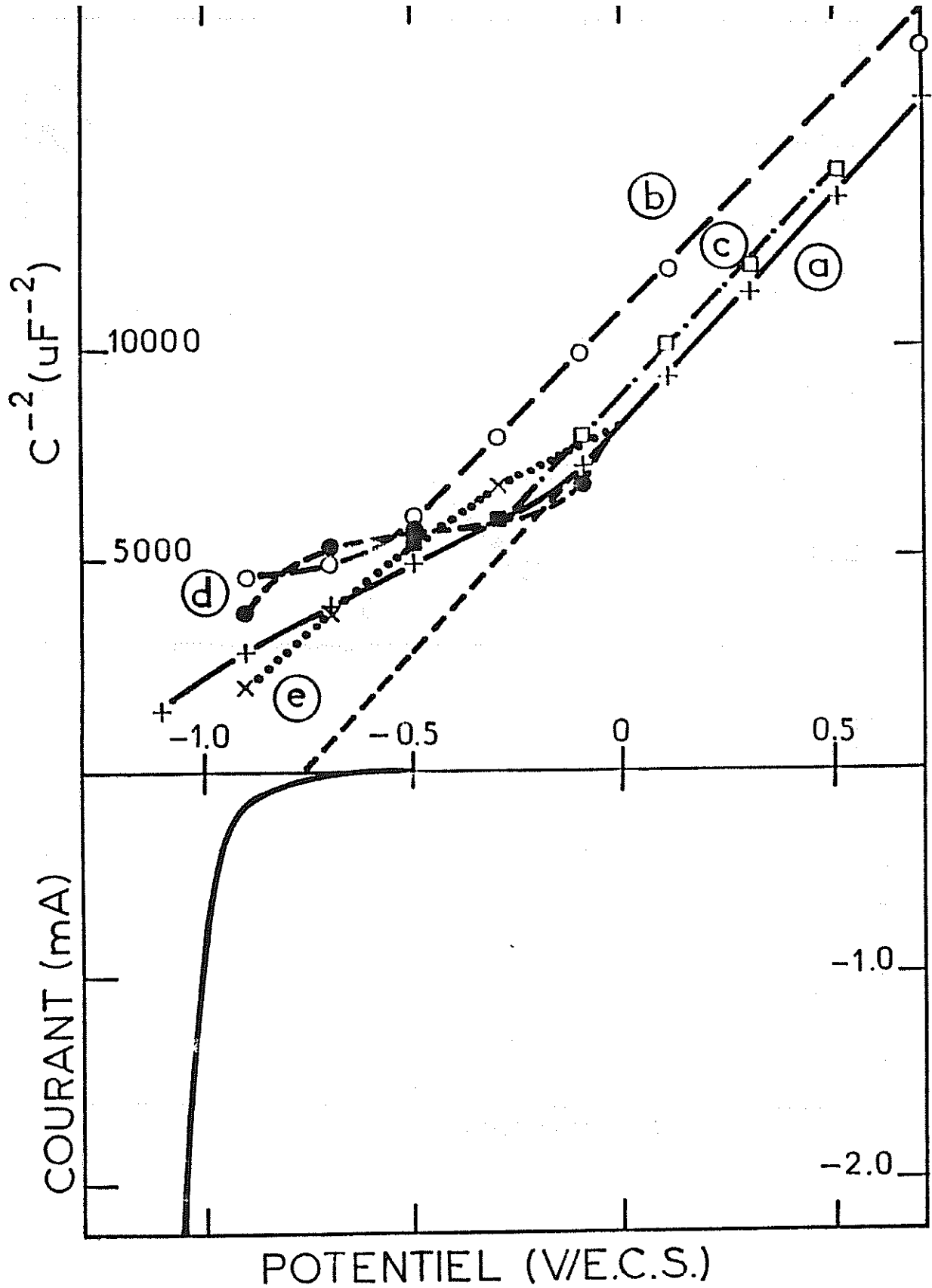


Figure 5

Jonction n-GaAs/HClO₄ 1 M :

- courbe courant/potentiel
- courbes de Mott-Schottky

(a) (+) par balayage de potentiel

(b) (o) par sauts anodiques depuis -0.9V/ECS

(c) (□) par sauts anodiques depuis -0.5V/ECS

(d) (●) par sauts cathodiques

(e) (x) par calcul de ΔC^{-2} après saut cathodique

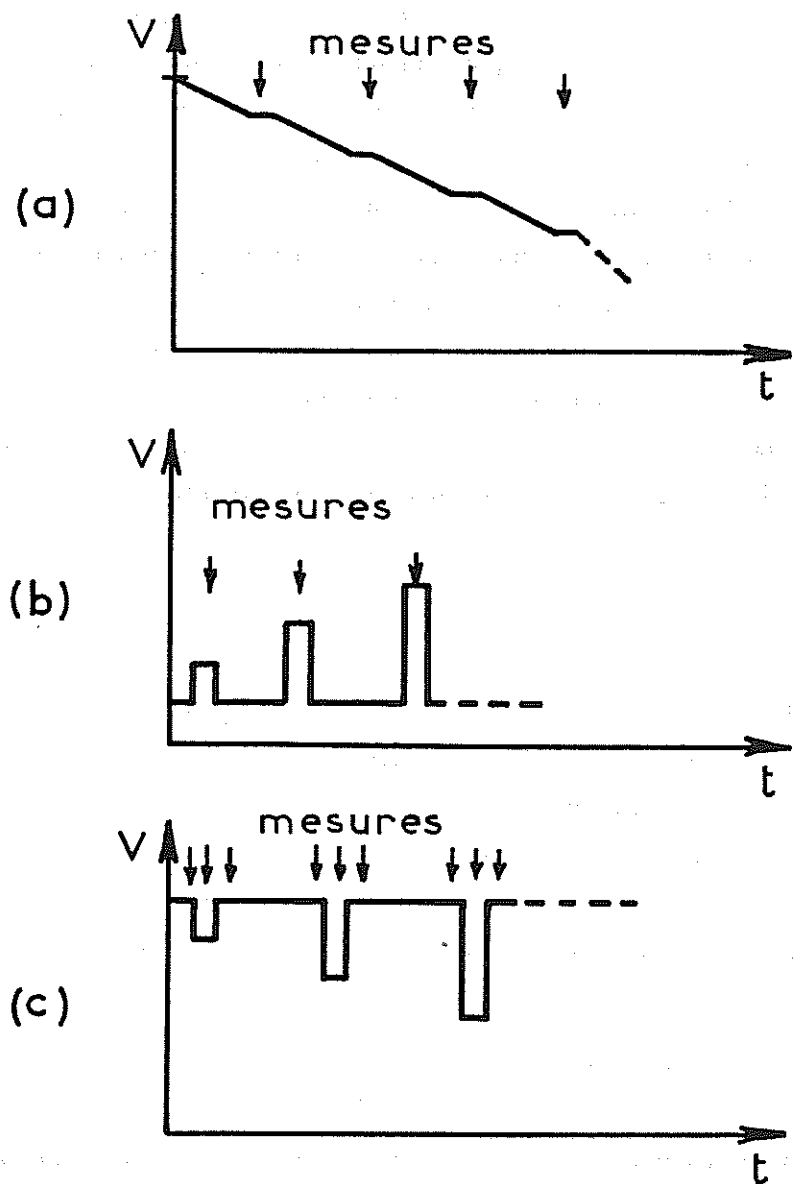


Figure 6

Protocoles opératoires pour les mesures d'impédance
 (a) balayage de potentiel
 (b) sauts anodiques
 (c) sauts cathodiques

La courbe 5a, en milieu HClO_4 , présente deux parties linéaires. La première, pour les potentiels les plus positifs, correspond au cas idéal : les bords de bandes en surface ne bougent pas avec le potentiel. Là encore, on peut extrapoler la valeur du potentiel de bandes plates V_{BP} . La seconde partie linéaire intervient à partir de -0.2 V/ECS , potentiel auquel aucun courant ne circule. La pente de la courbe est, dans ce domaine, plus faible que dans sa première partie : les bords de bandes en surface se déplacent négativement avec le potentiel appliqué. Le démarrage de ce glissement des bandes peut s'expliquer d'abord par des réactions chimiques, dépendant du potentiel, qui transforment superficiellement le semi-conducteur [96]. Ensuite, lorsque la courbure de bandes devient faible et que la densité électronique en surface devient significative, comme aucun transfert n'a lieu vers la solution (le courant est négligeable), les électrons s'accumulent à la surface, captés par des états de surface. La charge totale de surface varie alors, d'une quantité ΔQ_s ; V_{BP} devient plus négatif, d'une quantité ΔV :

$$\Delta V = \frac{\Delta Q_s}{C_H} \quad (9)$$

ΔQ_s dépend du potentiel appliqué V . Donc également ΔV et V_{BP} . La courbure de bandes varie alors moins vite que le potentiel V , et il n'y a plus de "droite de Mott-Schottky". Nous avons illustré sur la figure 7 comment on peut, en utilisant la première partie linéaire de la courbe, et l'équation (1), déterminer, à chaque potentiel, la courbure de bandes (figure 7). On a ainsi accès à l'évolution du schéma énergétique de la jonction avec le potentiel appliqué.

2.3.2 Protocole n°2 : mesures par sauts anodiques après polarisation cathodique

Un glissement des bords de bandes en surface du semi-conducteur lorsque le potentiel appliqué à l'électrode varie a été signalé par plusieurs auteurs, pour d'autres semi-conducteurs [96-97]. Ces auteurs remarquent qu'en pareil cas la valeur de la capacité mesurée peut dépendre de l'histoire de l'électrode (prépolarisation à un potentiel cathodique par exemple) et de la vitesse de balayage en potentiel. C'est pourquoi nous avons utilisé le protocole de mesures suivant (figure 6b) : préalablement à la mesure, l'électrode est maintenue de façon prolongée à un potentiel négatif (dans la zone où la courbe obtenue par balayage ne présente pas un comportement idéal). Puis elle est amenée au potentiel de mesure après un saut rapide de potentiel, et la mesure est effectuée. Enfin, l'électrode est replacée au potentiel de prépolarisation, en attente pour la mesure suivante.

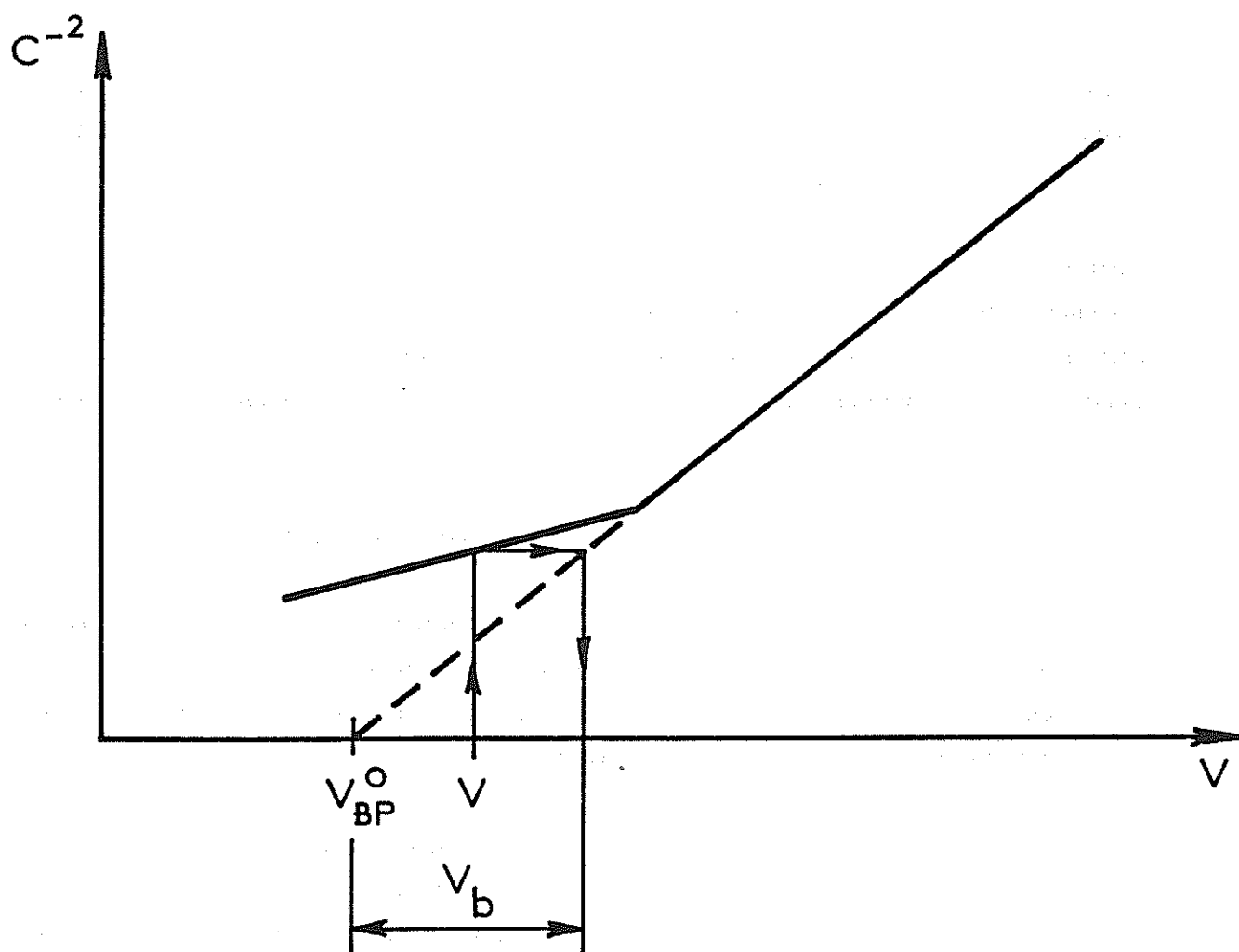


Figure 7

Détermination de la courbure de bandes dans la partie non linéaire de la courbe de Mott-Schottky

Les courbes 5b et 5c, tracées suivant ce protocole, en prépolarisant l'électrode à -0.9 V/ECS et -0.5 V/ECS respectivement, sont parallèles à la courbe 5a, mais décalées vers les potentiels négatifs. Ce résultat confirme que la cinétique de relaxation des charges est lente pour la jonction n-GaAs/HClO₄ : les bords de bandes restent fixés pendant le saut de potentiel et la mesure, si la durée en est assez courte. La courbe 4b, obtenue de la même façon en milieu Fe(CN)₆³⁻, à partir du potentiel de prépolarisation de -1.4 V/ECS, est presque confondue avec la courbe 4a, obtenue par balayage de potentiel. Cela indique, comme l'on pouvait s'y attendre, que les ions Fe(CN)₆³⁻ permettent un écoulement rapide des électrons accumulés à l'interface. On remarque encore que les valeurs de C⁻² pour V = -0.9 V ou -0.5 V, qui correspondent à des mesures stationnaires sont aussi supérieures à celles obtenues par balayage de potentiel. Cela indique que le glissement des bandes est plus important que celui que nous avons mesuré en utilisant cette première technique : l'accumulation de charges et/ou une transformation chimique en surface ont eu le temps de s'effectuer et d'atteindre un état stable.

2.3.3 Protocole n°3 : mesures par sauts cathodiques de potentiel

Les deux protocoles de tracé des courbes C⁻²(V) que nous avons présentés donnent des résultats qui mettent en évidence la relation entre le comportement des bords de bandes en surface, en fonction du potentiel appliqué, et la cinétique d'échange semi-conducteur/solution.

Lorsque des ions métalliques sont présents dans la solution, il n'est pas possible d'effectuer des mesures après un maintien prolongé de l'électrode en polarisation cathodique, car la surface se recouvre progressivement de métal (aux potentiels les plus négatifs). On ne mesurerait alors pas l'impédance de l'électrode semi-conductrice nue. Nous avons donc imaginé un troisième protocole de mesure (figure 6c), qui consiste à appliquer à l'électrode des créneaux rapides de potentiel vers les potentiels négatifs, depuis un potentiel positif (auquel on n'observe pas de courant). La mesure de C⁻² retenue étant celle correspondant au potentiel négatif. Les courbes 4c et 5d sont obtenues de cette façon.

La courbe 4c, tracée en milieu Fe(CN)₆³⁻, est très proche des courbes 4a et 4b, obtenues par les deux autres protocoles de mesures décrits plus haut. Pour les potentiels les plus négatifs (à partir de -1.5 V/ECS), les valeurs mesurées de la capacité C sont assez dispersées : on a déjà vu que, dans ce domaine de potentiel, la

faible valeur de la résistance R_{sc} du semi-conducteur empêche nos mesures de rendre compte de la capacité de charge d'espace du semi-conducteur. Cependant, l'existence d'un plateau de diffusion pour le courant, dans ce même domaine de potentiel nous permet de penser que la courbure de bande n'y varie pas avec le potentiel appliqué. En effet, l'expression du courant de réduction j_c qui traverse la bande de conduction s'écrit [98] :

$$j_c = k_c(E_c) c_{ox} e n_s(V_b) \quad (10)$$

où k_c est la constante de vitesse de la réaction, que l'on peut écrire [98] :

$$k_c = k_c^{\circ} \exp\left(-\frac{(E_c - E_{redox} + \lambda)^2}{4 \lambda kT}\right) \quad (11)$$

où k_c° est une constante. c_{ox} est la concentration en espèces oxydantes dans la solution et $n_s(V_b)$ est la densité d'électrons en surface dans la bande de conduction :

$$n_s(V_b) = n^{\circ} \exp\left(-\frac{e V_b}{kT}\right) \quad (12)$$

Si les bords de bandes en surface restent fixés, lorsque V varie négativement, V_b diminue (figure 1). Corrélativement, $n_s(V_b)$ augmente, $k_c(E_c)$ reste constant, et donc j_c augmente. Pour que j_c ne dépende pas de V (plateau de diffusion), il est nécessaire que n_s varie peu avec le potentiel appliqué. Il faut donc que V_b varie moins vite que V , c'est-à-dire que les bords de bandes en surface se déplacent avec V (la variation de $k_c(E_c)$ avec la position de E_c est négligeable, et n'entraîne pas de variation importante de j_c). Un plateau de diffusion du courant doit donc toujours s'accompagner d'un déplacement des bords de bandes avec le potentiel.

Les points de la courbe 5d sont légèrement différents de ceux obtenus après polarisation prolongée : la rapidité du saut de potentiel et de la mesure ne permet ni à la charge superficielle de se stabiliser, ni à d'éventuelles transformations chimiques de surface d'avoir lieu complètement. Cependant, la tendance générale de variation est la même qu'avec les autres protocoles de mesure.

2.3.4 Protocole n°4 : mesures par créneaux cathodiques de potentiel

Dans certains des cas que nous avons étudiés (cf. chapitre II), les mesures par saut cathodique donnent des résultats incohérents pour les potentiels auxquels circule un courant de dépôt important : la résistance du semi-conducteur, R_{sc} , est faible et la relation (8) n'est pas vérifiée. On ne mesure alors pas la capacité de charge d'espace du semi-conducteur. Afin d'obtenir quand même des indications sur la position des bords de bandes en surface à ces potentiels, nous avons effectué des mesures dérivées du protocole n° 3. Au lieu de considérer la valeur de C^{-2} au potentiel négatif, nous nous intéressons cette fois aux valeurs mesurées au potentiel anodique qui est le point de départ et d'arrivée du créneau de potentiel, c'est-à-dire avant et immédiatement après l'application de ce créneau. Le principe de la mesure suppose que l'excès de charge, accumulé en surface (états de surface, transformations chimiques) lors du bref maintien de l'électrode au potentiel cathodique, disparaît lentement lorsque l'électrode est à nouveau polarisée anodiquement. Ainsi, l'écart ΔC^{-2} entre les valeurs que nous mesurons avant et immédiatement après le créneau de potentiel traduit le déplacement des bandes qui a eu lieu au potentiel cathodique. Nous pouvons alors tracer une courbe $C^{-2}(V)$ en portant, à chaque potentiel cathodique, la valeur ΔC^{-2} par rapport à la droite idéale de Mott-Schottky obtenue par le protocole n° 1 (bords de bandes fixés à leur valeur du régime de déplétion).

La courbe 5e est tracée de cette façon en milieu $HClO_4$. Elle montre bien, comme les autres courbes (5a à 5d), qu'il existe un déplacement des bords de bandes avec le potentiel appliqué. Cependant, aux potentiels les plus négatifs, la courbe 5e passe en-dessous des courbes obtenues par sauts anodiques (5b) ou cathodiques (5d), vraisemblablement parce que l'électrode ne reste pas assez longtemps au potentiel négatif pour que la variation de la charge de surface et/ou les transformations chimiques superficielles puissent avoir lieu complètement, et parce que ces transformations réversibles sont atténuées lors du saut retour. Le déplacement des bandes mis en évidence de cette façon est donc plus faible que le déplacement réel.

Dans le cas d'une réaction à cinétique rapide (milieu $Fe(CN)_6^{3-}$, figure 4), le même traitement des mesures donne une courbe confondue avec la courbe obtenue par balayage, comme cela était prévisible. La réversibilité des transformations superficielles est trop rapide dans ce milieu pour que l'hypothèse de base de cette procédure soit justifiée.

2.3.5 Conclusion

Nous venons d'évaluer différents protocoles de mesure de la capacité de la jonction semi-conducteur/électrolyte, dans le but de connaître l'évolution de la position des bords de bandes avec le potentiel appliqué. Dans la suite, les courbes de Mott-Schottky présentées sont tracées, pour la partie anodique (correspondant aux potentiels sans courant), par balayage de potentiel (protocole n° 1). Pour les potentiels plus négatifs, nous avons utilisé la technique de sauts cathodiques (protocole n° 3), qui doit fournir les résultats les plus proches de la réalité. Cependant, comme dans certains cas la capacité mesurée était différente de C_{sc} , nous avons alors eu recours au dernier traitement que nous avons décrit (protocole n° 4). Les deux exemples donnés dans ce chapitre montrent qu'il faut s'attendre à ce que les valeurs de la courbure de bandes obtenues à partir de ces mesures rapides soient plus faibles que la courbure de bandes réelle aux mêmes potentiels. La différence sera d'autant plus importante que la cinétique de relaxation des transformations de surface dans le milieu considéré sera rapide.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES POTENTIELS DE DEPOT

1. Introduction

Pour étudier l'électrocristallisation d'un métal sur un substrat donné, il est nécessaire de caractériser d'abord le domaine de potentiel dans lequel le dépôt a lieu. Nous avons donc tracé les courbes courant/potentiel pour les dépôts de différents métaux sur n-GaAs et n-InP. Afin de comprendre les différences observées suivant la nature de l'électrode utilisée (n-GaAs, n-InP ou métallique), nous avons aussi mesuré la capacité interfaciale durant le dépôt, dans le cas des électrodes semi-conductrices, et nous avons tracé des courbes de Mott-Schottky. Leur analyse (voir chapitre I) permet d'accéder au schéma énergétique de la jonction pendant le dépôt. A partir de ces résultats, nous proposons une description des transferts de charges au démarrage du dépôt. De plus, comme les électrodes semi-conductrices se transforment, au cours du dépôt, en électrodes modifiées semi-conducteur/métal, nous confronterons nos résultats au modèle récemment proposé pour le fonctionnement de ce type d'électrodes [40, 100].

2. Résultats

2.1 Courbes courant-potentiel

Les caractéristiques courant stationnaire/potentiel, dans les solutions utilisées pour les dépôts d'argent, de cuivre, de nickel et de plomb (ces solutions sont décrites dans l'Annexe I), pour des électrodes de n-GaAs, n-InP (sauf pour le plomb) et du métal déposé, sont présentées sur les figures 8 à 11. Le courant stationnaire est relevé, à chaque potentiel, sur une électrode initialement exempte de dépôt, à laquelle on fait subir un saut potentiostatique, au bout de 0.1 s environ pour l'argent, le cuivre et le plomb, et de 15 s environ pour le nickel.

Pour chaque solution, la principale différence entre les courbes correspondant aux différents substrats est la variation du potentiel V_d^* à partir duquel on observe un courant de dépôt. La surtension de dépôt est plus importante

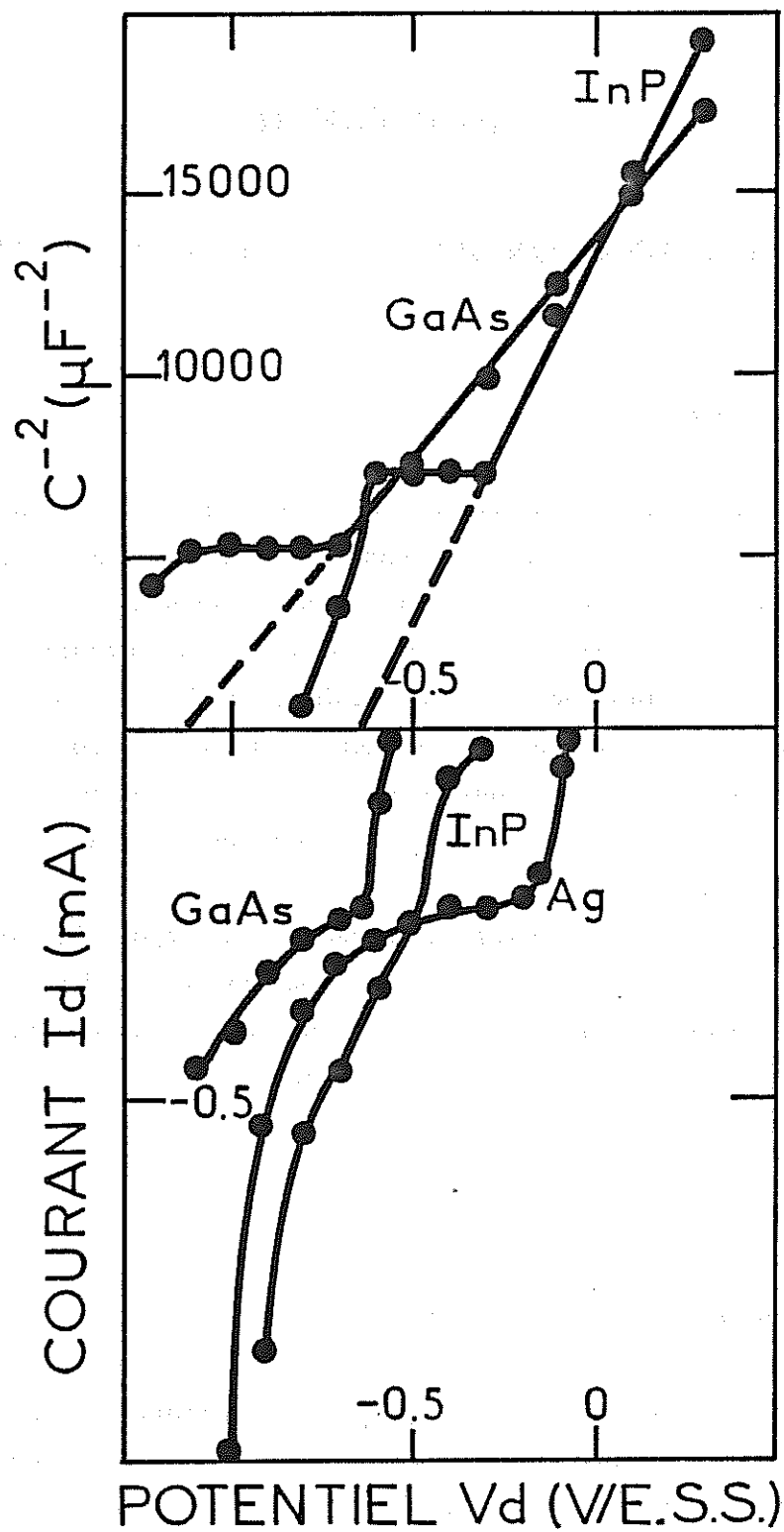


Figure 8

Dépôt d'argent ($[Ag^+] = 10^{-3} M$) :

- courant de dépôt sur n-GaAs, n-InP et Ag
- courbes de Mott-Schottky sur n-GaAs et n-InP

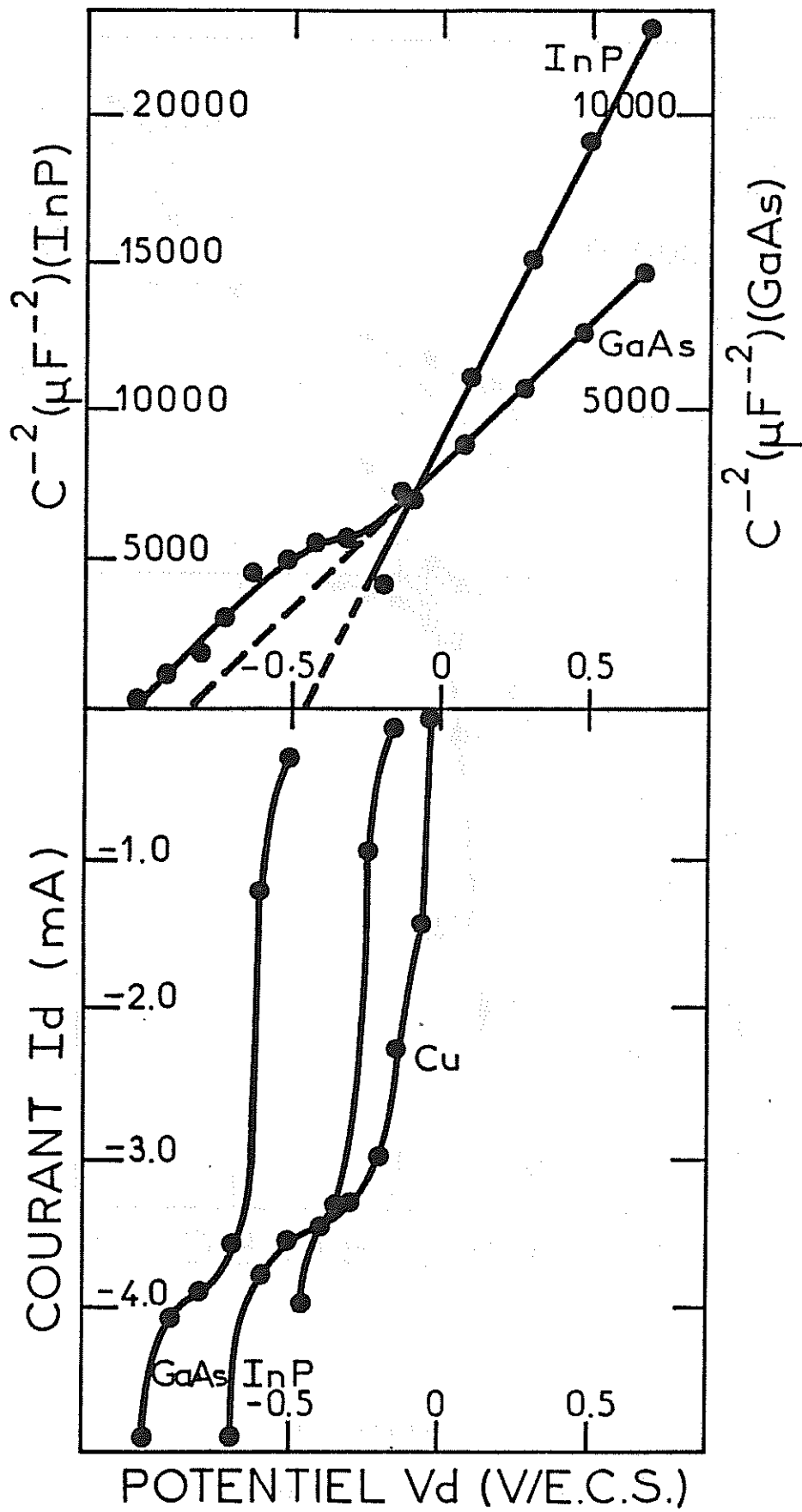


Figure 9

Dépôt de cuivre ($[Cu^{2+}] = 10^{-2} M$) :

- courant de dépôt sur n-GaAs, n-InP et Cu
- courbes de Mott-Schottky sur n-GaAs et n-InP

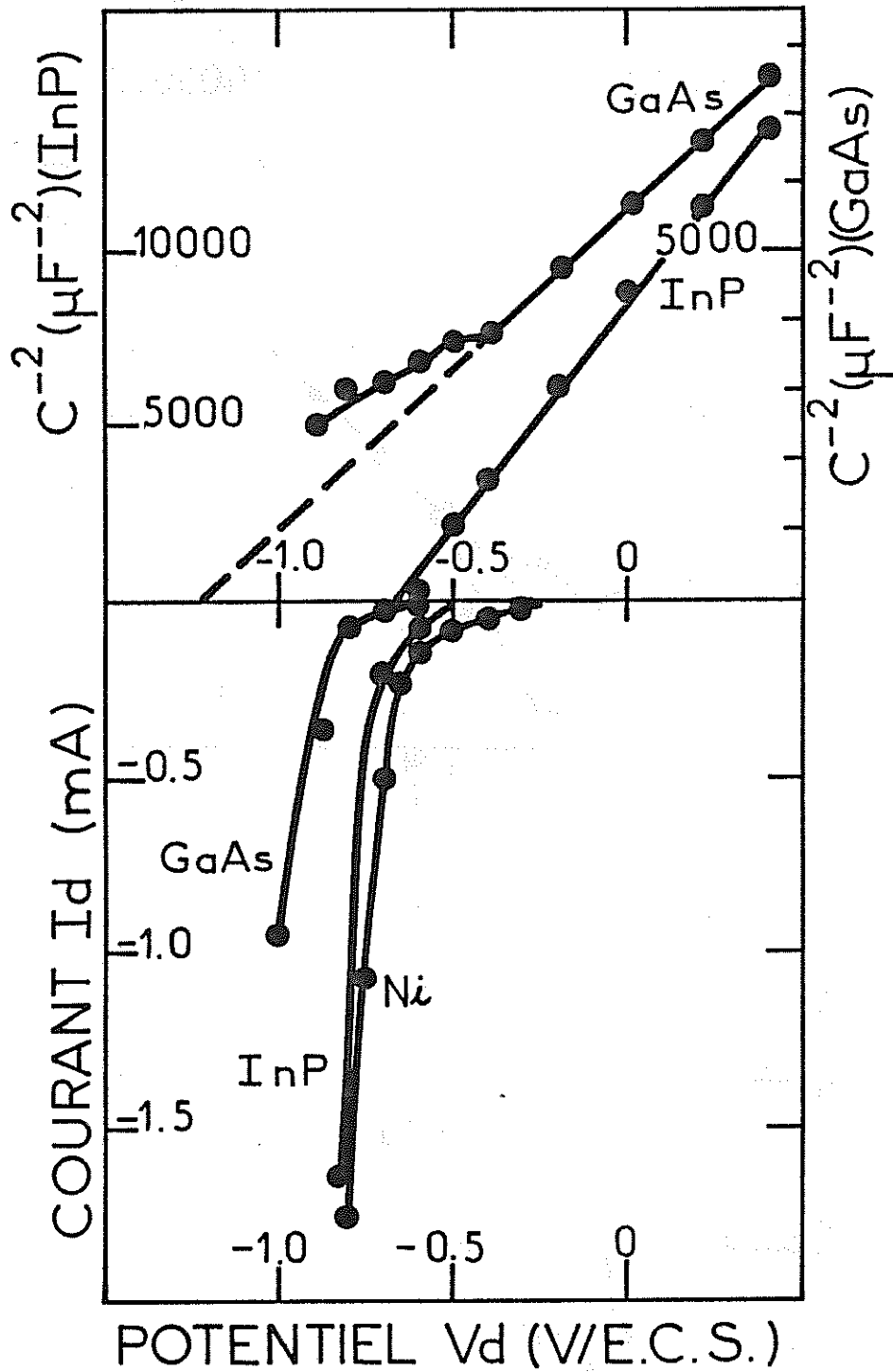


Figure 10

Dépôt de nickel ($[Ni^{2+}] = 1.2 M$) :

- courant de dépôt sur n-GaAs, n-InP et Ni
- courbes de Mott-Schottky sur n-GaAs et n-InP

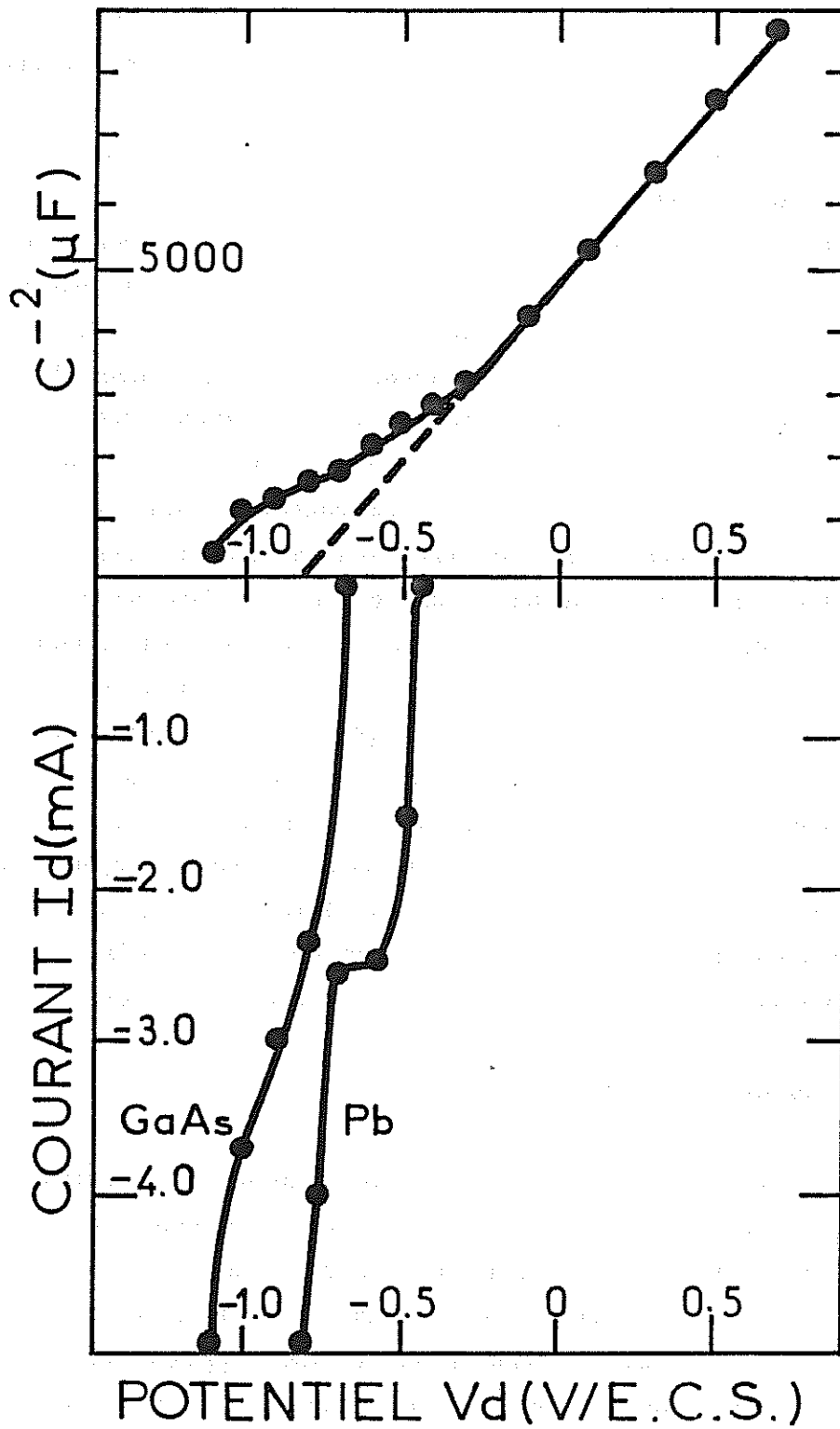


Figure 11

Dépôt de plomb (Pb^{2+}) = 10^{-2} M) :

- courant de dépôt sur n-GaAs et Pb
- courbe de Mott-Schottky sur n-GaAs

sur n-GaAs que sur n-InP, et sur n-InP que sur le métal dont les cations sont en solution.

L'allure générale des courbes dépend peu de la nature du substrat, métallique ou semi-conducteur. Pour les dépôts d'argent (figure 8), et de cuivre (figure 9), nous pouvons distinguer trois parties dans ces courbes : (i) près du démarrage, le courant augmente rapidement, puis (ii) il forme un plateau, et (iii) aux potentiels les plus négatifs, il croît très vite avec le potentiel. Le plateau peut être associé à la diffusion des ions en solution, et est caractéristique des cinétiques d'électrocristallisation rapide : nous avons vérifié la variation linéaire de I_d avec la racine carrée de la vitesse de rotation, $\omega^{1/2}$. Le courant croissant qui suit ce plateau est lié à la réduction des protons de l'électrolyte support. Sur les électrodes semi-conductrices cependant, ces plateaux sont moins marqués que sur les électrodes métalliques (en particulier dans le cas de l'argent) ; les courants correspondants sont aussi légèrement plus élevés sur semi-conducteur. Les différences proviennent apparemment du fait que l'écart entre les potentiels de démarrage du dépôt et du dégagement d'hydrogène est plus faible sur n-GaAs et n-InP que sur les électrodes métalliques utilisées. Dans le cas du dépôt de plomb, dont la cinétique est également contrôlée par la diffusion des ions en solution (la courbe $I_d(V_d)$ présente un plateau de diffusion), le courant d'hydrogène masque complètement le plateau de diffusion sur n-GaAs. Dans le cas du nickel, la réaction d'électrocristallisation est lente [101] ; les courbes $I_d(V_d)$ sur n-GaAs et n-InP sont tout à fait semblables à celles obtenues avec une électrode de nickel.

2.2 Courbes de Mott-Schottky

Sur les figures 8 à 11, nous avons aussi représenté les courbes de Mott-Schottky pour n-GaAs et n-InP dans les différentes solutions. Ces courbes sont obtenues comme nous l'avons décrit en 1.2.3.5 ; par balayage de potentiel (protocole n° 1) dans la partie sans courant, et par créneaux de potentiel (protocole n° 3 ou n° 4) dans la région de dépôt. Nous rappelons que ces protocoles de mesure conduisent à sous estimer la courbure de bande par rapport à sa valeur réelle. Nous insistons sur le fait que chaque point est mesuré avec une électrode préalablement polie et décapée (cf Annexe I), donc exempte de tout dépôt.

Les courbes $C^{-2}(V)$ tracées sur n-GaAs présentent une première partie linéaire, qui permet d'extrapoler V_{BP}° , potentiel de bandes plates dans le domaine sans courant. Aux alentours du potentiel V_d^* correspondant au démarrage du courant, un glissement des bords de bandes en surface apparaît : un peu avant V_d^*

pour le cuivre, le nickel et le plomb, un peu après pour l'argent. Dans ce dernier cas (figure 8), nous avons montré que C^{-2} doit rester constant dans le domaine de potentiel correspondant au plateau de diffusion du courant (cf chapitre I.2.3.3). Dans le cas du cuivre, après un glissement des bandes sur environ 300 mV, la courbe de Mott-Schottky redevient linéaire avec une pente égale à celle de la partie sans courant (figure 9). Pour le nickel et le plomb, la courbe décroît régulièrement, avec une pente plus faible que dans sa première partie (figures 10 et 11).

Sur n-InP, au contraire, les courbes de Mott-Schottky sont complètement linéaires, jusqu'au potentiel de bandes plates, excepté dans le cas de l'argent, où la courbe a la même allure que celle tracée sur n-GaAs : C_{sc}^{-2} est quasi constant sur toute l'étendue du palier de diffusion du courant, comme on pouvait le prévoir (chapitre I.2.3.3), puis décroît rapidement (figure 8).

Le tableau 1 récapitule les données que l'on peut extraire des figures 8 à 11. Nous y avons ajouté le cas des dépôts d'argent pour $[Ag^+] = 10^{-2}$ M sur n-GaAs et n-InP. En plus de V_{BP}° et V_d^* , nous avons reporté V_{BP}^* et V_b^* , respectivement potentiel de bandes plates et courbure de bandes au démarrage du courant ($V_b^* = V_d^* - V_{BP}^*$; pour n-InP, $V_{BP}^* = V_{BP}^{\circ}$, car il n'y a pas de glissement des bords de bandes préalable au démarrage du dépôt), ainsi que les valeurs de V_{redox} potentiel redox du couple métal/cation (calculées par la loi de Nernst [102]), et de la surtension minimale pour déposer le métal considéré, sur n-GaAs ou n-InP, η^* ($\eta^* = V_{redox} - V_d^*$). Afin de pouvoir comparer dans les différents cas les valeurs des paramètres correspondant au démarrage du dépôt, nous avons relevé celles-ci à un courant de dépôt $I_d = 0.1$ mA dans tous les cas (toutes les électrodes ont la même surface, cf. Annexe I).

Les données présentées dans le tableau 1 sont illustrées par la figure 12 : nous avons reporté la position du niveau redox de chaque couple métal/cation par rapport aux niveaux d'énergie du semi-conducteur en surface. Dans le cas de n-GaAs, nous obtenons deux situations différentes, à l'équilibre et au démarrage du courant, à cause du glissement des bords de bandes (qui est différent dans chaque cas). Le schéma au démarrage du dépôt correspond au potentiel V_d^* pour chaque couple (cf. tableau 1). Dans le cas de n-InP, ces deux types de diagrammes sont identiques, car les bandes du semi-conducteur restent fixées en surface (figures 8 à 11).

Métal	c (mol.l ⁻¹)	V_{BP}° (V/ECS)	$V_{BP}^{*(1)}$ (V/ECS)	$V_d^{*(1)}$ (V/ECS)	$V_b^{*(1)}$ (V)	V_{redox} (V/ECS)	$\eta^{*(1)}$ (V)
sur n-GaAs							
Ni	1.2	-1.22	-1.41	-0.83	0.58	-0.50	0.33
Cu	10 ⁻²	-0.83	-1.0	-0.45	0.55	0.04	0.49
Pb	10 ⁻²	-0.87	-1.0	-0.7	0.3	-0.43	0.27
Ag	10 ⁻²	-0.65	-0.65	-0.19	0.46	0.39	0.60
Ag	10 ⁻³	-0.74	-0.74	-0.19	0.55	0.34	0.53
sur n-InP							
Ni	1.2	-0.67	-0.67	-0.64	0.03	-0.50	0.14
Cu	10 ⁻²	-0.46	-0.46	-0.15	0.31	0.04	0.19
Ag	10 ⁻²	-0.28	-0.28	0.21	0.49	0.39	0.18
Ag	10 ⁻³	-0.24	-0.24	0.0	0.24	0.34	0.34

TABLEAU I

Dépôt de différents métaux sur n-GaAs et n-InP : grandeurs expérimentales
(1) $I_d = 0,1$ mA

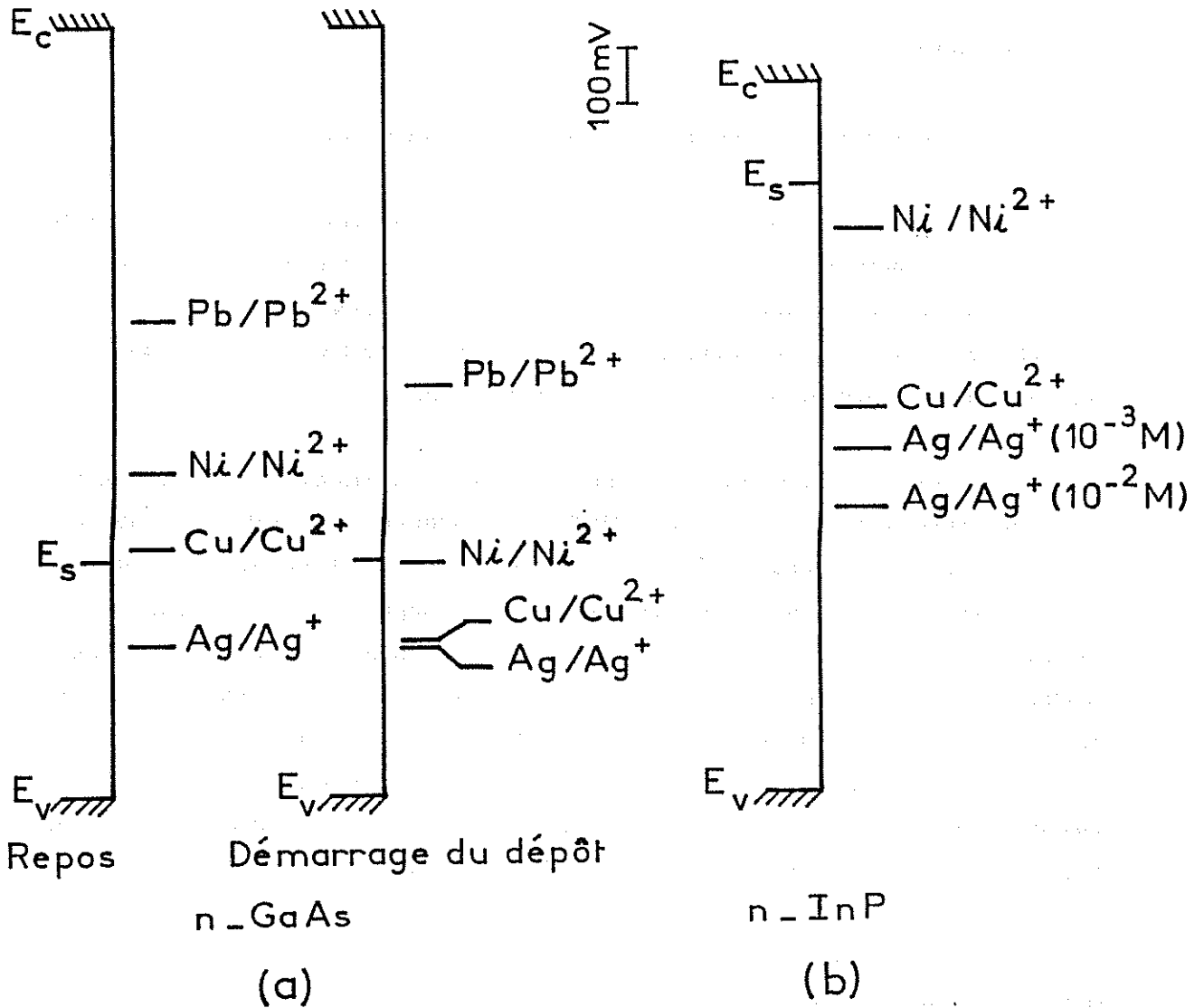


Figure 12

Dépôt de différents métaux sur n-GaAs et n-InP : positions relatives des niveaux d'énergie en surface du semi-conducteur et des niveaux redox.

(a) sur n-GaAs : -avant le démarrage du dépôt ($V = V_0$)
-au début du dépôt ($I_d = 0.1 \text{ mA}$) ($V = V_d^*$)

(b) sur n-InP avant et pendant le dépôt

E_s est l'état de surface par l'intermédiaire duquel s'effectue le dépôt (cf. 3.2)

$$E_s = E_c - 1 \text{ eV pour GaAs}$$

$$E_s = E_c - 0.2 \text{ eV pour InP}$$

3. Discussion

3.1 Diagramme énergétique au démarrage du dépôt

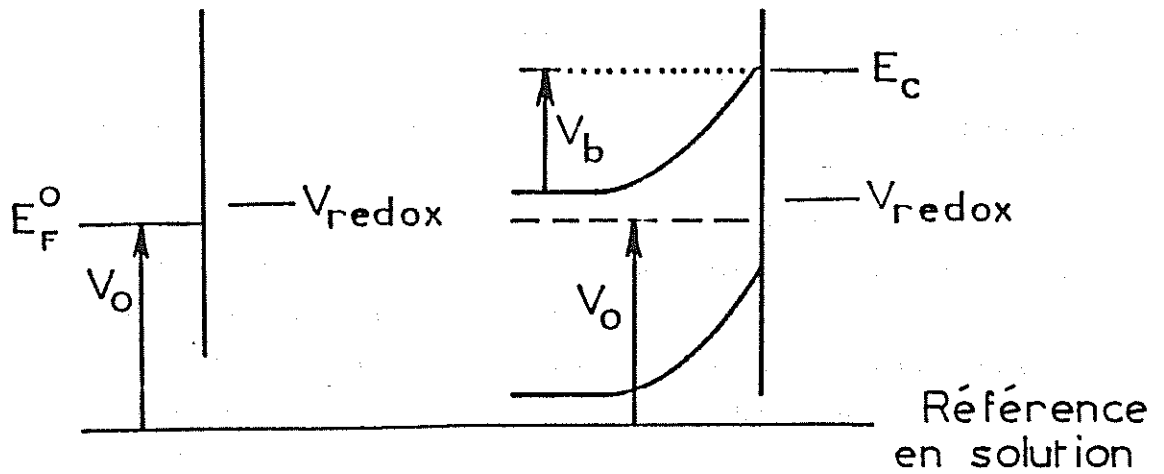
Les résultats que nous venons de présenter permettent de décrire la position des niveaux d'énergie à l'interface semi-conducteur/électrolyte au démarrage du dépôt. Nous allons d'abord nous intéresser aux conditions que doit satisfaire le potentiel de dépôt. Le diagramme énergétique de l'interface sera ensuite utilisé pour étudier les mécanismes de transfert électronique.

La figure 13a présente les deux situations possibles pour une électrode métallique dans une solution d'ions M^{n+} . Au potentiel V_0 , positif par rapport au potentiel V_{redox} du couple M/M^{n+} dans la solution, aucun dépôt ne se produit (pour simplifier le raisonnement, nous ne tenons pas compte ici de l'"under potential deposition" [103]). Lorsque l'on fait varier négativement le potentiel appliqué à l'électrode, le dépôt a lieu à partir du potentiel V_d^* . La thermodynamique impose que V_d^* soit plus négatif que V_{redox} . De plus, V_d^* doit tenir compte des surtensions, d'origine cinétique, liées aux différentes étapes du dépôt : (i) le transport des ions en solution vers l'électrode (η_d) (ii) le transfert électronique (η_t), (iii) la réaction chimique (η_r), et (iv) la cristallisation (η_c) [104].

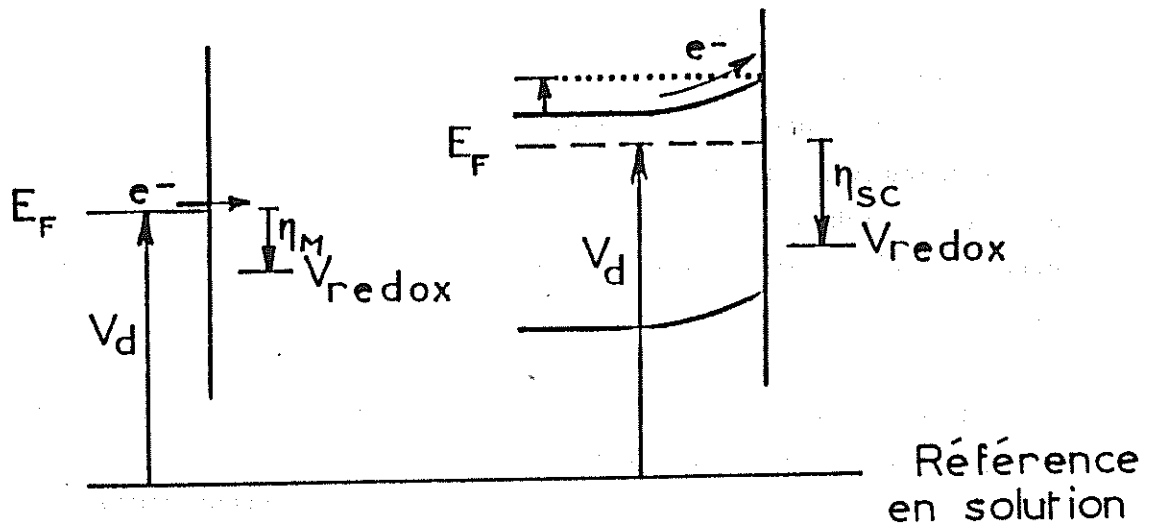
La figure 13b représente le cas d'une électrode semi-conductrice. Nous avons choisi un potentiel initial V_0 , positif par rapport au potentiel V_{redox} . Il faut noter que si, dans cette situation V_{redox} est situé plus bas que le bord de la bande de valence en surface du semi-conducteur, un dépôt sans courant se produit, par injection de trous depuis les ions M^{n+} en solution vers le semi-conducteur. On observe un courant de réduction à partir du potentiel V_d^* , plus négatif que le potentiel V_{redox} d'une surtension η^* que l'on peut décomposer comme dans le cas d'une électrode métallique. Cependant, la surtension de transfert η_t contient un élément supplémentaire dans le cas du semi-conducteur : la densité électronique à la surface de l'électrode est limitée par la courbure de bandes. Il existe pour celle-ci une valeur limite au-dessus de laquelle aucun courant cathodique ne traverse la jonction. Il faut donc s'attendre à ce que la surtension de dépôt soit plus élevée sur un semi-conducteur que sur une électrode métallique.

Les figures 8 à 11 et les valeurs de η^* présentées dans le tableau 1 sont en accord avec cette description : la surtension de dépôt sur n-GaAs et n-InP est systématiquement supérieure à celle observée sur l'électrode métallique. Cette

SITUATION INITIALE



CONDITIONS DE DEPOT



(a) Electrode métallique

(b) Electrode semi-conductrice

Figure 13

Diagrammes énergétiques dans la situation initiale et pendant le dépôt

- (a) électrode métallique
- (b) électrode semi-conductrice

augmentation n'est pas due à l'augmentation de la surtension de cristallisation η_c : un décalage similaire est observé pour le démarrage du courant de dépôt sur une électrode semi-conductrice complètement couverte de métal. Si la courbure de bandes V_b du semi-conducteur est inférieure à V_b^* , il n'y a pas assez d'électrons disponibles à la surface de l'électrode pour que l'électrocristallisation ait lieu.

On peut comparer les valeurs de V_b^* rassemblées dans le tableau 1 avec la courbure de bandes requise pour qu'un courant direct de 0.1 mA puisse traverser une barrière de Schottky n-GaAs/métal, ou n-InP/métal (le courant de dépôt est un courant direct à travers une "diode électrochimique"). Par exemple la figure 14 montre le courant direct à travers une jonction solide n-GaAs/cobalt de bonne qualité, dont la hauteur de barrière est $\Phi_B = 1$ V (cette jonction a été réalisée par dépôt électrolytique [48]). Cette courbe dépend très peu de la nature du métal. Elle indique que le courant $I = 0.1$ mA (choisi comme repère pour le démarrage du dépôt), est obtenu pour la courbure de bandes $V_b = 0.525$ V (pour une jonction semi-conducteur/métal, $\Phi_B = E_c$ si on prend le métal comme référence. En pratique, avec le semi-conducteur utilisé ici, on peut écrire $\Phi_B = V_b + V + 0.1$, cf 3.3). Comme la cinétique de transfert électronique ne peut pas être plus rapide à l'interface semi-conducteur/électrolyte qu'à l'interface semi-conducteur/métal [105], cette valeur est la courbure de bandes seuil pour le démarrage du dépôt. En pratique, les valeurs de V_b^* reportées dans le tableau 1 sont bien égales ou inférieures à cette valeur seuil.

Les figures 8 à 10 montrent que la surtension de dépôt η^* est plus faible sur n-InP que sur n-GaAs, quel que soit le métal déposé. Les valeurs de V_{BP}^* rassemblées dans le tableau 1 peuvent expliquer ce comportement. V_{BP}^* est en effet, toujours plus négatif sur n-GaAs que sur n-InP : pour le même potentiel de départ V_0 , les bandes de n-GaAs sont donc plus courbées que celles de n-InP. A priori, la courbure de bandes nécessaire pour avoir en surface suffisamment d'électrons pour que le dépôt puisse démarrer sera obtenue à un potentiel plus négatif sur n-GaAs. Par ailleurs, nous observons sur n-GaAs, dans les cas du cuivre, du nickel et du plomb, un glissement des bords de bandes en surface préalable au dépôt, qui contribue à augmenter la surtension nécessaire à l'obtention de la courbure de bandes limite V_b^* .

En résumé, sur les électrodes semi-conductrices que nous avons utilisées, la surtension de dépôt est déterminée, en plus des facteurs présents sur les électrodes métalliques, par la limitation de la densité électronique à la surface (courbure de

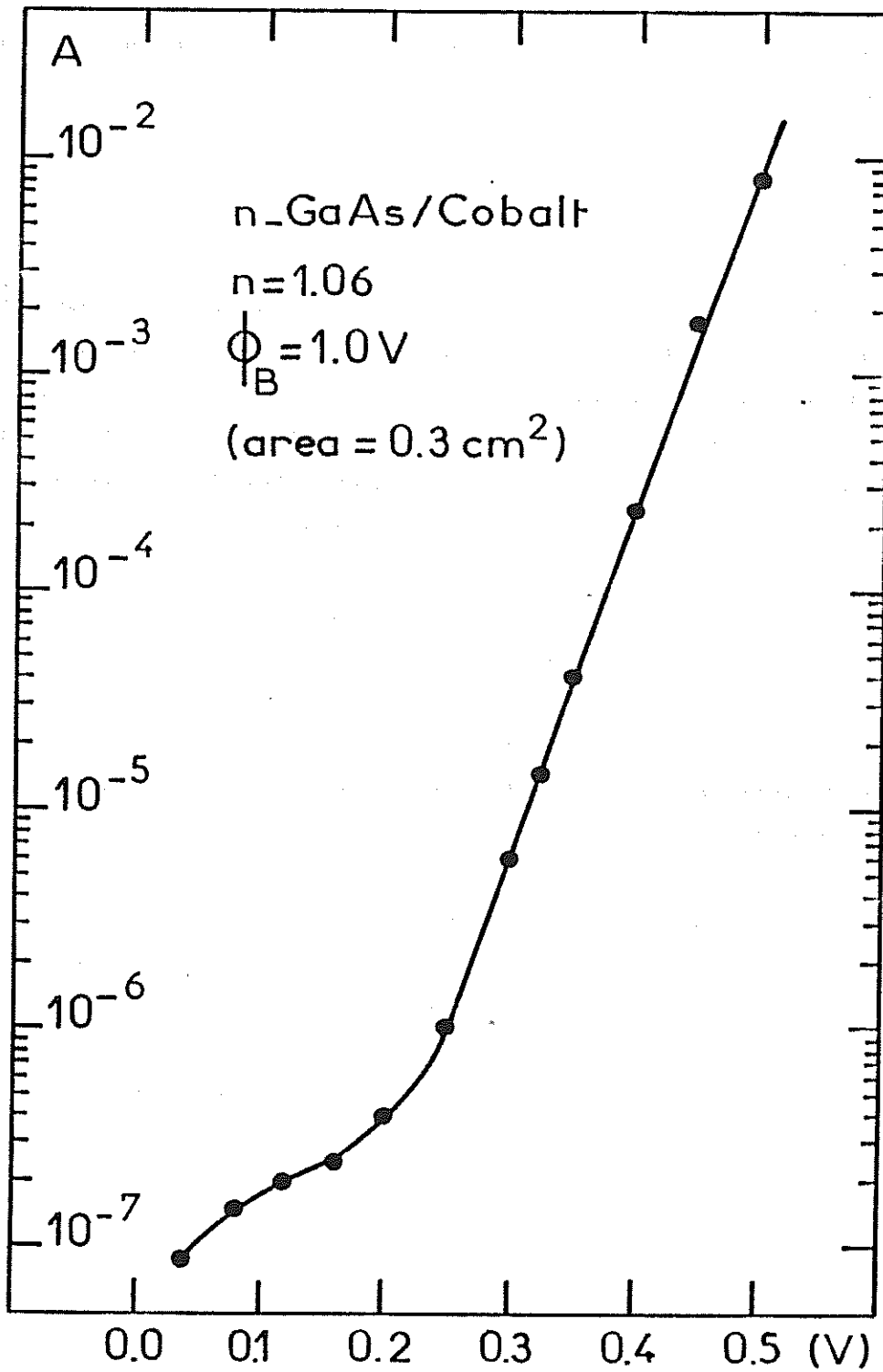


Figure 14

Courbe courant/potentiel pour une jonction n-GaAs/Co [48]

bandes). Sur n-GaAs, elle est dans certains cas augmentée par un glissement des bords de bandes en surface.

3.2 Etude des transferts de charges

A partir du diagramme énergétique décrit plus haut, nous allons maintenant caractériser le transfert de charges qui a lieu lors du dépôt métallique. Dans ce qui précède, nous avons souligné l'existence d'un déplacement des bords de bandes en surface, sur n-GaAs. Dans les cas du nickel, du cuivre et du plomb, la courbe de Mott-Schottky s'écarte en effet de la linéarité avant le démarrage du dépôt (figures 9, 10 et 11). Dans le cas de l'argent (figure 8), le glissement observé provient uniquement de la surtension de diffusion (cf. I.2.3. ; le même comportement est observé sur n-InP).

En 1982, Kelly et Memming ont montré, à partir de mesures de glissement des bandes sous illumination, que des états de surface interviennent dans la réduction de cations sur des électrodes p-GaAs [99]. En tenant compte de ces résultats, nous proposons ici une description du transfert de charges, pour les dépôts électrolytiques, qui fait appel aux états de surface.

Nous supposons pour simplifier qu'il n'existe qu'un seul état de surface, E_s , dans la bande interdite du semi-conducteur. Les densités de courant associées à la réduction des ions, au bord de la bande de conduction (j_c) et au niveau de l'état de surface (j_s), et aux échanges d'électrons entre la bande de conduction et l'état de surface (j_n), qui sont illustrées sur la figure 15a, s'écrivent :

$$j_c = k_c c e n_s \quad (13)$$

$$j_s = k_s c e N_t f \quad (14)$$

$$j_n = k_n e n_s (1-f)N_t \quad (15)$$

où c est la concentration d'espèces oxydantes en solution (en cm^{-3}), N_t la densité d'états E_s à la surface du semi-conducteur (en cm^{-2}), et f le taux de remplissage de E_s . k_n est une constante qui dépend de la position de l'état E_s dans la bande interdite du semi-conducteur. k_c et k_s dépendent des positions relatives des bords de bandes en surface du semi-conducteur et du niveau redox de l'électrolyte :

$$k_c = k_c^\circ \exp\left(-\frac{(E_c - E_{\text{redox}} + \lambda)^2}{4 \lambda k T}\right) \quad (16)$$

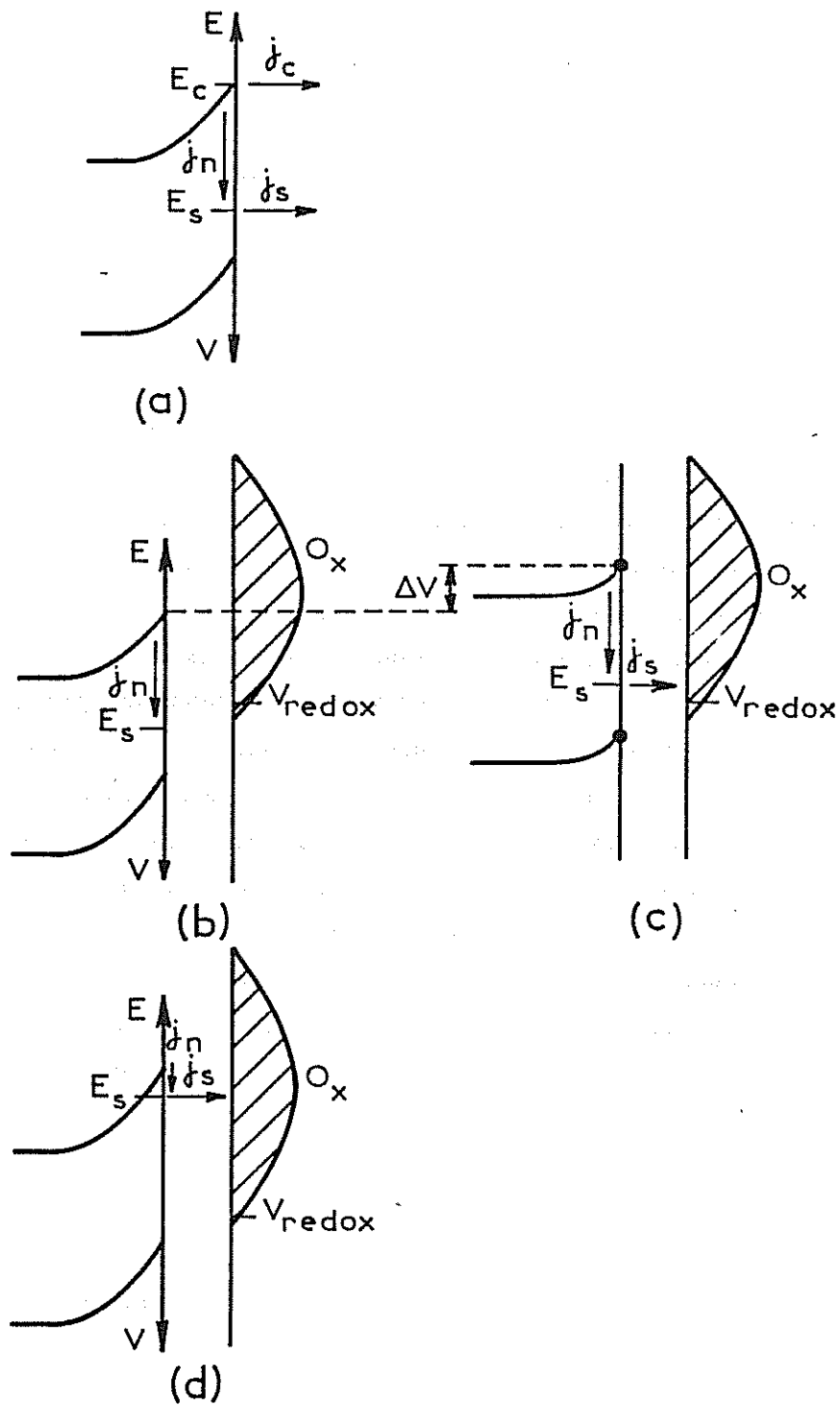


Figure 15

Schéma énergétique d'une interface semi-conducteur/électrolyte, dans le cas où il n'y a qu'un seul état de surface E_s dans la bande interdite

- (a) courants électroniques à l'interface
- (b) E_s est en-dessous de V_{redox} : aucun transfert n'est possible depuis E_s
- (c) E_s est au-dessus de V_{redox}
- (d) E_s est au sommet de la bande interdite (cas de n-InP)

$$k_s = k_s^\circ \exp\left(-\frac{(E_s - E_{\text{redox}} + \lambda)^2}{4 \lambda kT}\right) \quad (17)$$

k_c° et k_s° sont des constantes qui dépendent du métal déposé et de la nature de l'électrode (k_c° en $\text{cm}^4 \cdot \text{s}^{-1}$, et k_s° en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Comme dans la référence [99], nous faisons l'hypothèse que $j_c \ll j_s$ c'est-à-dire que les électrons transitent vers la solution essentiellement par l'intermédiaire des états de surface, et non au niveau du bas de la bande de conduction. Nous envisageons d'abord le cas de la figure 15b : le niveau redox du couple métallique est situé au-dessus de l'état de surface. Dans ces conditions, la densité des niveaux accepteurs d'électrons (espèces oxydantes) en solution est très faible au niveau E_s . La constante cinétique k_s est alors très petite, et si le potentiel appliqué varie de manière à décourber les bandes, les électrons qui arrivent en surface ne sont pas transférés vers la solution mais s'accumulent dans l'état de surface. Leur accumulation provoque un déplacement ΔV des bords de bandes, vers les potentiels négatifs (relation (9)). Par conséquent, au fur et à mesure que l'état E_s se charge, son niveau énergétique monte par rapport au niveau redox, et l'on parvient à la situation décrite par la figure 15c, où E_s se trouve à une énergie plus élevée que le niveau redox du couple. Des électrons peuvent alors être échangés entre le niveau E_s et les états oxydants en solution. Un régime stationnaire est atteint lorsque

$$j_s = j_n \quad (18)$$

Compte tenu des équations (14) et (15), on peut écrire le taux de remplissage stationnaire de l'état E_s :

$$f_{\text{stat}} = \frac{k_n n_s}{k_n n_s + k_s c} \quad (19)$$

La charge accumulée en surface est donc :

$$\Delta Q_s = e N_t f_{\text{stat}} \quad (20)$$

Donc, d'après la relation (9), la valeur stationnaire du déplacement des bandes ΔV vaut :

$$\Delta V_{\text{stat}} = \frac{e N_t f_{\text{stat}}}{C_H} \quad (21)$$

Sur GaAs, des mesures de photocapacité ont montré qu'il existe deux états de surface situés à environ 1 eV sous le bord de la bande de conduction [107]. Si l'on suppose que ce sont ces états qui interviennent dans les réactions de réduction [99], la figure 12a montre que les cas du nickel, du cuivre et du plomb entrent dans la description que nous venons de donner : en régime de déplétion, le niveau d'énergie $E_s = E_c - 1$ eV est situé en dessous de V_{redox} . Pour déposer, il faut non seulement décourber les bandes, mais aussi faire glisser les bords de bandes, de manière à améliorer le recouvrement entre l'état de surface E_s et les états oxydants en solution. Dans le cas de l'argent, l'état E_s est situé dès le départ au-dessus du niveau V_{redox} : le dépôt peut donc avoir lieu sans déplacement des bords de bandes.

D'après l'expression de f_{stat} (relation (19)), la valeur du glissement des bandes ΔV (relation 21) est liée (i) à la position initiale du niveau V_{redox} dans la bande interdite du semi-conducteur et (ii) à la cinétique de la réaction électrochimique. Afin de mettre en évidence le rôle joué par cette dernière, nous avons calculé les valeurs de k_s° , pour les différents métaux déposés. Au potentiel de démarrage du dépôt, la combinaison des relations (12), (17), (19) et (21) permet d'écrire une relation faisant intervenir ΔV , V_b^* et V_{BP}^* :

$$k_s^\circ = \frac{k_n n^\circ}{c} \frac{\frac{e N_t}{CH} - \Delta V}{\Delta V} \frac{\exp\left(e \frac{V_{BP}^* - V_d^*}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{(E_s^* - E_{redox} + \lambda)^2}{4 \lambda kT}\right)} \quad (22)$$

Pour le calcul, nous avons utilisé les valeurs du tableau 1. Nous avons supposé $k_n = 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à une section de capture de 10^{-15} cm^2 , qui est une valeur typique [108], $n^\circ = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (cf Annexe I), et $N_t = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Dans le cas de l'argent, ΔV n'est pas mesurable car trop faible. Nous avons pris arbitrairement $\Delta V = 10^{-3} \text{ V}$. La comparaison des valeurs de k_s° rassemblées dans le tableau 2 est en accord avec ce que nous savons par ailleurs de la cinétique d'électrocristallisation des différents métaux étudiés. Ainsi, la plus faible valeur est obtenue pour le nickel, dont la cinétique de dépôt est très lente [101]. Nous trouvons ensuite, dans l'ordre croissant des k_s° , le cuivre, l'argent et le plomb : nous avons vu déjà que le dépôt de ces trois métaux est rapide (contrôlé par la diffusion). Cependant, dans le cas du plomb, la valeur de ΔV ($\Delta V = 0.13 \text{ V}$) tirée du tableau 1 est certainement sous estimée, de par la méthode de tracé de la courbe de Mott-Schottky (cf chapitre I), ce qui conduit à surévaluer k_s° . Si l'on prend

métal	c (mol.l ⁻¹)	k _s ^o (cm ³ .s ⁻¹)	$\frac{kc^o}{ks^o}$ (2) (cm)
Ni	1.2	1.10 ⁻²⁴	0.7
Cu	10 ⁻²	5.10 ⁻²³	10 ⁻²
Pb	10 ⁻²	2.10 ⁻¹⁴	7.10 ⁻³
Ag	10 ⁻²	3.10 ⁻¹⁹ (1)	3.10 ⁻⁶ (1)
Ag	10 ⁻³	5.10 ⁻²⁰ (1)	4.10 ⁻⁵ (1)

TABLEAU 2

Dépôt de différents métaux sur n-GaAs : constantes cinétiques

(1) avec $\Delta V = 10^{-3}$ V

(2) valeur maximum telle que $\frac{j_c}{j_s} < 1\%$

$\Delta V = 0.23$ V par exemple, V_{BP}^* se trouve également majoré de 0.1 V, et l'on trouve $k_s^\circ = 2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ au lieu de $2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Notons aussi que dans le cas de l'argent, nous avons pris une valeur arbitraire de $\Delta V = 10^{-3}$ V, égale pour les deux concentrations ; cela explique l'écart d'un facteur 10 entre les valeurs de k_s° pour la même réaction.

Nous avons également examiné à quelle condition sur le rapport $\frac{k_c^\circ}{k_s^\circ}$ l'hypothèse initiale de cette description, à savoir $j_c \ll j_s$, est vérifiée. En combinant les relations (12), (13), (14), (16), (17), (18) et (21), et en prenant $E_s : E_c - 1\text{eV}$ nous obtenons, au potentiel de démarrage du dépôt :

$$\frac{j_c}{j_s} = \frac{k_c^\circ}{k_s^\circ} \frac{n^\circ e}{C_H} \frac{1}{\Delta V} \exp \left[- \frac{1}{kT} \left(\frac{2 \lambda - 2 E_{\text{redox}} + 2 E_c^* - 1}{4 \lambda} + e V_b^* \right) \right] \quad (23)$$

A partir de cette équation, nous avons calculé, pour chaque cas, la valeur maximale du rapport $\frac{k_c^\circ}{k_s^\circ}$ telle que $\frac{j_c}{j_s} < 1\%$. Comme pour le calcul de k_s° , nous avons pris $\Delta V = 10^{-3}$ V dans le cas de l'argent. Les valeurs de $\frac{k_c^\circ}{k_s^\circ}$ rassemblées dans le tableau 2 montrent que si, dans le cas du nickel, j_c est négligeable devant j_s pour k_c° peu différent de k_s° , à l'autre extrémité, dans le cas de l'argent, il est nécessaire que $\frac{k_c^\circ}{k_s^\circ} < 10^{-6}$ cm. Les valeurs de k_s° et k_c° proposées par Kelly et Memming [99] sont telles que $\frac{k_c^\circ}{k_s^\circ} = 10^{-5}$ cm. Ainsi, nos résultats sont également en assez bon accord avec les valeurs des constantes cinétiques qu'ils utilisent.

Sur n-InP, les états de surface qui sont susceptibles de jouer le même rôle que sur n-GaAs sont situés à 0.2 eV environ en dessous du bord de la bande de conduction [80, 109]. La figure 12b montre alors que la situation est celle décrite par la figure 15d : E_s est toujours situé au-dessus de V_{redox} . Au contraire de GaAs, le transfert électronique est donc toujours possible : pour déposer, il suffit d'abaisser la barrière de potentiel au sein du semi-conducteur, en décourbant les bandes. Aucun glissement préalable des bords de bandes n'est nécessaire, en accord avec les courbes de Mott-Schottky des figures 8 à 11.

La description que nous venons de donner permet de compléter l'analyse de la surtension de dépôt sur une électrode semi-conductrice. Les surtensions de diffusion (η_d), de réactions (η_r) et de cristallisation (η_c) y sont de même nature que sur une électrode métallique. Par contre, la surtension de transfert (η_t) devient

plus complexe : elle contient (i) la surtension de transfert électronique entre l'état E_s et la solution, et (ii) un terme lié à la courbure de bandes, qui limite la densité électronique à la surface de l'électrode. Ces deux composantes de η_t sont couplées : la densité électronique en surface contrôle la position de l'état E_s par rapport à la référence en solution ; réciproquement, la position de l'état E_s par rapport au niveau redox de la solution règle le courant qui traverse la jonction et donc, la valeur de la courbure de bande. Il n'est donc pas possible de séparer η_t en deux termes.

3.3 Diagramme énergétique de l'interface pendant le dépôt

Dans ce qui précède, nous avons décrit la position des niveaux d'énergie à l'interface, ainsi que les transferts électroniques, lors du démarrage du dépôt, c'est-à-dire pour une électrode semi-conductrice considérée comme nue. Or, très rapidement après le début du dépôt, le semi-conducteur, se transforme en électrode modifiée, recouverte par un dépôt discontinu de métal.

Les travaux de la référence [40] montrent qu'une électrode modifiée par un dépôt métallique discontinu se comporte, à partir d'une "morphologie critique" pour le recouvrement, comme une électrode Schottky : tout se passe comme si le film métallique était continu. Etant donné les temps de dépôt auxquels correspondent les points des courbes courant/potentiel des figures 8 à 11, la morphologie critique est très certainement atteinte pour ces courbes. Le diagramme énergétique d'une telle interface est présenté sur la figure 16 : le niveau de Fermi du métal E_F^M est situé dans la bande interdite du semi-conducteur, à une position fixe ; la hauteur de barrière Φ_B , écart entre E_F^M et le bord de la bande de conduction E_c , ne dépend pas du potentiel V , appliqué à l'électrode. Toute modification de ce dernier entraîne une variation de la courbure de bandes V_b et du potentiel du métal par rapport à l'électrode de référence dans l'électrolyte, V_M (notons que, puisque la hauteur de barrière ϕ_B est fixe, ΔV_M est égal à ΔV , déplacement des bords de bandes en surface). Le transfert de charge vers l'électrolyte a lieu au niveau de Fermi du métal. Le courant qui traverse cette interface s'écrit [110] :

$$I = A^* T^2 S \exp\left(\frac{-e \Phi_b}{kT}\right) \left(\exp\left(e \frac{V_M - V}{n kT}\right) - 1\right) \quad (24)$$

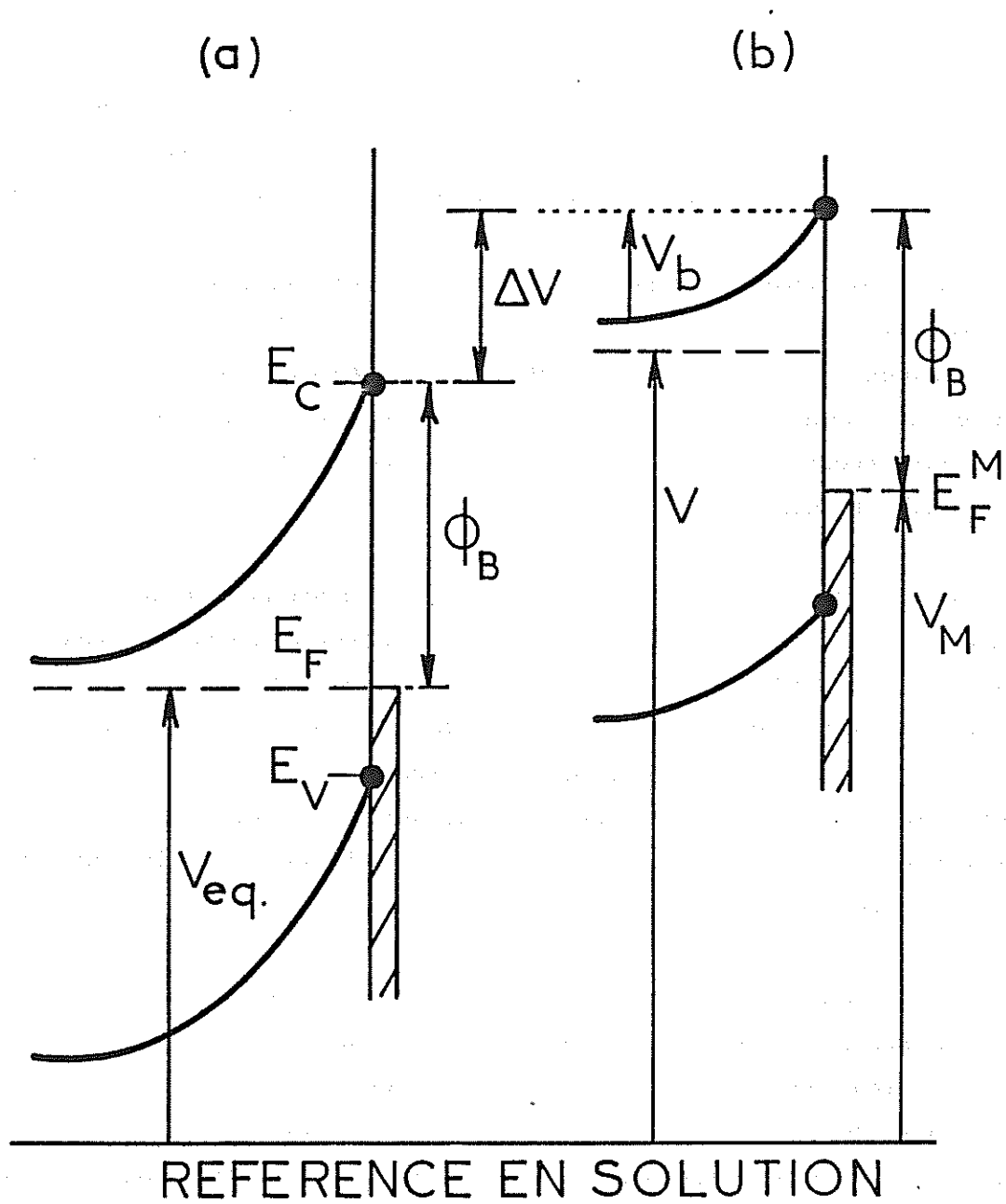


Figure 16

Diagramme énergétique d'une jonction semi-conducteur/métal/électrolyte à l'équilibre (a) et sous polarisation négative (b)

où A^* est la constante de Richardson ($A^* = 8.6 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ et $9.8 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ pour n-GaAs et n-InP respectivement [111]), S est la surface du métal et n le facteur d'idéalité de la barrière. Nous négligeons ici la correction de force image [112].

Dans notre étude, dès que la densité de germes métalliques à la surface du semi-conducteur est de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} , l'électrode se comporte comme si le dépôt métallique était continu [40, 100], car les germes présentent une couverture effective, du point de vue du transfert des électrons, supérieure à la surface géométrique recouverte. L'équation (24) s'applique alors, en prenant pour S la surface réelle du dépôt.

En utilisant les courbes courant stationnaire/potentiel relevées sur le semi-conducteur et sur le métal (figure 8 à 11), nous avons reconstruit, pour plusieurs potentiels V_d , le schéma énergétique de la figure 16, en supposant que la surface du film métallique déposé était égale à celle de l'électrode : pour V_d donné, V_M est égal au potentiel correspondant au même courant sur la courbe de polarisation de l'électrode métallique. Connaissant les valeurs expérimentales de V_d , V_M et I , et en supposant $n = 1$, nous avons déterminé Φ_B avec l'équation (24).

Les valeurs moyennes de Φ_B , obtenues pour chaque couple semi-conducteur/métal, rassemblées dans le tableau 3 sont, dans le cas de n-GaAs, en bon accord avec les valeurs extraites de la littérature [1, 48]. Notre description est donc satisfaisante. Dans le cas de n-InP, nous obtenons des valeurs de Φ_B plus élevées que celles relevées dans la littérature. Il a déjà été signalé, pour des jonctions n-InP/Pt fabriquées par dépôt électrolytique, que la hauteur de barrière déduite des mesures de courant est nettement plus élevée que celle déduite des mesures d'impédance [113]. Un tel comportement indique que l'interface n'est pas abrupte : la surface de n-InP, qui est très fragile, s'est probablement dégradée à cause du dégagement d'hydrogène, produisant une couche intermédiaire entre le semi-conducteur et le métal [113].

Notons cependant que pour un même métal déposé, nous obtenons des écarts sur Φ_B , en fonction du potentiel auquel nous avons fait le calcul, qui peuvent aller jusqu'à 0.5V. Plusieurs éléments sont à l'origine de ces variations : la surface S du métal, ainsi que n , le facteur d'idéalité, peuvent dépendre du potentiel de dépôt [48]. De plus, nous avons remarqué, en examinant les courbes $I_d(V)$, qu'un courant lié au dégagement d'hydrogène, plus élevé sur semi-conducteur que sur le métal, se superpose au courant de dépôt proprement dit. L'existence de ce courant

Interface	$\langle \Phi_B \rangle$ (V)	Φ_B (1) (V)
Ag/n-GaAs	0.86	0.85
Cu/n-GaAs	0.90	0.73
Ni/n-GaAs	0.84	0.8
Pb/n-GaAs	0.72	0.76
Ag/n-InP	0.58/0.70	0.41
Cu/n-InP	0.59	0.50
Ni/n-InP	0.59	0.36

TABLEAU 3

Hauteurs de barrière moyennes pour différentes jonctions semi-conducteur/métal, calculées à partir des courbes courant/potentiel de dépôt (cf texte). Comparaison avec des valeurs données dans la littérature.

(1) D'après [1], sauf Ni/n-GaAs, d'après [48]

constitue une autre possibilité d'erreur dans le calcul de reconstruction de la jonction que nous avons effectué.

Pour résumer, nous avons montré que, peu de temps après le démarrage du dépôt, l'électrode de n-GaAs se comporte comme si elle était entièrement recouverte de métal, bien que cette situation ne soit pas encore atteinte. Cela signifie que le dépôt a lieu sur les germes métalliques déjà formés. Dans le cas de n-InP, les conclusions sont moins probantes, à cause de la dégradation de l'interface au cours du dépôt, ce qui rend le contact moins redresseur.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons reconstruit le diagramme énergétique de la jonction semi-conducteur/électrolyte à partir de plusieurs éléments expérimentaux, ce qui nous a permis de décrire le transfert électronique dans les premiers instants du dépôt. Celui-ci semble se faire principalement par l'intermédiaire des états de surface du semi-conducteur. Ainsi, la valeur de la surtension de dépôt que l'on doit appliquer à une électrode semi-conductrice est plus importante que pour une électrode métallique, pour deux raisons : (i) il est nécessaire de décourber les bandes pour permettre aux électrons d'arriver à la surface, et (ii) les bords de bandes en surface doivent glisser pour placer l'état de surface E_s à un potentiel qui permette la réduction. L'amplitude de ce glissement des bandes est liée à la position initiale de l'état E_s dans la bande interdite du semi-conducteur, et à la cinétique de la réaction électrochimique entre E_s et la solution. La différence essentielle qui existe entre GaAs et InP provient de la position de E_s dans leurs bandes interdites respectives. Pour GaAs, E_s est proche de la bande de valence, et les bords de bandes doivent glisser vers les potentiels négatifs pour que le courant cathodique circule ; pour InP, E_s est proche de la bande de conduction, et les bandes restent fixées. Notons que la position de E_s joue un rôle important en ce qui concerne (i) la stabilité de la surface en régime cathodique [105], et (ii) la hauteur de barrière finale du contact semi-conducteur/métal.

Au cours du dépôt, l'électrode se comporte rapidement comme si elle était entièrement couverte de métal : la réduction des ions métalliques a lieu alors par l'intermédiaire des flots de métal déjà déposés. Cela indique que la nature de l'électrode utilisée n'a une influence que pendant les tous premiers instants du dépôt. Elle ne devrait en particulier pas intervenir sur les mécanismes de

croissance des germes métalliques : dès que la "morphologie critique" [40] est atteinte, l'électrode se comporte comme une électrode du métal M que l'on dépose, en série avec une diode semi-conducteur/métal M. Les relations entre la nature de l'électrode et la structure du dépôt formé sont développées dans le chapitre V.

CHAPITRE III

LE COURANT TRANSITOIRE : ASPECTS THEORIQUES

Lorsque l'on applique un échelon de potentiel à une électrode, on observe une réponse transitoire en courant qui peut être décomposée en plusieurs éléments correspondant à des phénomènes physiques différents : (i) la charge de la capacité interfaciale, (ii) l'adsorption, sur la surface de l'électrode, d'espèces en solution et (iii) le dépôt métallique proprement dit. Nous allons passer en revue ces différents phénomènes, en décrivant pour chacun le courant qui lui est associé.

1. Charge de la capacité interfaciale

Lorsqu'un échelon de potentiel est imposé à une électrode métallique, au contact d'un électrolyte, un courant non faradique correspondant à la charge de la capacité interfaciale, traverse le circuit [114]. Ce courant est une fonction exponentielle décroissante du temps ; la constante de temps est, pour les solutions pas trop diluées, $R_s C_H$ (R_s est la résistance série, et C_H la capacité de double couche). Dans le cas d'une électrode semi-conductrice, le circuit électrique équivalent à l'interface est donné sur la figure 3a (chapitre I). Nous avons vu dans le chapitre I que $C_H = 2 \cdot 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$ et $C_{sc} = 10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}$; par ailleurs, R_{ct} reste toujours supérieur à $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et n'est jamais négligeable devant R_{sc} . Enfin, R_s vaut au maximum $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Par conséquent, la réponse d'un tel circuit à un créneau potentiostatique est également une exponentielle décroissante, dont la constante de temps reste inférieure à $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$. Pour tenir compte de l'intervention d'états de surface du semi-conducteur dans le transfert électronique (cf chapitre II), nous devons ajouter au circuit phénoménologique représenté sur la figure 3b une branche (R_{ss}/C_{ss}) en parallèle avec le composant (R_{sc}/C_{sc}) qui représente le semi-conducteur [115]. Les valeurs associées aux états de surface sont typiquement : $10 \Omega \cdot \text{cm}^2 \leq R_{ss} \leq 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $10^{-8} \text{ F.cm}^{-2} \leq C_{ss} \leq 10^{-6} \text{ F.cm}^{-2}$. Cette modification n'entraîne donc pas de différence importante dans la réponse du circuit.

La réponse électrique obtenue expérimentalement dépend aussi de l'appareillage. Le potentiostat stabilise l'électrode de travail au potentiel de dépôt en $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ environ. Nous observons au démarrage, un pic, dont la croissance

correspond à la réponse du potentiostat, et dont la décroissance correspond au courant non faradique de charge de la capacité C_H .

2. Adsorption des ions métalliques

Plusieurs auteurs observent, parallèlement ou préalablement à l'électrocristallisation une adsorption des ions métalliques sur la surface de l'électrode, avec un transfert de charge partiel [116-118]. Le courant correspondant a été modélisé par Bosco et Rangarajan [59] dans le cas d'une adsorption monocouche : si X est la fraction de la surface couverte par les espèces adsorbées, et q_A la charge échangée lors de l'adsorption d'une monocouche complète, le courant s'écrit :

$$i_A = q_A \frac{dX}{dt} \quad (25)$$

$$\text{avec} \quad \frac{dX}{dt} = \vec{K} (1 - X) - \overleftarrow{K} X \quad (26)$$

où \vec{K} et \overleftarrow{K} sont les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption respectivement et dépendent du potentiel de l'électrode. La relation (25) conduit à une variation exponentielle de $X(t)$, et i_A est donc un courant qui décroît exponentiellement avec le temps.

En fait, la situation est souvent plus complexe, dans la mesure où d'une part l'adsorption peut être concurrencée par l'électrocristallisation, et où d'autre part il peut s'agir d'une adsorption multi-couches. Ces cas ont été traités numériquement [59, 118], et nous en retiendrons que, qualitativement, le courant correspondant à l'adsorption est initialement non nul, et décroissant, sur une durée qui peut varier entre une et quelques centaines de millisecondes.

3. Electrocristallisation

Quelque soit la technique de dépôt, il existe deux modes principaux de croissance sur une surface solide, nommés d'après les chercheurs qui les ont caractérisés : (i) la croissance couche par couche (bi-dimensionnelle), de Frank-van der Merwe, et (ii) la croissance par îlots (tri-dimensionnels ou bi-dimensionnels), de Volmer-Weber [119]. La croissance couche par couche est surtout observée pour le dépôt d'un métal sur lui-même, et sur une surface exempte de défauts. La croissance par îlots, à partir de germes initiaux est

beaucoup plus répandue. On peut également observer des mécanismes qui combinent ces deux types de croissance : une croissance par îlots succède au dépôt de quelques couches sur le substrat (croissance de type Stranski-Krastanov [119]). Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser très brièvement au courant associé à la croissance par couches puis, de façon plus détaillée, au courant associé à la croissance de germes métalliques.

3.1 Croissance par couches

Dans le cas où le dépôt s'effectue par la formation de couches successives sur la surface de l'électrode, les atomes s'incorporent généralement à la phase métallique au niveau de marches cristallines. Il faut alors tenir compte, pour le calcul du courant, de la réaction électrochimique, et également de la diffusion des atomes en surface vers ces marches. La formulation de ce problème est complexe et ne connaît pas de solution analytique. Harrison [120] a calculé ce courant pour différentes valeurs des paramètres ; il obtient toujours un courant qui est initialement non nul, et qui décroît vers une valeur stationnaire.

3.2 Croissance par îlots

3.2.1 Nucléation et croissance des germes métalliques indépendants

Plusieurs modèles ont été proposés afin de relier les variations du courant transitoire de dépôt aux modes de nucléation et de croissance des germes métalliques [51, 53, 54, 57, 59, 60, 62, 65, 66, 69, 70, 121]. Nous allons en rappeler les principaux résultats.

Au démarrage, le dépôt se présente sous la forme de germes métalliques indépendants les uns des autres. Le courant total s'écrit :

$$I_d(t) = \int_0^t \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_u g(t-u) du \quad (27)$$

Dans cette expression, $N(t)$ est la loi d'apparition des germes en fonction du temps (loi de nucléation), et $g(t)$ est le courant de croissance d'un germe métallique isolé. Les variations de $N(t)$ sont généralement écrites sous la forme d'une loi de Poisson [56, 62, 66, 71, 122] :

$$N(t) = N_0 (1 - e^{-At}) \quad (28)$$

où N_0 est le nombre de sites de nucléation [56, 66, 123, 124], et A la "fréquence de nucléation". N_0 et A dépendent des conditions du dépôt, notamment du potentiel de dépôt V_d et de la préparation de la surface de l'électrode [56, 122-124]. L'équation (28) est souvent simplifiée, pour deux cas limites. Si A est très grand, la nucléation est très rapide (ou instantanée) :

$$N(t) = N_0 \quad (29)$$

Si A est petit, la nucléation est dite progressive et :

$$N(t) = N_0 A t \quad (30)$$

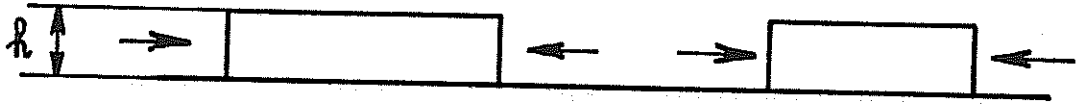
L'expression de la loi de croissance d'un germe, $g(t)$, quant à elle, dépend (i) du phénomène qui contrôle la vitesse de dépôt (cinétique de la réaction ou diffusion des espèces en solution), et (ii) de la forme des germes métalliques. Pour les calculs, la quasi totalité des formes observées peut être ramenée à deux géométries simples, schématisées sur la figure 17 : (i) des germes cylindriques, qui croissent latéralement (figure 17a) (croissance bi-dimensionnelle) et (ii) des germes hémisphériques, ou quasi hémisphériques, qui croissent de façon équivalente dans toutes les directions (figure 17b) (croissance tri-dimensionnelle). Dans le cas où la croissance est contrôlée par la vitesse de la réaction électrochimique, $g(t)$ est obtenue en combinant la loi de Faraday et la loi cinétique de la réaction : le courant varie comme la surface du dépôt métallique [121-122]. Dans le cas où c'est la diffusion des espèces en solution qui contrôle la vitesse du dépôt, il faut résoudre l'équation de Fick pour obtenir $g(t)$ [53, 54, 62].

Le calcul du courant I_d , pour la croissance de germes indépendants (équation 27), dans les différents cas simplifiés mentionnés ci-dessus, conduit à une loi de la forme [53, 54, 121] :

$$I_d(t) = \alpha t^n \quad (31)$$

Les expressions de α , ainsi que les valeurs de n sont rassemblées dans le tableau 4 [125]. Dans ces expressions, z est la charge des ions métalliques réduits à l'électrode, M et ρ sont respectivement la masse molaire et la densité de la phase métallique formée. h est la hauteur des germes cylindriques (croissance bi-

(a)



(b)

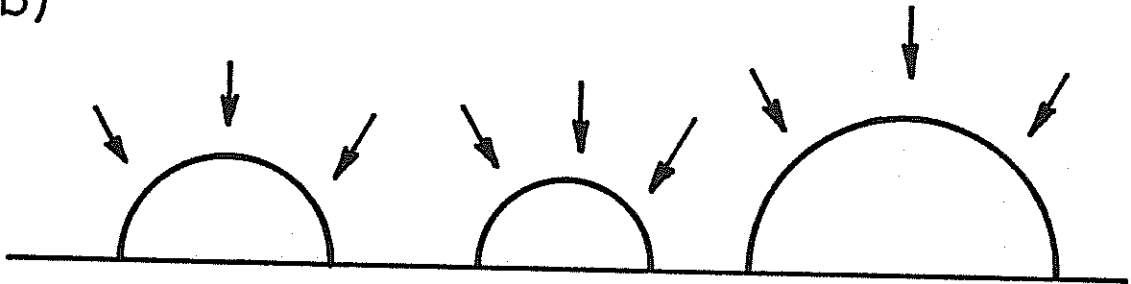


Figure 17

Géométries des germes métalliques

a) germes cylindriques (de hauteur h) - croissance bi-dimensionnelle

b) germes hémisphériques - croissance tri-dimensionnelle

croissance	formes des germes	nucléation instantanée	nucléation progressive
contrôle cinétique	cylindres	$\alpha = \frac{2zF\pi Mh}{\rho} N_0 k_f^2$ $n = 1$	$\alpha = \frac{zF\pi Mh}{\rho} AN_0 k_f^2$ $n = 2$
	hémisphères	$\alpha = \frac{2zF\pi M^2}{\rho^2} N_0 k_f^3$ $n = 2$	$\alpha = \frac{2zF\pi M^2}{3\rho^2} AN_0 k_f^3$ $n = 3$
contrôle diffusionnel	hémisphères + diffusion plane	$\alpha = \frac{8zF M^2 c^3 D^{3/2}}{\rho^2 \pi^{1/2}} N_0$ $n = 1/2$	$\alpha = \frac{16zF M^2 c^3 D^{3/2}}{3\rho^2 \pi^{1/2}} AN_0$ $n = 3/2$
	hémisphères + diffusion sphérique	$\alpha = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2} M^{1/2}}{\rho^{1/2}} N_0$ $n = 1/2$	$\alpha = \frac{4zF\pi(Dc)^{3/2} M^{1/2}}{3\rho^{1/2}} AN_0$ $n = 3/2$

TABLEAU 4

dimensionnelle, cf figure 17a). k_f est la constante de vitesse de la réaction, D le coefficient de diffusion des ions métalliques en solution, et c leur concentration. L'équation (31) montre, en relation avec le tableau 4, que le tracé de courbes $\log I_d/\log t$ (ou I_d/t^n) doit permettre d'obtenir des informations sur les modes de nucléation et de croissance des dépôts métalliques formés, en distinguant les différents cas [63, 122, 125].

La figure 18 donne l'exemple d'un tel traitement, pour un dépôt de cuivre sur n-GaAs ($V_d = -0.25$ V/ECS). En coordonnées logarithmiques (figure 18a), la courbe se décompose en deux segments de droite. La pente du premier segment est de 1.8, celle du deuxième est de 1. Nous avons vu au chapitre II (figure 9) que la cinétique d'électrocrystallisation du Cu/n-GaAs est contrôlée par la diffusion ; la valeur de 1.8 de la première pente, proche de $n = 1.5$, suggère une nucléation progressive, accompagnée d'une croissance tridimensionnelle contrôlée par la diffusion (tableau 4), mais le deuxième segment avec une pente égale à l'unité semble sans rapport avec une croissance tridimensionnelle.

En fait, si l'on tient compte d'un décalage de l'échelle des temps de t_0 , où t_0 est le temps correspondant au changement de pente, la pente du second segment devient égale à $\frac{1}{2}$ pour $t > t_0$. La figure 18b montre que l'équation du courant est alors :

$$I_d = \alpha(t-t_0)^n \quad (32)$$

avec $n = \frac{1}{2}$. Tout se passe comme si tous les germes étaient apparus au même instant t_0 après le démarrage du créneau de potentiel. Le changement de pente de $n = 1.5$ à $n = 0.5$ traduit le fait que, la nucléation progressive s'effectue durant un temps limité t_0 , en raison de l'encombrement progressif de la surface par les premiers germes formés et de leur rayon d'interaction (zone d'appauvrissement pour la nucléation). Après ce temps t_0 , la nucléation n'intervient plus, et le courant est alors donné par l'équation (32) relatif à la seule loi de croissance d'un ensemble de germes déjà présents sur la surface.

Nous venons de voir qu'il peut être nécessaire de modifier l'équation (31) en (32) pour décrire le courant observé. Dans le cas présenté, t_0 traduit l'existence d'une étape préalable de nucléation progressive. Dans d'autres cas, on peut observer un décalage t_0 dont l'origine physique est différente. Par exemple, en s'appuyant sur la théorie de la nucléation en phase homogène, Toshev et

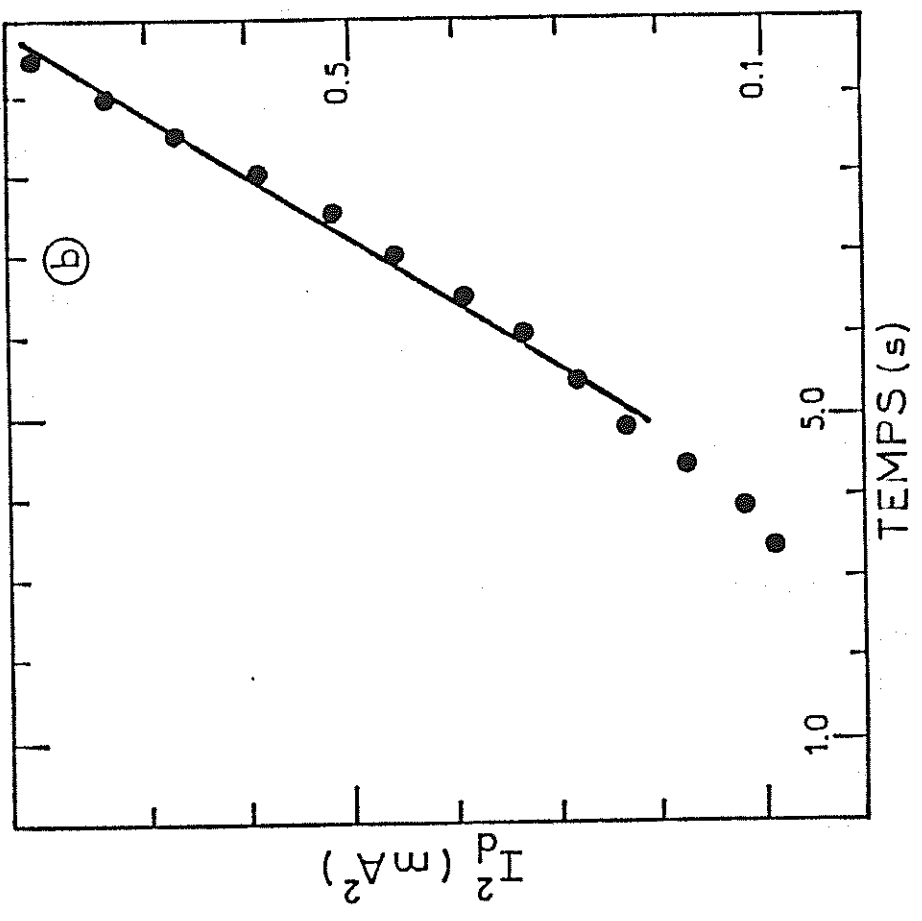
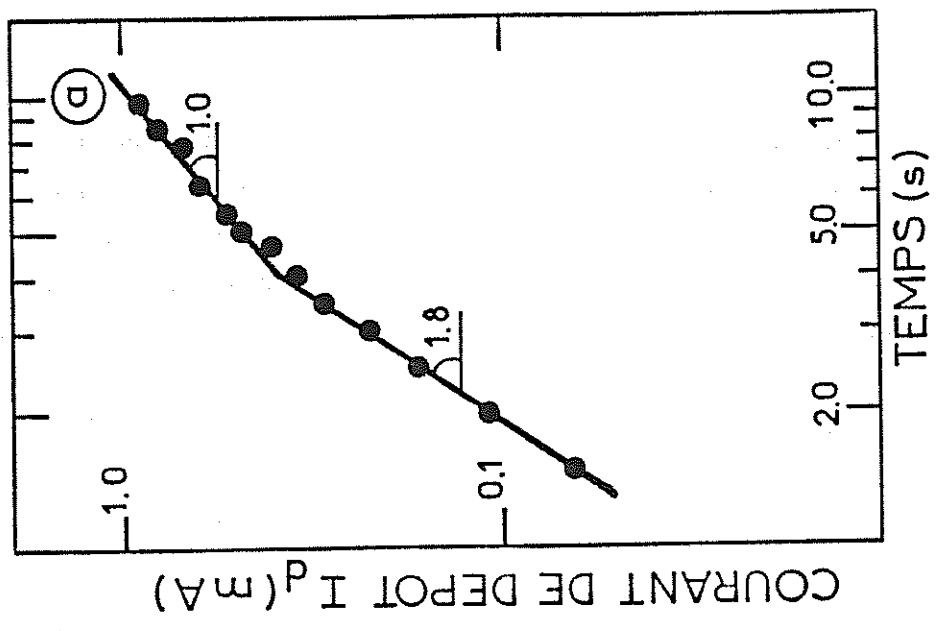


Figure 18

Analyse du courant transitoire de dépôt.
 Exemple d'un dépôt de cuivre sur n-InP ($[Cu^{2+}] = 10^{-2} M$, $V_d = -0.25 V/ECS$)
 (a) courant en coordonnées logarithmiques
 (b) courbe $I_d^2(t)$

Markov [50] ont relié le "temps d'induction" qui précède le démarrage du courant de dépôt à la probabilité de formation d'un germe critique. La taille critique d'un germe métallique est définie par le nombre minimum d'atomes au-delà duquel le germe est thermodynamiquement stable et a tendance à croître plutôt qu'à se redissoudre. La formation des germes critiques n'est pas instantanée. Lorsque la surtension de dépôt augmente, la taille critique diminue, et donc aussi le temps d'induction [50]. Milchev et al. [58] ont montré que lorsque la surtension de dépôt est suffisamment élevée le germe critique peut se réduire à un seul atome. Dans ce cas, le temps d'induction traduit la capacité de cet atome à s'accrocher au substrat. Les temps d'induction ainsi observés sont de l'ordre de quelques millisecondes au maximum.

Cependant, il existe des situations où il n'est pas possible d'utiliser les équations (31) ou (32) pour analyser le courant, les paramètres α et n ne correspondant pas à la réalité physique du dépôt (modes de nucléation et de croissance, densité de germes métalliques). On peut mentionner au moins deux raisons à ce fait.

D'abord, en solution aqueuse, la réduction des protons (ou des molécules d'eau) en hydrogène se déroule souvent simultanément au dépôt. Le courant total est alors la somme du courant de dépôt, qui satisfait à l'équation (32), et du courant de dégagement d'hydrogène, qui peut dépendre du substrat, de la quantité de métal déposé, et varie généralement au cours du temps. L'analyse du courant de dépôt ne devrait donc se faire qu'après avoir séparé les deux courants. Cela est possible en dosant les quantités de métal déposées en fonction du temps [126], ou en mesurant, dans une solution sans ion métallique, le courant associé au dégagement d'hydrogène sur des électrodes sur lesquelles on a au préalable effectué des dépôts de durées différentes [126].

En second lieu, lorsque la croissance du courant de dépôt est très rapide, elle peut être masquée par le pic initial de courant lié à la charge de la capacité interfaciale et/ou aux phénomènes d'adsorption. La figure 19 montre que si le courant de dépôt prend des valeurs comparables au courant du pic, la décroissance du courant peut être compensée. On observe alors un élargissement du pic, suivi d'un épaulement. Dans ce cas, il est impossible d'accéder au courant de dépôt.

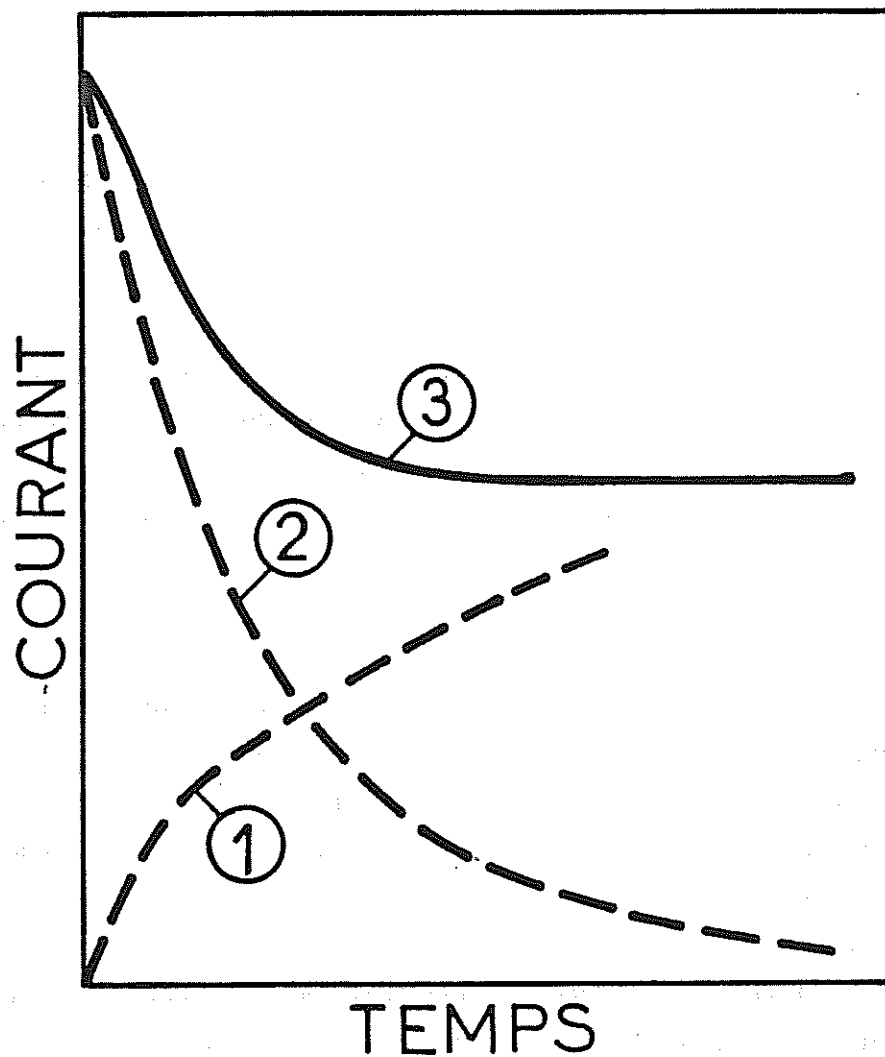


Figure 19

Superposition du courant de dépôt (courbe 1) et d'un pic initial (charge de la capacité interfaciale et/ou adsorption) (courbe 2). Allure du courant total (courbe 3).

3.2.2 Croissance globale du dépôt

L'hypothèse initiale selon laquelle les germes métalliques sont indépendants les uns des autres devient de plus en plus inappropriée à mesure que ceux-ci croissent. L'équation (27) n'est plus valable, et il faut considérer le dépôt dans son ensemble, pour le calcul du courant, comme nous allons le voir dans ce paragraphe.

La modélisation du courant global de dépôt, en tenant compte des interactions entre les germes est extrêmement complexe, et aucune solution exacte n'a été proposée jusqu'à présent [70]. Nous présentons ici qualitativement les variations du courant associées à ces interactions.

3.2.2.1 Contrôle diffusionnel

Dans le cas où la croissance du dépôt est contrôlé par la diffusion, chaque germe est, au début, entouré d'une zone de diffusion hémisphérique, dont le rayon est environ le double de celui du germe [56, 63, 127]. Le gradient de concentration qui existe dans ces zones y interdit toute nucléation : ce sont des zones d'exclusion, ou zones interdites [63]. Tant que les germes sont assez petits et éloignés les uns des autres, les zones de diffusion sont indépendantes les unes des autres ; le profil d'isoconcentration $c = c^0$ (où c^0 est la concentration en ions métalliques au sein de la solution) est représenté sur la figure 20a. A mesure que les germes grossissent, les zones de diffusion entrent en contact et le profil d'isoconcentration devient semblable à celui représenté sur la figure 20b. A la limite, il se forme une couche de diffusion plane. Son épaisseur augmente jusqu'à sa valeur stationnaire δ , dont l'expression est donnée par [128] :

$$\delta = 1.61 D^{1/2} S_c^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (33)$$

où S_c est le nombre de Schmidt ($S_c = \frac{\nu}{D}$; ν est la viscosité cinématique) et ω la vitesse de rotation de l'électrode (en s^{-1}). Le courant passe donc d'un régime croissant (équation 32) au régime d'établissement d'une couche de diffusion plane, décroissant, qui a été décrit par Filinovskii et Kir'Yanov [129] :

$$I(t) = \frac{D\Delta c}{\delta} \left[\frac{\exp(-3.1 \frac{Dt}{\delta^2})}{\sqrt{\frac{IDt}{\delta^2}}} + 0.94 \operatorname{erf} \left(\sqrt{3.1 \frac{Dt}{\delta^2}} \right) \right] \quad (34)$$

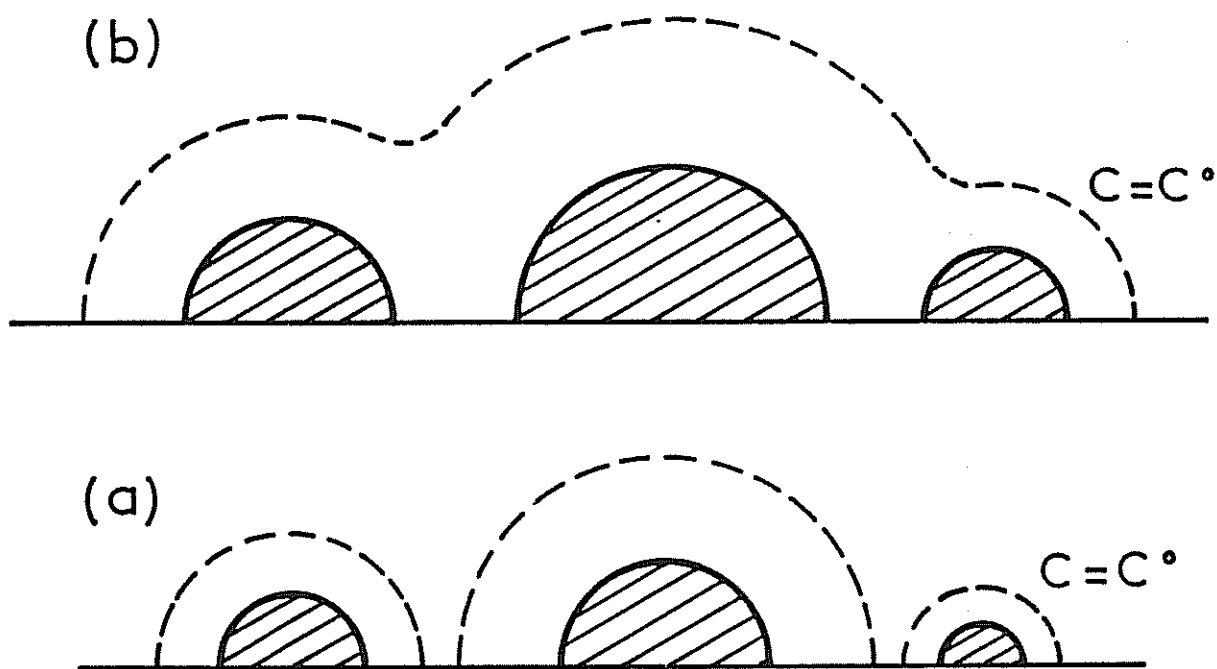


Figure 20

Evolution des zones de diffusion au cours du temps.

(a) zones de diffusion indépendantes

(b) superposition des zones de diffusion

où Δc est le gradient de concentration dans la couche de diffusion.

Nous avons représenté sur la figure 21 l'allure du courant lors de ce changement de régime. La figure 21a correspond à la nucléation instantanée ($n = \frac{1}{2}$), et la figure 21b à la nucléation progressive ($n = \frac{3}{2}$). Nous observons qualitativement le même comportement dans les deux cas. Les courbes 1 à 3 vérifient l'équation (31) pour des valeurs croissantes de α ; expérimentalement cela correspondrait à des valeurs croissantes de N_0 ou AN_0 . Lorsque α est très faible (courbe 1), le courant croît de façon monotone jusqu'à la valeur stationnaire du courant de diffusion. Pour des valeurs plus élevées de α , le courant présente un maximum, à l'intersection des courbes décrites par les équations (31) et (34). Ce maximum apparaît à un temps d'autant plus court et à un courant d'autant plus élevé que α (donc N_0 ou AN_0) est grand. Ce maximum a été décrit analytiquement par plusieurs auteurs [62, 68, 70], mais les approximations qu'ils sont obligés d'effectuer ne leur permettent pas de rendre compte correctement d'autres observations expérimentales, telles que la densité de germes par exemple.

3.2.2.2 Contrôle réactionnel

Lorsque la vitesse du dépôt est contrôlée par la réaction électrochimique, les germes interagissent aussi avant d'entrer en contact [125]. Ce couplage a été mis en évidence à partir des observations de surface qui montrent que la constante cinétique de réaction k_r varie pendant le dépôt, bien que les germes soient encore séparés les uns des autres. La figure 22 [125] montre les variations au cours du temps du rayon maximal des germes de platine déposés sur carbone vitreux ($V_d = -0.3$ V/ECS, pH = 3.5). La courbe n'est linéaire que dans les tous premiers instants, et k_r diminue lorsque les germes grossissent. Par conséquent, si l'on utilise, pour calculer N_0 à partir de l'expression de α , la valeur stationnaire de k_r au lieu de la valeur initiale, on commet une erreur d'au moins un ordre de grandeur sur la valeur de N_0 .

Toujours dans le cas d'un contrôle réactionnel, la coalescence des germes modifie profondément la loi de variation de la surface métallique en fonction du temps, et donc l'allure de la courbe $i(t)$. On utilise dans ce cas le théorème d'Avrami pour calculer la fraction surfacique réelle de métal [101] :

$$S(t) = 1 - \exp(-S_{ex}(t)) \quad (35)$$

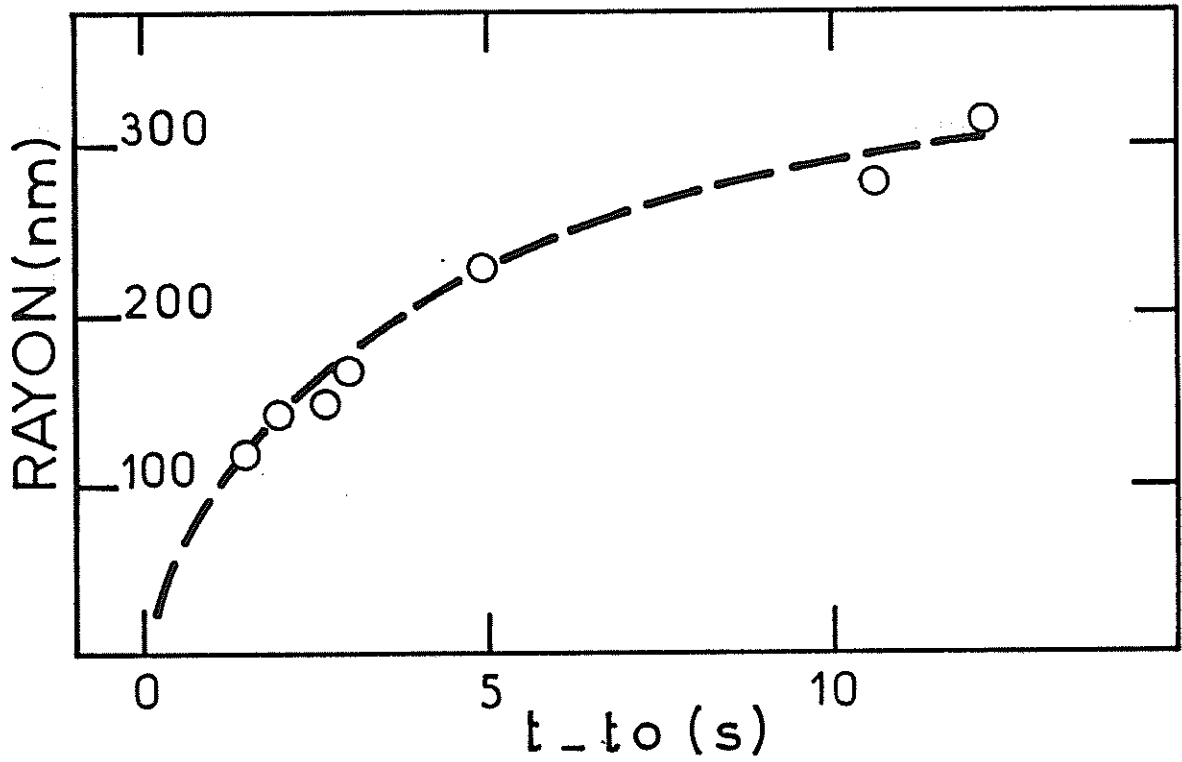


Figure 22

Variation en fonction du temps du rayon des germes de platine déposés sur carbone vitreux ($V_d = -0.3$ V/ECS, $pH = 3.5$). D'après [124]

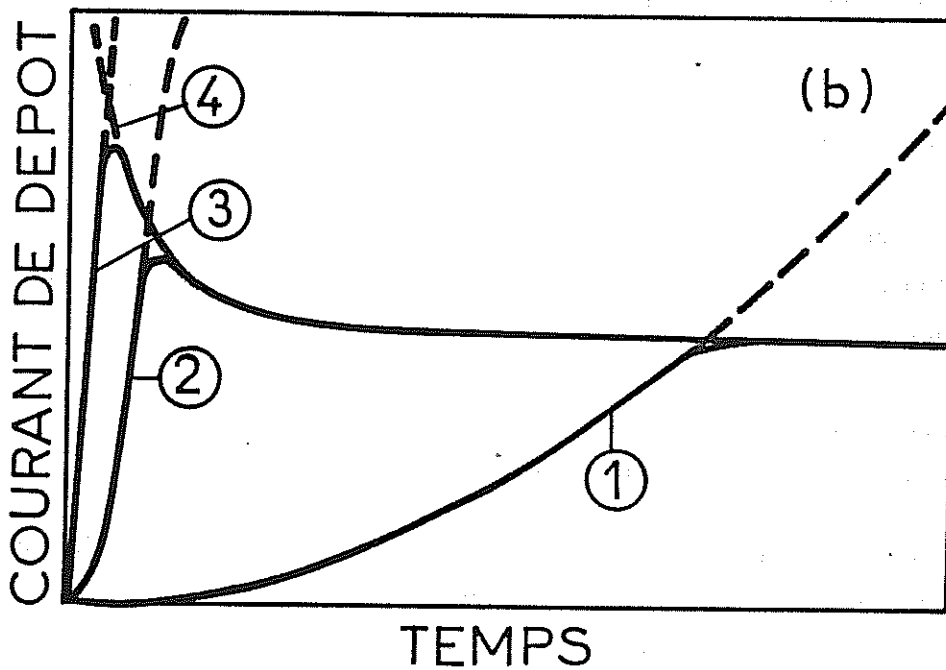
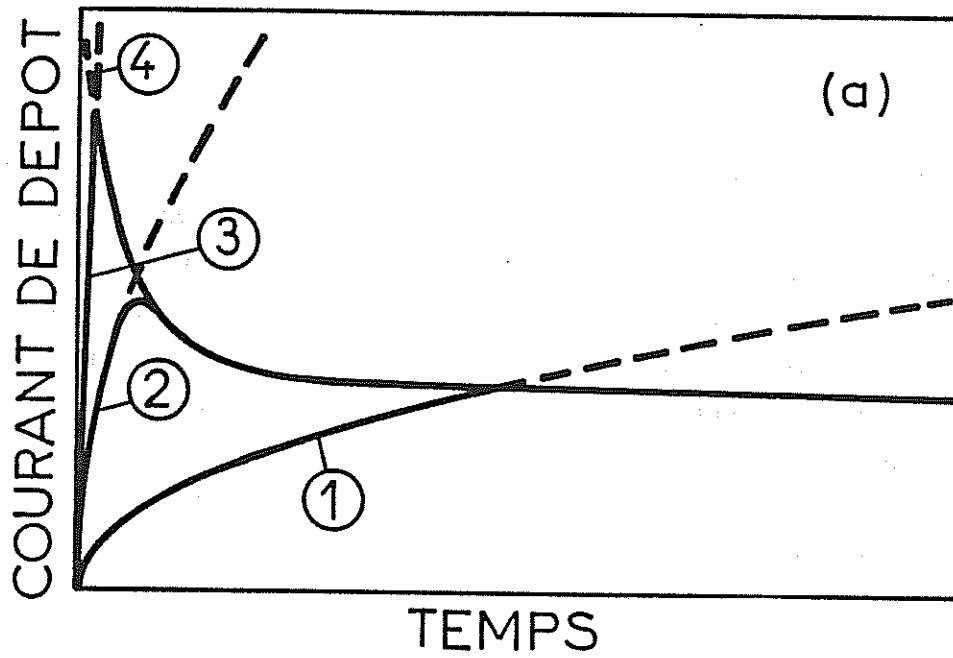


Figure 21

Allure du courant transitoire de dépôt dans le cas du contrôle diffusionnel pour une nucléation progressive (a) et pour une nucléation instantanée (b)

Courbes 1, 2 et 3 : courant de croissance de germes indépendants (selon l'équation (30) ; α , c'est-à-dire N_0 , augmente entre la courbe 1 et la courbe 3)

Courbe 4 : courant d'établissement d'une couche de diffusion plane (équation 32)

où $S_{ex}(t)$ est la fraction de surface qu'occuperaient les germes s'il n'y avait pas de coalescence (expanded surface, en anglais). La figure 23 montre l'exemple d'un dépôt de nickel sur carbone vitreux [101]. Celui-ci se présente sous la forme de germes hémisphériques, observés par microscopie électronique. Au démarrage, le courant varie proportionnellement à t^2 (la nucléation est instantanée ; cf tableau 4). Le maximum du courant correspond à la coalescence des germes. Ensuite, la surface métallique devient progressivement plane, et le courant décroît jusqu'à l'état stationnaire.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les courbes de courant transitoire de dépôt peuvent être décomposées en trois parties :

(i) Au démarrage, un pic de courant traduisant la charge de la capacité interfaciale et/ou l'adsorption des cations métalliques.

(ii) Ensuite, le courant correspondant au début de la formation du dépôt électrolytique, qui se présente généralement sous la forme de germes métalliques indépendants.

(iii) Après la coalescence de germes métalliques, on atteint un état stationnaire, et le courant est constant.

Dans un nombre de cas limité, l'analyse de la partie (ii) du courant fournit des informations sur les modes de nucléation et de croissance du dépôt. Cependant, il est clair que cette analyse n'est valable que pour les tous premiers instants, d'une part à cause des phénomènes mentionnés dans ce chapitre (coalescence des germes entre eux, ou des zones de diffusion les entourant ; ralentissement de la cinétique de croissance dû à des phénomènes d'adsorption (figures 22 et 23)), et d'autre part à cause des phénomènes liés au comportement Schottky de l'électrode (cf chapitre II).

Enfin, les exemples que nous avons donnés (figures 22 et 23), montrent l'importance, lorsqu'elle est techniquement possible, de l'observation des dépôts au microscope électronique. Elle fournit des éléments indispensables à l'interprétation complète des courbes de courant transitoire.

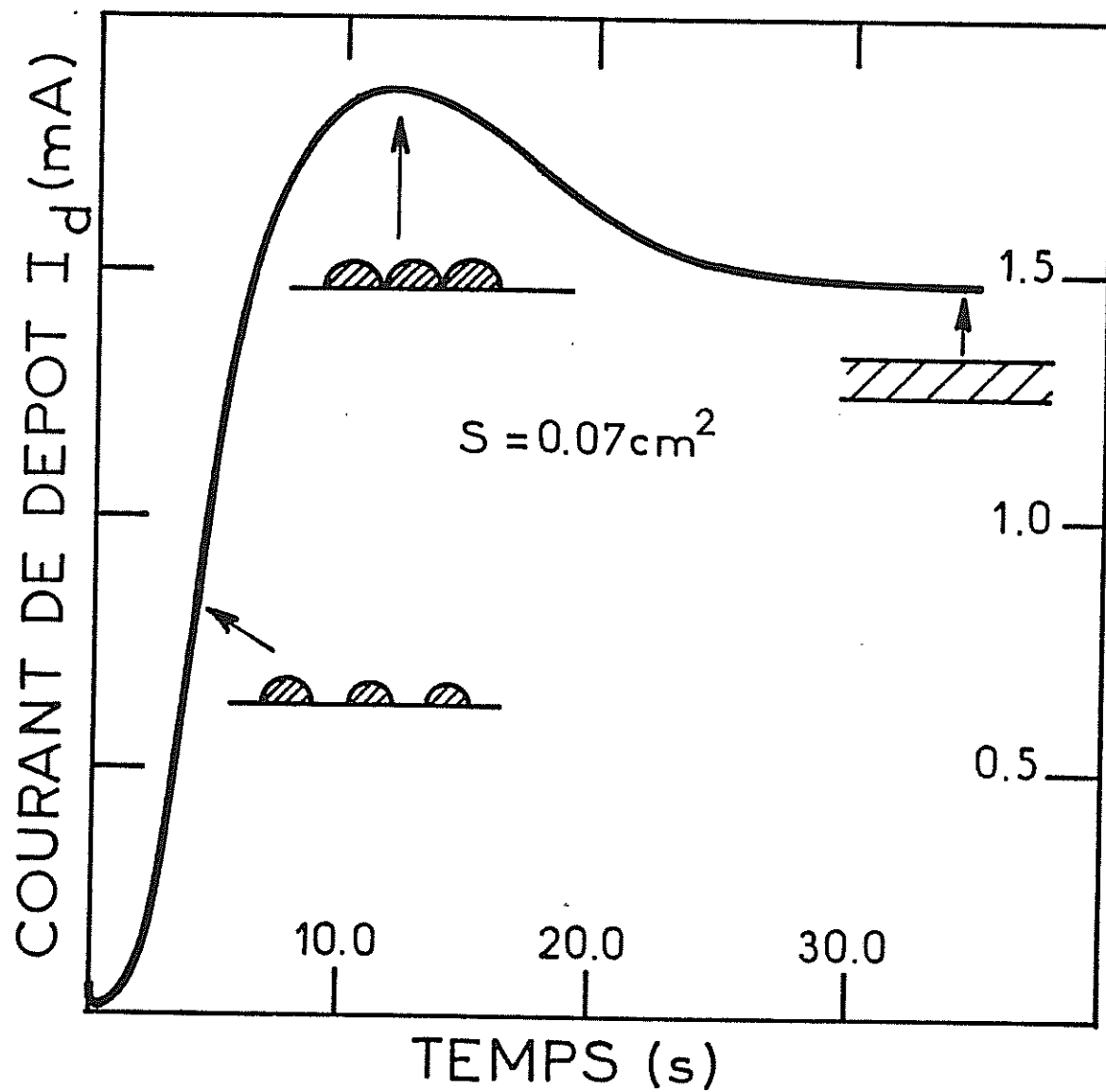


Figure 23

Allure caractéristique du courant transitoire de dépôt de nickel sur carbone vitreux dans une solution de Watts (d'après [101]).

CHAPITRE IV

COURANT TRANSITOIRE DE DEPOT

Dans ce chapitre, nous présentons les courbes de courant transitoire de dépôt sur n-GaAs et n-InP pour les métaux étudiés au chapitre II. Nous analysons ces courbes à l'aide des modèles théoriques rappelés au chapitre précédent. Dans certains cas, nous pouvons ainsi déterminer les modes de nucléation et de croissance du dépôt métallique. Des différences entre n-GaAs et n-InP sont mises en évidence, en ce qui concerne notamment le temps d'induction de la nucléation.

1. Résultats et analyse du courant

1.1 Contrôle cinétique réactionnel : cas du nickel

1.1.1 Dépôt de nickel sur n-InP

La figure 24 présente les variations du courant transitoire de dépôt de nickel sur n-InP pour différents potentiels de dépôt V_d . Nous observons que le courant croît toujours de façon monotone jusqu'à une valeur stationnaire, et forme ensuite un plateau. Cette croissance est précédée d'un temps d'induction t_0 . Lorsque le potentiel de dépôt varie vers les valeurs négatives, la courbe $I_d(t)$ se déforme de la façon suivante : t_0 diminue, la croissance du courant est plus rapide, le courant de plateau est plus élevé, et continue à croître lentement, même pour des temps très longs. Il est à noter que la courbe (a) de la figure 24 correspond à des courants beaucoup plus faibles que les courbes (b) et (c), et qu'il est, de ce fait, difficile de comparer la valeur de t_0 obtenue sur cette courbe avec celles observées pour les deux autres cas.

Dans le but de déterminer les modes de nucléation et de croissance de ces dépôts, nous avons analysé la partie croissante des courbes à l'aide de l'équation (32), en traçant la courbe $I_d(t-t_0)$ en coordonnées logarithmiques. Les valeurs de t_0 sont évaluées à partir de la figure 24. Dans les trois cas, nous obtenons des droites, dont les pentes varient entre 0.8 et 1.2. Ces valeurs proches de l'unité semblent indiquer d'après le tableau 4 (chapitre III) que la nucléation est instantanée ou plutôt simultanée (à cause de l'existence de t_0), et qu'elle est suivie d'une croissance bi-dimensionnelle. Cela est tout à fait compatible avec l'allure générale de la courbe : le courant augmente tant que les germes peuvent croître latéralement ; lorsqu'ils coalescent tous, la surface étant plane, le courant devient constant en fonction du temps.

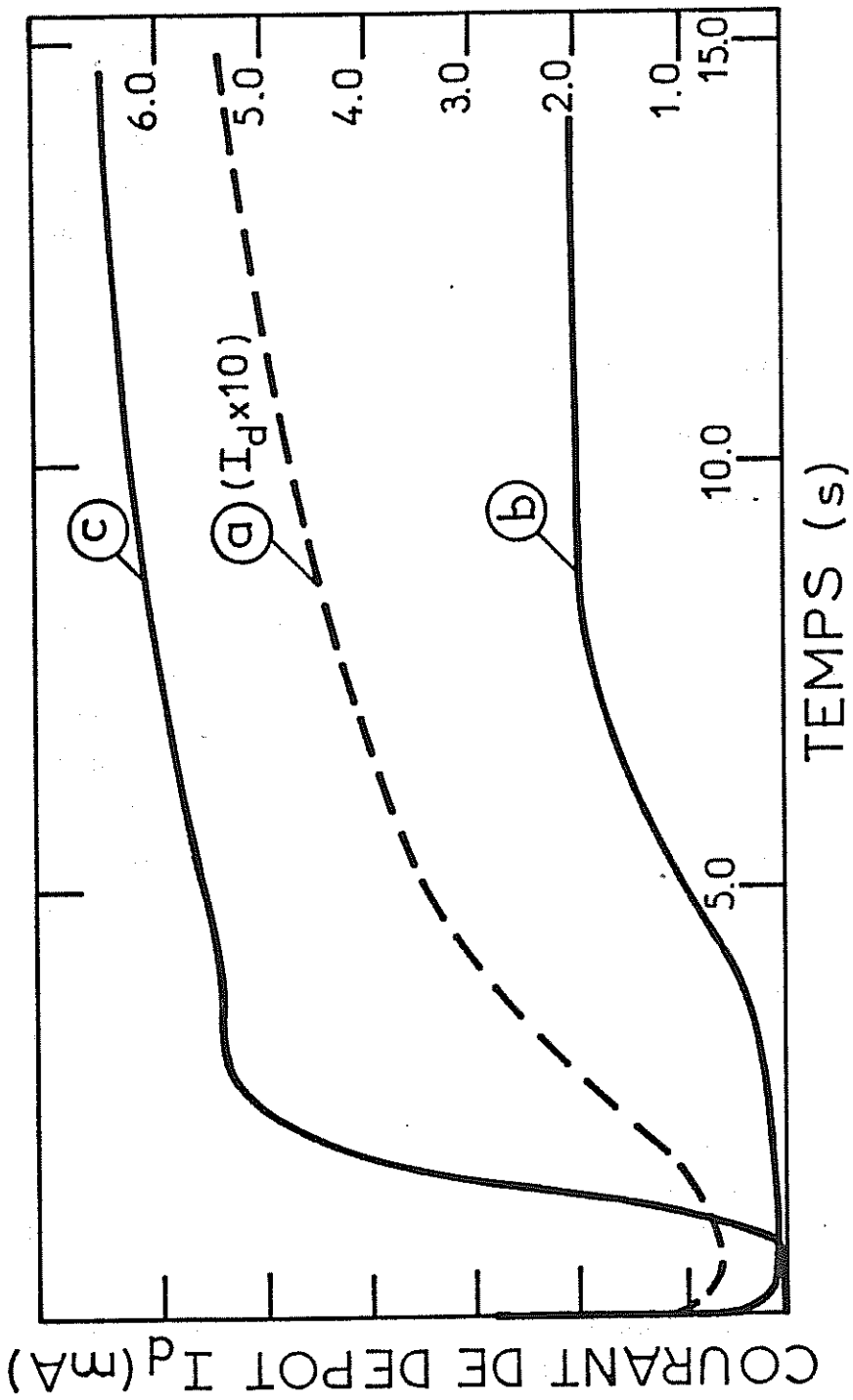


Figure 24

Courbes de courant transitoire de dépôt de nickel sur n-InP :
 $V_d = -0.7$ V (a), -0.8 V (b), -0.9 V (c).

Les potentiels sont exprimés en V/ECS.

1.1.2 Dépôt de nickel sur n-GaAs

L'allure caractéristique des variations du courant transitoire de dépôt de nickel sur n-GaAs (figure 25) est plus complexe que dans le cas de n-InP. Au démarrage, le courant passe par un premier maximum (t_1, i_1). Après ce premier pic, qui s'étend sur une à deux secondes, le courant présente un second maximum (t_2, i_2), à un temps beaucoup plus long et de moindre amplitude, avant d'atteindre une valeur stationnaire. Lorsque le potentiel de dépôt V_d varie vers les valeurs négatives, t_1 et t_2 diminuent, et i_1 et i_2 augmentent.

Afin d'obtenir des informations sur l'origine de ces deux maxima, nous avons enregistré le courant transitoire de dépôt obtenu avec une électrode n-GaAs déjà recouverte de nickel, par un dépôt préalable de durée t_p ($t_p > t_1$). L'allure de la courbe résultante dépend de la valeur de t_p comme l'illustre la figure 26 : si le dépôt préalable est arrêté après le second maximum ($t_p > t_2$), le courant transitoire du second dépôt (figure 26a) est continuellement décroissant jusqu'à une valeur stationnaire, comme pour le dépôt sur une électrode de nickel (la croissance a lieu couche par couche, cf III.3.1). Si, par contre, le dépôt préalable est arrêté avant le second maximum ($t_p < t_2$), le courant transitoire du second dépôt (figure 26b) présente une forme très voisine de celle du dépôt initial (figure 25), avec deux maxima successifs. La seule différence provient de la présence d'un courant initial décroissant avant le premier pic, qui correspond vraisemblablement au dépôt sur les germes de nickel déjà présents. Si l'on augmente la durée t_p du dépôt préalable, à partir de la situation décrite par la courbe 26b, celle-ci se déforme progressivement pour devenir celle de la figure 26a : le premier maximum se resserre vers le démarrage du courant, et le second s'écrase.

Ces résultats suggèrent que n-GaAs n'est complètement recouvert de nickel qu'après le second maximum. En effet, le temps t_2 caractéristique de ce deuxième pic, et son amplitude, sont très similaires aux caractéristiques du maximum de courant observé pour un dépôt de nickel sur carbone vitreux (figure 23 [101]), pour lequel il a été démontré que ce pic correspond à la coalescence de germes tri-dimensionnels. Le premier pic de courant, par contre, est vraisemblablement lié à la croissance du nickel sur n-GaAs. En effet il disparaît lorsque la surface est totalement couverte, et n'existe pas non plus en l'absence d'ions Ni^{2+} dans la solution. Nous avons analysé la partie croissante de ce pic à l'aide de l'équation (32), en traçant $I_d(t)$ en coordonnées logarithmiques. Pour

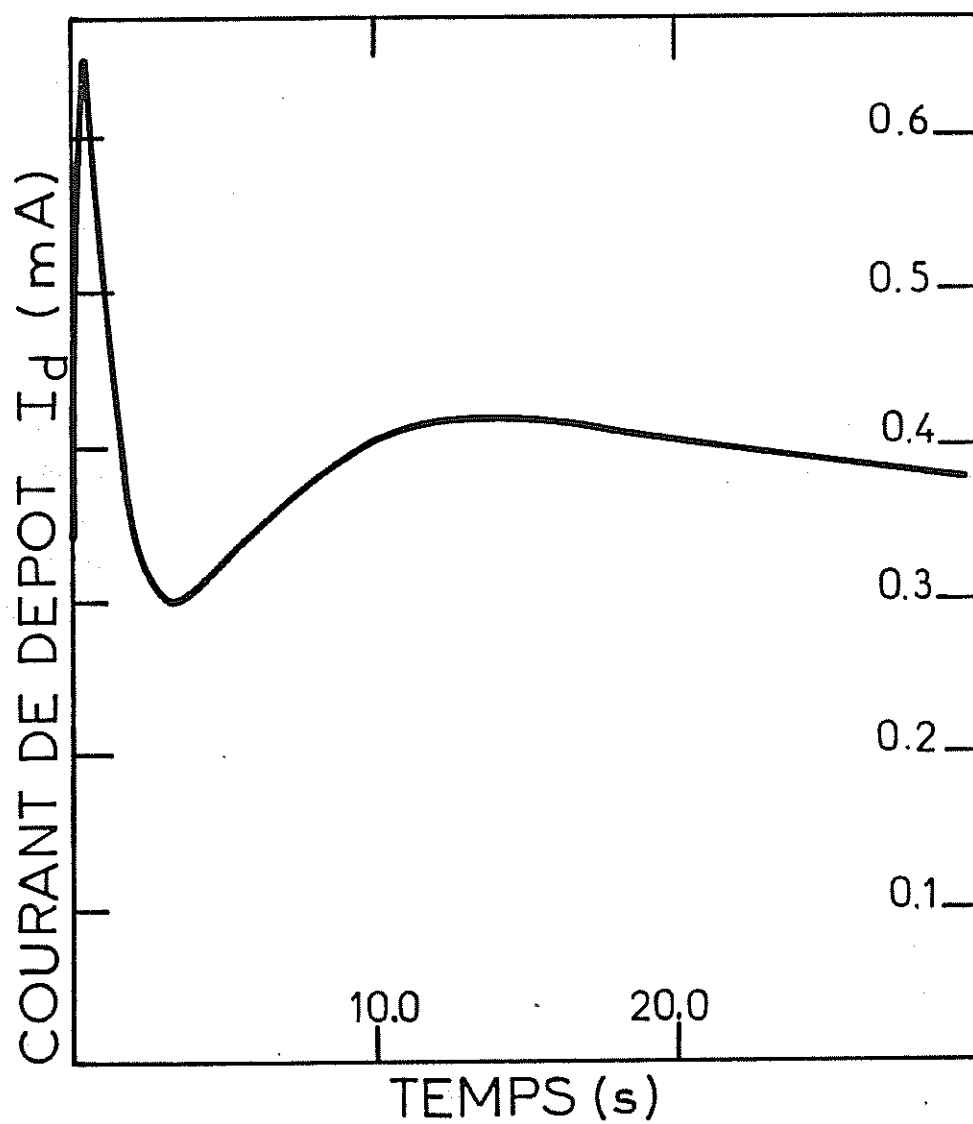


Figure 25

Courbe de courant transitoire de dépôt de nickel sur n-GaAs, $V_d = -0.9$ V/ECS

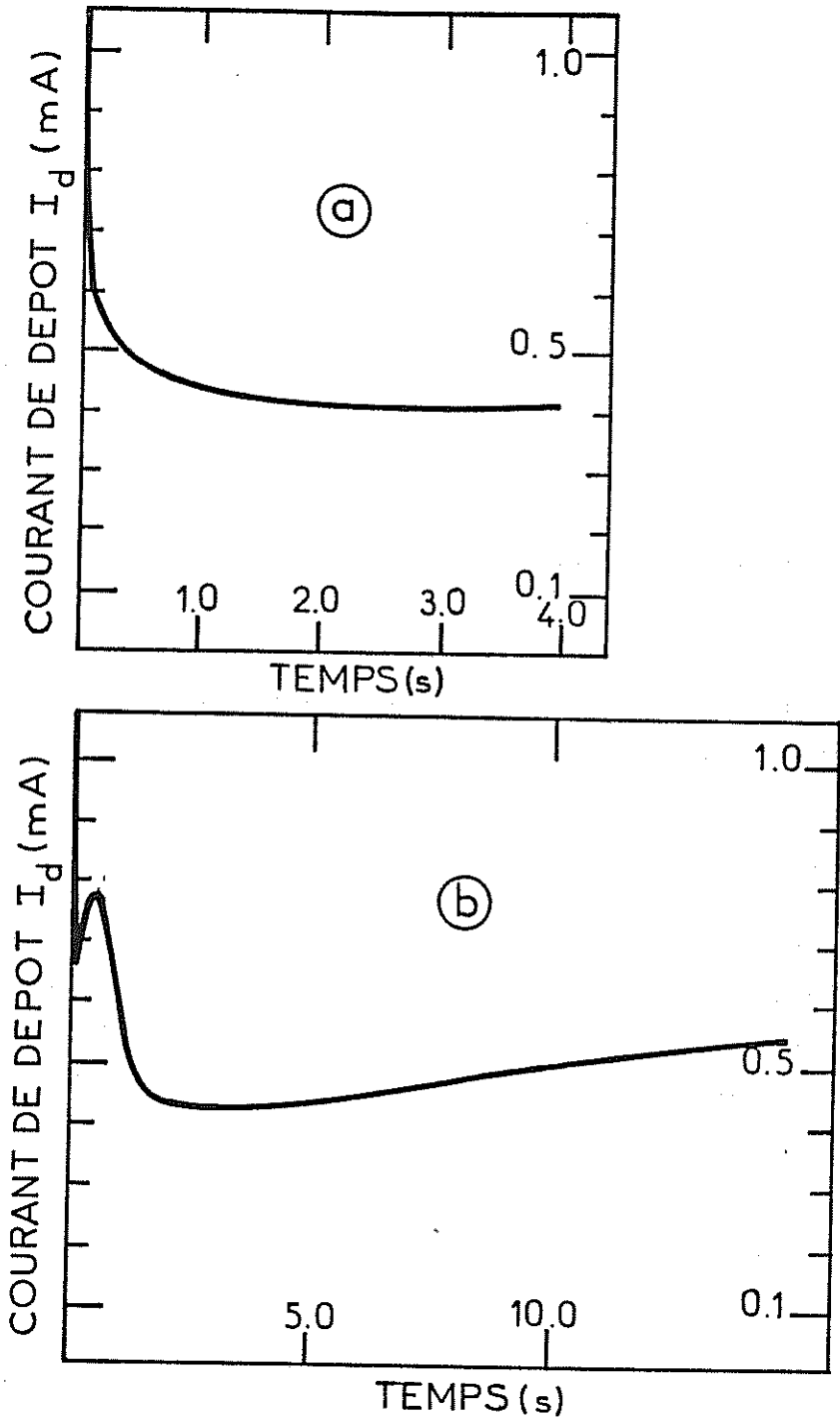


Figure 26

Dépôt de nickel sur n-GaAs modifié par un dépôt préalable de durée t_d :
 $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 15$ s (a) et $t_d = 30$ s (b)

plusieurs potentiels de dépôt V_d , nous obtenons des droites dont la pente est proche de 1, ce qui indique, d'après le tableau 4 (chapitre III), que la nucléation est instantanée, et la croissance latérale.

Il semble donc, d'après ce qui précède, que le dépôt de nickel sur GaAs s'effectue en deux étapes : (i) formation d'une première couche métallique continue (bi-dimensionnelle) qui expliquerait le premier pic, et (ii) croissance de germes tri-dimensionnels sur cette première couche, ce qui expliquerait le second pic. Le mécanisme s'apparente à la croissance de type Stranski-Krastanov (cf. chapitre III). Notons qu'un tel mécanisme a été suggéré par Weil et al. [130], pour le dépôt de nickel sur un monocristal de cuivre : des germes tri-dimensionnels se développent sur une couche métallique bi-dimensionnelle et ces germes croissent beaucoup plus lentement que la première couche.

1.1.2.1 Formation de la couche continue

Afin d'étayer l'hypothèse selon laquelle la première phase du dépôt correspond bien à la croissance d'une couche bi-dimensionnelle, nous avons calculé le courant associé à la croissance latérale d'une densité surfacique N_0 de germes identiques de hauteur h . La loi de Faraday s'écrit dans ce cas :

$$I_d(t) = \frac{zF\rho}{M} \frac{dV}{dt} \quad (36)$$

où V est le volume de métal déposé. Si les germes sont des cylindres de hauteur h constante et recouvrent une surface $S(t)$, alors

$$\frac{dV}{dt} = h \frac{dS}{dt} \quad (37)$$

D'après le théorème d'Avrami (relation (35)), la surface $S(t)$ dépend de la surface $S_{ex}(t)$ que recouvriraient les germes s'il n'y avait pas de coalescence :

$$S_{ex}(t) = N_0 \Pi r_{ex}(t)^2 \quad (38)$$

En l'absence de coalescence, la relation (36) devient alors :

$$I_d(t) = \frac{2\Pi z F \rho h}{M} N_0 r_{ex}(t) \frac{dr_{ex}}{dt} \quad (39)$$

Par ailleurs, la surface active pour le dépôt est la surface latérale des germes (croissance bi-dimensionnelle). Le courant s'écrit donc aussi, toujours en l'absence de coalescence :

$$I_d(t) = z F k_r (2\pi r_{ex}(t) h N_0) \quad (40)$$

La comparaison des relations (39) et (40) permet d'obtenir l'expression du rayon des germes en l'absence de coalescence :

$$r_{ex}(t) = \frac{k_r M}{\rho} t \quad (41)$$

En reportant (41) dans (38), l'expression de la surface S_{ex} devient :

$$S_{ex}(t) = N_0 \pi \frac{k_r^2 M^2}{\rho^2} t^2 \quad (42)$$

Lorsque les germes coalescent, la surface réellement recouverte par le métal déposé est, d'après le théorème d'Avrami (relation (35)) :

$$S(t) = 1 - \exp \left(-N_0 \pi \frac{k_r^2 M^2}{\rho^2} t^2 \right) \quad (43)$$

Et l'équation (36) s'écrit finalement, à tout instant :

$$I_d(t) = \frac{2\pi z F M}{\rho} h N_0 k_r^2 t \exp \left(-\frac{\pi N_0 k_r^2 M^2}{\rho^2} t^2 \right) \quad (44)$$

Le courant correspondant à la croissance d'une seule couche bi-dimensionnelle est donc linéaire avec le temps, au démarrage. Il présente un maximum :

$$i_1 = \sqrt{2\pi N_0} z F h k_r \exp \left(-\frac{1}{2} \right) \quad (45)$$

à l'instant
$$t_1 = \frac{\rho}{\sqrt{2\pi N_0} k_r M} \quad (46)$$

La charge électrique totale nécessaire au dépôt de cette couche métallique d'épaisseur h est donc :

$$Q_t = \frac{z F \rho}{M} h = t_1 i_1 \exp \left(\frac{1}{2} \right) \quad (47)$$

A partir des valeurs de t_1 et i_1 , obtenues expérimentalement sur les courbes de courant transitoire, nous avons calculé l'épaisseur h de la première couche métallique. Pour ce calcul, nous supposons qu'au sommet du premier pic, le courant correspond uniquement à la croissance de cette première couche, c'est-à-dire (i) que le rendement est égal à 1, et (ii) que la deuxième phase de nucléation, tri-dimensionnelle, n'a pas démarré. Le tableau 5 présente les valeurs, moyennées sur plusieurs échantillons, de t_1 , i_1 , Q_t et h , pour différents potentiels de dépôt V_d . On constate que Q_t et h diminuent lorsque V_d devient plus négatif. Les valeurs de h sont à comparer au paramètre de maille du nickel, $a = 3.58\text{\AA}$ (cf Annexe II). Le tableau 5 indique que l'épaisseur de la première couche de nickel passe de 4 à 3, puis 2 mailles cristallines lorsque le potentiel de dépôt passe de -0.8 à -0.9 puis -1.0 V/ECS. L'ordre de grandeur de cette épaisseur rappelle la taille des germes critiques [131]. De plus, l'évolution de cette dernière avec la variation du potentiel de dépôt est de même nature : plus la surtension est élevée, et plus les germes critiques sont petits (cf. chapitre III). La figure 26 suggère que la couche continue n'est pas stable au potentiel de repos, si elle n'est pas recouverte par des germes tri-dimensionnels. En effet, le fait qu'elle se dissolve très rapidement lorsque l'électrode est ramenée au potentiel de repos, à la fin du dépôt, expliquerait que lorsque $t_p < t_2$, si l'on réalise un nouveau dépôt sur le même échantillon, on observe à nouveau le premier pic de courant (figure 26b). La première couche est donc reconstituée au démarrage du deuxième dépôt ; si t_d augmente, on la stabilise en la recouvrant de plus en plus par des germes tri-dimensionnels stables, et le pic initial disparaît progressivement, car la couche bi-dimensionnelle ne se forme pas sur ces germes. Il n'est pas possible d'obtenir, à partir du courant transitoire seulement, des informations d'ordre cinétique sur le dépôt de cette première couche, les paramètres k_t et N_0 n'étant pas accessibles séparément. Il faudrait pour cela observer la couche au microscope électronique ; la grande instabilité de ces premiers germes laisse penser, comme nous le verrons au chapitre suivant, que leur observation est techniquement très difficile.

1.1.2.2 Formation des germes tri-dimensionnels

L'existence, après le premier pic, d'une augmentation du courant de dépôt indique qu'une seconde nucléation a lieu sur la première couche de nickel formée. Ce processus est plus lent que le premier. L'analyse détaillée en est difficile, car elle nécessiterait de déconvoluer précisément d'avec le premier pic le courant correspondant. Ce calcul fait intervenir six paramètres au moins, qui sont

V_d (V/ECS)	t_m (s)	i_m (mA.cm ⁻²)	Q_t (mC.cm ⁻²)	h (Å)
-0.8	2.83	0.95	4.52	15.5
-0.9	0.75	2.44	3.00	11.4
-1.0	0.27	5.44	2.37	8.1

TABLEAU 5

les constantes cinétiques des deux phénomènes, les densités surfaciques de germes associées, l'épaisseur de la première couche, et le temps d'induction de la seconde nucléation. Une telle analyse dépasse le cadre du travail présenté ici. Il est cependant probable que les germes qui apparaissent pendant la deuxième phase de dépôt sont tri-dimensionnels puisque, comme pour le dépôt de nickel sur carbone vitreux, le courant diminue après le second maximum. La faible amplitude du pic sur n-GaAs provient sans doute d'une faible sphéricité des germes et/ou du caractère très progressif de la nucléation. Le calcul complet de ce type de courbes, dans le cas du dépôt de nickel sur carbone vitreux a été réalisé par Souteyrand et est donné dans la référence [101].

1.2 Contrôle cinétique diffusionnel

Les variations théoriques du courant transitoire de dépôt dans le cas du contrôle cinétique diffusionnel ont été décrites au chapitre précédent. Nous allons confronter cette description avec les courbes obtenues pour les dépôts de cuivre, d'argent et de plomb, dont nous avons vérifié au chapitre II que la cinétique est contrôlée par la diffusion.

1.2.1 Dépôt de cuivre

La figure 27 présente les variations du courant transitoire de dépôt de cuivre sur n-InP et n-GaAs. Les courbes obtenues sur ces deux substrats présentent des caractéristiques semblables. Lorsque la surtension est faible, le courant croît de façon monotone jusqu'à une valeur stationnaire (courbes a et e). Pour les surtensions plus élevées, le courant présente un maximum (i_m, t_m) ; i_m est d'autant plus grand et t_m d'autant plus faible que le potentiel de dépôt V_d est plus négatif. Nous retrouvons, dans cette description, les différents types de courbes transitoires de la figure 21 (chapitre III). L'évolution avec le potentiel de dépôt V_d correspond sans doute à une augmentation de la densité de germes métalliques formés lorsque V_d devient plus négatif [52, 58, 63].

Pour préciser cette description, nous devons faire deux remarques. D'une part, le courant de dépôt sur n-InP peut démarrer après un temps d'induction assez long (jusqu'à 0.1 s), comme pour le dépôt de nickel (figure 24). D'autre part, lorsque le courant de dépôt augmente très rapidement, il se superpose à un pic initial de courant, comme nous l'avons décrit au chapitre III (charge de

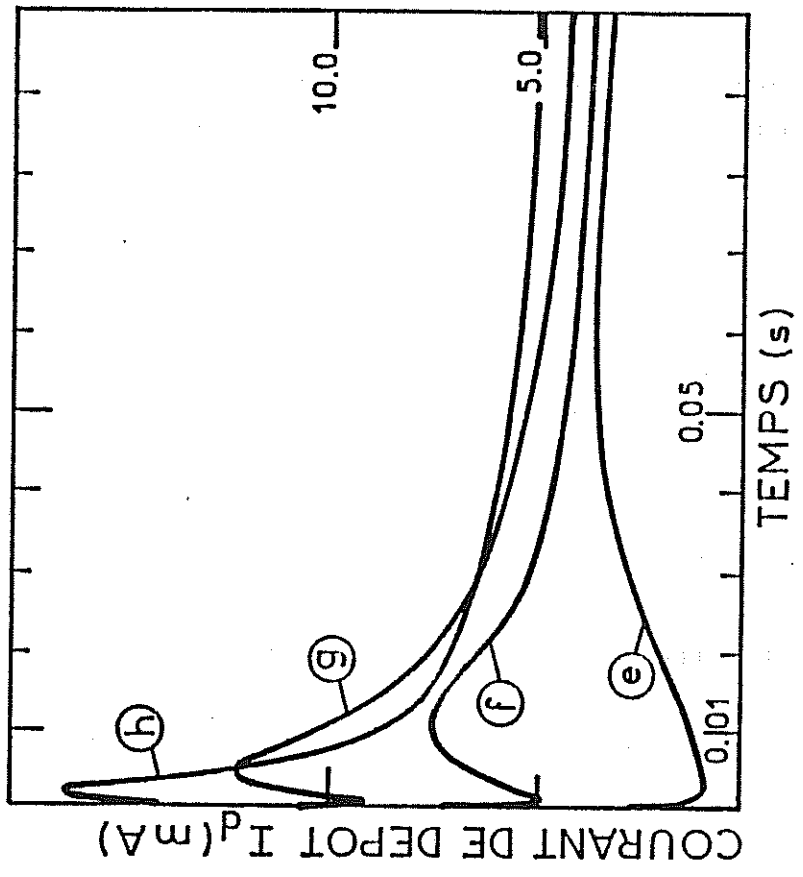
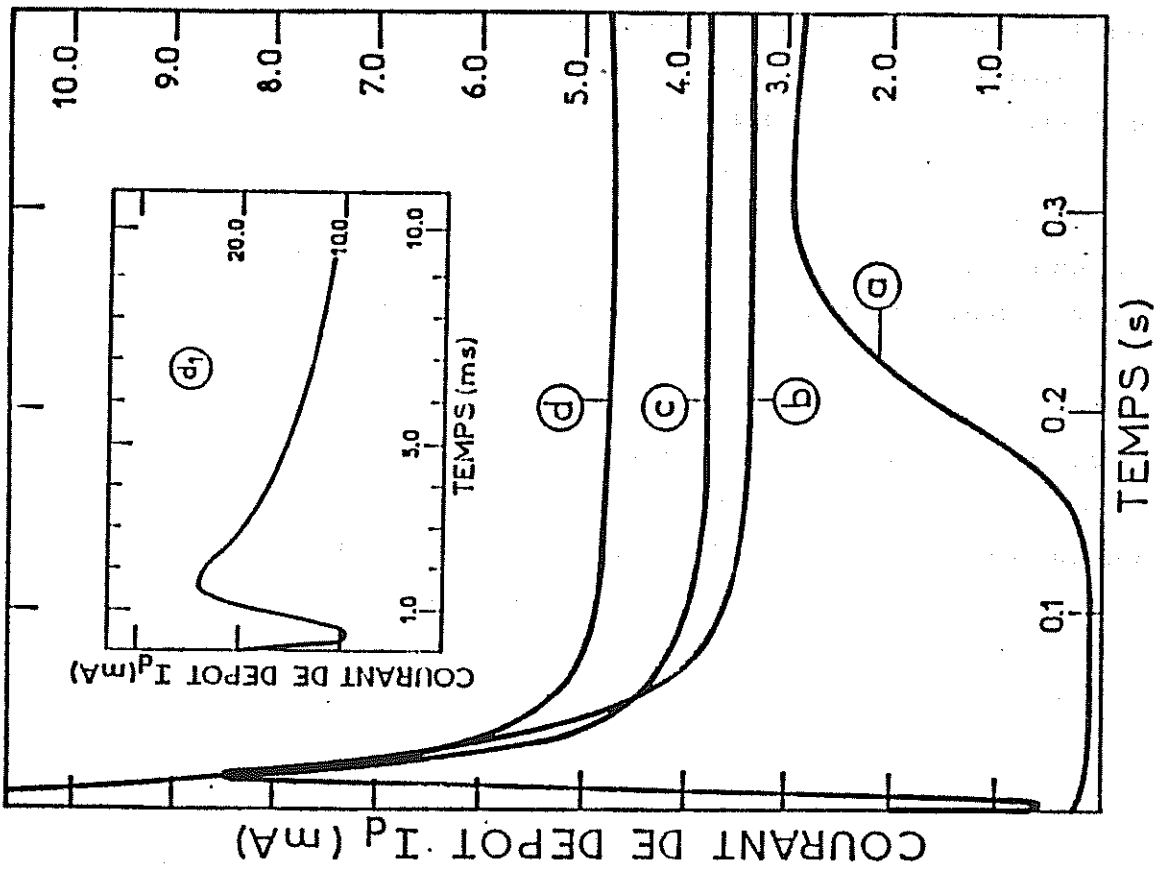


Figure 27

Courbes de courant transitoire de dépôt de cuivre ($[Cu^{2+}] = 10^{-2} M$)

Sur n-InP : $V_d = -0.35 V$ (a), $-0.5 V$ (b), $-0.6 V$ (c), $-0.7 V$ (d) et (d1)

(la courbe (d1) est obtenue à partir de la courbe (d) par dilatation de l'échelle des temps)

Sur n-GaAs : $V_d = -0.7 V$ (e), $-0.8 V$ (f), $-0.9 V$ (g), $-1.0 V$ (h)

Les potentiels sont exprimés en V/ECS.

la capacité interfaciale et/ou adsorption). Nous observons toujours deux pics, mais il devient impossible dans ce cas d'analyser le courant de dépôt avec l'équation (32) pour connaître les modes de nucléation et de croissance. Cette analyse a été effectuée pour les surtensions les plus faibles. La nucléation est progressive sur n-InP, et instantanée sur n-GaAs, la croissance étant tri-dimensionnelle dans les deux cas.

Enfin, la figure 28 montre qu'il est possible de simuler la partie décroissante des courbes à partir de l'équation (34), qui décrit l'établissement d'une couche de diffusion plane stationnaire, en utilisant pour paramètres des valeurs raisonnables pour D et S_c : $D \# 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $S_c \# 10^3$.

1.2.2 Dépôt d'argent

L'allure caractéristique des courbes de courant transitoire de dépôt d'argent sur n-InP et n-GaAs est présenté sur la figure 29, pour la concentration $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M}$. Lorsque $[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, on obtient le même type de courbes, mais avec un courant plus faible (d'un facteur 10 pour le courant stationnaire).

Sur n-InP, aux plus faibles surtensions, on obtient, comme dans le cas du cuivre, et conformément à la description du chapitre III, un courant qui croît jusqu'à sa valeur stationnaire (courbes (a) et (b)). Des informations sur les modes de nucléation et de croissance des dépôts d'argent sont tirées de ces courbes : la nucléation est progressive pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, et instantanée pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M}$, la croissance étant tri-dimensionnelle dans les deux cas. Pour les potentiels de dépôt plus négatifs, le courant décroît depuis le début de l'impulsion potentiostatique, jusqu'à l'état stationnaire (courbe (c) et (d)). Sur n-GaAs, quelque soit le potentiel de dépôt, le courant $I_d(t)$ est toujours décroissant (courbe (e)).

Les figures 30 et 31 permettent de préciser cette description : elles présentent le démarrage du courant transitoire, sur la première milliseconde de dépôt, pour plusieurs potentiels de dépôt, sur n-GaAs et n-InP, et avec respectivement $[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ et $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M}$. A titre de comparaison, nous avons également fait figurer le courant transitoire obtenu dans les mêmes électrolytes avec une électrode d'argent. On constate qu'à cette échelle de temps, l'allure du courant dépend nettement de la concentration en ions Ag^+ , mais peu du substrat.

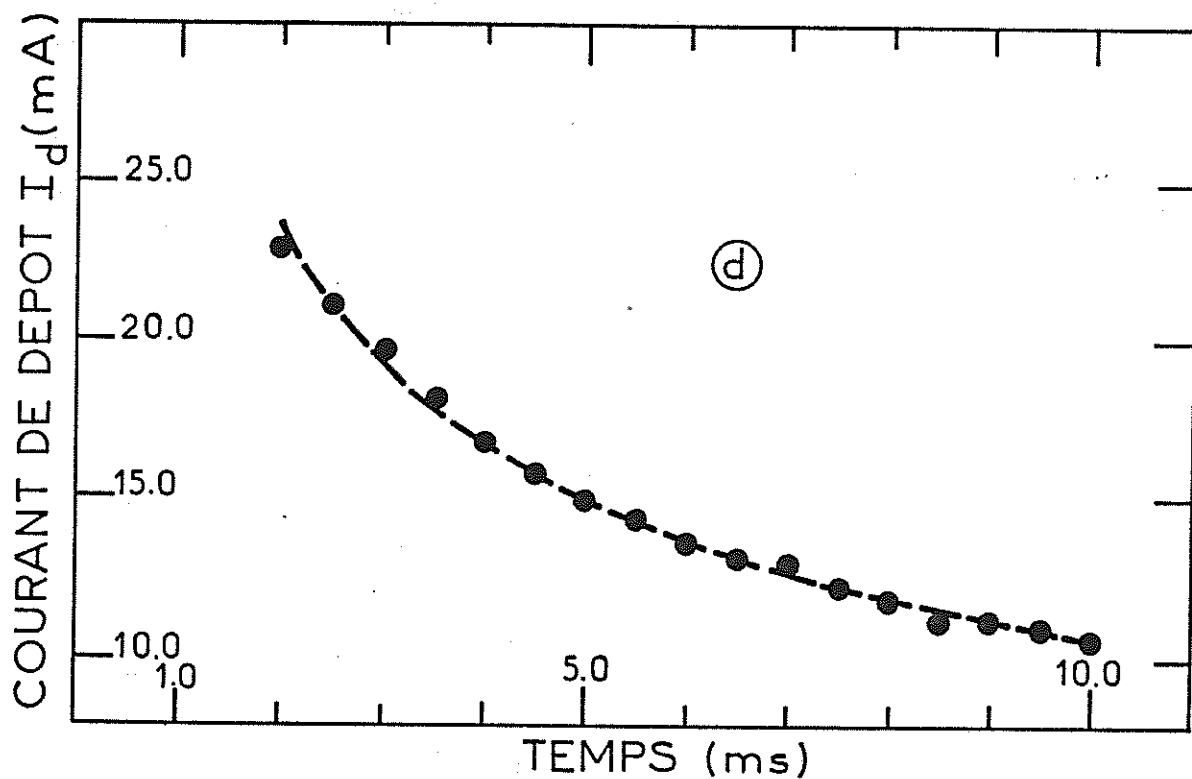
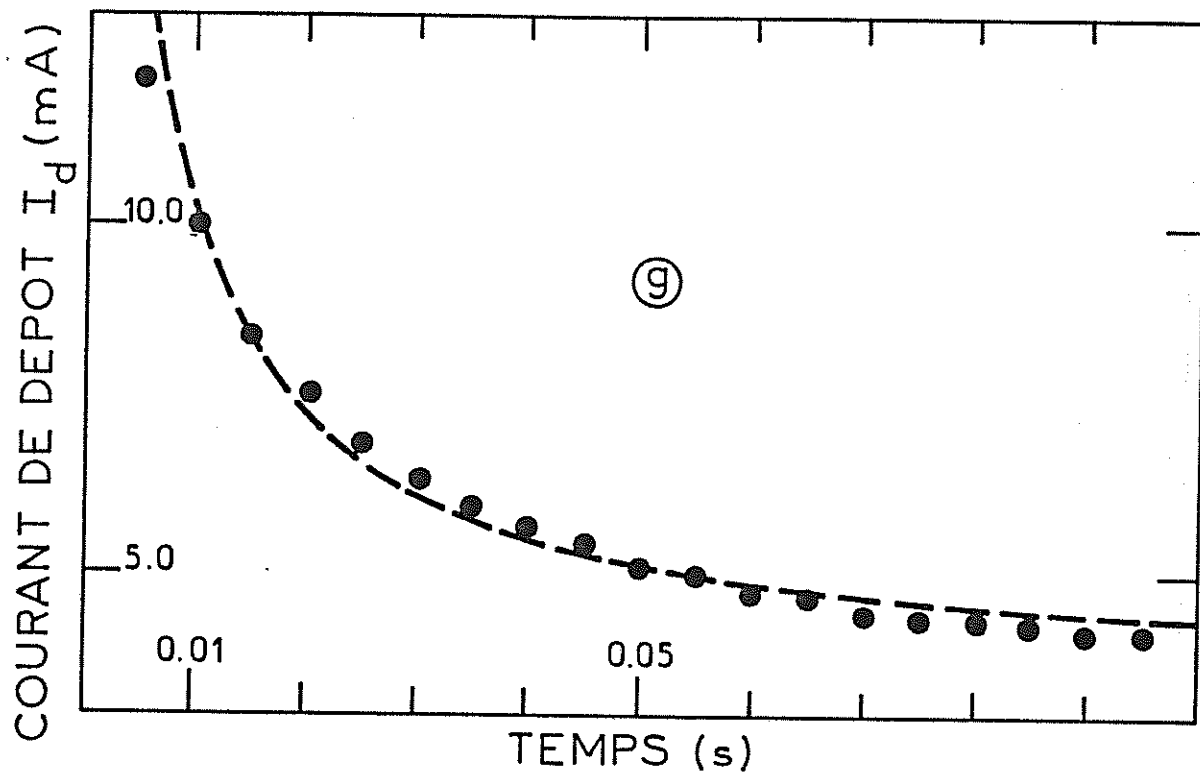


Figure 28

Ajustement de la courbe théorique d'établissement d'une couche de diffusion (---) sur la courbe expérimentale de courant transitoire de dépôt de cuivre (...) (les lettres renvoient aux courbes de la figure 27)

- | | |
|--------------------------------------|--|
| (d) sur n-InP, $V_d = -0.7$ V/ECS ; | $D = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| | $S_c = 1370$ |
| (g) sur n-GaAs, $V_d = -0.9$ V/ECS ; | $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ |
| | $S_c = 1000$ |

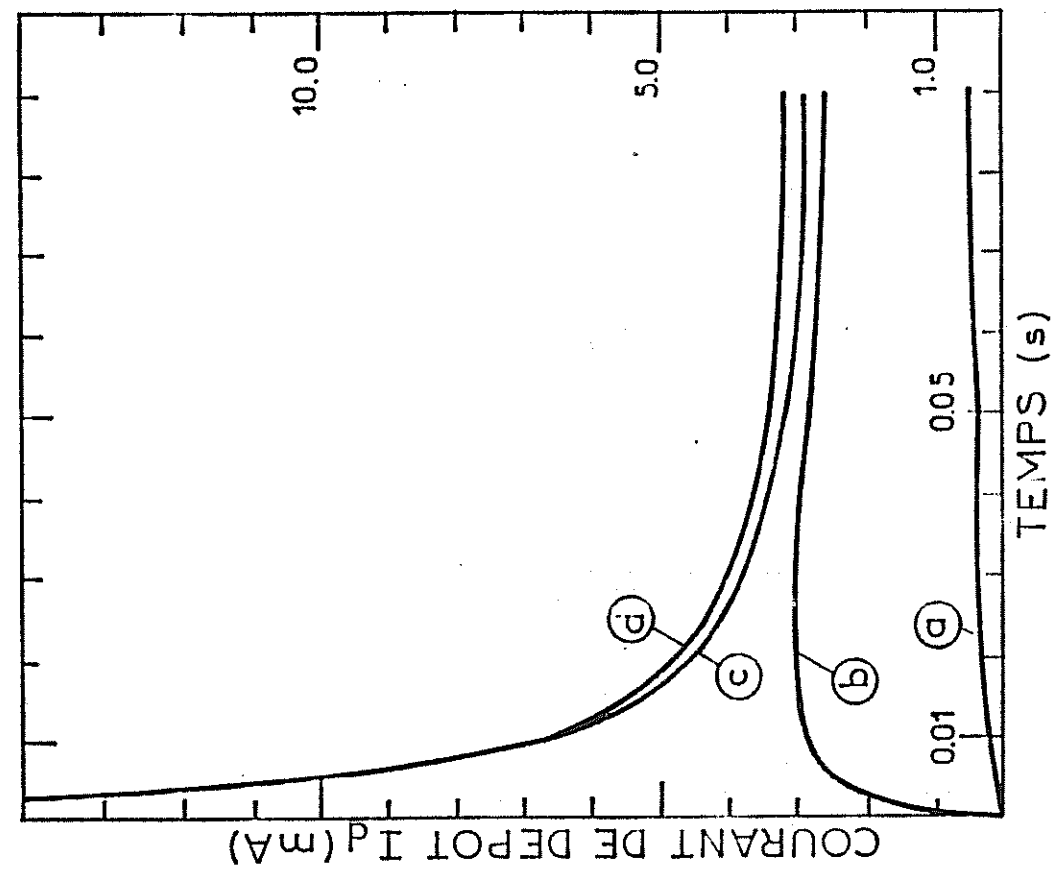
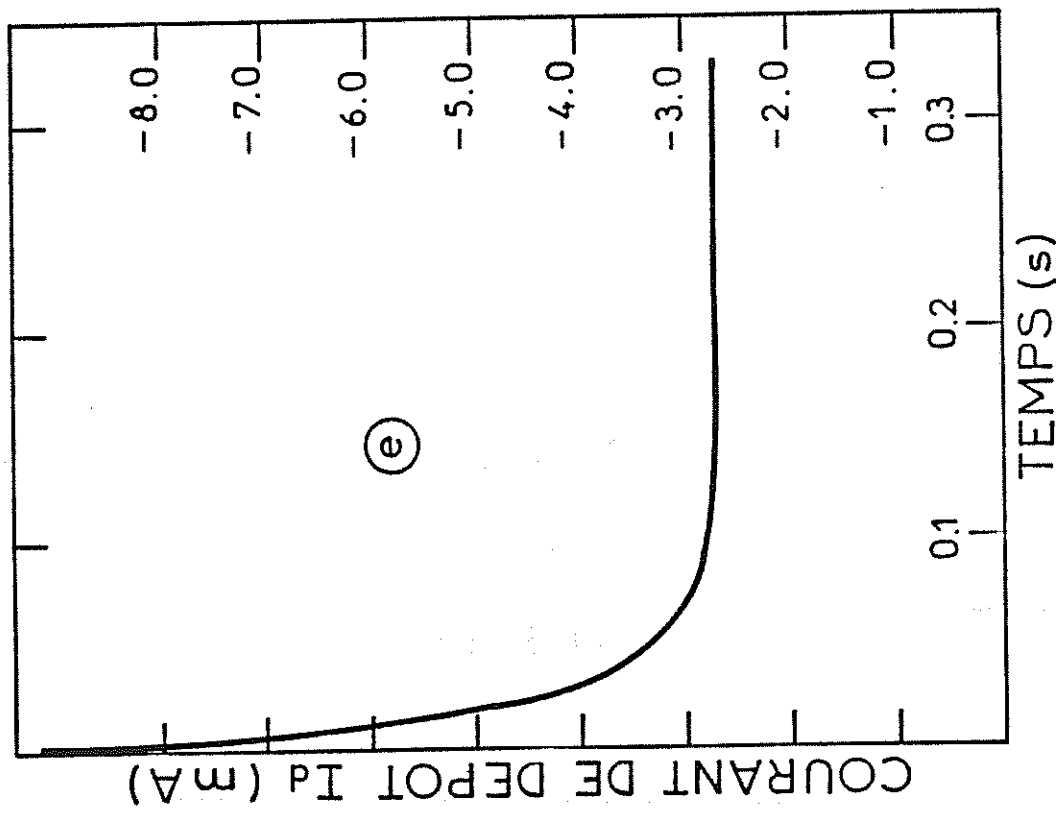


Figure 29

Courbes de courant transitoire de dépôt d'argent ($[Ag^+] = 10^{-2} M$)
 Sur n-InP : $V_d = -0.3 V$ (a), $-0.4 V$ (b), $-0.5 V$ (c), $0.7 V$ (d)
 sur n-GaAs : $V_d = -0.9 V$ (e)
 Les potentiels sont exprimés en V/ESS.

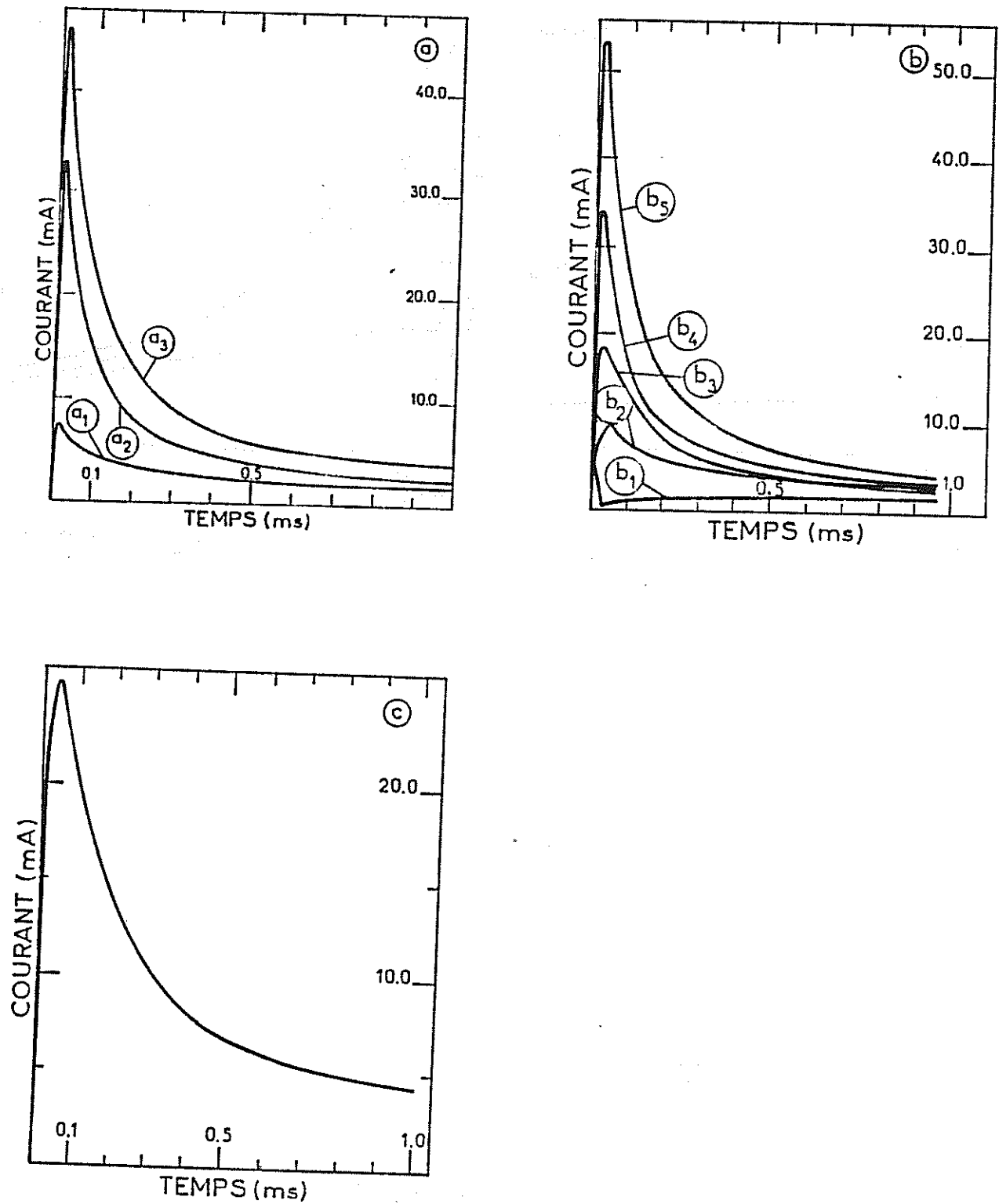


Figure 30

Courbes de courant transitoire de dépôt d'argent ($[Ag^+] = 10^{-3} M$)

(a) sur n-GaAs : $V_d = -0.9 V$ (a₁), $-1.0 V$ (a₂), $-1.1 V$ (a₃)

(b) sur n-InP : $V_d = -0.5 V$ (b₁), $-0.6 V$ (b₂), $-0.7 V$ (b₃), $-0.8 V$ (b₄),
 $-0.9 V$ (b₅)

(c) sur Ag : $V_d = -0.22 V$

Les potentiels sont exprimés en V/ESS.

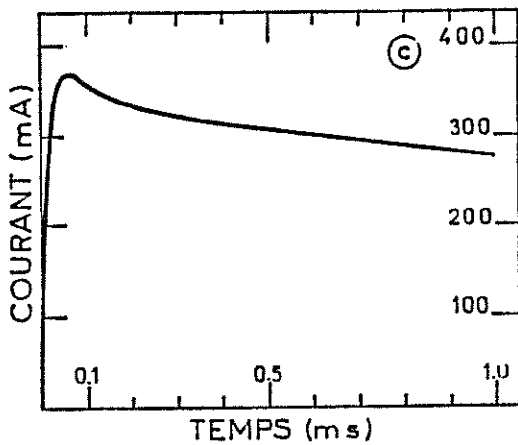
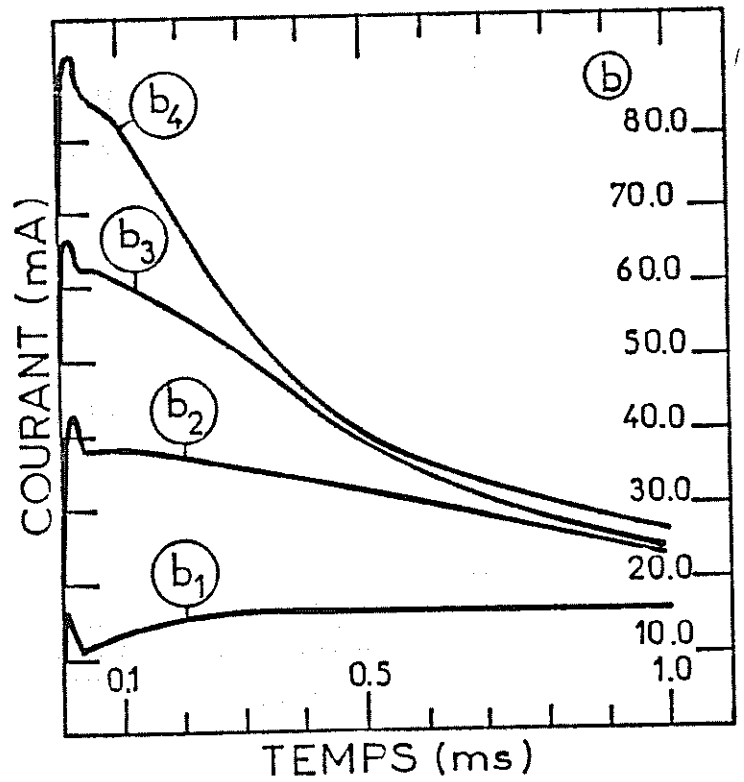
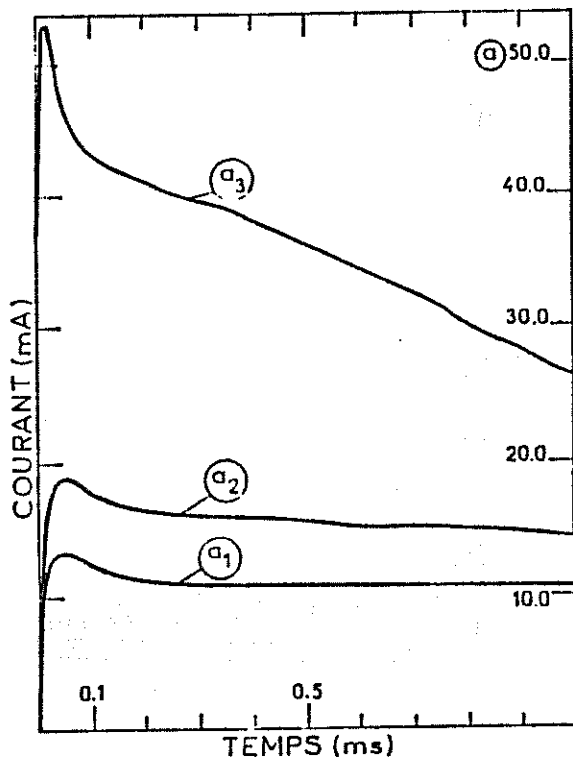


Figure 31

Courbes de courant transitoire de dépôt d'argent ($[Ag^+] = 10^{-2} M$)

(a) sur n-GaAs : $V_d = -0.8 V$ (a_1), $-0.9 V$ (a_2), $-1.0 V$ (a_3)

(b) sur n-InP : $V_d = -0.5 V$ (b_1), $-0.6 V$ (b_2), $-0.7 V$ (b_3), $-0.8 V$ (b_4)

(c) sur Ag : $V_d = -0.2 V$

Les potentiels sont exprimés en V/ESS.

Pour $[Ag^+] = 10^{-3}$ M (figure 30), le courant forme un pic, dont le maximum augmente à mesure que le potentiel de dépôt devient plus négatif. La montée de ce pic correspond au temps de réponse du montage expérimental (cf chapitre III). La décroissance du courant est ensuite régulière et rejoint le régime décrit par l'équation (34) (diffusion plane) au bout de quelques millisecondes.

Pour $[Ag^+] = 10^{-2}$ M (figure 31), nous observons un premier pic analogue, qui est immédiatement suivi d'un épaulement. Cet épaulement est d'autant moins prononcé que le potentiel de dépôt est négatif. Le courant continue ensuite à décroître, et rejoint progressivement le courant d'établissement de la diffusion plane (équation (34)).

Ce comportement est analogue à celui que nous avons décrit au chapitre III, et qui est illustré sur la figure 19 : l'épaulement provient vraisemblablement de la superposition du courant de dépôt (croissant) et d'un courant décroissant, correspondant à l'adsorption des ions Ag^+ à la surface de l'électrode. Un équilibre d'adsorption/désorption a déjà été mis en évidence dans le cas d'une électrode d'argent [132]. Sous polarisation négative, cet équilibre est déplacé en faveur de l'adsorption. En ce qui concerne le courant de dépôt, on sait qu'il est proportionnel à $[Ag^+]^{3/2}$ (cf. tableau 4) ; il est donc environ 30 fois plus faible pour $[Ag^+] = 10^{-3}$ M que pour $[Ag^+] = 10^{-2}$ M. Pour $[Ag^+] = 10^{-3}$ M, le courant de dépôt devient donc très faible, devant le courant d'adsorption, et la décroissance de celui-ci est peu perturbée. Notons que le courant d'adsorption semble nettement moins dépendant de la concentration de l'électrolyte en ions Ag^+ , lorsque l'on compare les figures 30 et 31 : l'adsorption est essentiellement contrôlée par le nombre de sites disponibles en surface.

1.2.3 Dépôt de plomb

Les variations du courant transitoire de dépôt de plomb, sur n-GaAs sont présentées sur la figure 32. Ce cas est intermédiaire entre ceux du cuivre et de l'argent : pour les faibles surtensions, les courbes sont semblables à celles obtenues pour le dépôt de cuivre (courbes a et b) ; aux surtensions élevées, on retrouve le comportement que nous venons de décrire dans le cas de l'argent (courbes c et d, et détails c_1 et d_1). Nous n'avons pas pu analyser ces courbes pour obtenir des informations sur les modes de nucléation et de croissance.

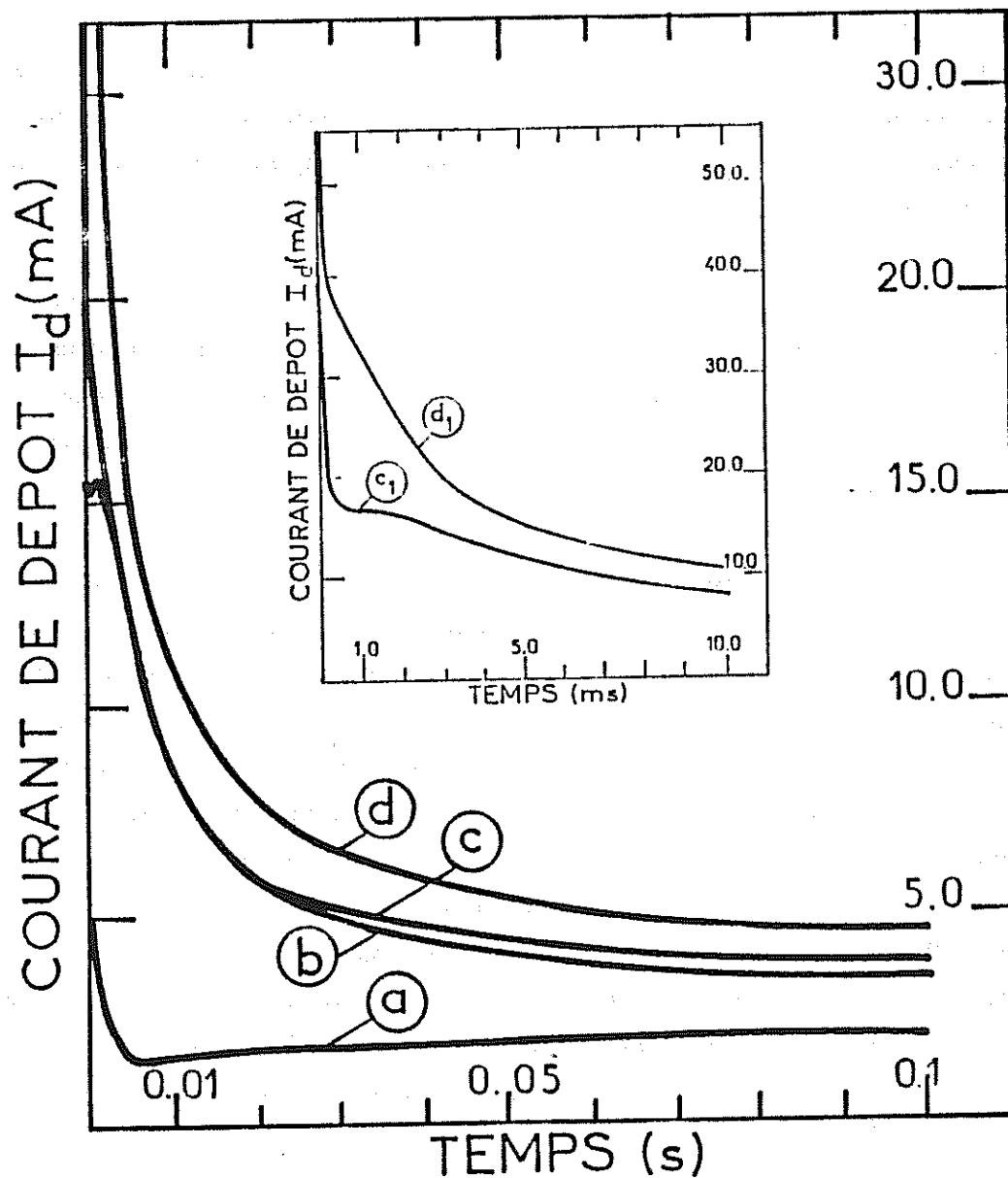


Figure 32

Courbes de courant transitoire de dépôt de plomb ($[Pb^{2+}] = 10^{-2}$ M) sur n-GaAs :
 $V_d = -0.8$ V (a), -0.9 V (b), -1.0 V (c), -1.1 V (d)

(c₁) et (d₁) sont des détails des courbes (c) et (d) respectivement, obtenus par dilatation de l'échelle des temps.

Les potentiels sont exprimés en V/ECS

2. Modes de nucléations et de croissance : récapitulation

Le tableau 6 rassemble les résultats concernant les modes de nucléation et de croissance que nous avons obtenus en analysant les courbes de courant transitoire à l'aide de l'équation (32). Comme nous l'avons fait remarquer en décrivant ces courbes, il n'est possible de faire cette analyse que pour les courbes obtenues aux plus faibles surtensions, proches du démarrage du dépôt (sauf pour le dépôt de nickel). Ces résultats permettent cependant de comparer les différents cas. Nous avons également reporté dans le tableau 6 l'ordre de grandeur du plus long temps d'induction observé, pour chaque couple métal/semi-conducteur. Enfin, en anticipant sur les résultats présentés dans le chapitre suivant, nous avons indiqué s'il y avait ou non accord entre les résultats de l'analyse du courant transitoire et ceux des observations microscopiques.

Ces résultats montrent que le dépôt démarre généralement plus lentement sur n-InP que sur n-GaAs. Pour le dépôt de nickel, cela se traduit par un temps d'induction plus long sur n-InP. Pour le dépôt de cuivre, on observe également un temps d'induction plus long sur n-InP, et la nucléation y est progressive, tandis qu'elle est instantanée sur n-GaAs. Dans le cas de l'argent enfin, le courant de nucléation/croissance est bien séparé du courant d'adsorption aux faibles surtensions sur n-InP, mais pas sur n-GaAs (figure 29).

Nous avons pu vérifier que, pour n-InP, le décapage influence le temps d'induction. Pour les dépôts d'argent, si l'on décape n-InP suivant la même procédure que n-GaAs (cf Annexe I), alors le courant de nucléation/croissance reste distinct du courant d'adsorption quelque soit la surtension. Le démarrage plus lent du dépôt sur n-InP que sur n-GaAs est donc probablement lié à la préparation de surface : un oxide résiduel plus épais subsiste sur n-InP.

Notons enfin que, au vu des courbes de courant transitoire sur n-GaAs (figures 25, 27, 29 et 32), on peut établir un classement qualitatif des métaux déposés en fonction de leur vitesse de dépôt. Dans l'ordre croissant de cette vitesse, on a l'argent, le plomb, le cuivre et le nickel. Le classement est légèrement différent de celui établi à partir des valeurs de k_r^0 calculées au chapitre II et rassemblées dans le tableau 2 : l'argent et le plomb y sont inversés. Nous avons déjà signalé la difficulté de faire des calculs très précis pour le dépôt de ces deux métaux (cf. chapitre III.3.2).

Semi-conducteur	métal	mode de nucléation	mode de croissance	temps d'induction	accord avec les observations microscopiques
n-GaAs	Ni	instantanée	S.K	pas observé	oui
n-InP	Ni	instantanée	V.W (2D)	1 s	pas observé
n-GaAs	Cu	instantanée	V.W (3D)	0.01s	oui
n-InP	Cu	progressive	V.W (3D)	0.1s	oui
n-InP	Ag ([Ag ⁺]=10 ⁻² M)	instantanée	V.W (3D)	0.001s	non
n-InP	Ag ([Ag ⁺]=10 ⁻³ M)	progressive	V.W (3D)	pas observé	oui

TABLEAU 6

Modes de nucléation et de croissance (S.K. = Stranski-Krastanov ; V.W. = Volmer-Weber)
dédiés de l'analyse du courant transitoire de dépôt

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA TECHNIQUE DE DEPOT SUR LA STRUCTURE DES INTERFACES METAL/SEMI-CONDUCTEUR

1. Introduction

Le dépôt de films minces sur des substrats cristallins a été essentiellement étudié à partir de dépôts effectués par évaporation sous vide [119, 133]. Dans ce processus, le mode de croissance d'un dépôt sur un substrat donné est déterminé principalement par la différence entre l'énergie $E_{D/S}$, caractéristique de l'interaction entre un atome métallique déposé et la surface du substrat, et l'énergie $E_{D/D}$, caractéristique de la cohésion entre les atomes du dépôt, qui forment une nouvelle phase.

La croissance est bi-dimensionnelle si $E_{D/S} > 3 E_{D/D}$, et tri-dimensionnelle si $E_{D/S} < 3 E_{D/D}$ [119]. Lorsque $E_{D/S}$ et $E_{D/D}$ sont proches, la cinétique de dépôt règle le mode de croissance [133]. La température du substrat et la qualité de la surface (défauts cristallins, pollutions), interviennent également sur la structure du dépôt formé, en modifiant notamment $E_{D/S}$ et/ou la cinétique de cristallisation [134].

Dans le cas du dépôt par évaporation d'un métal sur un semi-conducteur binaire AB, la condensation des atomes métalliques incidents provoque la rupture de liaisons de surface et peut générer des défauts [135]. Il peut alors y avoir par exemple interdiffusion des éléments A et B et des atomes métalliques. Des réactions chimiques, entre le métal et les éléments qui composent le semi-conducteur, sont également possibles ; elles conduisent à la formation de produits binaires ou ternaires à l'interface. Ces différents phénomènes rendent la prévision théorique de la structure de l'interface extrêmement complexe. Cette prévision est d'ailleurs d'autant plus délicate que les données thermodynamiques disponibles concernent généralement des réactions en volume, qui sont différentes des réactions de surface.

Dans le présent travail, le dépôt métallique est réalisé par électrocristallisation. La grande différence avec l'évaporation provient de l'existence d'un transfert électronique entre le substrat et les ions en solution, lié au passage du courant. Ce transfert a lieu préalablement à la cristallisation. La cinétique de dépôt ne dépend pas seulement, comme dans le cas de l'évaporation, du flux des espèces métalliques qui arrivent à la surface ; elle dépend aussi de la

probabilité qu'un transfert de charge ait lieu entre le substrat et les espèces métalliques en solution. Cette probabilité est fortement influencée par les caractéristiques de la solution électrolytique.

D'autre part, il n'est pas possible d'obtenir des surfaces aussi idéales que celles préparées sous vide (possibilité de clivage in-situ, de décapage ionique). Un oxyde natif subsiste généralement après le décapage chimique, car la surface est exposée à l'air, même s'il peut être dissout en solution à certains pH. De plus, des espèces en solution peuvent s'adsorber à la surface, ce qui modifie alors le processus de cristallisation (par encombrement stérique et/ou par modification de la charge de surface).

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les observations au microscope électronique des dépôts que nous avons réalisés. Cela nous permet de compléter les résultats concernant les modes de nucléation et de croissance, obtenus à partir de l'analyse du courant transitoire de dépôt (chapitre IV). Nous comparons, dans chaque cas, nos résultats avec ceux obtenus pour l'électrocristallisation des différents métaux sur d'autres substrats, de type métallique. Dans une seconde partie, après quelques rappels sur la structure des interfaces métal/semi-conducteur formées par évaporation sous vide, nous chercherons à comparer la structure des dépôts obtenus selon les deux procédés. En nous appuyant aussi sur des exemples tirés de la littérature, nous tenterons de mettre en évidence les facteurs spécifiques à l'électrocristallisation qui sont à l'origine des différences observées.

2. Morphologie des dépôts électrolytiques

2.1 Dépôts de nickel

L'observation des dépôts de nickel sur n-GaAs et n-InP s'est révélée difficile. D'une part le microscope électronique à balayage (MEB) ne nous a pas permis de caractériser les germes métalliques à cause d'un pouvoir de résolution insuffisant, et d'un mauvais contraste. D'autre part l'observation au microscope électronique à transmission (MET) nécessite la réalisation de répliques extractives (décrite dans l'Annexe I). Les dépôts de nickel adhérant fortement au substrat, nous n'avons pu observer que des dépôts épais sur n-GaAs (quelques dizaines de monocouches). Aucune image d'un dépôt sur n-InP n'a pu être obtenue. L'utilisation de la diffraction électronique sous incidence rasante (RHEED), nous a cependant

permis d'accéder à la structure cristallographique des premières couches métalliques.

2.1.1 Dépôts sur n-GaAs(100)

Les figures 33 et 34 rendent compte de l'observation des dépôts de nickel sur n-GaAs(100). Le cliché 33a est l'image au MET d'un dépôt continu. Nous observons que ce dépôt est constitué de micro-domaines de 10 nm de largeur environ, et qui présentent, pour la plupart, des stries parallèles de contraste différent (alternativement noires et blanches), caractéristiques de l'existence de macles cristallines [136]. Ces stries suivent seulement deux directions, perpendiculaires entre elles, ce qui indique que le dépôt présente une orientation préférentielle par rapport au substrat monocristallin. L'existence de taches localisées dans le diagramme de diffraction par transmission de ce dépôt, présenté sur la figure 33c confirme l'existence d'une telle orientation. Ce diagramme a été reconstruit et indexé sur la figure 33d, à partir du diagramme de diffraction du nickel. Cela n'a été possible qu'après l'étude des diagrammes RHEED, qui a permis la détermination de la relation cristallographique qui existe entre le dépôt de nickel et GaAs.

2.1.1.1 Structure cristalline

Les figures 34a et 34c sont les images en RHEED d'un dépôt de nickel sur n-GaAs(100), observé sous deux azimuts (directions cristallographiques) de GaAs (respectivement [011] et [010], cf Annexe II). Le diagramme de diffraction de GaAs est formé de taches allongées, comme celui que nous avons pu observer pour une surface nue [137]. Les taches correspondant au nickel sont plus diffuses. L'indexation de ces deux diagrammes est présentée sur les figures 34b et 34d seules les taches les plus intenses ont été reportées. En comparant les figures 34b et 34d ; d'une part, et 43a et 43b d'autre part (cf Annexe II), on reconnaît la disposition des taches de diffraction de GaAs (+) ; les autres taches sont dues à la diffraction du nickel (*). Dans les deux cas, nous trouvons une tache (220) du nickel sur l'axe du niveau réciproque orthogonal à la surface de l'échantillon observé. Cet axe correspond à une famille de plans parallèles à la surface du dépôt, ce qui permet d'écrire la relation cristallographique d'épitaxie suivante :

$$(110)_{\text{Ni}} // (100)_{\text{GaAs}} \quad (48)$$

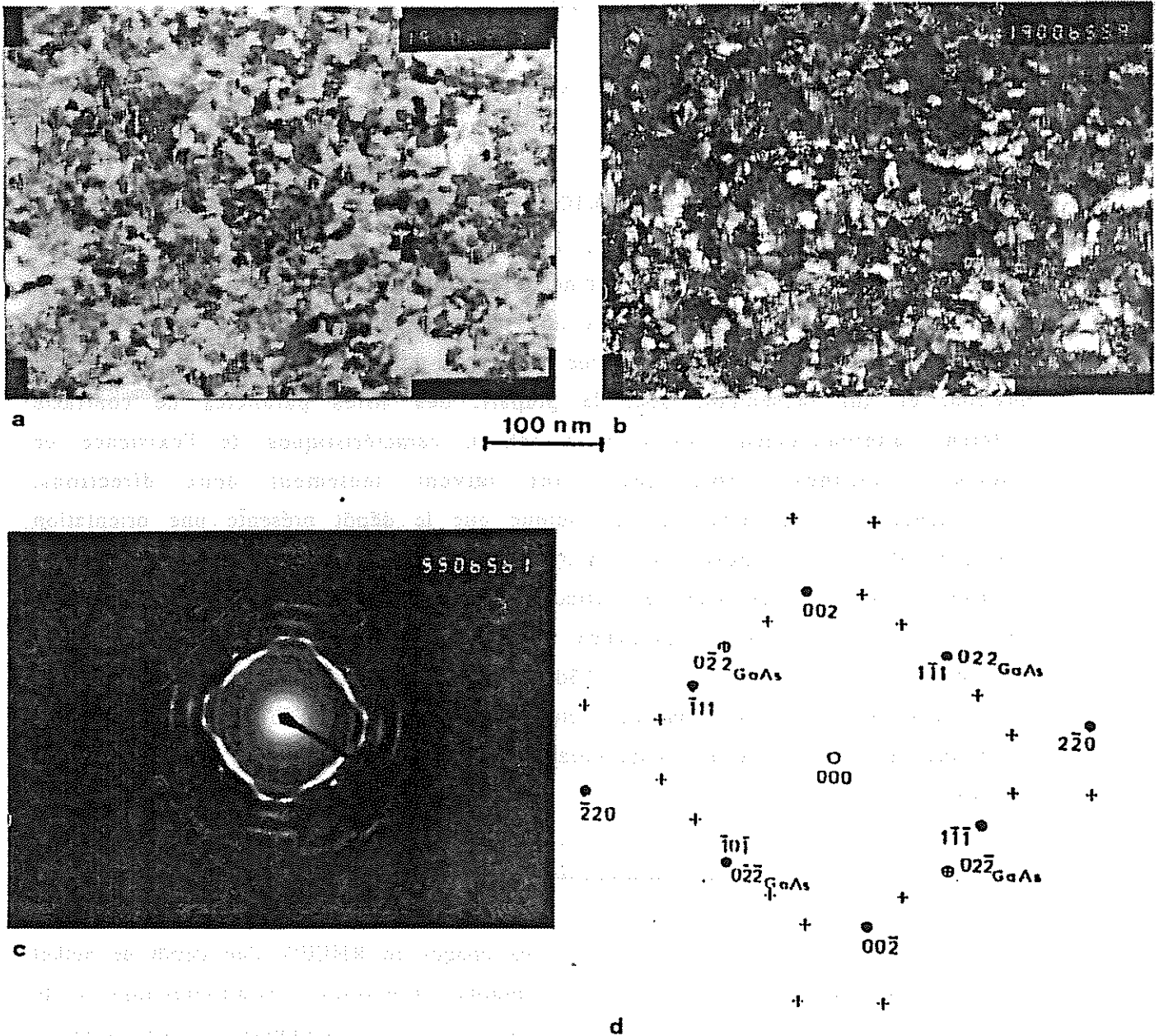


Figure 33

Dépôts de nickel sur n-GaAs(100)

a) $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 30$ s

b) $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 30$ s. Micrographie en champ noir

c) Diagramme de diffraction électronique par transmission du dépôt (a)

d) Indexation du diagramme (c) : (o) position des taches de diffraction d'ordre (220) de GaAs, (●) taches de diffraction du nickel pour une position d'épitaxie, (+) taches de diffraction du nickel pour les autres positions d'épitaxie.

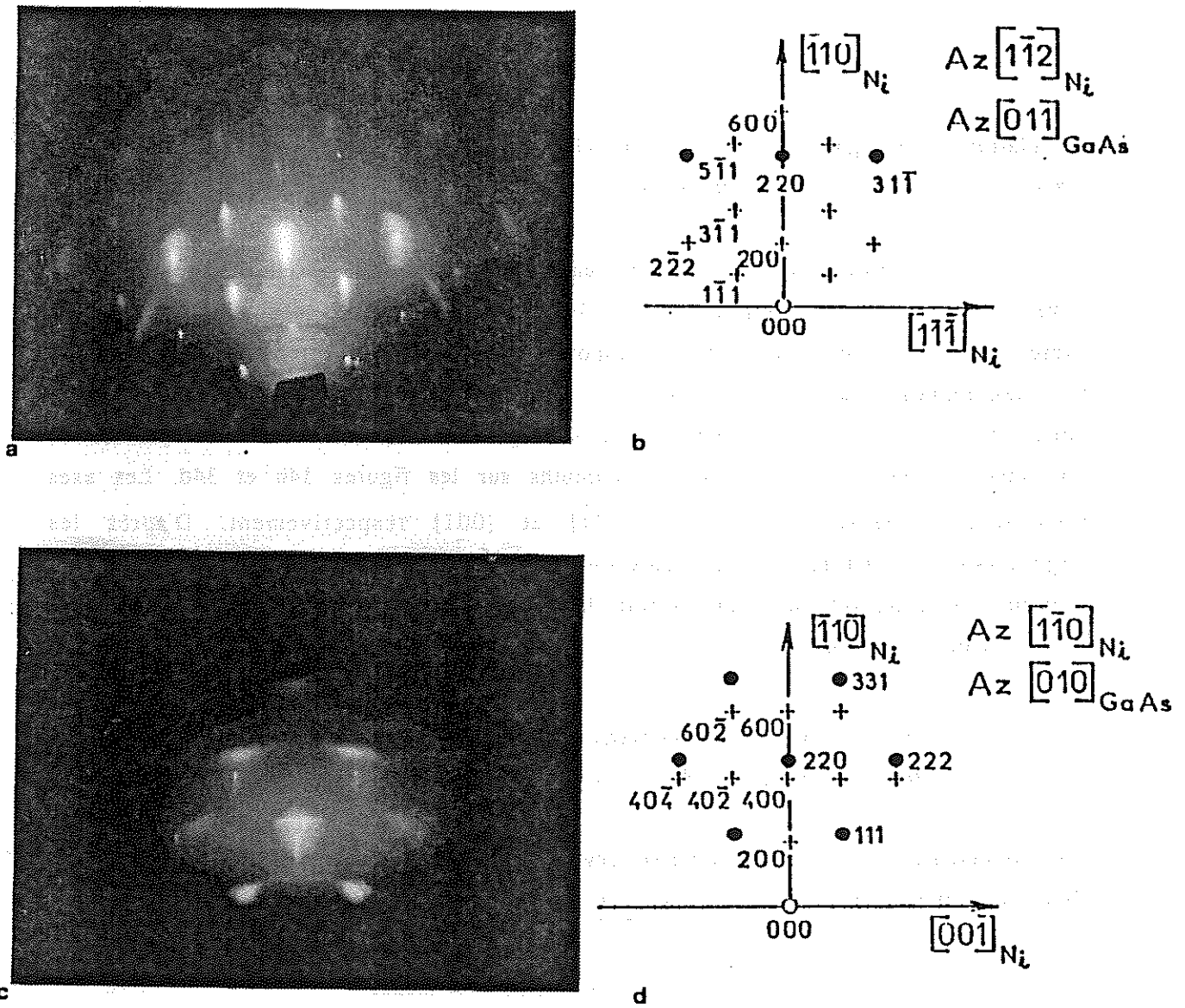


Figure 34

Dépôts de nickel sur n-GaAs(100)

a) Diagramme RHEED sous l'azimuth $[011]_{\text{GaAs}}$

b) Indexation du diagramme (a) : (+) taches de diffraction de GaAs,
 (●) taches de diffraction du nickel

c) Diagramme RHEED sous l'azimuth $[010]_{\text{GaAs}}$

d) Indexation du diagramme (c)

La relation (48) signifie que les plans (110) du nickel sont parallèles à la surface (100) du substrat (et à celle du dépôt).

D'autre part, les angles entre les directions cristallographiques du nickel, observés sur les figures 34a et 34c sont très proches des angles théoriques formés par les plans cristallins correspondants [137]. Les directions d'observation des diagrammes 34a et 34c sont donc très proches d'axes cristallographiques du nickel (le réseau réciproque est projeté orthogonalement). En tenant compte de ce qui précède, nous avons indiqué ces azimuts sur les figures 34b et 34d. Les axes horizontaux correspondants sont $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ et $[001]$ respectivement. D'après les diagrammes de diffraction de GaAs(100) donnés dans l'Annexe II, la deuxième relation cristallographique qui définit la coïncidence des axes du nickel et de n-GaAs peut donc être :

$$\text{soit } [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{Ni}} // [0\bar{1}1]_{\text{GaAs}} \quad (49)$$

$$\text{soit } [001]_{\text{Ni}} // [001]_{\text{GaAs}} \quad (50)$$

Théoriquement, on peut différencier ces deux relations, car les angles entre les directions cristallines sont différents. Ils valent [137] :

$$([\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [001]) = 54.74^\circ, \text{ pour le nickel}$$

$$\text{et } ([0\bar{1}1], [001]) = 45^\circ, \text{ pour GaAs}$$

Mais compte tenu de l'étalement des taches observées (figures 34a et 34c), la précision des mesures angulaires n'est pas suffisante pour que nous puissions distinguer les deux cas.

Pour que la relation (49) (ou (50)) soit vérifiée, il faut que les distances interréticulaires des plans qui se superposent à l'interface Ni/GaAs soient proches. La comparaison de ces distances pour le nickel et GaAs (tableau A1, Annexe II) indique, pour la relation (49), un écart de 1.8% entre les distances $d_{\text{GaAs}}(220)$ et $d_{\text{Ni}}(111)$. Pour la relation (50), l'écart est plus important entre $d_{\text{GaAs}}(300)$ et $d_{\text{Ni}}(200)$ (5%). Cela indique que la relation (49) est la plus probable.

Nous avons alors reconstruit le diagramme de diffraction par transmission de la figure 33c en superposant le diagramme de la face (110) du nickel à celui de la face (100) de GaAs, dans toutes les positions où un axe $[111]$ du

nickel correspond à un axe [110] de GaAs. La face (110) du nickel est perpendiculaire à deux plans (111) (figure 45, Annexe II) qui forment entre eux un angle de 70.53° [137] ; la face (100) (de GaAs) est perpendiculaire à deux plans (110), perpendiculaires entre eux (figure 45, Annexe II). Il y a donc deux positions, orthogonales l'une par rapport à l'autre, pour lesquelles un plan (111) du nickel peut se superposer à un plan (110) de GaAs. Chacune de ces positions est maclée, par symétrie par rapport au plan (111) du nickel, ces macles correspondent aux deux familles de macles orthogonales observées sur le cliché de la figure 33a. Il y a donc au total quatre diagrammes qui se superposent pour former le diagramme 33c. Nous en avons particularisé un sur la figure 33d. Le cliché 33b, pris en "champ noir", par sélection de l'une des taches de diffraction du nickel [136] (les zones éclairées correspondent à cette tache) montre que les différentes positions sont uniformément réparties dans tout le dépôt.

Pour être complet, il faut souligner la présence sur le cliché 33c, de quatre taches qu'il n'est pas possible de rattacher au système cristallographique que nous venons de décrire. Ces taches sont situées sur l'anneau (200) du nickel, sur les axes [011] pour la diffraction de GaAs. Une observation en champ noir montre que ces taches correspondent à des zones très restreintes par rapport à l'ensemble du dépôt. Les distances interréticulaires de l'oxyde de nickel NiO (tableau 8, Annexe II) indiquent qu'il ne peut s'agir de ce composé chimique. Par ailleurs, un examen très attentif du cliché RHEED de la figure 34a montre qu'il existe, sous la tache (220) du nickel, deux taches d'intensité plus faible, d'ordre (200), proches de l'axe vertical. Il semble donc que quelques germes de nickel présentent une relation d'épitaxie différente de celle que nous avons décrite plus haut, et qui est schématisée sur la figure 35a. Ce deuxième type d'épitaxie est schématisé sur la figure 35b. On peut la décrire de façon approchée par les relations cristallographiques suivantes :

$$(100)_{\text{Ni}} // (100)_{\text{GaAs}} \quad (51)$$

$$(010)_{\text{Ni}} // (011)_{\text{GaAs}} \quad (52)$$

Ces relations ne sont vérifiées qu'à quelques degrés près. Nous parlerons d'épitaxie "en biais".

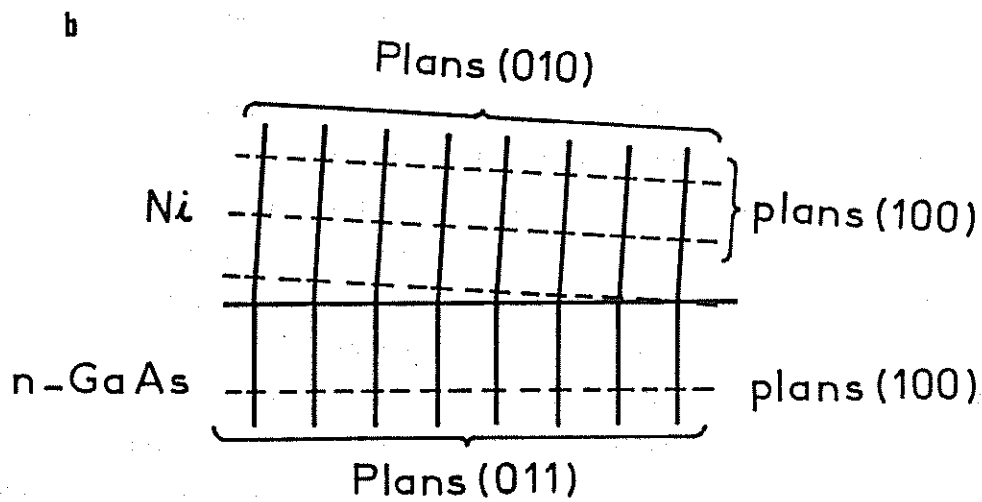
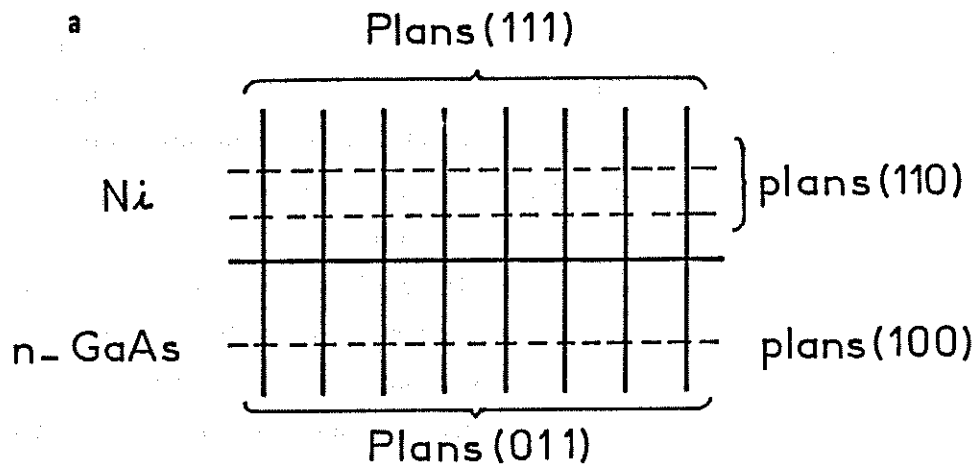


Figure 35

Schématisme en coupe transverse des relations d'épitaxie entre le dépôt de nickel et n-GaAs(100) :

- a) épitaxie "normale", relations (48) et (49)
- b) épitaxie "en biais" , relations (51) et (52)

2.1.1.2 Comparaison avec les résultats du chapitre IV

Il n'a pas été possible de préciser les modes de nucléation et de croissance du nickel électrocristallisé sur n-GaAs, à partir des observations présentées ci-dessus ; il faudrait pour cela disposer d'images du dépôt à différents stades de sa formation, et pas seulement après la coalescence.

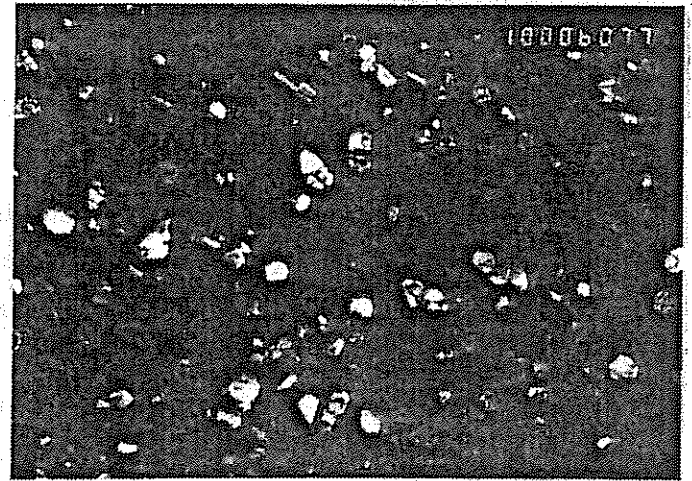
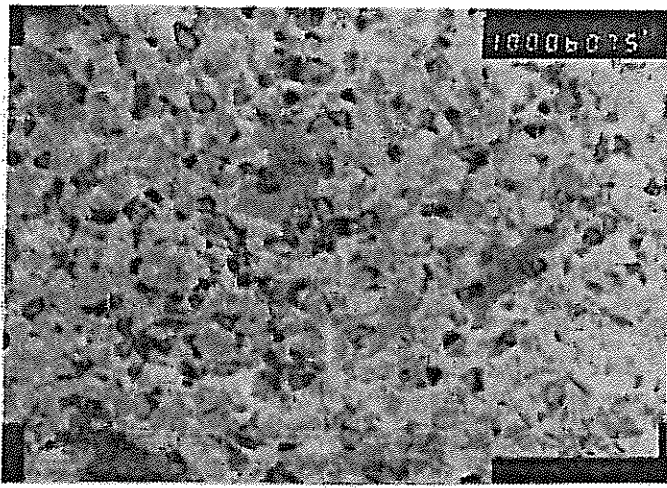
En particulier, les observations que nous avons effectuées ne nous permettent pas d'observer la première couche de nickel, bi-dimensionnelle. Celle-ci étant sans doute très instable, il faudrait avoir recours à des techniques in-situ (ellipsométrie, EXAFS) pour la caractériser.

Néanmoins, les résultats de ces observations semblent compatibles avec un mécanisme de croissance de type Stranski-Krastanov, que nous avons déduit de l'analyse du courant transitoire (chapitre IV). En effet, on peut raisonnablement considérer que les domaines de quelques dizaines de nanomètres de largeur, cristallographiquement homogènes (à part la présence de macles), que nous distinguons sont les germes tri-dimensionnels, formés lors de la seconde phase du dépôt. Ces germes présentent tous une relation d'épitaxie avec le substrat ; le fait que toutes les relations cristallographiquement possibles soient observées indique qu'au démarrage, ces germes sont indépendants les uns des autres.

2.1.2. Dépôts sur n-GaAs(111) et n-GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

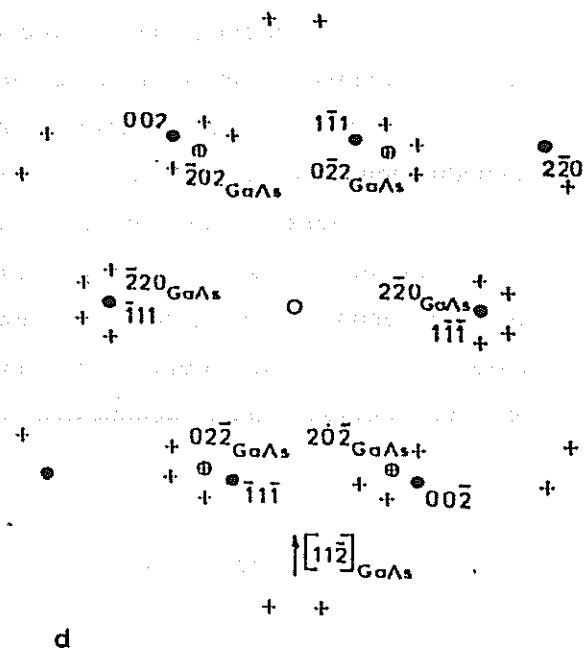
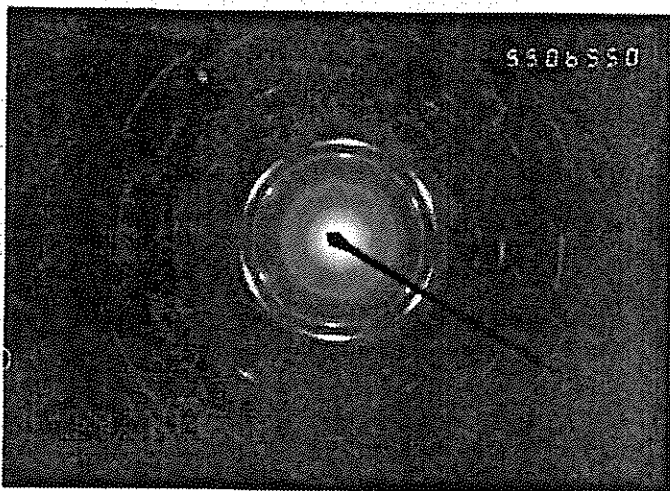
Afin d'examiner si la structure de l'interface dépend de la composition chimique de la surface de GaAs, nous avons déposé le nickel sur les faces (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) de n-GaAs dans les mêmes conditions que sur la face (100). En effet, les faces (111) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) sont équivalentes du point de vue cristallographique, mais pas du point de vue chimique [138-141]. Les plans compacts (111) ne contiennent qu'un seul type d'atomes, Ga ou As. Conventionnellement, (111) désigne la face gallium, et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) la face arsenic.

Au plan électrochimique, le comportement de la face (111) est différent de celui des faces (100) et ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (identique dans les conditions de préparation que nous avons utilisées (cf Annexe I)) : au même potentiel de dépôt, le courant est plus élevé sur la face (111) (le potentiel de bandes plates y est aussi plus positif). Le courant transitoire a la même allure dans tous les cas.



a) $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 15$ s. 100 nm

b) $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 15$ s. Micrographie en champ noir



c) Diagramme de diffraction électronique par transmission du dépôt (a)

d) Indexation du diagramme (c) : (o) position des taches de diffraction d'ordre (220) de GaAs, (e) taches de diffraction du nickel pour une position d'épitaxie, (+) taches de diffraction du nickel pour les autres positions d'épitaxie.

Figure 36

Dépôts de nickel sur n-GaAs(111)

a) $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 15$ s.

b) $V_d = -0.9$ V/ECS, $t_d = 15$ s. Micrographie en champ noir

c) Diagramme de diffraction électronique par transmission du dépôt (a)

d) Indexation du diagramme (c) : (o) position des taches de diffraction d'ordre (220) de GaAs, (e) taches de diffraction du nickel pour une position d'épitaxie, (+) taches de diffraction du nickel pour les autres positions d'épitaxie.

Au plan morphologique, aucune différence n'a pu être mise en évidence entre les dépôts sur les faces (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. La figure 36a montre l'image au MET d'un dépôt continu. Comme pour le dépôt sur n-GaAs(100), nous distinguons des zones dont la dimension caractéristique est de quelques dizaines de nanomètres. Le diagramme de diffraction électronique, par transmission, de ce dépôt est présenté sur la figure 36c. Il est formé d'anneaux peu intenses, très renforcés en plusieurs endroits, ce qui indique que le dépôt est fortement orienté par rapport au substrat. Ce diagramme est différent de celui obtenu avec un dépôt de nickel sur GaAs (100) (figure 33c). Nous avons donc analysé la structure cristallographique de ces dépôts sur la face (111).

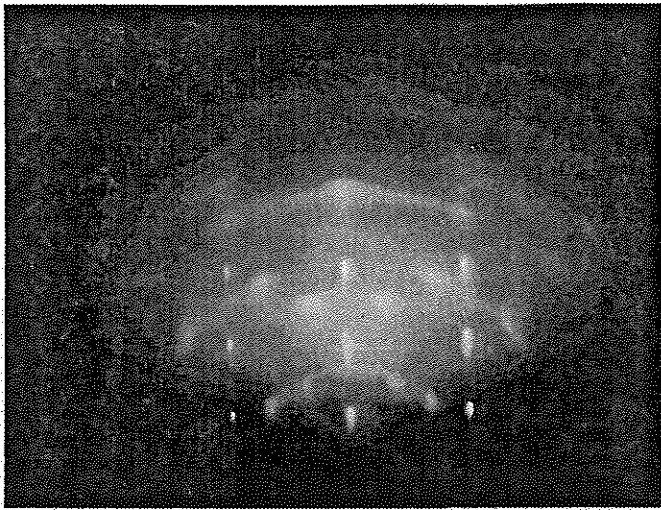
Par analogie avec le dépôt sur la face (100), nous avons supposé que la relation cristallographique (49) était conservée, la relation (48) étant remplacée par :

$$(110)_{\text{Ni}} // (111)_{\text{GaAs}} \quad (53)$$

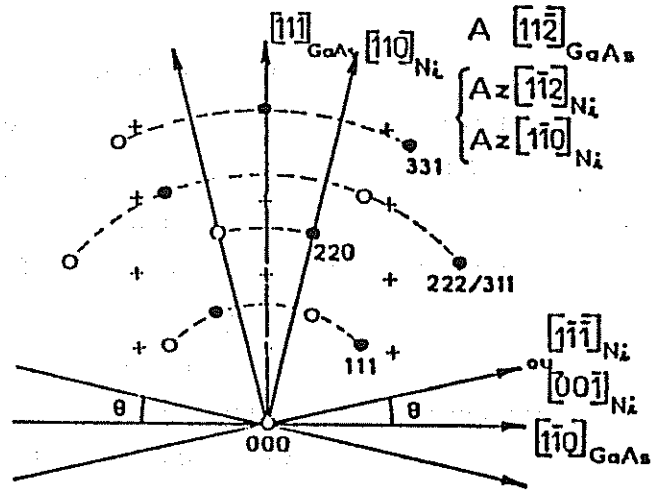
puisque le plan (111) de GaAs est maintenant parallèle à la surface.

La face (111) (de GaAs) est perpendiculaire à trois plans (110) qui forment des angles de 60° entre eux (figure 45, Annexe II). Nous avons déjà vu, en analysant la figure 33c, que la face (110) du nickel est perpendiculaire à deux plans (111) qui forment entre eux un angle de 70.53° . Il y a donc trois façons de faire coïncider un plan (111) du nickel avec un plan (110) de GaAs, chaque position étant maclée par symétrie par rapport au plan (111) du nickel. Le diagramme de diffraction de la figure 36c est par conséquent le résultat de la superposition de six diagrammes. Les taches de diffraction correspondant à l'une de ces positions sont distinguées des autres sur la figure 36d. Le cliché en champ noir (figure 36b), obtenu par sélection de l'une des taches, montre que, dans ce cas aussi, les différentes positions sont réparties de façon homogène sur toute la surface.

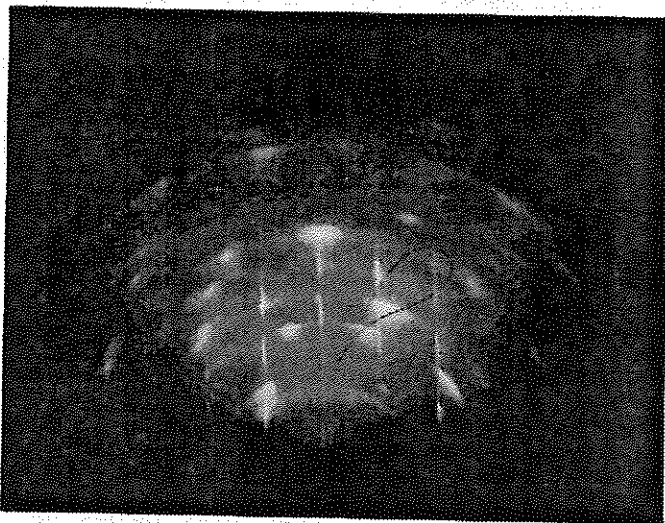
L'observation en RHEED des dépôts de nickel sur n-GaAs(111) permet de préciser la disposition des cristaux de nickel sur le substrat. Les clichés des figures 37a et 37c ont été pris sous les azimuts $[11\bar{2}]$ et $[01\bar{1}]$ de GaAs respectivement. Nous les avons indexés sur les figures 37b et 37d (pour ne pas surcharger ces figures, nous n'avons pas indexé les taches de diffraction de GaAs,



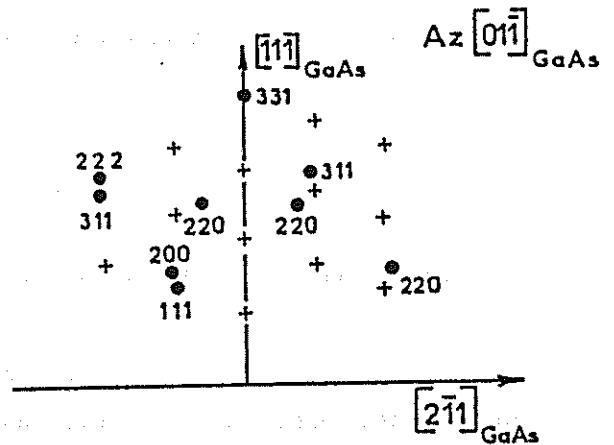
a



b



c



d

Figure 37

Dépôts de nickel :

sur n-GaAs(111)

a) Diagramme RHEED sous l'azimuth

$[11\bar{2}]$ de GaAs

b) Indexation du diagramme (a) :

(+) taches de diffraction de GaAs,
(o) et (•) taches de diffraction du
nickel

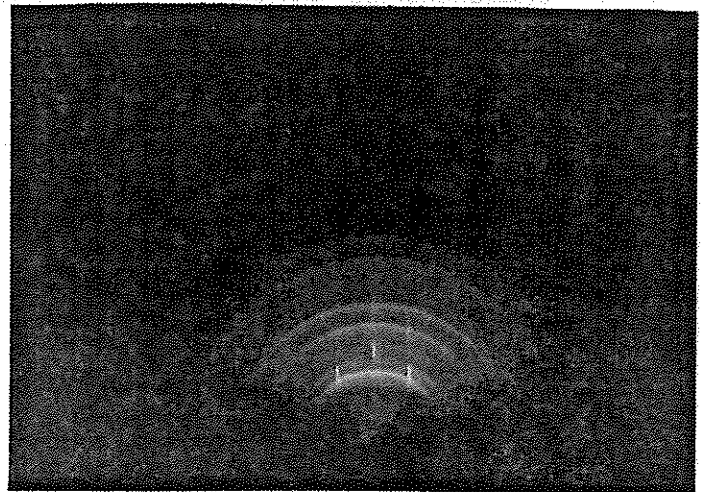
c) Diagramme RHEED sous l'azimuth

$[01\bar{1}]$ de GaAs

d) Indexation du diagramme (c)

sur n-InP(100)

e) Diagramme RHEED sous l'azimuth
 $[011]$ de InP.



e

représentées par des croix ; cette indexation est donnée dans l'Annexe II, figure 43).

La figure 36d montre que l'azimuth $[1\bar{1}2]$ de GaAs est identique à l'azimuth $[1\bar{1}2]$ de certains germes de nickel, et proche de l'azimuth $[1\bar{1}0]$ pour d'autres. Les diagrammes de diffraction correspondant à ces deux azimuths sont ceux observés sur les figures 34a et 34d respectivement. Leur superposition conduit à un diagramme similaire à celui de la figure 34d (azimuth $[1\bar{1}0]$). En effet, les taches (311) visibles sous l'azimuth $[1\bar{1}2]$ se confondent avec les taches (222) : d'une part, les distances interréticulaires de ces deux familles sont proches ($d_{Ni}(311) = 1.062 \text{ \AA}$ et $d_{Ni}(222) = 1.017 \text{ \AA}$, cf Annexe II), d'autre part, $([110], [311]) = 31.48^\circ$ et $([110], [111]) = 35.26^\circ$ [137]. L'étalement des taches sur les clichés RHEED permet donc de les confondre.

Cependant, la figure 37b sur laquelle nous avons reconstruit le diagramme du cliché 37a présente une situation plus complexe : le diagramme de diffraction du nickel peut se décomposer en deux diagrammes, symétriques par rapport à l'axe vertical ($[111]$ de GaAs), pour lesquels l'axe $[110]$ est incliné d'un angle θ par rapport à cette verticale. θ vaut environ 15° ; nous trouvons sur l'axe vertical une tache (331), qui appartient aux deux diagrammes ($([110], [331]) = 13.26^\circ$ [137]).

Nous retrouvons une tache (331) sur l'axe vertical du diagramme 37c ; deux taches d'ordre (220) sont présentes de part et d'autre de l'axe. Les autres taches ont été indexées, mais l'azimuth $[01\bar{1}]$ de GaAs ne coïncide pas avec un azimuth des germes de nickel.

Ces observations indiquent qu'il faut remplacer la relation (53) par :

$$(331)_{Ni} // (111)_{GaAs} \quad (54)$$

Il y a donc une épitaxie "en biais", la face (110) du nickel n'étant pas rigoureusement parallèle à la face (111) de GaAs. Le faible écart angulaire entre les relations (53) et (54) permet cependant d'obtenir un diagramme de diffraction par transmission correspondant à la face (110) du nickel. Cette légère désorientation du dépôt par rapport au substrat est sans doute due à des raisons énergétiques de construction de l'interface, ou à la rugosité de la surface (après polissage et décapage).

2.1.3 Dépôts sur n-InP

Comme nous l'avons signalé au début de cette partie, nous n'avons pas pu observer d'image des dépôts de nickel sur n-InP en microscopie électronique. Il a donc été impossible de vérifier si la croissance est réellement bi-dimensionnelle, comme l'indique l'analyse du courant transitoire (chapitre IV). Le diagramme de diffraction par réflexion de ces dépôts est constitué d'anneaux (figure 37e). Cela indique que le nickel se dépose sans orientation préférentielle sur n-InP.

La différence de structure entre les dépôts sur n-InP et n-GaAs est marquante. Il ne faut pas en rechercher l'origine dans la cristallographie des deux matériaux : les paramètres cristallins de InP et GaAs sont très proches (cf Annexe II). Par contre, le mécanisme de dépôt peut être en cause : nous avons vu au chapitre IV que le nickel forme d'abord une couche continue sur GaAs, avant que des germes 3D n'apparaissent, tandis que sur InP, une telle couche n'a pas été mise en évidence. Il est possible que cette couche métallique soit à l'origine de l'épitaxie du nickel, sur GaAs.

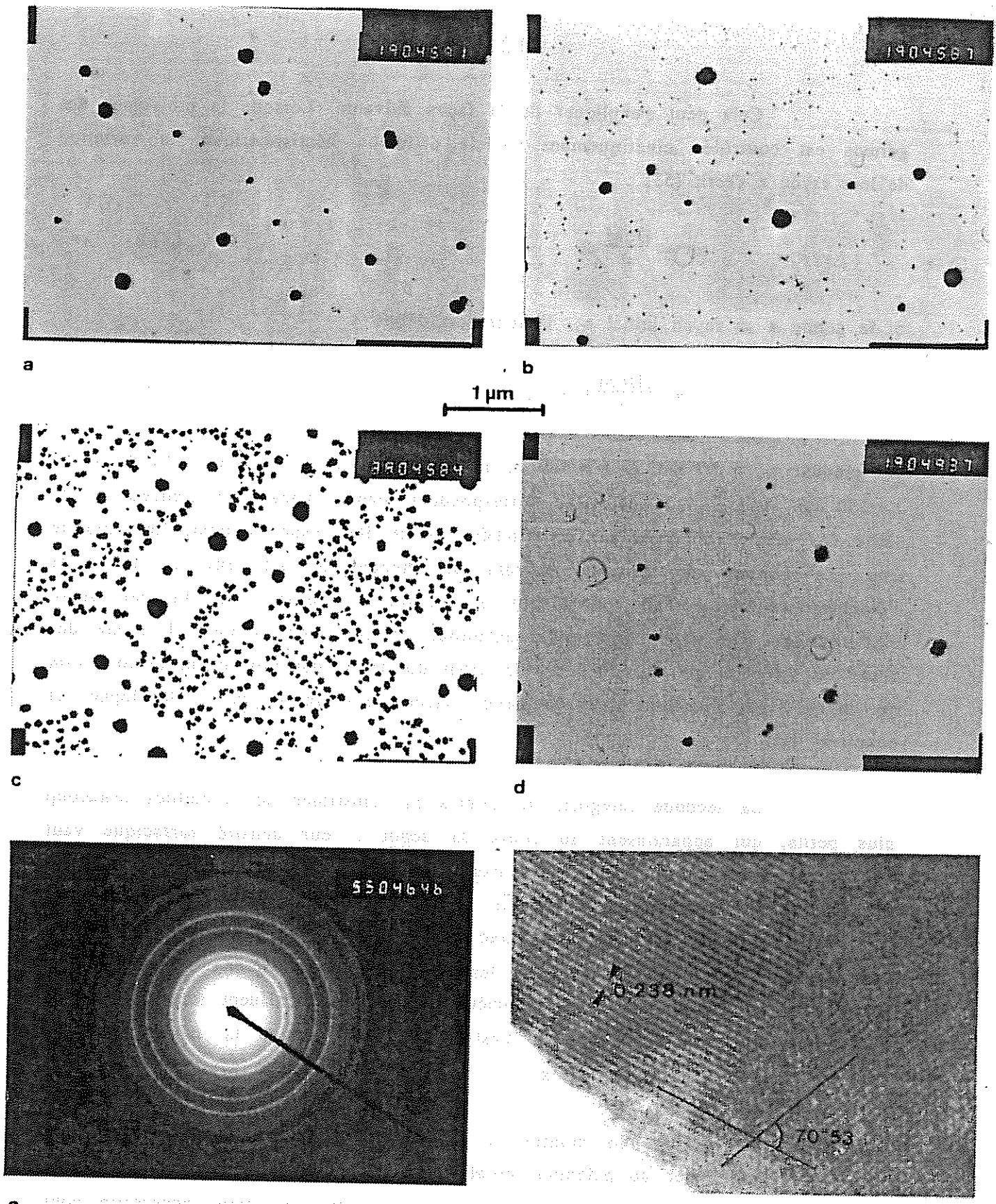
2.2 Dépôts d'argent

Contrairement aux dépôts de nickel, les dépôts d'argent que nous avons réalisés sont facilement observables en microscopie électronique à balayage ou par transmission. Même pour des temps de dépôt très courts, une partie des germes a une taille suffisante pour être visible au MEB. Par ailleurs, la faible adhérence de ces dépôts, sur n-GaAs comme sur n-InP, permet de réaliser des répliques extractives de bonne qualité pour une observation plus précise au MET (cf Annexe I).

2.2.1 Dépôts sur n-GaAs

La figure 38 présente des images MET des dépôts d'argent sur n-GaAs. Les germes sont quasi-hémisphériques (croissance tri-dimensionnelle), et l'on peut les classer en deux catégories.

La première catégorie est constituée par des germes qui, dès la première milliseconde de dépôt, ont un diamètre d'au moins 100 nm (figure 38a). La densité surfacique de ces germes vaut 10^8 cm^{-2} environ. Au cours du dépôt, leur taille augmente peu par rapport à leur taille initiale.



1 μm

Figure 38

Dépôts d'argent sur n-GaAs ($[Ag^+] = 10^{-2} M$)

- (a) $V_d = -0.9 V/ESS, t_d = 1 ms$
- (b) $V_d = -0.9 V/ESS, t_d = 10 ms$
- (c) $V_d = -0.9 V/ESS, t_d = 400 ms$
- (d) $V_d = 0 V/ESS, t_d = 1 ms$
- (e) Diffraction électronique par transmission d'un groupe de germes du cliché (c)
- (f) Image en microscopie haute résolution d'un gros germe du cliché (c)

Cela peut s'expliquer de la façon suivante. Lorsque la croissance des germes est contrôlée cinétiquement par la diffusion hémisphérique, la variation de leur rayon r s'écrit [53] :

$$r dr = \frac{DcM}{\rho} dt \quad (55)$$

Si le germe a un rayon initial r_0 , l'intégration donne :

$$r = \left(\frac{2DcM}{\rho} t + r_0^2 \right)^{1/2} \quad (56)$$

En prenant $r_0 = 50$ nm, et $t = 0.01$ s, on trouve $r = 67$ nm ; après 0.4 s de dépôt, $r = 150$ nm. Les valeurs calculées correspondent bien à l'ordre de grandeur de la taille des germes observés sur les clichés 38b et 38c respectivement. Cela montre que ces germes se forment, suivant un mécanisme différent de celui de l'électrocristallisation, au tout début du dépôt, et qu'ils croissent par dépôt électrolytique. On peut noter enfin qu'autour de ces gros germes, il existe des zones de diffusion très étendues dès le début du dépôt, qui provoquent la formation de larges zones interdites dans lesquelles aucun autre germe ne se développe (cf chapitre III).

La seconde catégorie de germes est constituée de cristallites beaucoup plus petits, qui apparaissent au cours du dépôt ; leur densité surfacique vaut 10^9 cm⁻² environ. Ces germes apparaissent en dehors des zones interdites créées par la première catégorie, comme le montrent les clichés 38a et 38c ; ces observations restent identiques quelque soient le potentiel de dépôt V_d et la concentration en ions Ag^+ , dans les limites où nous avons fait varier ces paramètres (cf chapitre IV). Les paramètres V_d et $[Ag^+]$ influent seulement sur la vitesse de croissance des germes, c'est-à-dire sur le temps t_d nécessaire pour observer les mêmes morphologies.

Le cliché 38d montre la surface d'une électrode de n-GaAs après qu'elle ait été trempée au potentiel initial $V_0 = 0$ V/ESS dans la solution de dépôt, pendant un temps très court (correspondant en pratique au temps nécessaire pour un dépôt de 1 ms). Bien qu'aucun courant n'ait traversé la jonction, un dépôt identique à celui montré sur le cliché 38a s'est formé sur cette électrode : on observe les gros germes de la première catégorie. Cela confirme le fait que les germes de la première catégorie (les plus gros) préexistent au dépôt électrolytique proprement dit.

Si l'électrode est trempée pendant un temps plus long dans l'électrolyte, les germes de la deuxième catégorie apparaissent au cours du temps. Nous avons mesuré par RBS (cf Annexe I) qu'après une seconde, l'électrode est recouverte par l'équivalent de quatre monocouches d'argent pour $[Ag^+] = 10^{-2}$ M, et d'une seule pour $[Ag^+] = 10^{-3}$ M. Ceci expliquerait que la nucléation des germes d'argent et l'existence de deux populations ne dépendent pas de la polarisation de l'électrode.

L'existence d'un dépôt sans courant, très rapide, nous permet de comprendre a posteriori la similitude entre les courants transitoires de dépôt observés sur n-GaAs et sur une électrode d'argent (Chapitre IV, figures 30 et 31, a et c). En effet, le dépôt électrolytique a lieu sur une surface déjà partiellement recouverte d'argent. Nous avons vu au chapitre II que même si le recouvrement n'est pas total, l'électrode se comporte comme une électrode Schottky. Tout se passe donc comme si l'on avait une électrode d'argent avec en surface le même équilibre d'adsorption/désorption. On observe donc le courant décroissant associé à cet équilibre, composé avec le courant de croissance des plus petits germes.

Enfin, nous avons étudié la structure cristallographique des germes formés. Le diagramme de diffraction de la figure 38e, d'un ensemble de germes du dépôt montré sur la figure 38c, est formé d'anneaux qui indiquent que ces germes sont disposés sur la surface de n-GaAs sans orientation préférentielle. L'examen de l'un de ces germes en microscopie à haute résolution (figure 38f) permet de visualiser les plans (111) de l'argent ($d_{Ag(111)} = 2.38 \text{ \AA}$). Nous observons sur ce même cliché des macles suivant ces plans (111). Ces observations indiquent également que tous les germes sont des cristaux d'argent. Leur composition chimique est donnée par la figure 39, qui présente le spectre d'analyse X par dispersion d'énergie pour un germe : on n'observe qu'un seul pic, qui correspond à l'argent. Le pic de cuivre provient du support de l'échantillon. Nous avons indiqué la position à laquelle devrait apparaître le signal correspondant à l'arsenic s'il y en avait.

2.2.2 Dépôts sur n-InP

La figure 40 présente des images au MET de dépôts d'argent sur n-InP. Les germes sont, comme sur n-GaAs, quasi-hémisphériques. Au début du dépôt, nous observons également de gros germes, de diamètre supérieur à 100 nm, et dont

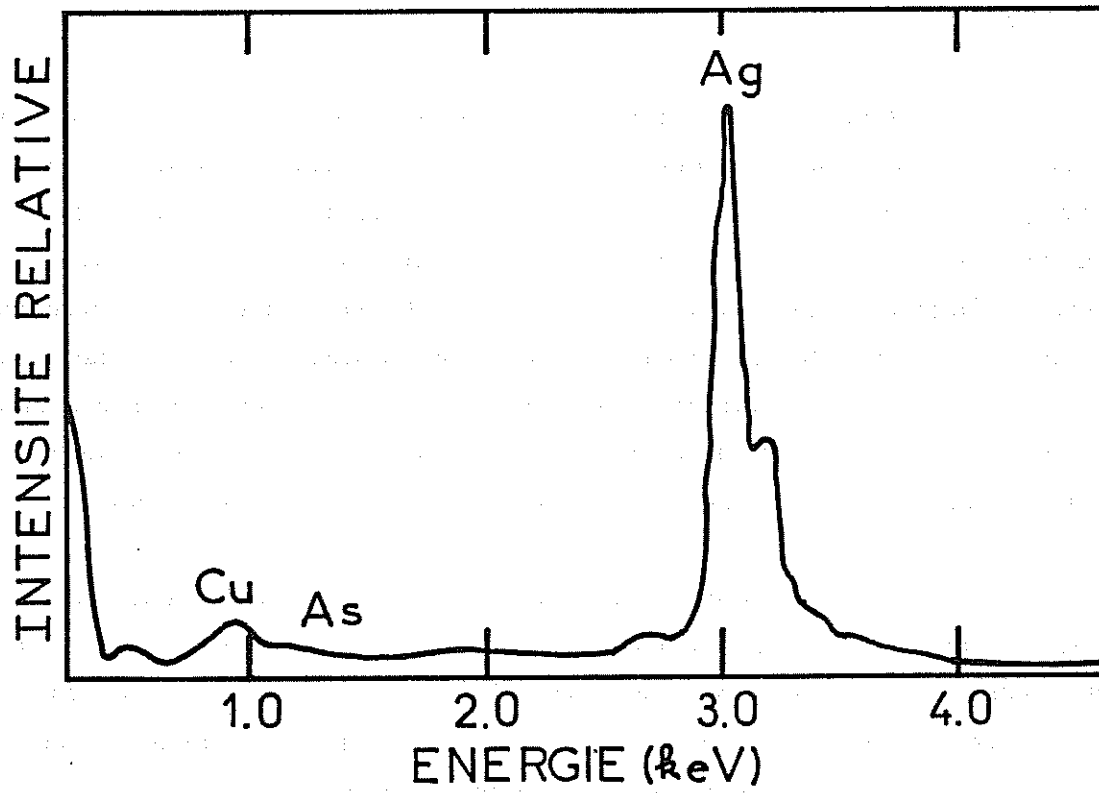


Figure 39

Spectre d'analyse X par dispersion d'énergie d'un germe d'argent du dépôt présenté sur la figure 38d

la densité surfacique est 10^8 cm^{-2} environ (figure 40a). Le cliché 40d, qui montre la surface d'une électrode trempée dans la solution de dépôt au potentiel initial $V_0 = 0 \text{ V/ESS}$ pendant un temps très court (correspondant à un dépôt de 1 ms), indique que ces germes proviennent également d'un dépôt sans courant des ions Ag^+ sur n-InP. La présence de ce dépôt explique, de la même façon que sur n-GaAs, l'allure du courant transitoire de dépôt (figures 30b et 31b). Nous observons cependant que le dépôt sans courant est plus lent que sur n-GaAs, et qu'il dépend plus de la concentration de l'électrolyte en ions métalliques.

Au cours du dépôt, d'autres germes apparaissent progressivement (figures 40b et 40c). Il n'est pas possible, après 0.1 s de dépôt (cliché 40c), de séparer les germes en deux catégories comme pour les dépôts sur n-GaAs. Le tableau 7 présente les valeurs de la densité surfacique totale des germes pour différents potentiels de dépôt V_d , et différents temps de dépôt t_d , lorsque la concentration en ions Ag^+ est $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M}$. La densité finale (au bout de 0.1 s de dépôt) ne dépend pas de V_d , et vaut environ 10^9 cm^{-2} . Par contre, le temps nécessaire pour atteindre cette densité diminue lorsque le potentiel devient plus négatif. Nous avons enfin remarqué que, au contraire des dépôts sur n-GaAs, le nombre de germes diminue avec la concentration de l'électrolyte en ions Ag^+ . Nous n'avons pas pu obtenir de résultats significatifs pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ M}$.

Ces résultats ne sont pas tout à fait en accord avec ceux obtenus à partir de l'analyse du courant transitoire de dépôt (tableau 6) : nous avons trouvé que la nucléation était instantanée pour $[\text{Ag}^+] = 10^{-2} \text{ M}$. Le spectre des tailles observées pour les germes de la figure 40c ne laisse pourtant aucun doute sur le fait qu'ils sont apparus à des instants différents. L'analyse est sans doute faussée par une déformation très rapide du courant transitoire due à la coalescence des zones de diffusion (la durée pendant laquelle l'équation (32) est vérifiée est très courte).

2.3 Dépôts de cuivre et de plomb

La figure 41 présente quelques images des dépôts de cuivre sur n-InP et n-GaAs, et de plomb sur n-GaAs. Il n'a pas été possible de faire des observations satisfaisantes de ces dépôts. En effet, le pouvoir de résolution du MEB est trop faible pour nous permettre d'observer l'intégralité des dépôts. D'autre part, le cuivre et le plomb sont suffisamment adhérents, sur n-GaAs et n-InP, et insuffisamment

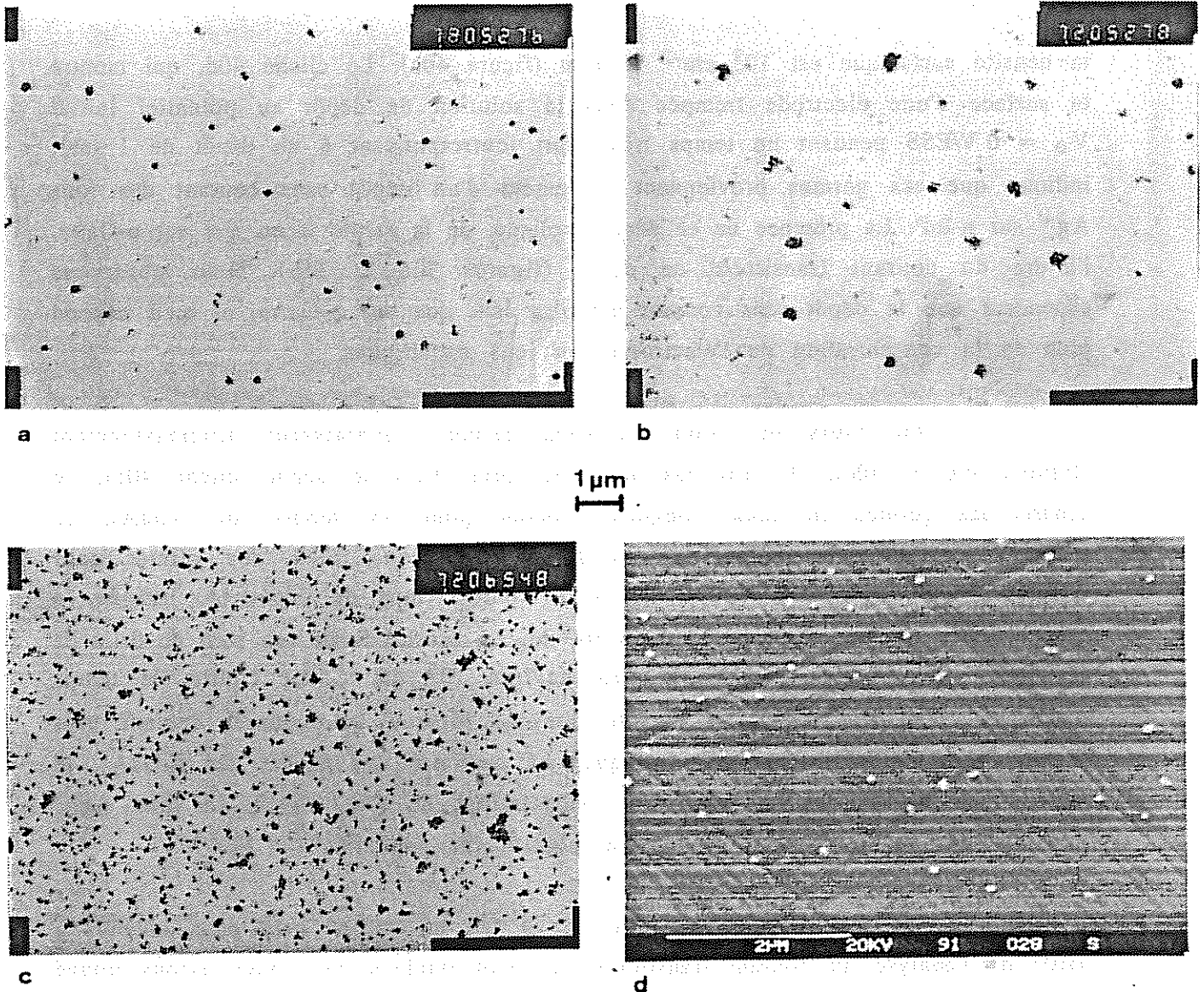


Figure 40

Dépôts d'argent sur n-InP ($[Ag^+] = 10^{-2} M$)

- (a) $V_d = -0.4 V/ESS, t_d = 1 ms$
- (b) $V_d = -0.4 V/ESS, t_d = 10 ms$
- (c) $V_d = -0.4 V/ESS, t_d = 100 ms$
- (d) $V_d = 0 V/ESS, t_d = 1 ms$

V_d (V/ESS) \ t_d (ms)	1	10	100
-0.3	$2 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^9$
-0.5	$3 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^8$	10^9
-0.7	$8 \cdot 10^7$	10^9	10^9

Tableau 7

Densité de germes (cm^{-2}) des dépôts d'argent sur n-InP [Ag^+] = 10^{-2} M)

stables chimiquement, pour nous empêcher de réaliser des répliques extractives de façon reproductible (cf Annexe I).

Les dépôts de cuivre sur n-InP (figure 41a) et sur n-GaAs (figure 41b), se présentent sous la forme de germes quasi-hémisphériques. Sur n-InP, les germes ont des tailles assez différentes les unes des autres, ce qui indique une nucléation progressive (figure 41a). Sur n-GaAs, la population de germes est plus homogène du point de vue de leur taille. Ces résultats semblent en accord avec ceux obtenus par l'analyse du courant transitoire de dépôt et présentés dans le tableau 6 (chapitre IV).

Les germes de plomb déposés sur n-GaAs sont également tri-dimensionnels (figure 41c et 41d). La figure 41d montre cependant que leur forme peut être notablement différente d'un hémisphère comme cela a déjà été observé pour des dépôts de plomb sur d'autres substrats [142] ; il y a des germes de forme allongée, plutôt rectangulaires. Les dimensions très différentes de ces germes indiquent également que la nucléation est progressive. Nous n'avons pas pu analyser le courant transitoire de dépôt dans ce cas.

3. Influence du substrat sur les dépôts électrolytiques : comparaison entre GaAs, InP et des substrats conducteurs

3.1 Cas du nickel

L'analyse du courant transitoire de dépôt a montré que, sur n-GaAs, le nickel se dépose vraisemblablement suivant un mécanisme de type Stranski-Krastanov : après la formation d'une première couche bi-dimensionnelle, des cristallites tri-dimensionnels épitaxiaux (en anglais TEC) apparaissent. Weil et al. [130, 143-145] ont étudié l'électrocristallisation du nickel, en mode galvanostatique, sur des monocristaux de cuivre, dans un électrolyte semblable à celui que nous avons utilisé. Ces dépôts se présentent également sous forme de TEC. Cependant, l'apparition des TEC est observée seulement après qu'une charge électrique, suffisante à la formation d'une première couche bi-dimensionnelle, se soit écoulée à travers l'interface [144]. Weil et al. ne concluent pas quant à l'existence d'une sous-couche bi-dimensionnelle, signalée par d'autres auteurs [146-148], et dont l'observation au microscope électronique paraît très difficile. Très récemment, à partir d'observations in-situ avec un microscope à effet tunnel, Thundat et al [149]

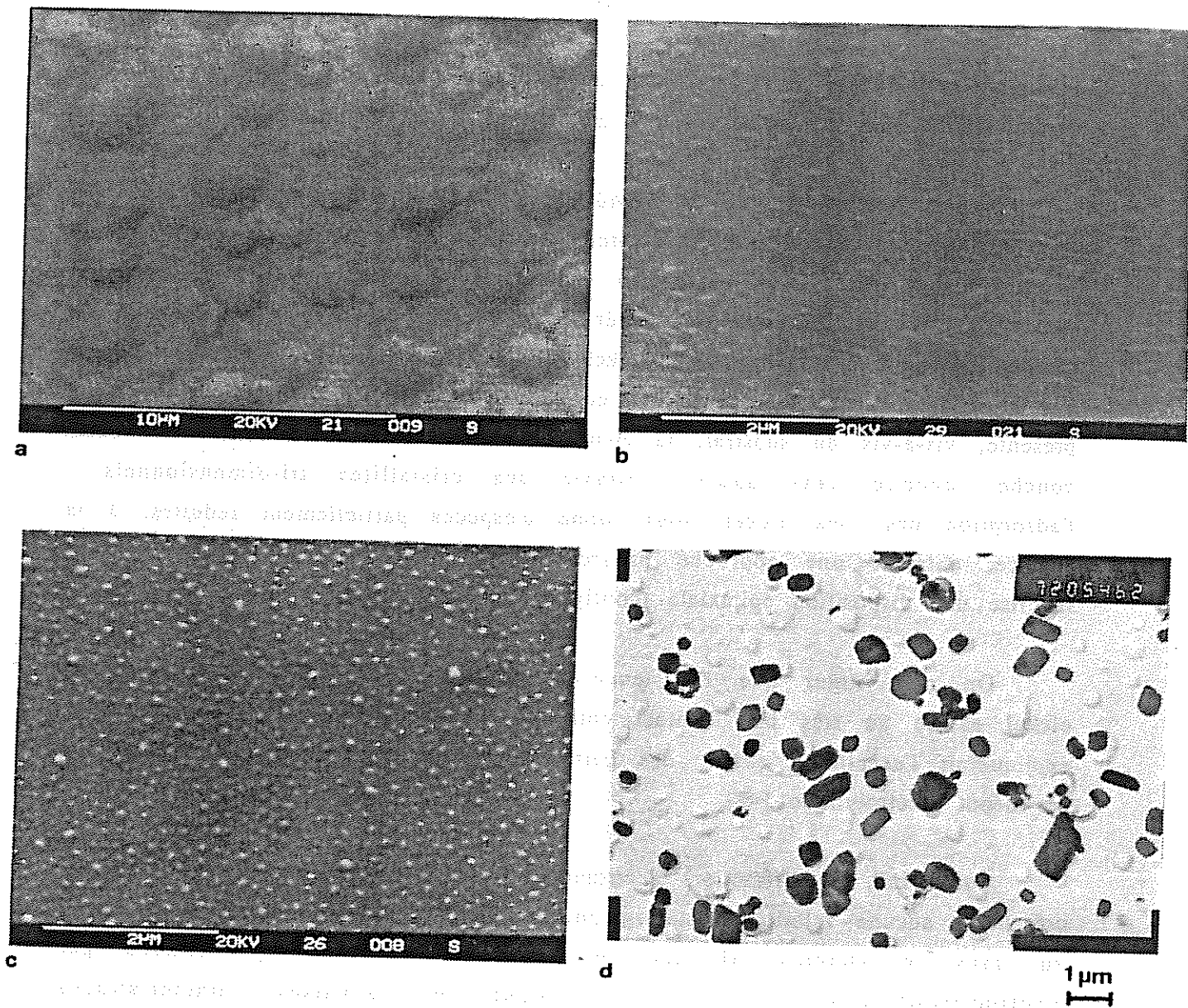


Figure 41

Dépôts de cuivre

(a) sur n-InP : $V_d = -0.5$ V/ECS, $t_d = 0.4$ s

(b) sur n-GaAs : $V_d = -0.8$ V/ECS, $t_d = 0.1$ s

Dépôts de plomb sur n-GaAs

(c) $V_d = -0.8$ V/ECS, $t_d = 1$ s

(d) $V_d = -1.1$ V/ECS, $t_d = 1$ s

ont mis en évidence le même type de croissance (Stranski-Krastanov), pour le dépôt électrolytique de nickel sur un monocristal de germanium.

D'après Weil et al. [130] et Thundat et al. [149], la formation d'une couche bi-dimensionnelle est due à une forte interaction entre le nickel et le substrat. Cette couche, quand elle existe, reste peu épaisse et se recouvre de cristallites tri-dimensionnels, car la croissance latérale est gênée par des intermédiaires de réaction adsorbés sur la surface du nickel déjà déposé [130, 150, 151]. Nous n'avons pas eu accès à la structure de la sous-couche. Cependant, il est fort probable qu'elle présente, vis-à-vis du substrat, la même relation d'épitaxie que les TEC. Cette couche favorise sans doute l'épitaxie des cristallites tri-dimensionnels : l'adsorption des ions nickel, sous forme d'espèces partiellement réduites, à la surface, entraîne une approche progressive vers le réseau cristallin, ce qui favorise une disposition épitaxiale (configuration de plus basse énergie du dépôt).

On peut noter que l'existence d'une sous-couche bi-dimensionnelle de nickel assure un très bon contact entre le semi-conducteur et le métal. Cela expliquerait l'excellente qualité des barrières de Schottky nickel/n-GaAs réalisées par dépôt électrolytique [48].

Sur n-InP, la diffraction électronique montre que les dépôts de nickel ne présentent aucune relation cristallographique avec le substrat. Nous avons aussi vu dans le chapitre II que les barrières de Schottky formées par électrocristallisation sur n-InP présentent de mauvaises caractéristiques électriques [113], sans doute à cause d'une dégradation de l'interface, liée à la corrosion cathodique de la surface de InP lors du dépôt [152]. La corrosion de la surface se traduit en particulier par la formation de boules d'indium [153], qui provoquent la disparition de l'organisation cristallographique initiale de la surface du substrat. Dans le cas du dépôt de nickel, la dégradation de la surface est favorisée par la très faible courbure de bandes nécessaire au démarrage du dépôt (tableau 1) : les électrons sont en effet disponibles en grand nombre pour la corrosion cathodique. Cette dégradation de la surface pendant le dépôt expliquerait l'absence d'épitaxie du nickel sur n-InP.

Pourtant, l'analyse du courant transitoire de dépôt indique une croissance bi-dimensionnelle, qui s'accorde mal avec une désorganisation cristallographique de la surface qui accompagnerait la décomposition de celle-ci. On peut avancer plusieurs hypothèses sur l'origine de ce désaccord. D'abord, le courant transitoire

que nous observons et que nous avons analysé au chapitre IV (figure 24) peut contenir des éléments qui ne sont pas liés au dépôt de nickel (réduction de l'électrolyte, décomposition de l'électrode). Nous avons signalé au chapitre III que cela peut provoquer des erreurs quant à la détermination des modes de nucléation et de croissance. En second lieu, le nickel déposé est réactif vis-à-vis d'InP (surtout avec l'indium, voir plus bas 4.1.1) ; cela pourrait expliquer que la croissance soit bi-dimensionnelle, malgré la décomposition de la surface de l'électrode. Une caractérisation approfondie de la structure de l'interface, avec d'autres techniques d'observation (microscopie de lames minces et de coupes transverses par exemple), serait nécessaire pour pouvoir discuter plus avant.

3.2 Cas de l'argent

Les dépôts d'argent que nous avons obtenus sur n-GaAs et n-InP sont formés de germes tri-dimensionnels. Ces germes ont la même allure que ceux observés par Astley et al [51] et Gunawardena et al [62] sur carbone vitreux. Sur n-GaAs et n-InP, au contraire du carbone vitreux, ces germes se forment spontanément sur le substrat. Ce dépôt sans courant est vraisemblablement de nature électrochimique plutôt que chimique car l'argent ne réagit pas avec GaAs. De même, une adsorption spécifique s'accorderait mal avec la poursuite de la croissance au-delà de quelques couches, pour former des germes aussi gros que ceux que nous observons. La figure 12a (chapitre II), indique qu'au potentiel de repos, le niveau redox de l'argent est situé dans le bas de la bande interdite de GaAs, en-dessous de l'état de surface E_s . Il est donc probable que le dépôt sans courant soit un déplacement chimique, lié à l'injection de trous dans cet état E_s , depuis les ions Ag^+ . Les trous injectés provoquent la rupture de liaisons de surface car l'état E_s est un intermédiaire dans la corrosion de GaAs [107] (le semi-conducteur se décompose simultanément au dépôt). Sur n-InP, le même mécanisme est en principe possible, d'après la figure 12b. Cependant, l'état E_s est dans ce cas proche de la bande de conduction, et sans doute vide d'électrons. Cela défavorise le transfert de trous depuis la solution, et expliquerait que le dépôt sans courant soit plus lent sur n-InP que sur n-GaAs.

3.3 Conclusion

Nous avons comparé les dépôts que nous avons réalisés sur n-GaAs et n-InP à ceux obtenus sur des électrodes métalliques, rapportés dans la littérature. Cette comparaison montre que la structure du film métallique dépend plus des

interactions chimiques entre le métal déposé et le substrat, que de la nature conductrice du matériau. Ainsi, le nickel se dépose de façon analogue sur le cuivre et n-GaAs, mais pas sur n-InP. De même, il y a peu de différences entre les dépôts d'argent réalisés sur carbone vitreux, n-GaAs et n-InP.

La structure électronique du substrat intervient cependant sur le mécanisme de dépôt : dans le cas de l'argent par exemple, on observe un dépôt spontané sur n-GaAs et n-InP, que l'on peut relier à la présence d'un état de surface. La position différente de cet état dans la bande interdite induit des différences dans la cinétique de dépôt sur n-GaAs et n-InP. D'après les résultats présentés au chapitre II, cette influence reste toutefois limitée aux premières étapes du dépôt (nucléation et début de la croissance). En effet, très rapidement, une morphologie critique est atteinte, et tout se déroule comme si l'électrode était métallique.

4. Comparaison des dépôts électrolytiques et des dépôts par évaporation

Nous avons rappelé au début de ce chapitre les différences, d'origine mécanistique, qui peuvent exister a priori entre les interfaces métal/semiconducteur formées par évaporation sous vide et par dépôt électrolytique. Afin de préciser l'influence du mécanisme de dépôt sur la structure du film métallique, nous avons comparé les dépôts réalisés suivant ces deux méthodes.

4.1 Rappels sur la structure des interfaces métal/semi-conducteur formées par évaporation

4.1.1 Cas du nickel

Lorsqu'il est évaporé sous vide, sur GaAs [82, 83, 154, 155] et InP [80, 81, 154, 155], le nickel se dépose suivant un mécanisme de type Frank-van der Merwe (croissance bi-dimensionnelle), à cause de la forte réactivité avec ces deux matériaux. Sur GaAs, il se forme d'abord un composé ternaire, identifié comme étant Ni_2GaAs par Ogawa [84], et Ni_3GaAs par Sands et al. [82]. Cette réaction reste cependant limitée à quelques couches atomiques à l'interface, tant que la température est inférieure à 200°C . Avec InP, le nickel réagit plus fortement [155] ; on observe directement la formation d'un composé binaire

nickel/phosphore (Ni_2P_5 ou Ni_3P) [80, 81, 154], l'indium étant expulsé vers la surface. Du point de vue de la structure cristalline, les dépôts réalisés à la température ambiante, tant sur GaAs que sur InP sont polycristallins, et sans relation avec le substrat.

4.1.2 Cas de l'argent

Au contraire du nickel, l'argent est un métal qui ne présente que très peu d'interactions avec GaAs et InP [74-80]. Pour cette raison, il a été largement utilisé pour étudier la formation des barrières de Schottky. En effet, il n'est pas nécessaire a priori de prendre en compte la création d'états de surface par réaction chimique entre le métal et le semi-conducteur [74-78], et le calcul théorique est plus simple à appréhender. Les interactions Ag/InP sont cependant plus prononcées que les interactions Ag/GaAs [79-80].

Tous ces dépôts sont formés d'îlots métalliques : la croissance est du type Volmer-Weber. Bolmont et al [78, 134] ont montré que ces îlots présentent, sur la face (110) de GaAs, les relations d'épitaxie suivantes avec le substrat :

$$(441)_{\text{Ag}} // (110)_{\text{GaAs}} \quad (56)$$

$$\text{et } (\bar{1}\bar{1}8)_{\text{Ag}} // (001)_{\text{GaAs}} \quad (57)$$

Les îlots sont délimités par les plans compacts (111) et $(1\bar{1}\bar{1})$, et ont de ce fait, une forme "en toit d'usine" [134].

4.1.3 Cas du cuivre

Le cuivre est un métal qui se comporte de façon intermédiaire entre l'argent et le nickel. La morphologie observée est celle de germes tri-dimensionnels, comme pour l'argent [80, 81, 156], sur GaAs et InP. Cependant, des interactions chimiques, quoique moins fortes pour le nickel, existent avec le substrat, notamment avec InP : des liaisons Cu-P sont formées, et l'indium est expulsé vers la surface [81, 155, 157]. L'existence de cette réaction conforte l'hypothèse d'une croissance de type Stranski-Krastanov, avancée par Hughes et al. [81], et Cao et al [156].

4.2 Influence de la méthode de dépôt sur la structure de l'interface

4.2.1 Considérations générales

La condensation d'une vapeur métallique sur une surface pour former un dépôt cristallin, libère une énergie de l'ordre de l'enthalpie de sublimation du métal. Cette énergie correspond à la formation de liaisons métalliques (environ 4 eV par atome [102]). Cet apport d'énergie à la surface du substrat peut provoquer la rupture de liaisons de surface, et initie ainsi des réactions chimiques interfaciales entre le métal déposé et le substrat [135]. Il n'existe, à notre connaissance, que peu d'études de la nucléation des dépôts métalliques sur GaAs et InP par évaporation qui nous permettent de faire une comparaison avec nos résultats. Nous pouvons donc seulement comparer des dépôts déjà assez épais.

Dans le cas où le dépôt est réalisé par voie électrolytique, l'énergie libérée par la formation du cristal est en grande partie réutilisée lors de la réaction électrochimique, notamment pour permettre la désolvatation des ions. L'énergie réellement dissipée au niveau du substrat correspond plutôt à $e\eta_c$, où η_c est la surtension de cristallisation (cf chapitre II). Nous avons vu au chapitre II que le transfert électronique a lieu sur l'état de surface E_s . La surtension de cristallisation est alors inférieure ou égale à l'écart entre le niveau redox de l'électrolyte et le niveau E_s . En pratique, cette surtension n'excède donc jamais quelques centaines de millivolts (cf tableau 1). Ainsi, l'énergie qui peut être utilisée dans la rupture de liaisons de surface est de l'ordre de 0.1 eV par atome, ce qui n'est pas favorable à l'initiation d'une réaction chimique interfaciale.

Malgré cette absence a priori de réaction solide entre le substrat et les atomes déposés les dépôts formés par électrocristallisation peuvent être très adhérents sur le substrat (par exemple le nickel), voire plus adhérents que ceux réalisés par évaporation, lorsque le substrat est maintenu à température ambiante (cas du platine et de l'or). Cela indique la formation de liaisons fortes entre le métal et le semi-conducteur. De telles liaisons ont été détectées par EXAFS par Ollier et al. [158] dans le cas d'un dépôt électrolytique de cuivre sur InP. D'autres auteurs ont mis en évidence, par des mesures de photocopacité, des états de surface différents des états induits par le caractère métallique du dépôt (MIGS), pour des dépôts de platine et de ruthénium sur n-GaAs [107]. Ces états révèlent également l'existence de liaisons chimiques fortes métal/substrat. Ces liaisons se forment préférentiellement sur certains sites de la surface : il a été montré que l'on peut

changer la répartition spatiale des germes de platine et de ruthénium, électrocrystallisés sur n-GaAs, en faisant subir à l'électrode un traitement chimique préalable, qui fait varier la densité et la répartition des états de surface associés aux sites de nucléation [107].

4.2.2 Influence du mécanisme réactionnel dans le cas du dépôt électrolytique

Nous avons évoqué plus haut la possibilité d'obtenir, par électrocrystallisation, des dépôts très adhérents sur le substrat. Le mécanisme réactionnel intervient sur la possibilité de former des liaisons plus ou moins fortes entre le métal déposé et le semi-conducteur. Par exemple, il semble a priori plus facile de former une liaison lorsque le transfert électronique a lieu vers des ions désolvatés déjà fixés sur la surface (adions), plutôt que vers des ions encore en solution et entourés de molécules d'eau [159]. Cela est confirmé par les deux exemples antagonistes de l'argent et du nickel. En effet, l'argent se dépose par un déplacement chimique, qui s'accompagne de la corrosion de l'électrode. La réaction, mono-électronique, est très rapide ; l'échange de charges se fait très facilement par effet tunnel à travers la double couche. Cela conduit à une liaison très faible entre les atomes métalliques déposés et le substrat. L'absence de réactivité à l'interface ne permet d'ailleurs pas la création d'une interaction plus forte. Par contre, les ions Ni^{2+} sont réduits très lentement, et en plusieurs étapes : ils commencent par s'adsorber à la surface, sous forme de cations hydroxylés NiOH^+ , avant d'être complètement réduits en nickel. Le transfert électronique a donc lieu alors que les ions sont déjà sur la surface, ce qui favorise un partage des électrons entre le dépôt métallique et les atomes du substrat. On obtient alors un dépôt très adhérent.

Le mécanisme réactionnel peut également intervenir sur la structure des germes formés : le palladium [160-161] et le platine [46, 125], déposés en milieu aqueux, forment de petites particules de quelques nanomètres, qui s'agglomèrent en paquets de 50 à 100 nm. Lorsqu'un fort dégagement d'hydrogène accompagne le dépôt, les germes sont beaucoup plus étalés sur la surface [125], mais restent quand même différents de ceux obtenus par évaporation. Il est notable que, bien que la réactivité du palladium [162-165] soit beaucoup plus importante, à température ambiante, que celle du platine [82, 166-168], on obtient la même morphologie pour les dépôts électrolytiques de ces deux métaux, quelque soit le substrat.

Comme pour les dépôts de nickel, la morphologie des dépôts de palladium et de platine est régie par l'adsorption d'espèces à la surface. La croissance des germes est inhibée par des ions OH^- qui s'adsorbent sur le métal déjà déposé, et le dépôt ne peut se poursuivre que par la nucléation de nouveaux germes sur les premiers [161]. Lors du dégagement d'hydrogène, les ions H^+ sont préférentiellement réduits sur les particules de métal noble ; les intermédiaires adsorbés qui accompagnent cette réaction empêchent alors la nucléation des particules les uns sur les autres, et obligent le dépôt à s'étaler sur la surface [125].

4.2.3 Comparaison des deux méthodes de dépôt

La structure des interfaces métal/semi-conducteur formées par évaporation sous vide dépend essentiellement de la température du substrat, qui contrôle l'activation des réactions chimiques, et de la vitesse d'évaporation, qui contrôle le flux d'atomes métallique en surface. Dans le cas de l'électrocristallisation, la situation est plus complexe. En effet, la structure des dépôts formés peut dépendre : (i) de la force de la complexation des ions en solution, (ii) de la présence de réactions concurrentes (dégagement d'hydrogène par exemple) et (iii) de l'adsorption de certaines espèces à la surface de l'électrode. Il n'est pas possible de modifier ces phénomènes indépendamment les uns des autres. Lorsque l'on fait varier des paramètres simples tels que la surtension ou la composition de la solution, on ne peut donc pas faire varier directement la vitesse de dépôt par exemple.

Cependant, c'est grâce à cette complexité que l'électrocristallisation permet d'obtenir, pour un substrat donné et un métal donné, une plus grande variété que l'évaporation dans la structure des dépôts.

CONCLUSION GENERALE

Les résultats que nous avons présentés dans ce travail ont permis de décrire les étapes de l'électrocristallisation des métaux sur n-GaAs et n-InP.

La nucléation est fortement influencée par le substrat : au début du dépôt, le transfert électronique a lieu par l'intermédiaire d'un état de surface. La surtension nécessaire au démarrage du courant est, en général, plus élevée que sur une électrode métallique : il faut (i) que l'état de surface soit dans une position, par rapport au niveau redox de la solution, qui permette le transfert de charges, et (ii) que la courbure de bandes soit telle que la densité d'électrons en surface soit assez élevée. Du point de vue de la morphologie des dépôts, le substrat intervient dans la répartition des germes en surface et dans le mode de nucléation. Cependant, le mécanisme de réduction des ions métalliques, et la présence d'autres réactions simultanées (dégagement d'hydrogène par exemple) peuvent avoir une influence importante.

L'influence de ces derniers paramètres est en effet déterminante en ce qui concerne les modes de croissance des dépôts. L'électrode partiellement recouverte se comporte très rapidement comme une électrode de type Schottky c'est-à-dire que les électrons sont transférés par l'intermédiaire du métal déjà déposé. Tout se passe alors comme si l'on avait une électrode métallique, en série avec une diode ; le potentiel appliqué est décalé à cause de la courbure de bandes dans le semi-conducteur. La croissance dépend alors uniquement des conditions de dépôt à l'interface métal/solution, et plus du tout du substrat.

Les différences que nous avons mises en évidence entre les dépôts formés par électrocristallisation et par évaporation sous vide présentent un double intérêt. D'abord, l'origine des liaisons à l'interface étant différente, il est probable que les états de surface créés sur le semi-conducteur le sont aussi [36]. L'étude spectroscopique de ces états de surface, et leur corrélation avec la position du niveau de Fermi du métal déposé par rapport aux bandes du semi-conducteur permettait sans doute d'améliorer encore la compréhension de la formation de ces systèmes, notamment de la fixation de la hauteur de barrière. Ensuite, l'exemple du nickel nous a montré qu'il est possible d'obtenir par voie électrolytique des couches métalliques cristallographiquement mieux organisées que par

évaporation. Sur le plan pratique, on peut espérer fabriquer des contacts de meilleure qualité.

Pour étudier ces différents aspects, il semble intéressant de combiner plusieurs démarches :

(i) Les dépôts formés devraient être caractérisés de façon plus poussée du point de vue structural, par des méthodes telles que la microscopie à haute résolution utilisant des lames minces et des coupes transverses, ou le LEED. Des méthodes in-situ apporteraient également des informations précieuses sur les tous premiers instants du dépôt (éllipsométrie, microscopie à effet tunnel).

(ii) Les liaisons métal/semi-conducteur pourraient être caractérisées par des méthodes spectroscopiques (EXAFS, XPS, Auger), et comparées aux résultats obtenus pour des études similaires en ultra-vide.

(iii) Enfin, l'importance des interactions métal/substrat pourrait être mieux cernée en réalisant des dépôts de différentes morphologies, pour un même métal. Ces dépôts, qui pourraient être obtenus en faisant varier les conditions électrochimiques, notamment en utilisant des complexants, pourraient également être optimisés en vue d'applications pratiques.

ANNEXE I

ASPECTS EXPERIMENTAUX

1. Electrodes semi-conductrices

Les électrodes semi-conductrices sont découpées, en disques de 6 mm de diamètre, dans des tranches monocristallines orientées (face (100), sauf indication contraire) fournies par la Société MCP. Le taux de dopage est de $6.8 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-3} et $1.2 \cdot 10^{16}$ atomes. cm^{-3} pour n-GaAs. Il est de $4.5 \cdot 10^{15}$ atomes. cm^{-3} et $1.5 \cdot 10^{16}$ atomes. cm^{-3} pour n-InP. Un contact ohmique est assuré, sur la face arrière des électrodes, par un alliage Au-Ge évaporé sous vide, recuit, pour n-GaAs, à 400°C sous atmosphère d'argon. Les électrodes et les supports sur lesquels elles sont collées sont enrobés, sauf la face active, dans une résine isolante.

Avant d'être utilisées, les électrodes sont polies avec une pâte diamantée jusqu'à la granulométrie 1 μm . Afin d'éliminer les produits de polissage, elles sont dégraissées à l'éthanol et à l'hexane. Elles sont ensuite décapées chimiquement. Pour n-GaAs, on utilise un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (25/2/2), et pour n-InP une solution à 0.6 % de brome dans le méthanol. Pour ces deux matériaux, le décapage est achevé avec une solution à 0.1 % environ de brome dans le méthanol. Après chaque étape, les électrodes sont rincées à l'eau et séchées à l'argon.

2. Solutions électrolytiques

Les dépôts électrolytiques ont été réalisés dans des solutions aqueuses. Excepté dans le cas du nickel, et sauf indication contraire, l'électrolyte support est l'acide perchlorique molaire. Les concentrations en sels métalliques sont 10^{-2} , $2 \cdot 10^{-3}$ ou 10^{-3} M. Les sels utilisés sont CuSO_4 , AgNO_3 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Pour les dépôts de nickel, nous avons utilisé la traditionnelle solution de Watts [101] :

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 300 g.l⁻¹

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35 g.l⁻¹

H_3BO_3 40 g.l⁻¹

Le pH est ajusté à 4.5 avec de l'ammoniaque, et la température de travail est 50°C (tous les autres métaux sont déposés à température ambiante).

3. Méthodes électrochimiques

3.1 Electrocrystallisation

Nous utilisons une cellule électrochimique classique à trois électrodes. L'électrode de travail est en rotation ($1600 \text{ trs.min}^{-1}$ habituellement). L'électrode de référence est, soit l'électrode au calomel saturé (E.C.S), soit (pour les dépôts d'argent) l'électrode au sulfate saturé (E.S.S). La contre électrode est une grille de platine. Le dispositif expérimental complet est représenté sur la figure 42. Pour réaliser un dépôt, on procède de la façon suivante : le générateur de signaux (HI-TEK Instruments PPRI) impose à l'électrode de travail par l'intermédiaire du potentiostat un créneau de potentiel à la valeur V_d et pendant la durée t_d . Le potentiel de repos est choisi en dehors du domaine d'électrocrystallisation. Le courant de dépôt est enregistré et digitalisé par un enregistreur (DATLAB DL 2200), et restitué ensuite sur une table traçante. La cellule est équipée d'un dispositif qui synchronise le début du créneau de potentiel avec le trempage de l'électrode (par la chute d'un volume dans l'électrolyte). Le temps de prétrempage de l'électrode est ainsi réduit, ce qui permet de limiter l'influence éventuelle de dépôts chimiques.

3.2 Mesures d'impédance

La cellule électrochimique est identique à celle utilisée pour l'électrocrystallisation. L'impédance interfaciale est mesurée par un analyseur de fonction de transfert (Solartron 1174), couplé à un potentiostat. La fréquence utilisée est 140 kHz. La durée minimale de mesure est de 1s par point. Les mesures sont traitées suivant un schéma électrique équivalent R//C, la résistance de l'électrolyte étant compensée. Ce traitement est réalisé par un micro-ordinateur (Apple IIE).

4. Microscopie électronique

Les observations microscopiques sont réalisées au microscope électronique à balayage (Cambridge - Stereoscan 250) et au microscope électronique à transmission (JEOL 100 CX2 et JEOL 2000 FX). Le premier type d'observation permet l'étude directe des échantillons. La microscopie à transmission atteint de plus forts grossissements, mais nécessite la préparation de répliques extractives. Deux méthodes sont utilisées pour cela :

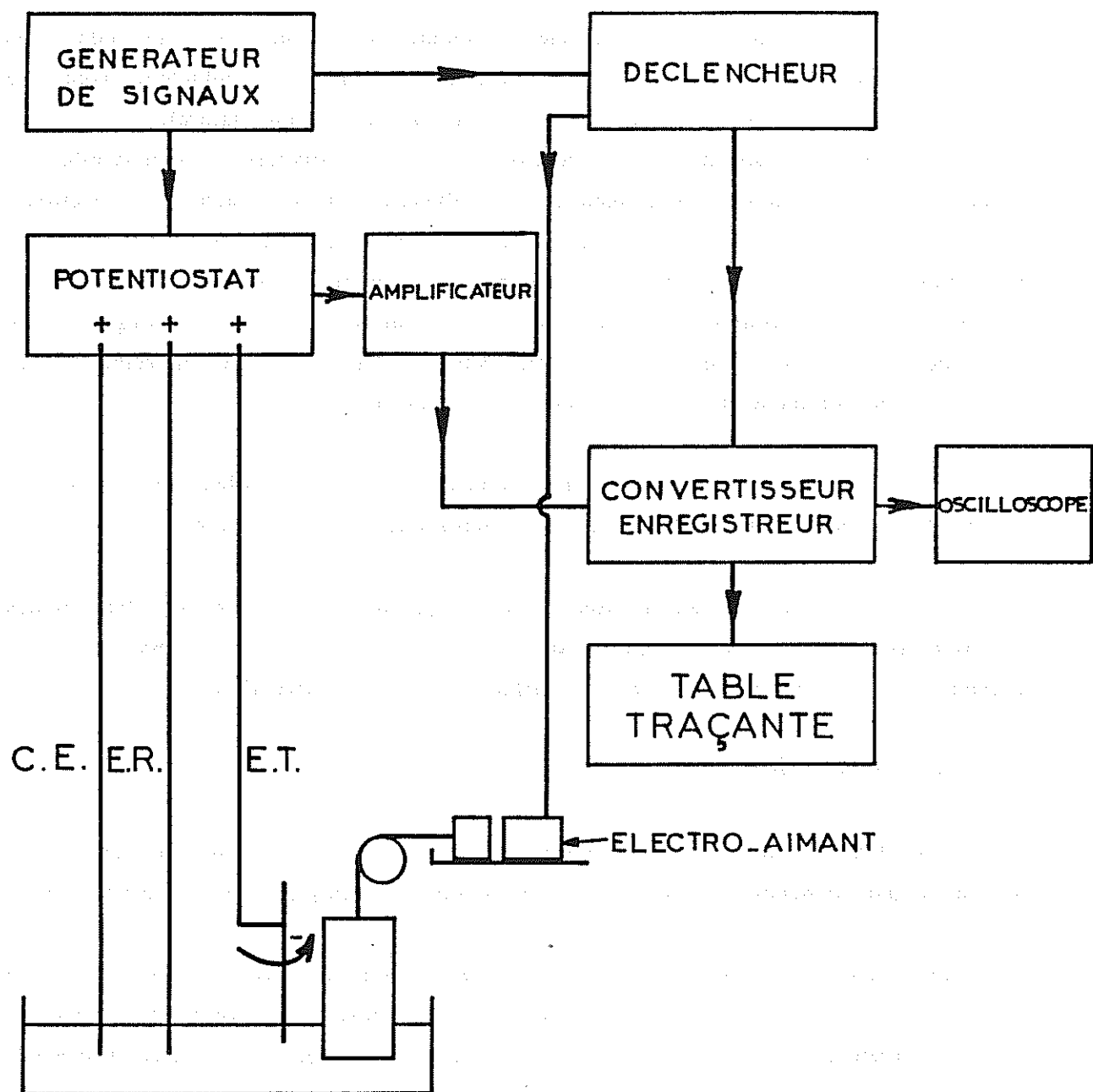


Figure 42

Dispositif expérimental utilisé pour l'électrocristallisation

(i) Soit on évapore sous vide une membrane de carbone sur l'électrode. Puis on l'arrache du substrat par dissolution superficielle du semi-conducteur avec une solution oxydante (brome dans le méthanol, ou sulfate cérique saturé).

(ii) Soit on applique sur l'électrode un film polymère, superficiellement dissout avec de l'acétone. Après séchage du polymère, on le détache de l'électrode. Si le dépôt métallique n'est pas adhérent sur le semi-conducteur, il se détache avec le polymère. Sinon, le polymère contient seulement l'empreinte des germes métalliques. Par évaporation sous vide, on recouvre le film plastique d'une membrane de carbone, que l'on récupère, avec le dépôt ou son empreinte, après dissolution du polymère dans des vapeurs de dioxanne.

Les répliques ainsi formées sont déposées sur des grilles de cuivre qui servent de support pour l'observation au microscope à transmission.

Le microscope à transmission permet également d'obtenir les diagrammes de diffraction électronique des cristaux métalliques observés, ainsi que les diagrammes de diffraction rasante des surfaces modifiées (RHEED).

5. Analyse chimique

Les éléments chimiques composant les objets observés sont caractérisés par analyse X par dispersion d'énergie, en microscopie à balayage ou à transmission.

Les quantités de métal déposées, dans le cas où la masse atomique du métal est supérieure à celle des atomes constituant le substrat, peuvent être mesurées avec l'accélérateur de Van der Graff du Groupe de Physique des Solides (Université Paris VII). La méthode employée est basée sur la rétro-diffusion de Rutherford d'un faisceau de $^4\text{He}^+$ d'énergie 2 Mev [169]. On obtient un nombre d'atomes métalliques par unité de surface.

6. Calculs numériques

Les simulations numériques et les ajustements de courbes théoriques aux valeurs expérimentales sont réalisées avec un micro-ordinateur IBM PC, et le logiciel ASYSTANT (Keithley).

ANNEXE II

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Nous donnons ici quelques éléments utiles à la compréhension des résultats obtenus par diffraction électronique dans le cas des dépôts de nickel présentés au chapitre V. Le tableau 8 contient les distances interréticulaires des cristaux cubiques à faces centrées de GaAs, InP, Ni et NiO [170]. Les figures 43 et 44 présentent l'indexation des diagrammes de diffraction par réflexion pour un cristal cubique à faces centrées, obtenus sur les faces (100), (111) et (110), observées sous différents azimuts [137]. Ces diagrammes permettent l'interprétation des clichés RHEED. La figure 45, enfin, présente les diagrammes de diffraction par transmission pour les face (100), (110) et (111) d'un cristal cubique à faces centrées [137] ; nous avons utilisé ces figures pour reconstruire les diagrammes de diffraction des dépôts de nickel présentés au chapitre V.

h k l	dGaAs (Å)	dInP (Å)	dNi (Å)	dNiO (Å)
111	3.263	3.388	2.034	2.41
200	2.825	2.935	1.792	2.08
220	1.998	2.074	1.246	1.47
311	1.705	1.769	1.062	1.25
222	1.632	1.694	1.017	1.20
400	1.414	1.467	0.881	1.044
331	1.297	1.346	0.808	0.958
420	1.264	1.312	0.788	0.934
422	1.154	1.198	0.719	0.853
333, 511	1.088	1.129	-	-
440	0.999	1.037	-	-
531	0.955	0.992	-	-
620	0.894	0.978	-	-
533	0.862	0.928	-	-
444	0.816	0.895	-	-

TABLEAU 8

Distances interréticulaires de GaAs, InP, Ni et NiO

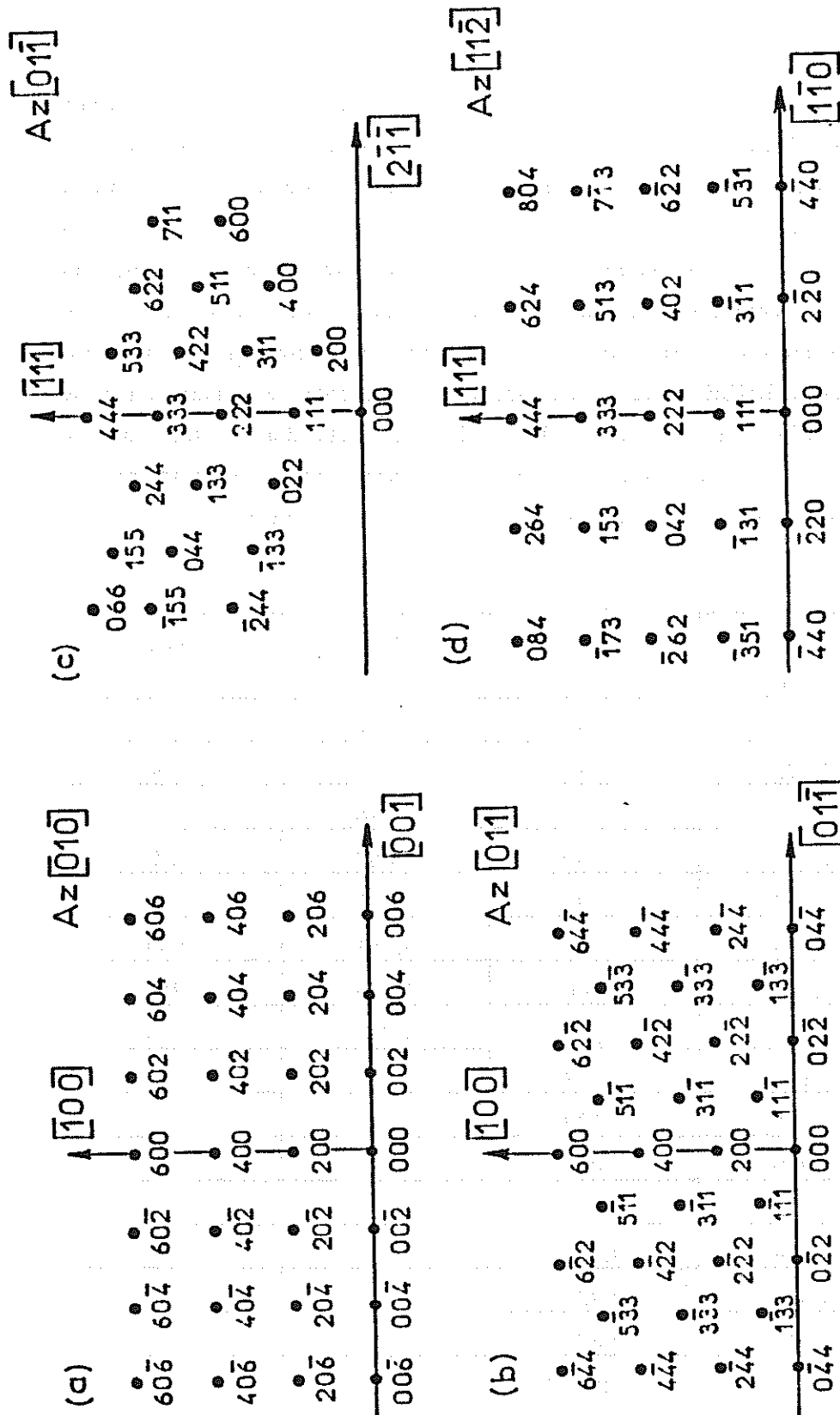


Figure 43

Indexation des diagrammes de diffraction par réflexion d'un cristal cubique à faces centrées

- pour la face (100) observée sous les azimuts [010] (a) et [011] (b)

- pour la face (111) observée sous les azimuts [011] (c) et [112] (d)

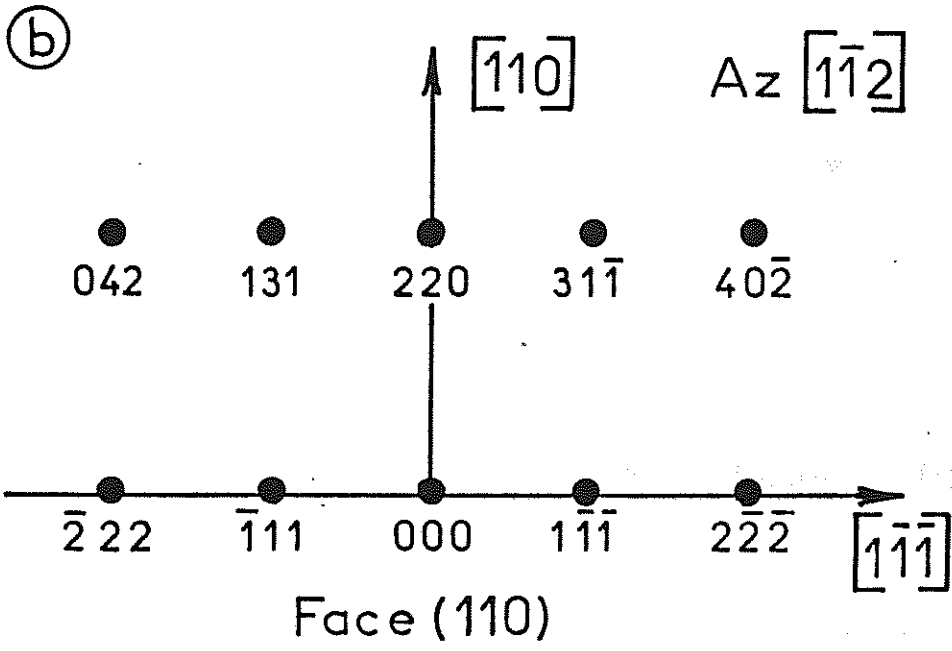
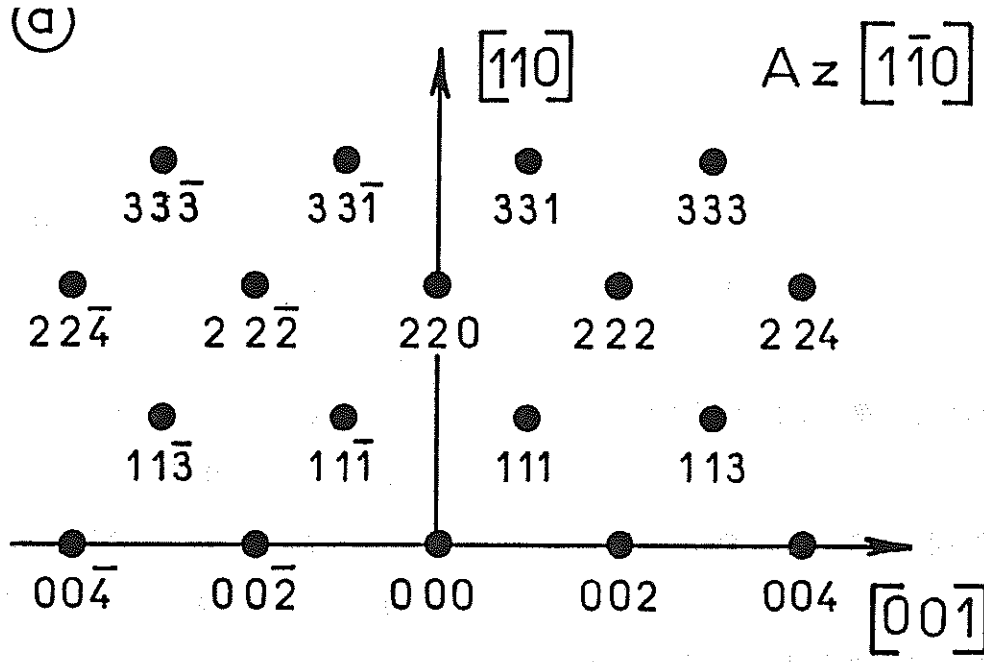


Figure 44

Indexation des diagrammes de diffraction par réflexion d'un cristal cubique à faces centrées pour la face (110), observée sous les azimuths $[1\bar{1}0]$ (a) et $[1\bar{1}2]$ (b)

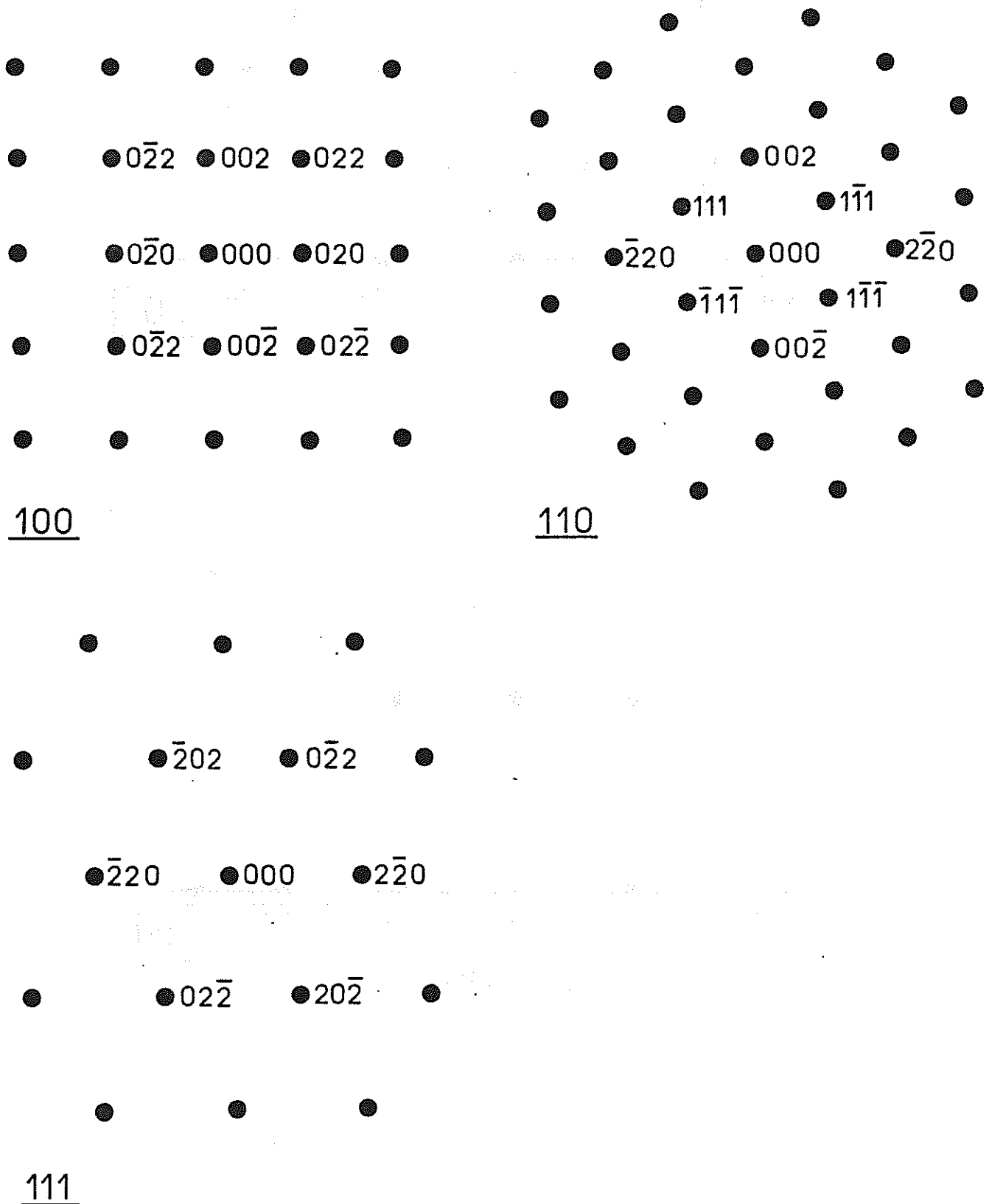


Figure 45

Indexation des diagrammes de diffraction par transmission d'un cristal cubique à faces centrées pour la face (100) (a), pour la face (110) (b) et pour la face (111)(c)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.Y. ROBINSON, dans *Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces*, C.W. WILMSEN ed., Plenum Press, New York (1985)
- [2] L.J. BRILLSON, *Surf. Sci. Rep.*, **2**, 123 (1982)
- [3] S.M. SZE, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, New York (1981)
- [4] *Formation of Semiconductor Interfaces*, G. LE LAY, J. DERRIEN et C.A. SEBENNE eds., Elsevier, Amsterdam (1986)
- [5] E.H. RHODERICK, *Metal-Semiconductor Contacts*, Monographs in Electrical and Electronic Engineering, P. HAMMOND ET D. WALSH eds., Oxford University Press, Oxford (1978)
- [6] S.R. MORRISON, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980)
- [7] H. GERISCHER, dans *Physical Chemistry : An Advanced Treatise*, vol. IX A, p 463, H. EYRING, D. HENDERSON et W. JOST eds., Acad. Press, New York (1970)
- [8] R. MEMMING, dans *Electrochemistry II, Topics in Current Chemistry*, vol. 143, E. STECKHAN ed., Springer Verlag, Berlin (1988)
- [9] L.M. PETER, dans *Electrochemistry*, vol. 9, A Specialist Periodical Report, The Royal Society of Chemistry, D. PLETCHER senior reporter (1984)
- [10] P. ALLONGUE, soumis
- [11] Y. NAKATO, T. OHNISHI et H. TSUBOMURA, *Chem. Letters*, 883 (1975)
- [12] Y. NAKATO, K. ABE et H. TSUBOMURA, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1002 (1976)
- [13] Y. NAKATO, S. TONOMURA et H. TSUBOMURA, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 1289 (1976)
- [14] M. SZKLARCZYK et J.O. M. BOCKRIS, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1008 (1984)
- [15] J.O. M. BOCKRIS, M. SZKLARCZYK, A.Q. CONTRACTOR et S.U.M. KHAN, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 741 (1984)
- [16] A. HELLER, E. AHARON-SHALOM, W.A. BONNER et B. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6942 (1982)
- [17] H.M. KÜHNE et J. SCHEFOLD, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 568 (1990)
- [18] S.G. LOUIE, J.R. CHELIKOWSKY et M.L. COHEN, *Phys. Rev. B*, **15**, 2154 (1977)
- [19] W.E. SPICER, P.W. CHYE, P.R. SKEATH, C.Y. SU et I. LINDAU, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1422 (1979)

- [20] S.H. PAN, D. MO, W.G. PETRO, I. LINDAU et W.E. SPICER, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 593 (1983)
- [21] J.L. FREEOUF, *Surf. Sci.*, **132**, 233 (1983)
- [22] W.E. SPICER, S. PAN, D. MO, N. NEWMAN, P. MAHOWALD, T. KENDELEWICZ et S. EGLASH, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**, 476 (1984)
- [23] J. TERSOFF, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 465 (1984)
- [24] J. TERSOFF, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3**, 1157 (1985)
- [25] R. LUDEKE, *Surf. Sci.*, **168**, 290 (1986)
- [26] W. MÖNCH, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1260 (1987)
- [27] W. MÖNCH, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1270 (1988)
- [28] A.B. Mc LEAN et R.H. WILLIAMS, *J. Phys. C*, **21**, 783 (1988)
- [29] L.J. BRILLSON, R.E. VITURRO, C. MAILHIOT, J.L. SHAW, N. TACHE, J. Mc KINLEY, G. MARGARITONDO, J.M. WOODALL, P.D. KIRCHNER, G.D. PETIT et S.L. WRIGHT, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1263 (1988)
- [30] R. LUDEKE, G. JEZEQUEL et A. TALEB-IBRAHIMI, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1277 (1988)
- [31] W. SPICER, Z. LILIENTAL-WEBER, E. WEBER, N. NEWMAN, T. KENDELEWICZ, R. CAO, C. Mc CANTS, P. MAHOWALD, K. MIYANO et I. LINDAU, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1245 (1988)
- [32] W.E. SPICER, T. KENDELEWICZ, N. NEWMAN, R. CAO, C. Mc CANTS, K. MIYANO, I. LINDAU, Z. LILIENTAL-WEBER et E.R. WEBER, *Appl. Surf. Sci.*, **33-34**, 1009 (1988)
- [33] W.E. SPICER, R. CAO, K. MIYANO, T. KENDELEWICZ, I. LINDAU, E. WEBER, Z. LILIENTAL-WEBER et N. NEWMAN, *Appl. Surf. Sci.*, **41-42**, 1 (1989)
- [34] R. CAO, K. MIYANO, I. LINDAU et W.E. SPICER, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, 861 (1989)
- [35] R. LUDEKE, *Phys. Rev. B*, **40**, 1947 (1989)
- [36] W. MÖNCH, *Appl. Surf. Sci.*, **41-42**, 128 (1989)
- [37] J.D. PORTER, A. HELLER et D.E. ASPNES, *Nature*, **313**, 664 (1985)
- [38] A. HELLER, D.E. ASPNES, J.D. PORTER, T.T. SHENG et R.G. VADIMSKY, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4444 (1985)
- [39] Y. NAKATO et H. TSUBOMURA, *J. Photochem.*, **29**, 257 (1985)
- [40] P. ALLONGUE et E. SOUTEYRAND, *J. Electroanal. Chem.*, **269**, 361 (1989)
- [41] L.A. D'ASARO, S. NAKAHARA et Y. OKINAKA, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1935 (1980)

- [42] K.W. FRESE, M.J. MADOU et S.R. MORRISON, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1939 (1981)
- [43] D. LAMOUCHE, J.R. MARTIN, P. CLECHET, G. HAROUTIOUNIAN et J.P. SANDINO, *Solid State Electron.*, **29**, 625 (1986)
- [44] D. LAMOUCHE, P. CLECHET, J.R. MARTIN, E. HAROUTIOUNIAN et J.P. SANDINO, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 692 (1987)
- [45] P. BINDRA, H. GERISHER et D.M. KOLB, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1268 (1980)
- [46] P. ALLONGUE, E. SOUTEYRAND et L. ALLEMAND, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1027 (1989)
- [47] P. ALLONGUE et E. SOUTEYRAND, *Electrochim. Acta*, **34**, 1717 (1989)
- [48] P. ALLONGUE et E. SOUTEYRAND, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 1664 (1987)
- [49] S. TOSCHEV et B. MUTAFTSCHIEW, *Electrochim. Acta*, **9**, 1203 (1964)
- [50] S. TOSCHEV et I. MARKOV, *J. Cryst. Growth*, **3-4**, 436 (1968)
- [51] D.J. ASTLEY, J.A. HARRISON et H.R. THIRSK, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 192 (1968)
- [52] S. TOSCHEV et I. MARKOV, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 184 (1969)
- [53] G.J. HILLS, D.J. SCHIFFRIN et J. THOMPSON, *Electrochim. Acta*, **19**, 657 (1974)
- [54] G.J. HILLS, D.J. SCHIFFRIN et J. THOMPSON, *Electrochim. Acta*, **19**, 671 (1974)
- [55] D. KASCHIEV et A. MILCHEV, *Thin Solid Films*, **28**, 201 (1975)
- [56] I. MARKOV, *Thin Solid Films*, **35**, 11 (1976)
- [57] G.A. GUNAWARDENA, G.J. HILLS et I. MONTENEGRO, *Electrochim. Acta*, **23**, 693 (1978)
- [58] A. MILCHEV, E. VASSILEVA ET V. KERTOV, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 323 (1980)
- [59] E. BOSCO et S.K. RANGARAJAN, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **77**, 1673 (1981)
- [60] S. FLETCHER et D.B. MATTHEWS, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 23 (1981)
- [61] G. GUNAWARDENA, G. HILLS, I. MONTENEGRO et B. SCHARIFKER, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 225 (1982)
- [62] G. GUNAWARDENA, G. HILLS et I. MONTENEGRO, *J. Electroanal. Chem.*, **138**, 241 (1981)
- [63] B. SCHARIFKER et G. HILLS, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983)
- [64] A. MILCHEV, *Electrochim. Acta*, **28**, 947 (1983)
- [65] S. FLETCHER, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **79**, 467 (1983)
- [66] R.L. DEUTSCHER et S. FLETCHER, *J. Electroanal. Chem.*, **164**, 1 (1984)

- [67] E. TREVISAN-SOUTEYRAND, G. MAURIN et D. MERCIER, *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 17 (1984)
- [68] B. SCHARIFKER et J. MOSTANY, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 13 (1984)
- [69] M. SLUYTERS-REHBACH, J.H.O.J. WIJENBERG, E. BOSCO et J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, **236**, 1 (1987)
- [70] R.L. DEUTSCHER et S. FLETCHER, *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 17 (1988)
- [71] J.H.O.J. WIJENBERG, W.H. MULDER, M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS, *J. Electroanal. Chem.*, **256**, 1 (1988)
- [72] J.H. SLUYTERS, J.H.O.J. WIJENBERG, W.H. MULDER, M. SLUYTERS-REHBACH et D. BEDEAUX, *J. Electroanal. Chem.*, **261**, 263 (1989)
- [73] Référence [6], page 79
- [74] R. LUDEKE, T.C. CHIANG et T. MILLER, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 581 (1983)
- [75] R. LUDEKE, T.C. CHIANG et D.E. EASTMAN, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 599 (1982)
- [76] K. STILES et A. KAHN, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 440 (1985)
- [77] K.K. CHIN, S.H. PAN, D. MO, P. MAHOWALD, N. NEWMAN, I. LINDAU et W.E. SPICER, *Phys. Rev. B*, **32**, 918 (1985)
- [78] D. BOLMONT, P. CHEN, F. PROIX et C.A. SEBENNE, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **15**, 3639 (1982)
- [79] I.A. BABALOLA, W.G. PETRO, T. KENDELEWICZ, I. LINDAU et W.E. SPICER, *Phys. Rev. B*, **29**, 6614 (1984)
- [80] T. KENDELEWICZ, W.G. PETRO, I. LINDAU et W.E. SPICER, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**, 453 (1984)
- [81] G.J. HUGHES, A. Mc KINLEY et R.H. WILLIAMS, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **16**, 2391 (1983)
- [82] T. SANDS, V.G. KERAMIDAS, A.J. YU, K.M. YU, R. GRONSKY et J. WASHBURN, *J. Mater. Res.*, **2**, 262 (1987)
- [83] T. SANDS, C.C. CHANG, A.S. KAPLAN, V.G. KERAMIDAS, K.M. KRISHNAN et J. WASHBURN, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1346 (1987)
- [84] M. OGAWA, *Thin Solid Films*, **70**, 181 (1980)
- [85] G.Y. ROBINSON, *Solid State Electron.*, **18**, 331 (1975)
- [86] I.H. SCOBAY, C.A. WALLACE et R.C.C. WARD, *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, 425 (1973)
- [87] Référence [6], page 59
- [88] Référence [6], page 11
- [89] Référence [6], page 31

- [90] Référence [6], page 37
- [91] Référence [6], page 127
- [92] Référence [6], page 27
- [93] Référence [6], page 19
- [94] J. SCHEFOLD et H.M. KUHNE, First International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Bombannes (1989)
- [95] Référence [6], page 131
- [96] P.H.L. NOTTEN, Thèse de Doctorat, Technische Universität Eindhoven (1989)
- [97] D. LINCOT, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1986)
- [98] Référence [8], page 86
- [99] J.J. KELLY et R. MEMMING, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 730 (1982)
- [100] Y. NAKATO, K. UEDA, H. YANO et H. TSUBOMURA, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2316 (1988)
- [101] E. TREVISAN-SOUTEYRAND, Thèse de doctorat d'état, Paris (1985)
- [102] Standard Potentials in Aqueous Solutions, A.J. BARD, R. PARSONS et J. JORDAN eds., IUPAC, Marcel Dekker, New York (1985)
- [103] D.M. KOLB, M. PRZASNYSKI et H. GERISCHER, *J. Electroanal. Chem.*, **54**, 25 (1974)
- [104] K.J. VETTER, *Electrochemical Kinetics : Theoretical and Experimental Aspects*, Acad.Press, New York (1967), p 104.
- [105] P. ALLONGUE et H. CACHET, *Electrochim. Acta*, **33**, 693 (1988)
- [106] P. ALLONGUE et H. CACHET, *Electrochim. Acta*, **33**, 79 (1988)
- [107] P. ALLONGUE, Thèse de Doctorat, Université Paris 6 (1988)
- [108] Référence [3], page 57
- [109] C.E. GOODMAN, B.W. WESSELS et P.G.P. ANG, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 442 (1984)
- [110] Référence [5], page 7
- [111] Référence [1], page 87
- [112] Référence [5], page 37
- [113] E. SOUTEYRAND et P. ALLONGUE, European Workshop on Electrochemical Processing of Semiconductors, Berlin (1989)
- [114] A.J. BARD et L.R. FAULKNER, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson, Paris (1983), page 13
- [115] P. ALLONGUE, Thèse de 3^{ème} cycle, Université Paris VI (1985)

- [116] W.J. LORENZ, E. SCHMIDT, G. STAIKOV et H. BORT, *Faraday Symp.*, **12**, 14 (1978)
- [117] A. BEWICK, J. JOVICEVIC et B. THOMAS, *Faraday Symp.*, **12**, 24 (1978)
- [118] R.G. BARRADAS et E. BOSCO, *J. Electroanal. Chem.*, **193**, 23 (1985)
- [119] J.A. VENABLES et G.L. PRICE, dans *Epitaxial Growth*, Part. B, J.W. MATTEWS ed., Acad. Press, New York (1975)
- [120] J.A. HARRISON, *J. Electroanal. Chem.*, **18**, 337 (1968)
- [121] M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK, *Electrochim. Acta*, **1**, 146 (1959)
- [122] M. FLEISCHMANN et H.R. THIRSK, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 71 (1955)
- [123] I. MARKOV et D. KASHCHIEV, *J. Cryst. Growth*, **13-14**, 131 (1972)
- [124] I. MARKOV et D. KASHCHIEV, *J. Cryst. Growth*, **16**, 170 (1972)
- [125] P. ALLONGUE et E. SOUTEYRAND, *J. Electroanal. Chem.*, **286**, 217 (1990)
- [126] P. ALLONGUE et E. SOUTEYRAND, à paraître
- [127] I. MARKOV, A. BOYNOV et S. TOSCHEV, *Electrochim. Acta*, **18**, 377 (1973)
- [128] Référence [114], page 323
- [129] V.Y. FILINOVSKII et V.A. KIR'YANOV, *Doklad. Acad. Nauk SSSR*, **156**, 1412 (1964)
- [130] H. FEIGENBAUM et R. WEIL, *Plating Surf. Finish.*, **66**, 64 (1979)
- [131] R. LUDEKE, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**, 400 (1984)
- [132] C. CACHET, M. FROMENT, M. KEDDAM et R. WIART, *Electrochim. Acta*, **21**, 879 (1976)
- [133] J.L. ROBINS, *Appl. Surf. Sci.*, **33/34**, 379 (1988)
- [134] D. BOLMONT, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1982)
- [135] A. ZUNGER, *Phys. Rev. B*, **24**, 4372 (1981)
- [136] P.B. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY et M.J. WHELAN, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, Londres (1965)
- [137] *Diffraction des électrons*, L. LAFOURCADE et J.A. de SAJA eds., SFME, Paris (1975)
- [138] H.A. SCHELL, *Z. Metallkunde*, **48**, 158 (1957)
- [139] J.G. WHITE et W.C. ROTH, *J. Appl. Phys.*, **30**, 946 (1959)
- [140] J.L. RICHARDS et A.J. CROCKER, *J. Appl. Phys.*, **31**, 611 (1960)
- [141] H.C. GATOS et M.C. LAVINE, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 427 (1960)

- [142] G. MAURIN et D. MERCIER, C.R. Acad. Sc. Paris, **282**, Série B, 99 (1976)
- [143] S. NAKAHARA et R. WEIL, J. Electrochem. Soc., **120**, 1462 (1973)
- [144] R. WEIL, G.J. STANKO et D.E. MOSER, Plating Surf. Finish., **63**, 34 (1976)
- [145] K. RAGHUNATHAN et R. WEIL, Surface Technology, **10**, 331 (1980)
- [146] E.R. THOMPSON et K.R. LAWLESS, Electrochim. Acta, **14**, 269 (1969)
- [147] A.G. IVES, J.W. EDINGTON et G.P. ROTHWELL, Electrochim. Acta, **15**, 1797 (1970)
- [148] H.L. GAIGHER et G.N. VAN WYCK, Thin Solid Films, **15**, 163 (1973)
- [149] T. THUNDAT, L.A. NAGAHARA et S.M. LINDSAY, J. Vac. Sci. Technol. A, **8**, 539 (1990)
- [150] R. WIART, Oberfläche-Surface, **9**, 275 (1968)
- [151] M. FROMENT et J. THEVENIN, Met. Corros. Ind., **51**, 43 (1975)
- [152] A. GAGNAIRE, J. JOSEPH, A. ETCHEBERRY et J. GAUTRON, J. Electrochem. Soc., **132**, 1655 (1985)
- [153] O. GOROCHOV et L. STOICOVICIU, J. Electrochem. Soc., **135**, 1159 (1988)
- [154] T. KENDELEWICZ, M.D. WILLIAMS, W.G. PETRO, I. LINDAU et W.E. SPICER, Phys. Rev. B, **32**, 3758 (1985)
- [155] T. KENDELEWICZ, W.G. PETRO, I. LINDAU et W.E. SPICER, Appl. Phys. Lett., **44**, 1066 (1984)
- [156] R.CAO, K. MIYANO, T. KENDELEWICZ, I. LINDAU et W.E. SPICER, Appl. Phys. Lett., **53**, 210 (1988)
- [157] T. KENDELEWICZ, G. ROSSI, W.G. PETRO, I.A. BABALOLA, I. LINDAU et W.E. SPICER, J. Vac. Sci. Technol. B, **1**, 564 (1983)
- [158] N. OLLIER, A. ETCHEBERRY, J.L. SCULFORT, J. VIGNERON, A. MARBEUF et G. TOURILLON, Physica B, **158**, 198 (1989)
- [159] J. O'M. BOCKRIS et G.A. RAZUMNEY, Fundamental Aspects of Electrocrystallization, Plenum Press, New York (1967), p 27
- [160] Y. DEGANI, T.T. SHENG, A. HELLER, D.E. ASPNES, A.A. STUDNA et J.D. PORTER, J. Electroanal. Chem., **228**, 167 (1987)
- [161] J.W.M. JACOBS, J. Phys. Chem., **90**, 6507 (1986)
- [162] T. KENDELEWICZ, W.G. PETRO, I. LINDAU et W.E. SPICER, Phys. Rev. B, **28**, 3618 (1983)
- [163] T. KENDELEWICZ, W.G. PETRO, I. LINDAU et W.E. SPICER, J. Vac. Sci. Technol. B, **2**, 453 (1984)
- [164] I.M. VITOMIROV, C.M. ALDAO, ZHANGDA LIN, Y. GAO, B.M. TRAFAS et

- J.H. WEAVER, Phys. Rev. B, **38**, 10776 (1988)
- [165] R. LUDEKE et G. LANDGREN, Phys. Rev. B, **33**, 5526 (1986)
- [166] P. CLAVERIE, B. CARRIERE, R. PINCHAUX et G. ROSSI, Phys. Rev. B, **38**, 1659 (1988)
- [167] C. FONTAINE, T. OKUMURA et K.N. TU, J. Appl. Phys., **54**, 1404 (1983)
- [168] V. KUMAR, J. Phys. Chem. Solids, **36**, 535 (1975)
- [169] A. ABEL, G. AMSEL, M. BRUNEAUX, C. COHEN et A. L'HOIR, Phys.Rev. B, **12**, 4617 (1975)
- [170] fichier ASTM

Abstract :**Metal electrocrystallization on n-GaAs and n-InP**

This work deals with the understanding of the mechanisms of metal electrodeposition on a semiconducting substrate. The electrocrystallization is performed by applying a potentiostatic pulse to the electrode. n-GaAs and n-InP have been compared to examine the influence of the chemical and the electronic surface properties of the substrate upon nucleation and growth of the metallic films.

The measurements of the interfacial capacity show (i) that deposition starts only if the band bending of the semiconductor is low enough (so that electrons can flow toward the surface), and (ii) that there is a simultaneous band edge shift during deposition, on n-GaAs but not on n-InP. The latter result suggests that the electronic transfer occurs through the surface states which exist on n-GaAs and n-InP. The different behaviour observed for both materials arises from the difference in the positions of these states in the band gap.

The deposit morphology (size, crystallography, distribution of metallic nuclei), deduced from transient current analysis and observed by electronic microscopy, depends on the electrochemical reaction mechanism and on the substrate. A diffusional kinetic control (silver, copper), induces big crystallites, very little influenced by the substrate. In the case of a slow electrochemical reaction, the structure of the metal deposit depends much more on surface phenomena (adsorption, chemical reactions, crystallography).

The results allow to propose an energy levels diagram of the metal/semiconductor interface, at the very beginning of deposition and during it. They also allow to give insight for optimizing metal/semiconductor junctions, modified photoelectrodes or Schottky barriers, the properties of which are known to critically depend on the structure of the very first deposited layers : the desired morphology can be achieved by adjusting the deposition parameters (potential, time of deposition, composition of the electrolyte).

Résumé :**Electrocristallisation de métaux sur n-GaAs et n-InP**

Ce travail s'intéresse à la compréhension des mécanismes de formation d'un dépôt électrolytique de métal sur un substrat semi-conducteur. La méthode utilisée est l'électrocristallisation par impulsion potentiostatique. La comparaison de n-GaAs et n-InP a été effectuée en vue d'évaluer l'influence des propriétés, chimiques et électroniques, de la surface du substrat sur la nucléation et la croissance des films métalliques obtenus.

La mesure de la capacité interfaciale montre (i) que le dépôt ne peut avoir lieu que si les bandes du semi-conducteur sont suffisamment déformées (pour permettre aux électrons d'arriver à la surface), (ii) qu'il existe simultanément au dépôt un déplacement des bandes, sur n-GaAs mais pas sur n-InP. Ces résultats suggèrent que le transfert électronique s'effectue par l'intermédiaire des états de surface existant sur n-GaAs et n-InP. Leur différence de position dans la bande interdite explique les comportements différents des deux matériaux.

La morphologie des dépôts (taille, cristallographie, répartition des germes métalliques), déduite de l'analyse du courant transitoire, et observée directement par microscopie électronique dépend du mécanisme de la réaction électrochimique, et du substrat. Un contrôle cinétique diffusionnel (argent, cuivre) provoque la formation de gros cristallites, peu influencés par le substrat. Dans le cas d'une réaction électrochimique lente, la structure du dépôt métallique formé dépend de phénomènes de surface (adsorptions, réactions chimiques, cristallographie).

Les résultats obtenus permettent de proposer des diagrammes des niveaux d'énergie à l'interface métal/semi-conducteur au début et en cours de dépôt. Ils permettent également d'envisager une optimisation des jonctions métal/semi-conducteur, photoélectrodes modifiées ou barrières "Schottky", dont les propriétés électrochimiques et électriques dépendent de la structure des premières couches déposées : on peut obtenir la morphologie souhaitée en ajustant les conditions de dépôt (potentiel, durée, composition de l'électrolyte).