



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

b 120707

S/MZ
~~SA/ST~~

L.E.M.
Laboratoire d'Électrochimie
des Matériaux U.M.R. CNRS 7555
L.P.L.I.
Laboratoire de Physique des
Liquides et des Interfaces

UNIVERSITÉ DE METZ

U.F.R. SCIENCES
FONDAMENTALES
ET APPLIQUÉES

THÈSE

PRESENTÉE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
(MENTION ÉLECTROCHIMIE ET CHIMIE ANALYTIQUE)
PAR

Nicolas STEIN

COUPLAGE DES TECHNIQUES ELLIPSOMÉTRIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES POUR L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE MÉTAUX APPLICATION À LA CROISSANCE DE FILMS DE SULFATE DE PLOMB ET D'HEPTANOATE DE CUIVRE

Soutenue le 16 décembre 1997 devant la commission d'examen :

Président : J. STEINMETZ Professeur (UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1)

Examineurs : D. GORSE Chargée de Recherches (CNRS VITRY SUR SEINE)
Sciences (CNET GRENOBLE)
ches (CNRS UNIVERSITÉ NANCY 1)
SITÉ DE METZ)
NIVERSITÉ DE METZ)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ

T



022 420963 8

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE METZ	
N° inv.	19971655
Cote	S/M3 97/42
Loc	Magasin TEC

L.E.M.
Laboratoire d'Électrochimie
des Matériaux U.M.R. CNRS 7555
L.P.L.I.
Laboratoire de Physique des
Liquides et des Interfaces

UNIVERSITÉ DE METZ

U.F.R. SCIENCES
FONDAMENTALES
ET APPLIQUÉES

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
(MENTION ÉLECTROCHIMIE ET CHIMIE ANALYTIQUE)
PAR

Nicolas STEIN

**COUPLAGE DES TECHNIQUES ELLIPSOMÉTRIQUES ET
ÉLECTROCHIMIQUES
POUR L'ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DE MÉTAUX
APPLICATION À LA CROISSANCE DE FILMS
DE SULFATE DE PLOMB ET
D'HEPTANOATE DE CUIVRE**

Soutenue le 16 décembre 1997 devant la commission d'examen :

Président : J. STEINMETZ Professeur (UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1)

Examineurs : D. GORSE Chargée de Recherches (CNRS VITRY SUR SEINE)
F.M. FERRIEU Docteur Es Sciences (CNET GRENOBLE)
E. MC RAE Chargé de Recherches (CNRS UNIVERSITÉ NANCY 1)
R. KLEIM Professeur (UNIVERSITÉ DE METZ)
J.-M. LECUIRE Professeur (UNIVERSITÉ DE METZ)

A mes parents

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été développé au Laboratoire

d'Electrochimie des Matériaux en étroite collaboration avec le groupe Optique du laboratoire de Physique des Liquides et des interfaces.

Je remercie tout d'abord Monsieur Jean-Marie Lecuire, professeur à l'Université de Metz et directeur du L.E.M., qui m'accueillit dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les conseils qu'il m'a apportés ainsi que pour la confiance et le soutien qu'il m'a prodigués au cours de mes travaux.

Je remercie vivement monsieur le professeur Roland Kleim, codirecteur de cette thèse et responsable du groupe Optique du L.P.L.I., de m'avoir initié à l'ellipsométrie. Sa disponibilité et ses conseils avisés durant ce travail m'ont été précieux.

J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur Jean Steinmetz, professeur à l'Université de Nancy 1, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis très honoré de l'intérêt que Madame Dominique Gorse, Chargée de recherches au CNRS de Vitry sur Seine et Monsieur Frédéric Ferrieu, Docteur Es Sciences au CNET de Grenoble, ont porté à ce sujet en acceptant d'être mes rapporteurs.

Mes remerciements vont également à monsieur Edward McRae, chargé de recherches au CNRS de Nancy pour sa participation au jury et pour ses précieux conseils.

Au cours de ces trois années de recherches, mon activité a été partagée entre le L.E.M. et le groupe Optique du L.P.L.I. ce qui m'a permis de côtoyer deux équipes. Je tiens ici à remercier l'ensemble de ces deux laboratoires pour l'excellente ambiance qui a régné au cours de ces années.

Tout d'abord l'équipe des " Chimistes "

*avec Marc Beley, professeur, Clotilde Boulanger et Eric Meux, maîtres de conférences,
Pierre Magri, ingénieur d'études*

*et mes collègues : Pascal, Spiff, Florence, Zainhia, Nathalie, The Boon, Madjid,
Philippe et Franck...*

Puis l'équipe des " Opticiens "

*avec Christian, Joueur et ingénieur CNAM, Otman (le Grand), Magic Majid,
Michel, futur ingénieur CNAM et les anciens : Yves, Alain , Salva...*

*Un remerciement tout particulier à Luc Johann, maître de conférences passionné, pour son aide et
les discussions fortes enrichissantes.*

*Je remercie chaleureusement les membres du laboratoire de Chimie du Solide Minéral de
L'Université de Nancy 1 et en particuliers messieurs Christophe Rapin, maître de conférences et
Emmanuel Rocca, doctorant, pour leur contribution à ce travail.*

*J'associe également ces remerciements à monsieur José Lopez, technicien à l'IPEM, pour son
aimable collaboration ainsi qu'à mes collègues du L.P.L.I. Valérie, Christophe, Yves Schmitt,
Yves Bour...*

*Pour terminer, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à ma famille et à Virginie pour leur
patience et leur soutien.*

Table des matières

Introduction générale	5
1 Ellipsométrie	9
1.1 Principe de l'ellipsométrie	9
1.1.1 La polarisation de la lumière	9
1.1.2 La technique ellipsométrique	13
1.2 Les techniques de mesure	18
1.2.1 Les ellipsomètres photométriques à élément tournant	18
1.2.2 Autres ellipsomètres	20
2 Exploitation des paramètres ellipsométriques	23
2.1 Introduction	23
2.2 Réflexion sur un substrat	24
2.3 Étude d'un système monocouche	25
2.3.1 Réflexion sur une monocouche	25
2.3.2 Notion de périodicité et pseudo-périodicité de l'épaisseur	26
2.4 L'étude des systèmes multicouches	28
2.4.1 Introduction	28
2.4.2 Le formalisme matriciel d'Abélès : principe	28
2.5 Les milieux hétérogènes	31
2.5.1 La théorie du milieu effectif	31
2.5.2 La notion de rugosité en ellipsométrie	32

2.6	Accès aux grandeurs physiques	37
2.6.1	L'inversion des équations ellipsométriques	37
2.6.2	Exploitation d'une mesure monochromatique	37
2.6.3	Exploitation d'une mesure spectroscopique	38
2.7	Application à des études électrochimiques	40
2.7.1	Films anodiques sur des métaux	40
2.7.2	Electrodéposition	41
2.7.3	Polymères conducteurs	41
2.7.4	Adsorption	42
3	Les dispositifs expérimentaux	43
3.1	L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments	43
3.1.1	Introduction	43
3.1.2	Description du montage optique	43
3.1.3	Détermination des angles ellipsométriques	45
3.1.4	Calibrage de l'ellipsomètre	48
3.1.5	Erreurs systématiques et procédures de mesure	48
3.1.6	Exactitude des mesures ellipsométriques	51
3.2	L'ellipsomètre à compensateur tournant	55
3.2.1	Introduction	55
3.2.2	Présentation de l'ellipsomètre	55
3.2.3	Détermination des angles ellipsométriques	56
3.2.4	Erreurs systématiques et procédures de mesure	59
3.2.5	Exactitude des mesures ellipsométriques	61
3.3	Dispositifs expérimentaux lors des mesures in situ	63
3.3.1	La cellule électrochimique	63
3.3.2	Le suivi ellipsométrique in situ lors de réactions électrochimiques	65
3.3.3	Les mesures ellipsométriques spectroscopiques in situ lors de réactions électrochimiques	66
4	Étude de la croissance du sulfate de plomb en milieu acide sulfurique	67

4.1	Introduction	67
4.1.1	Cadre de l'étude	67
4.1.2	L'électrocristallisation du sulfate de plomb	68
4.1.3	Conditions expérimentales de cette étude	69
4.2	Étude préliminaire du comportement électrochimique de <i>Pb</i> dans H_2SO_4 0,5M	70
4.2.1	Etude $i = f(E)$	70
4.2.2	Conclusions	73
4.3	Analyse de la surface avant les mesures électrochimiques	73
4.3.1	Mesures ellipsométriques spectroscopiques ex situ	73
4.3.2	Interprétation des résultats	75
4.3.3	Conclusions	80
4.4	Suivi ellipsométrique de l'électrocristallisation	82
4.4.1	Mise au point d'un mode opératoire	82
4.4.2	Analyse de la réduction initiale	84
4.4.3	Description du suivi ellipsométrique lors de la formation du film de $PbSO_4$	85
4.4.4	Interprétation de l'évolution Δ, Ψ observée durant la croissance du film	87
4.4.5	Modélisation des premières étapes de l'électrocristallisation de $PbSO_4$	90
4.4.6	Modélisation des résultats ellipsométriques de la deuxième partie de la croissance de $PbSO_4$	93
4.4.7	Analyse des courbes $i = f(t)$	94
4.5	Discussion sur le mécanisme de formation de $PbSO_4$	96
4.6	Conclusion	99
5	Étude de la passivation du cuivre par l'heptanoate de cuivre	101
5.1	Introduction	101
5.2	Inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre	101
5.2.1	Études ellipsométriques sur les principaux inhibiteurs	101
5.2.2	Inhibition du cuivre en milieu heptanoate de sodium	102
5.2.3	Conditions expérimentales de cette étude	103
5.3	Mesures de résistances de polarisation	104
5.3.1	Principe	104

5.3.2	Mode opératoire	105
5.3.3	Résultats	105
5.4	Suivi du processus d'inhibition du cuivre par ellipsométrie monochromatique in situ	106
5.4.1	Description des résultats obtenus en milieu NaC_7 0,08M pH8 durant un cycle intensiostatique	106
5.4.2	Étude en milieu Na_2SO_4 0,1M	110
5.5	Détermination des constantes optiques de pastilles d'heptanoate de cuivre	113
5.6	Étude ellipsométrique spectroscopique in situ	116
5.6.1	Examen de la surface avant la réduction initiale	116
5.6.2	Contrôle des paramètres optiques de l'échantillon de cuivre après la réduction initiale	118
5.6.3	Mesures effectuées sur le cuivre après croissance des films passivants	119
5.6.4	Évaluation par coulométrie de l'épaisseur des films formés	120
5.7	Modélisation des mesures ellipsométriques in situ au cours de la passivation du cuivre	125
5.8	Conclusion	129
Conclusion générale		131
A Instrumentation		135
A.1	Calcul du flux lumineux : généralités	135
A.1.1	Introduction	135
A.1.2	Représentations mathématiques de l'état de polarisation	135
A.1.3	Matrice de transfert d'un élément optique	138
A.1.4	Matrices de Mueller de différents éléments optiques	140
A.2	Définition de P_0	142
A.3	Mesure des coefficients h_i : méthode de Hadamard	144
A.4	Calcul analytique de l'épaisseur d'une monocouche	146
Références		147

Introduction

L'ellipsométrie est largement mise en oeuvre pour la caractérisation des semi-conducteurs et le contrôle in situ lors de la fabrication de mémoires et de circuits intégrés. Cependant malgré un intérêt évident à priori, cette technique est comparativement peu utilisée pour le contrôle et la caractérisation des processus chimiques et électrochimiques à la surface de matériaux.

Afin d'étudier la structure des interfaces au cours d'évolutions liées à la réactivité de matériaux, un couplage des techniques électrochimiques et ellipsométriques a été mis en place. L'évolution des propriétés optiques des surfaces est mesurée aux cours d'opérations de traitement électrochimique ou chimique. L'intérêt est l'acquisition d'informations au moyen de deux techniques totalement indépendantes mais simultanées.

D'une manière générale, l'ellipsométrie est une méthode d'analyse de surface non destructive qui permet l'examen des interfaces solides-liquide et elle est donc particulièrement appréciable pour l'étude de la réactivité des surfaces en voie humide. Les principaux avantages de l'ellipsométrie en électrochimie sont les suivants :

- l'interface électrode/électrolyte est examinée in situ
- elle est non perturbatrice (en l'absence de réactions photochimiques)
- elle peut être utilisée simultanément avec d'autres mesures conventionnelles électrochimiques
- cette technique est si sensible qu'elle peut détecter des monocouches présentes à la surface des électrodes
- des informations importantes sur les systèmes telles que l'épaisseur ou la structure de films minces sur les électrodes peuvent être extraites des données ellipsométriques.

De plus des techniques électrochimiques telles que la coulométrie peuvent être employées conjointement et comparées aux résultats déterminés par ellipsométrie.

Le premier chapitre de ce mémoire présentera le principe de l'ellipsométrie. La technique est basée sur la mesure de changement de polarisation de la lumière après réflexion sur la surface étudiée. Nous présenterons ensuite succinctement les différentes configurations d'instruments possibles ainsi que leurs limitations.

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface *indirecte*. Pour accéder aux grandeurs physiques de la surface étudiée, il est nécessaire de proposer des modèles de surface appropriés au système abordé. Le chapitre second est une présentation des différentes exploitations possibles des mesures ellipsométriques suivant les états de surface étudiés. Nous expliquerons la méthodologie employée lors de l'exploitation d'une mesure monochromatique ou spectroscopique. Ce chapitre se terminera par une brève présentation des différents domaines d'application possibles de l'ellipsométrie à l'électrochimie.

Dans le troisième chapitre, les deux ellipsomètres utilisés au cours de nos expérimentations seront décrits avec leurs spécificités et leurs performances. Le premier ellipsomètre présenté est un montage à polariseur tournant à trois éléments, permettant des mesures spectroscopiques. Ainsi nous pouvons accéder à un nombre plus importants d'informations. Le second appareil est un ellipsomètre monochromatique à compensateur tournant, qui permet d'effectuer des suivis de réactions en temps réel. L'investigation expérimentale s'est d'abord porté sur la réalisation d'un montage reposant sur le couplage des techniques ellipsométriques et électrochimiques. Une cellule de mesure électrochimique munie de deux fenêtres a été spécialement conçue pour permettre les mesures simultanées de grandeurs électrochimiques et optiques.

Deux systèmes électrochimiques seront abordés dans le cadre de ce mémoire en étroite collaboration avec le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I, UMR CNRS 7555.

Un premier travail sur l'électrocristallisation du sulfate de plomb en milieu acide sulfurique fait l'objet du chapitre 4. Il s'inscrit dans une étude en cours sur le processus de corrosion des grilles positives des accumulateurs au plomb et de l'amélioration des performances de ceux-ci. Par le suivi ellipsométrique de la formation des films, nous analyserons leur mécanisme de formation.

Le second système, étudié dans le chapitre 5, porte sur la protection du cuivre contre

la corrosion aqueuse. Cet aspect concerne plus particulièrement des procédés de protection temporaire par le recours à des inhibiteurs organiques non polluants. En nous appuyant sur les résultats déjà obtenus sur l'action inhibitrice de l'heptanoate de sodium sur le cuivre, nous étudierons la formation électrochimique du film protecteur d'heptanoate de cuivre par ellipsométrie.

Chapitre 1

Ellipsométrie

1.1 Principe de l'ellipsométrie

1.1.1 La polarisation de la lumière

Représentations de la lumière

Le caractère vectoriel de l'onde peut être négligé pour les besoins de l'optique géométrique et une onde scalaire est suffisante pour la description des phénomènes d'interférence et de diffraction. Dans d'autres cas, l'aspect vectoriel ne peut être omis comme les propriétés optiques des cristaux anisotropes ou la réflexion à incidence oblique sur un dioptré séparant deux milieux isotropes ayant des indices de réfraction différents.

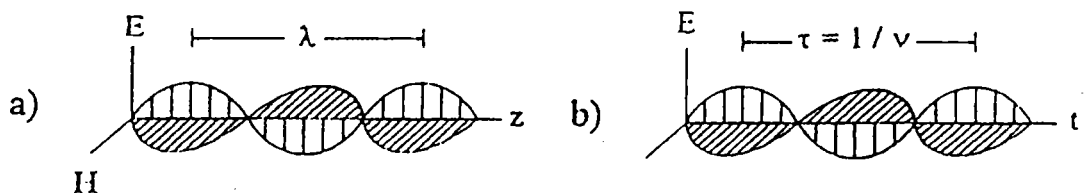


Figure 1.1: Représentation d'une onde lumineuse montrant la nature oscillatoire des vecteurs champ électrique et champ magnétique : a) dépendance spatiale des deux ondes à un instant donné; b) dépendance temporelle des ondes en un point de l'espace.

Selon la théorie électromagnétique de Maxwell [2], la lumière peut être représentée comme une onde composée d'un vecteur champ électrique $\vec{E}(x,y,z,t)$ et d'un vecteur champ magnétique $\vec{H}(x,y,z,t)$. Ces deux vecteurs, perpendiculaires entre eux, vibrent à la même fréquence perpendiculairement à la direction de propagation.

Polarisation de la lumière

L'état de polarisation des ondes lumineuses est défini par un seul des deux vecteurs : le vecteur champ électrique $\vec{E}$. Ce choix provient du fait que l'interaction de la lumière avec la matière résulte essentiellement de la force exercée par $\vec{E}$ sur les électrons [3]. En effet cette force est beaucoup plus intense que celle due à l'action du champ magnétique $\vec{H}$ sur ces électrons.

L'étude de la polarisation d'une onde consiste donc à déterminer l'évolution temporelle du vecteur $\vec{E}$ en un point donné de l'espace. Pour une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ se propageant selon l'axe Oz, le vecteur champ électrique peut s'écrire dans un système d'axes orthogonaux :

$$\vec{E} = E_x \vec{x} + E_y \vec{y} \quad (1.1)$$

avec

$$E_x = A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) = A_x \cos(\omega t + \varphi_x) \quad (1.2)$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y) = A_y \cos(\omega t + \varphi_y) \quad (1.3)$$

où

A_x, A_y = amplitude des vibrations ,

$\omega = 2\pi\nu$ = fréquence angulaire ,

δ_x, δ_y = constantes ,

$k = 2\pi/\lambda$ = module du vecteur d'onde orienté selon la direction de propagation de l'onde ,

φ_x, φ_y = phases des vibrations .

On peut définir ainsi $\varphi = \varphi_y - \varphi_x$, le déphasage entre les deux vibrations des deux composantes du champ électrique $\vec{E}$.

Pour simplifier la représentation du vecteur champ électrique, la notation complexe est souvent adoptée. Le vecteur complexe correspondant [2] est alors :

$$\begin{aligned} \vec{E}_c &= \vec{x} A_x e^{i(\omega t + \varphi_x)} + \vec{y} A_y e^{i(\omega t + \varphi_y)} \\ \vec{E}_c &= (\vec{x} A_x e^{i\varphi_x} + \vec{y} A_y e^{i\varphi_y}) e^{i(\omega t)} \\ \vec{E}_c &= \vec{E}_{0c} e^{i(\omega t)} \end{aligned}$$

où $\vec{E}_{0c}$ est l'amplitude complexe de l'onde.

Polarisation rectiligne

Si les deux composantes de $\vec{E}$ ont la même pulsation ω et la même phase (à π près), la lumière a alors une polarisation rectiligne, figure 1.2. En effet la projection de $\vec{E}$ sur le plan P perpendiculaire à la direction de propagation Oz est une droite. Pour t donné, $\vec{E}$ est représenté par une sinusoïde située dans le plan contenant d'une part l'axe Oz et d'autre part la droite $y = \frac{A_y}{A_x}x$ si $\varphi = 0$ ou bien la droite $y = -\frac{A_y}{A_x}x$ si $\varphi = \pi$.

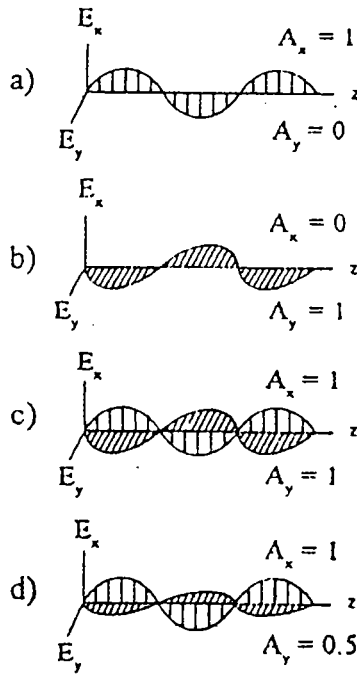


Figure 1.2: Représentation d'une lumière polarisée linéairement avec différentes orientations; a) le long de l'axe Ox; b) le long de l'axe Oy; c) avec une orientation de 45° par rapport à l'axe Ox; d) avec une orientation de 30° par rapport à l'axe Ox.

Polarisation elliptique

Si le déphasage φ entre les deux vibrations est quelconque, la projection de $\vec{E}$ décrit une ellipse, figure 1.3. On parlera de polarisation elliptique de la lumière. C'est le cas général

d'une onde plane monochromatique.

Cas particulier :

Si $\varphi = \pm \frac{1}{2} \pi$ et si les amplitudes A_x et A_y sont égales, alors la projection de $\vec{E}$ sur P décrit un cercle. La polarisation est *circulaire*.

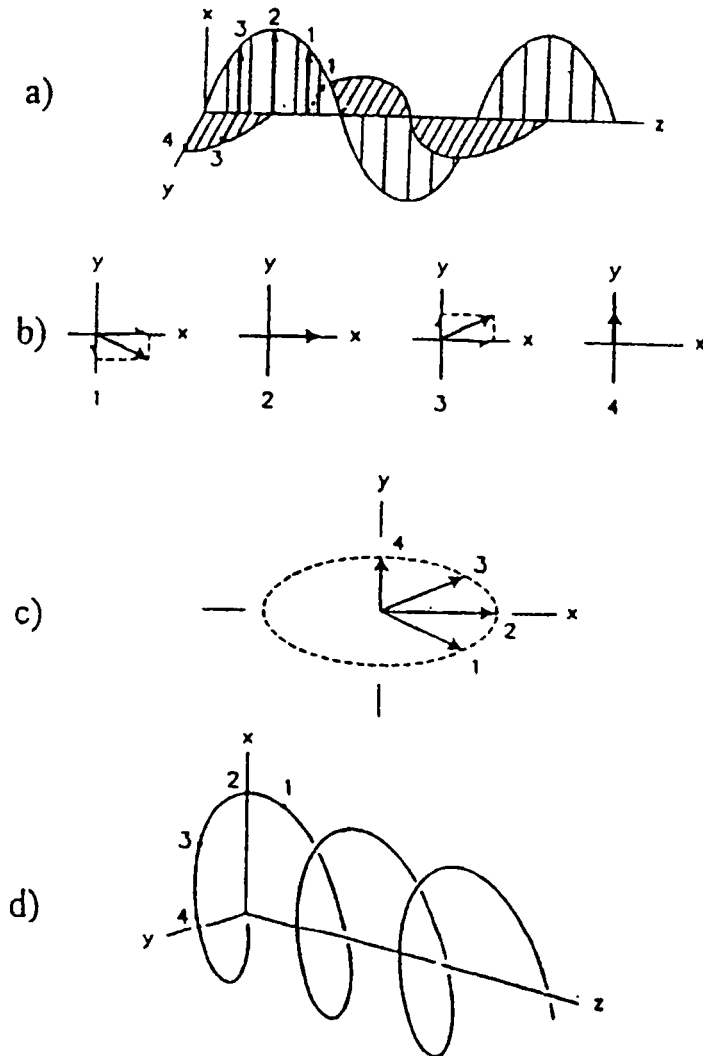


Figure 1.3: Représentation d'une lumière polarisée elliptiquement à gauche : a) composantes linéaires orthogonales; b) représentation du vecteur somme des deux composantes aux points 1 à 4; c) matérialisation de l'ellipse décrite par l'extrémité du vecteur somme quand on regarde dans le faisceau ; d) résultante du vecteur champ électrique.

1.1.2 La technique ellipsométrique

Introduction

Considérons une surface et un faisceau incident polarisé. Une partie du faisceau est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre est réfléchie avec un état de polarisation différent du faisceau incident. L'ellipsométrie est une technique qui mesure le changement de polarisation dû à la réflexion. Cette modification dépend de la surface étudiée.

Le nom 'ellipsométrie' fut introduit par Rothen [5] en 1946 pour désigner un montage destiné à la mesure de l'épaisseur des couches minces. Contrairement aux noms des autres techniques usuelles d'analyse des surfaces (AES, FEM, ESCA...), le terme 'ellipsométrie' ne donne pas d'indication sur le principe de la mesure. La lumière réfléchie par un échantillon possède en général une polarisation elliptique mais la mesure des paramètres de l'ellipse (azimut, ellipticité, sens de parcours) n'est pas suffisante pour accéder aux caractéristiques du matériau. C'est la *modification* de la polarisation qu'il faut mesurer, et ceci n'est possible qu'en tenant compte de la polarisation de l'onde incidente et de l'onde réfléchie. Le principe de l'ellipsométrie a été appliqué la première fois il y a plus d'un siècle lorsque P. Drude [6] étudia l'évolution de l'ellipticité de la lumière réfléchie de surfaces de cristaux nettoyés exposées à l'air. Un effet similaire a été trouvé par Lord Rayleigh [7] qui observa la suppression d'ellipticité produite par réflexion sur une surface liquide lorsque le film de graisse surfacique était enlevé. La théorie sur la réflexion des ondes électromagnétiques a été élaborée vers 1890 par Drude [6]. Elle est à l'origine des équations fondamentales de l'ellipsométrie.

Les équations de Fresnel

Comme nous venons de le voir (cf 1.1.1), le champ électrique associé à l'onde lumineuse peut se décomposer selon deux vecteurs orthogonaux. Dans le cas d'une réflexion sur une surface plane, il est pratique de définir les deux vecteurs $\vec{E}_p$ et $\vec{E}_s$ suivant les directions spatiales respectives p : parallèle au plan d'incidence¹ et s : perpendiculaire (en allemand, *senkrecht*) au plan d'incidence.

Considérons la réflexion d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant deux milieux 0 et 1, figure 1.4. Soient $\vec{E}^I$ et $\vec{E}^R$ les champs électriques représentant

¹Le plan d'incidence est formé par le rayon incident et la normale à la surface de l'échantillon au point d'impact.

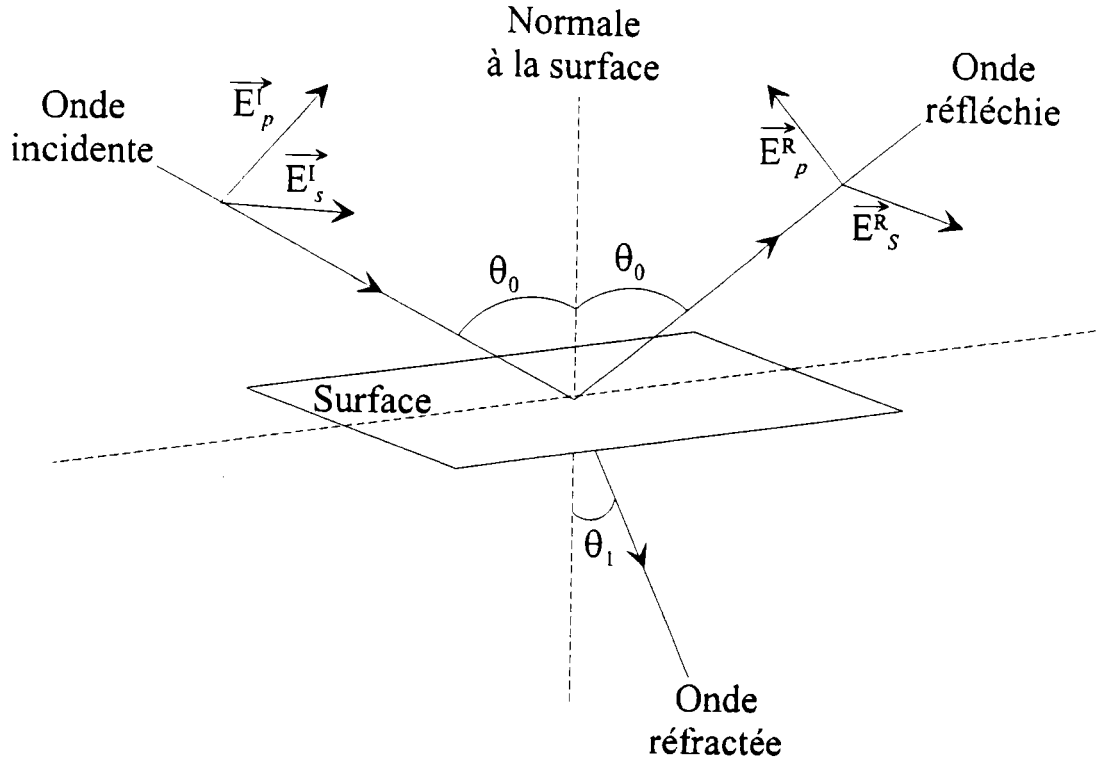


Figure 1.4: Réflexion et transmission d'une onde plane monochromatique sur une surface plane séparant les deux milieux 0 et 1. θ_0 et θ_1 sont, respectivement, les angles d'incidence et de réfraction.

respectivement les faisceaux incident et réfléchi. Pour des milieux 0 et 1 homogènes, le changement d'indice est brusque à l'interface. La loi de Descartes s'applique :

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 \quad (1.4)$$

avec n indice de réfraction, où n est la partie réelle de l'indice de réfraction complexe $N = n - ik$. La partie imaginaire k est l'indice d'extinction.

Les conditions aux limites, appliquées aux équations de la théorie de Maxwell, ainsi que l'équation de la conservation de l'énergie permettent d'établir les équations de Fresnel [3] :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_p^R}{E_p^I} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} = \frac{\tan(\theta_0 - \theta_1)}{\tan(\theta_0 + \theta_1)} \\ r_s &= \frac{E_s^R}{E_s^I} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} = \frac{\sin(\theta_0 - \theta_1)}{\sin(\theta_0 + \theta_1)} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Pour un angle d'incidence θ_i particulier, appelé angle de Brewster et noté le plus souvent θ_B tel que

$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (1.6)$$

le coefficient r_p s'annule. La polarisation du faisceau réfléchi est alors rectiligne et perpendiculaire au plan d'incidence [8].

Réflexion d'une lumière polarisée sur une surface plane

Si une onde lumineuse incidente polarisée linéairement selon la direction s se réfléchit sur un matériau diélectrique (non absorbant) à un angle d'incidence θ_i , alors la phase change de 180° et la direction du vecteur champ électrique est inversée après réflexion [9].

Par contre si l'onde lumineuse incidente est polarisée linéairement selon la direction p , la phase change après réflexion de 0° ou 180° suivant que θ_i est supérieur ou inférieur à l'angle de Brewster.

Dans la figure 1.5, l'onde lumineuse incidente est polarisée linéairement suivant une direction autre que p et s . L'angle d'incidence θ_i y est considéré comme inférieur à l'angle de Brewster. Le changement de direction de la polarisation linéaire est alors indiqué qualitativement sur la figure.

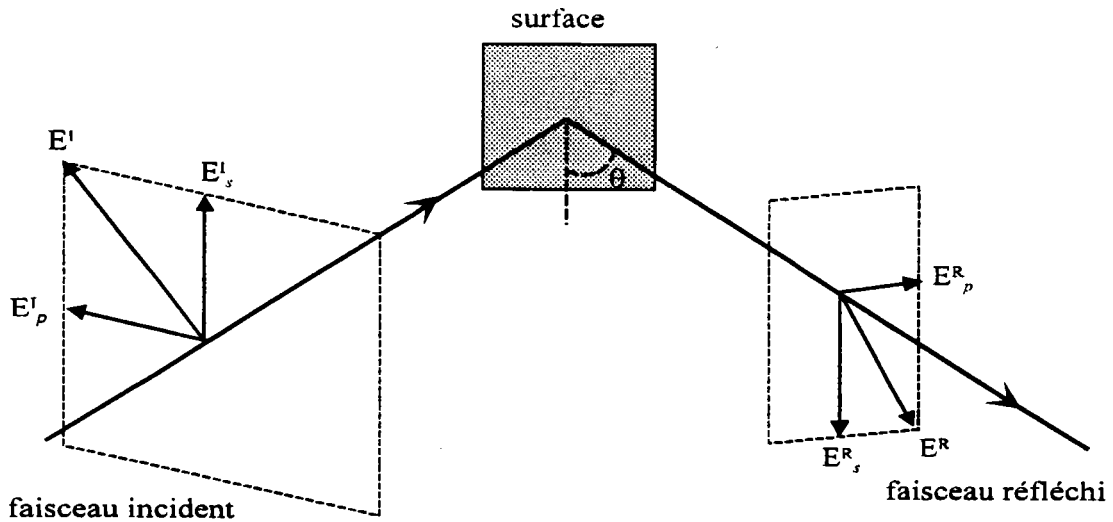


Figure 1.5: Réflexion d'une onde incidente polarisée linéairement sur une surface non absorbante

Ces cas cités ne se rencontrent que très rarement en pratique car les surfaces sont généralement absorbantes, c'est-à-dire possédant un indice d'extinction non nul. Dans ce cas, si la lumière incidente est polarisée linéairement suivant une direction autre que p et s , la lumière réfléchie devient polarisée elliptiquement. Les changements de phase après réflexion pour chacune des deux composantes du vecteur champ électrique ne sont alors égales ni à 0° ni à 180° .

Ces quelques exemples illustrent le principe de l'ellipsométrie. Nous pouvons noter que les changements de polarisation dépendent de la surface et des conditions expérimentales (angle d'incidence, polarisation de la lumière avant réflexion...).

Les angles ellipsométriques

La loi de Descartes 1.4 et les équations de Fresnel 1.5 restent formellement valables pour la réflexion de matériaux absorbant. La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représentée par deux coefficients agissant sur chacune des deux composantes du champ électrique :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation *parallèle* au plan d'incidence

$$r_p = \frac{E_p^R}{E_p^I} = \frac{|E_p^R|}{|E_p^I|} e^{i(\varphi_p^R - \varphi_p^I)} = |r_p| e^{i\delta_p} \quad (1.7)$$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation *perpendiculaire* au plan d'incidence

$$r_s = \frac{E_s^R}{E_s^I} = \frac{|E_s^R|}{|E_s^I|} e^{i(\varphi_s^R - \varphi_s^I)} = |r_s| e^{i\delta_s} \quad (1.8)$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes, leurs modules $|r_p|$, $|r_s|$ représentant la modification de l'amplitude et leurs arguments δ_p et δ_s le changement de phase dû à la réflexion.

En pratique, la mesure ellipsométrique porte sur le rapport ρ de ces deux coefficients,

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (1.9)$$

avec

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \quad (1.10)$$

et

$$\Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (1.11)$$

L'équation 1.9 est l'équation de base de l'ellipsométrie.

L'ellipsomètre mesure les deux angles Ψ et Δ , appelés *angles ellipsométriques*.

$$0^\circ \leq \Psi \leq 90^\circ \text{ et } 0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ.$$

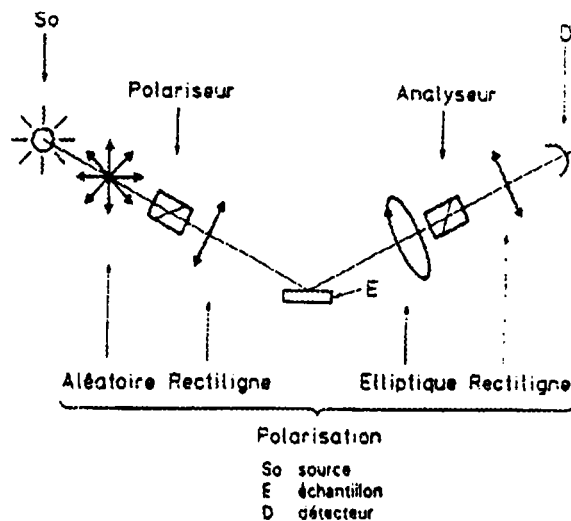
Ces deux angles ellipsométriques sont les grandeurs caractéristiques de la surface étudiée. Ils sont donnés pour une longueur d'onde et un angle d'incidence déterminé. A partir de ce couple de valeurs mesurées (Ψ, Δ) , il faut pouvoir accéder aux grandeurs physiques recherchées de la surface de l'échantillon. Cette étape, décrite dans le chapitre 2, impose d'élaborer des modèles physiques plus ou moins complexes suivant les systèmes étudiés.

1.2 Les techniques de mesure

Plusieurs techniques de mesure de polarisation par réflexion existent; elles utilisent toutes le montage optique suivant : une source, un polariseur, un analyseur et un détecteur. Ce sont les éléments de base auxquels peuvent être ajoutés différents éléments comme un modulateur, un compensateur ou un polariseur supplémentaire. Toutes ces techniques sont décrites dans l'ouvrage de référence sur l'ellipsométrie écrit par Azzam et Bashara [3].

1.2.1 Les ellipsomètres photométriques à élément tournant

Dans un ellipsomètre, on appelle *élément tournant* un élément agissant sur la polarisation et tournant avec une vitesse de rotation uniforme autour de l'axe optique du système, par exemple à l'aide d'un moteur à axe creux pour le passage du faisceau. Le polariseur, l'analyseur ou le compensateur peuvent jouer ce rôle, ce qui conduit à trois types d'ellipsomètre, figure 1.6. Cette technique de modulation du flux par élément tournant, relativement facile à mettre en oeuvre, nécessite toutefois quelques précautions quant à la collimation du faisceau et à l'alignement des composants optiques pour atteindre un bon niveau de précision. L'article général de R.W. Collins [10] présente les différentes caractéristiques de ce type d'appareil.



La modulation en polarisation du faisceau peut être obtenue par la rotation du polariseur, de l'analyseur ou d'un compensateur (ce dernier situé avant ou après l'échantillon).

Figure 1.6: Schéma d'un ellipsomètre photométrique à élément tournant

L'ellipsomètre à analyseur ou à polariseur tournant

Le flux recueilli par le détecteur est une fonction des azimuts du polariseur et de l'analyseur, des angles ellipsométriques Δ et Ψ du matériau et des caractéristiques de la source. Cet ellipsomètre mesure $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$.

Avantages : pour le montage à analyseur tournant, la suppression de la lame quart d'onde rend l'appareil achromatique dans une large bande spectrale et une source de lumière blanche permet de réaliser simplement un ellipsomètre spectroscopique.

Inconvénients : cette méthode ne permet pas de connaître le signe de Δ .

Le temps d'acquisition d'une mesure ellipsométrique sur tout un domaine spectral dépend principalement du type de détecteur utilisé. En employant des monochromateurs disposant d'un prisme et d'un réseau, il faut plusieurs minutes pour établir des spectres de Ψ et Δ dans le domaine du visible par exemple. Par contre la nouvelle génération d'ellipsomètres spectroscopiques utilisant des détecteurs multiples ou des détecteurs à barrettes à photodiodes associés à un élément disperseur peuvent être utilisés pour des suivis en temps réel avec des temps d'acquisition de l'ordre de 20 millisecondes [10, 11].

Le montage à analyseur tournant nécessite un ensemble de détection n'ayant aucune action sur la polarisation. Il est possible de remédier à ce problème en disposant un polariseur supplémentaire après l'analyseur tournant. Cela entraîne cependant des difficultés pour le calcul de Δ et Ψ et complique considérablement le calibrage de l'appareil.

Dans *le montage à polariseur tournant*, la source ne doit pas présenter de polarisation résiduelle. On peut éviter cette contrainte en plaçant un polariseur avant le polariseur tournant. La détermination des angles ellipsométriques devient alors également plus difficile.

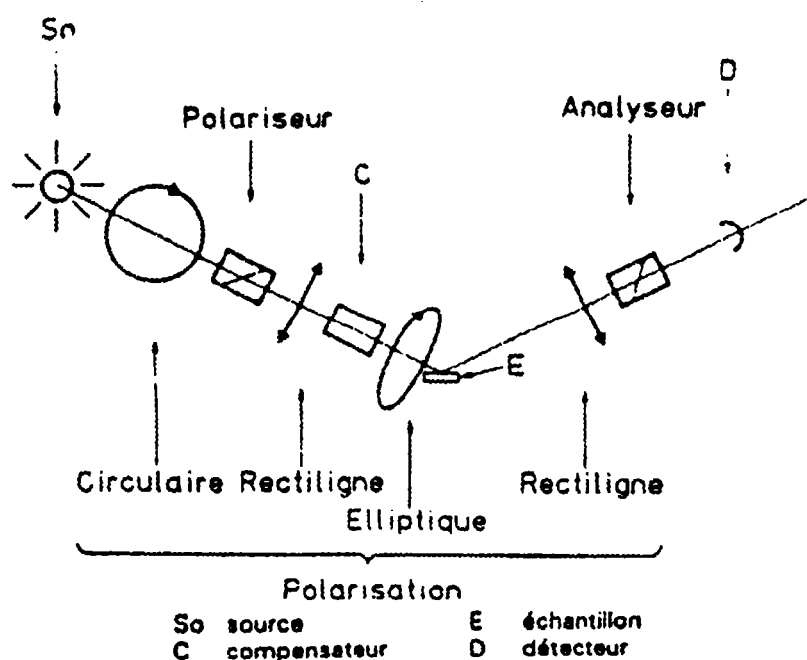
L'ellipsomètre à compensateur tournant

Le montage à compensateur tournant [12, 13, 14] ne présente pas les inconvénients cités précédemment. De plus, il permet de calculer les angles ellipsométriques sans indétermination sur leur signe. Un autre avantage de ce type d'appareil est qu'il permet d'effectuer des mesures avec des temps d'acquisition très faibles (inférieurs à la seconde). Cependant, il ne peut être utilisé qu'à une longueur d'onde déterminée. Effectivement, le compensateur nécessiterait un calibrage spectral, source d'erreurs systématiques sur la mesure.

1.2.2 Autres ellipsomètres

L'ellipsomètre statique à extinction

Dans cette technique, la caractérisation de la lumière réfléchie se fait à partir de la recherche du minimum du flux réfléchi. Ce montage, proposé par Drude [6], est encore largement utilisé du fait de sa simplicité. Il comprend : une source monochromatique, un polariseur, un compensateur (généralement une lame quart d'onde), un analyseur et un détecteur. Si le compensateur se trouve avant l'échantillon, il transforme la polarisation, linéaire après le polariseur, en polarisation elliptique. Le compensateur est orienté de manière à obtenir une polarisation linéaire après la réflexion sur l'échantillon. L'analyseur est ensuite orienté de manière à être croisé avec la polarisation linéaire ainsi obtenue, ce qui conduit à l'extinction du faisceau.



Le compensateur est orienté de manière à obtenir une polarisation linéaire avant l'analyseur.

Figure 1.7: Schéma d'un ellipsomètre à extinction

Avantages : cette méthode simple et précise permet le calcul direct des angles Ψ et Δ .

Inconvénients : elle est cependant relativement lente, même si elle est automatisée (la recherche du minimum d'intensité limite la rapidité des mesures). De plus, l'emploi d'une lame quart d'onde ne permet pas au montage d'effectuer des mesures à plusieurs longueurs

d'onde pour les mêmes raisons que dans le montage à compensateur tournant, citées dans le paragraphe 1.2.1.

L'ellipsomètre à modulateur de phase

Son principe est dû à Jasperson et Schnatterly [15]. Par rapport au montage d'un ellipsomètre classique (source, polariseur, compensateur, analyseur, détecteur), le compensateur est remplacé ici par modulateur photoélastique. Ce dernier consiste en un barreau de silice collé à un cristal de quartz piézoélectrique. L'excitation du cristal induit une onde stationnaire de contrainte uniaxiale dans le barreau de silice qui crée *une biréfringence modulée* $\delta = A \sin(\Omega t)$. L'amplitude A est proportionnelle à la tension d'excitation du cristal et inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

Avantages : cette méthode ne nécessite pas un alignement très précis (pas d'éléments en rotation). De plus cet ellipsomètre est d'un grand intérêt si la rapidité des mesures est prioritaire, la fréquence de modulation élevée autorisant une grande vitesse d'acquisition [16].

Inconvénients : son utilisation requiert une électronique performante, capable d'assurer la saisie du signal et son traitement à une fréquence compatible avec la fréquence de modulation élevée (environ 50kHz). Le modulateur devra être calibré en fonction de la longueur d'onde, et la tension d'excitation asservie à celle-ci.

Chapitre 2

Exploitation des paramètres ellipsométriques

2.1 Introduction

L'ellipsométrie est une technique *indirecte* d'analyse de surface. Le résultat direct d'une mesure est le couple formé par les angles Δ et Ψ . Pour accéder aux caractéristiques d'un échantillon étudié, il faut tout d'abord établir un modèle physique qui relie les angles ellipsométriques aux grandeurs physiques concernées. Il est donc nécessaire d'émettre des hypothèses sur le nombre et la composition des couches éventuelles, la rugosité, etc . . . Dans le cas d'une surface exempte de tout film superficiel, il est possible de déterminer analytiquement les constantes optiques du matériau à partir des angles ellipsométriques. Dans la plupart des autres cas, l'exploitation des mesures ellipsométriques consiste à déterminer les caractéristiques d'un échantillon en ajustant les paramètres d'un modèle théorique jusqu'à minimiser l'écart entre les points de mesures et les points simulés.

Dans ce chapitre, nous présenterons sommairement les différents états de surface possibles : substrat, système monocouche, etc . . . Dans chacun des cas, nous donnerons les méthodes de calcul employées pour déterminer Ψ et Δ . Ensuite, nous expliquerons les méthodes utilisées afin de déterminer les grandeurs physiques recherchées lors de mesures spectroscopiques ou monochromatiques. La dernière partie de ce chapitre présentera différentes applications possibles de l'ellipsométrie à l'électrochimie.

2.2 Réflexion sur un substrat

Un substrat est un échantillon massif possédant une surface exempte de tout film superficiel et sans rugosité de surface. L'étude de la réflexion sur un substrat est particulièrement intéressante. D'un point de vue pratique tout d'abord, car nous aurons à exploiter les spectres ellipsométriques d'échantillons massifs. D'un point de vue théorique ensuite, car il s'agit d'un des seuls cas pouvant être inversé analytiquement [17].

La détermination des constantes optiques d'un substrat à partir d'une mesure ellipsométrique se fait en déterminant le rapport :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s};$$

où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion de Fresnel (voir 1.1.2) définis dans le cas du substrat par :

$$r_p = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1}$$

Avec

N_1 indice de réfraction complexe du substrat : $N_1 = n_1 - ik_1$, (n_1 représente l'indice d'absorption et k_1 l'indice d'extinction),

N_0 indice de réfraction du milieu ambiant et en général $N_0 = n_0$,

ϕ_0 angle d'incidence,

et ϕ_1 angle de réfraction.

Comme une mesure ellipsométrique conduit à la détermination du rapport :

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

et avec la loi de Snell-Descartes :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1.$$

nous pouvons en déduire alors les *constantes optiques du substrat*, n_1 et k_1 .

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho}\right)^2 \tan^2 \phi_0} \quad (2.1)$$

D'où

$$\epsilon_1 = n_1^2 - k_1^2 = n_0^2 \sin^2 \phi_0 \left[1 + \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \tan^2 \phi_0 \right] \quad (2.2)$$

et

$$\epsilon_2 = 2n_1 k_1 = n_0^2 \sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 \left[\frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (2.3)$$

2.3 Étude d'un système monocouche

2.3.1 Réflexion sur une monocouche

Soit une lumière polarisée, de longueur d'onde λ , se réfléchissant sur un substrat d'indice $N_2 = n_2 - ik_2$ recouvert d'un film d'indice $N_1 = n_1 - ik_1$ et d'épaisseur d (figure 2.1).

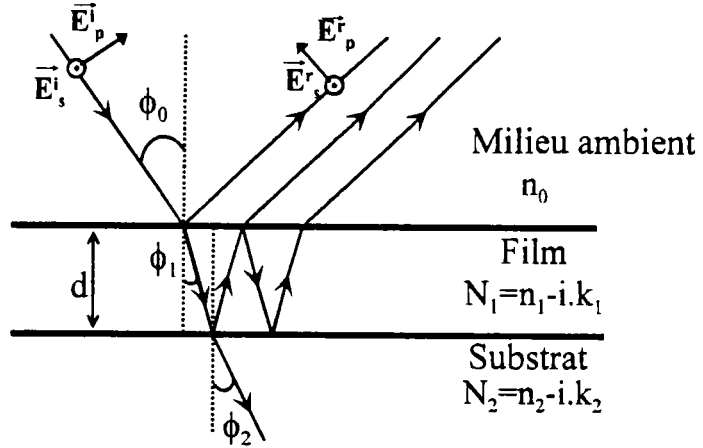


Figure 2.1: Réflexion d'une lumière polarisée sur un substrat recouvert d'une couche mince

Les coefficients de réflexion r_p et r_s sur les différentes interfaces d'un tel système s'écrivent alors :

interface milieu ambiant/film

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (2.4)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (2.5)$$

interface film/substrat

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad (2.6)$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad (2.7)$$

Les angles de réfraction ϕ_1 et ϕ_2 sont liés à l'angle d'incidence ϕ_0 par la loi de Descartes :

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2$$

L'équation ellipsométrique devient :

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p} + r_{12p}X}{1 + r_{01p}r_{12p}X} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}X}{r_{01s} + r_{12s}X}; \quad (2.8)$$

Avec :

$$X = \exp \frac{-4id\pi \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0}}{\lambda} \quad (2.9)$$

Pour un système recouvert d'une seule couche mince supposée homogène en concentration et en épaisseur, il est possible de calculer analytiquement à partir des mesures de Ψ et Δ , l'épaisseur de cette couche si ses constantes optiques sont connues. Les principales étapes de ce calcul sont exposées dans l'annexe A.4.

2.3.2 Notion de périodicité et pseudo-périodicité de l'épaisseur

Périodicité

Dans le cas d'une *couche transparente*, c'est-à-dire avec un indice d'absorption k_1 nul, et d'un milieu ambiant transparent, on peut montrer que Ψ et Δ sont des fonctions périodiques de l'épaisseur, de période :

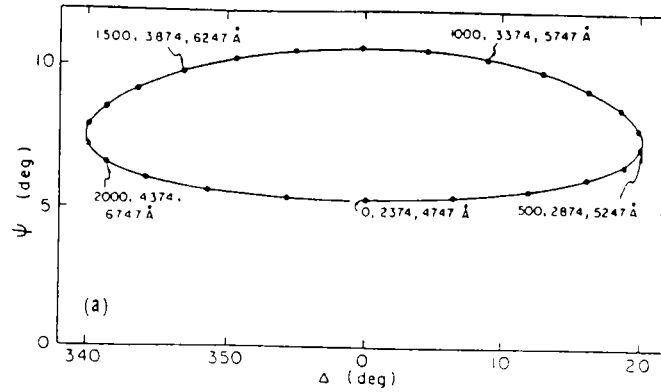
$$T_1 = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}} \quad (2.10)$$

où n_1 et n_0 sont réels.

Ainsi si on représente, pour un film diélectrique, les couples (Ψ, Δ) en fonction de l'épaisseur, ils décrivent périodiquement la même trajectoire.

Sur la figure 2.2 [18], nous avons représenté la courbe (Ψ, Δ) calculée pour un film de CaF_2 ($n_1=1,4339$) sur du verre ($n_2=1,519$), avec un angle d'incidence $\phi = 60^\circ$, un indice de réfraction du milieu ambiant $n_0=1$ et une longueur d'onde $\lambda=546,1\text{nm}$. Le long de la courbe nous avons indiqué les épaisseurs correspondantes du film.

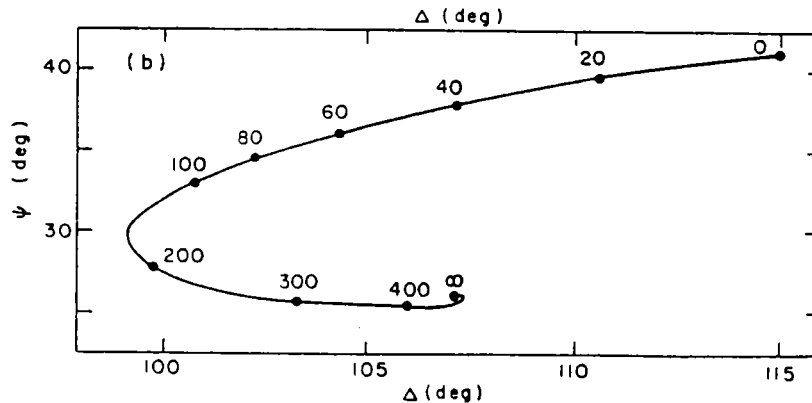
La période T_1 change avec l'angle d'incidence. La mesure des angles Ψ et Δ avec deux angles d'incidence différents permet donc de lever l'indétermination sur l'épaisseur d de la couche transparente.

Figure 2.2: Courbe (Ψ, Δ) d'un film de CaF_2 sur du verre

Pseudo-périodicité

Pour une *couche absorbante*, avec donc un indice de réfraction complexe $N_1 = n_1 - ik_1$, T_1 devient complexe. Ψ et Δ sont des *fonctions pseudo-périodiques* de l'épaisseur, la pseudo-période correspondant à la partie réelle de T_1 . A un couple de mesure (Ψ, Δ) , correspond donc une valeur unique pour l'épaisseur.

Ceci est illustré sur la courbe suivante (figure 2.3)[18] qui trace les variations de Ψ et Δ en fonction de l'épaisseur de chrome ($N_1 = 2.96 - 3.45i$) sur du nickel ($N_2 = 1.4 - 2.52i$), avec un angle d'incidence $\phi = 75^\circ$, un indice de réfraction du milieu ambiant $n_0 = 1$ et une longueur d'onde de $\lambda = 546,1 \text{ nm}$. Les épaisseurs qui y figurent sont en $\text{\AA}$. La courbe n'est plus fermée mais part d'un point représentant le substrat (épaisseur du film nulle) jusqu'à un point représentant le film massif (épaisseur de film infinie).

Figure 2.3: Courbe (Ψ, Δ) d'un film de chrome sur du nickel

2.4 L'étude des systèmes multicouches

2.4.1 Introduction

Un calcul analytique de grandeurs physiques à partir des angles ellipsométriques n'est possible que pour les deux cas traités précédemment :

- calcul des indices de réfraction et d'absorption d'un substrat
- calcul de l'épaisseur d'une monocouche aux constantes optiques connues

Pour décrire la réflexion sur un système comportant plusieurs couches d'indices et d'épaisseurs différents, la méthode de calcul analytique précédente n'est donc plus praticable. Nous présenterons dans le paragraphe suivant un formalisme mathématique permettant de déterminer les angles ellipsométriques en fonction des différents paramètres d'un système multicouche et tenant compte des effets de réflexion multiple.

2.4.2 Le formalisme matriciel d'Abélès : principe

Nous donnerons ici les principales étapes des calculs conduisant au formalisme matriciel d'Abélès [19, 20].

Considérons un film mince *transparent* (figure 2.4). On veut calculer le champ électrique et magnétique à l'interface d'entrée (a) en fonction de ses valeurs à l'interface de sortie (b). Comme les équations sont linéaires, on peut écrire la relation sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Pour obtenir les éléments m_{ij} , on écrit la continuité des composantes tangentielles (selon la direction Oz) de $\vec{E}$ et $\vec{H}$ de part et d'autre des interfaces (a) et (b) (figure 2.4). Considérons pour l'instant une polarisation $\vec{E}$ perpendiculaire au plan d'incidence (P.I.). La figure 2.4 est simplifiée en ce sens que E_0 représente l'amplitude de l'onde incidente, E_1' représente la *somme* des amplitudes de toutes les ondes qui, après réflexions multiples, se dirigent de la face (a) vers la gauche, E_1 est la *somme* des amplitudes de toutes les ondes incidentes sur le côté droit de la face (a) après réflexion sur la face (b), E_2' est la *somme* des amplitudes de toutes les ondes qui quittent la face (b) en se dirigeant vers la droite etc... Au

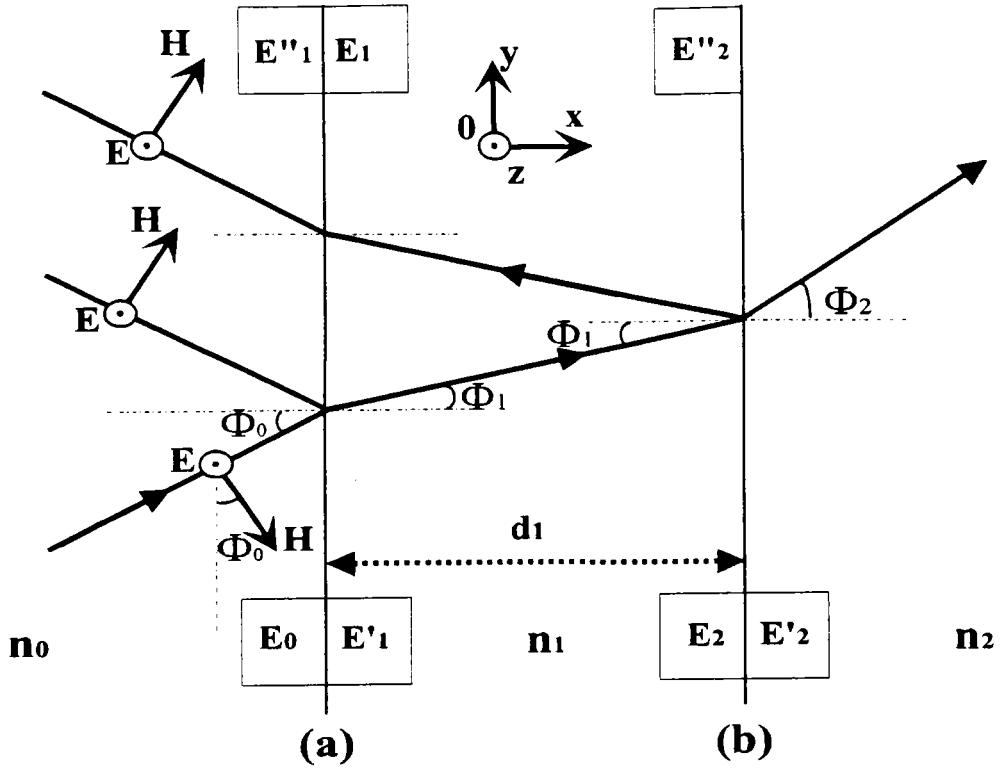


Figure 2.4: Formalisme matriciel d'Abélès

niveau de chaque interface, on a les relations :

$$E_a = E_0 + E''_1 = E'_1 + E_1 \quad (2.12)$$

$$E_b = E_2 + E''_2 = E'_2 \quad (2.13)$$

$$H_a = H_0 \cos \phi_0 - H''_1 \cos \phi_0 = H'_1 \cos \phi_1 - H_1 \cos \phi_1 \quad (2.14)$$

$$H_b = H_2 \cos \phi_1 - H''_2 \cos \phi_1 = H'_2 \cos \phi_2 \quad (2.15)$$

On obtient alors :

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i \sin \delta_1}{\gamma_1} \\ i \gamma_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

où

$$\gamma_1 = n_1 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \cos \phi_1$$

et δ_1 est le facteur de phase introduit par la propagation dans la couche 1 :

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \phi_1. \quad (2.17)$$

Avec N couches, on aura de proche en proche

$$\begin{bmatrix} E_a \\ H_a \end{bmatrix} = M_1 M_2 \cdots M_N \begin{bmatrix} E_b \\ H_b \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

Le coefficient de réflexion de la structure est donné par

$$r = \frac{E_1''}{E_0}$$

En effectuant le calcul pour les deux directions de polarisation p et s , on peut ainsi déterminer l'équation ellipsométrique

$$\rho = r_p/r_s = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

Remarque : Le calcul a été fait pour la polarisation s perpendiculaire au plan d'incidence. Pour la polarisation p parallèle au plan d'incidence, le calcul est analogue en prenant comme équations de départ :

$$E_a = E_0 \cos \phi_0 - E_1'' \cos \phi_0 = E_1' \cos \phi_1 - E_1 \cos \phi_1 \quad (2.19)$$

$$E_b = E_2 \cos \phi_1 - E_2'' \cos \phi_1 = E_2' \cos \phi_2 \quad (2.20)$$

$$H_a = H_0 + H_1'' = H_1' + H_1 \quad (2.21)$$

$$H_b = H_2 + H_2'' = H_2' \quad (2.22)$$

2.5 Les milieux hétérogènes

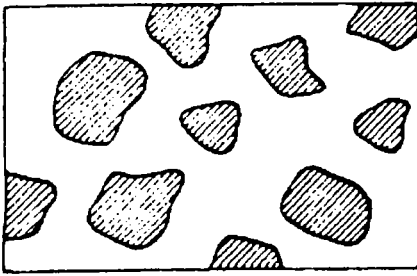
2.5.1 La théorie du milieu effectif

L'intérêt de la théorie du milieu effectif est de décrire un milieu hétérogène avec les constantes diélectriques de chaque constituant et peu de paramètres.

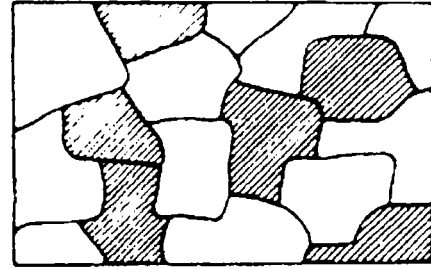
Supposons un milieu constitué d'un mélange physique ¹ de particules supposées sphériques de deux matériaux dont les indices sont connus. Après interpolation des indices de chaque milieu, l'indice du mélange est calculé à l'aide de l'expression :

$$\frac{(\epsilon - \epsilon_h)}{(\epsilon + 2\epsilon_h)} = C \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_h)}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_h)} + (1 - C) \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_h)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_h)} \quad (2.23)$$

où $\epsilon_h, \epsilon_1, \epsilon_2$ et ϵ sont respectivement les permittivités diélectriques du milieu hôte, des milieux 1 et 2, et du mélange. C représente la fraction volumique du matériau 1 dans le mélange.



(a) structure de type cermet
(grains isolés)



(b) structure en agrégat

Figure 2.5: (a) et (b) représentent deux microstructures pour des milieux hétérogènes à deux constituants

A partir de cette équation commune, trois hypothèses peuvent être faites selon le choix du milieu hôte :

- dans l'approximation de Lorentz-Lorenz (LL) [21][22], le milieu hôte est le vide d'où $\epsilon_h = 1$; les deux matériaux sont supposés jouer des rôles identiques;

¹on entend par mélange physique, un mélange pour lequel chaque constituant conserve ses caractéristiques originelles (il n'y a ni apparition ni disparition de liaisons chimiques)

- pour la loi de Maxwell-Garnett (MG) [23], le milieu hôte est l'un des matériaux du mélange soit : $\epsilon_h = \epsilon_1$ ou $\epsilon_h = \epsilon_2$, ce qui correspond à un mélange d'inclusions isolées de 2 dans 1 ou de 1 dans 2 respectivement. Cela correspond à une microstructure de type cermet (matériau composite métal-céramique) (voir schéma 2.5).
- dans l'approximation de milieu effectif proposée par Bruggeman (effective-medium approximation : EMA) [24], ϵ_h est remplacé par ϵ . Le milieu hôte est assimilé au mélange lui-même, qui est composé dans ce cas de phases mélangées aléatoirement (structure en agrégat) (voir schéma 2.5). Cette approximation est généralement utilisée pour calculer l'indice de couches rugueuses (voir 2.5.2).

Les fonctions diélectriques effectives calculées suivant ces lois présentent des différences importantes si les fonctions diélectriques des composants du mélange hétérogène sont elles-mêmes très différentes, comme dans le cas du vide dans les semi-conducteurs ou les métaux [25].

2.5.2 La notion de rugosité en ellipsométrie

Introduction et définition

La rugosité de surface est un des principaux facteurs qui influence de manière significative les propriétés optiques de matériaux déterminées par ellipsométrie [3, 26]. Effectivement, la technique ellipsométrique utilise les équations de Fresnel (voir 1.1.2) pour calculer l'indice de réfraction de la surface. Cela suppose que la limite matériau-milieu ambiant est rigoureusement plane. Ce modèle ne correspond pas à la plupart des surfaces réelles, qui présentent des irrégularités plus ou moins grandes. Ainsi, suivant l'échelle de la rugosité, des erreurs plus ou moins importantes interviennent sur les valeurs des constantes optiques calculées.

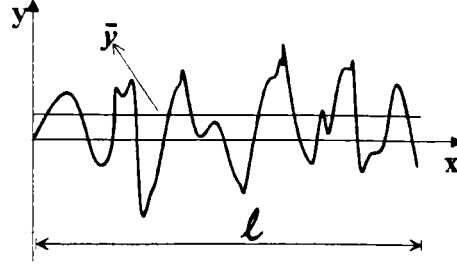


Figure 2.6: Modèle de calcul pour définir R_q : l'écart quadratique moyen.

La rugosité peut être caractérisée par la hauteur moyenne des irrégularités sur une surface plane et la longueur de corrélation entre les irrégularités. Un critère de rugosité couramment utilisé, notamment avec les méthodes optiques, est un critère statistique appelé σ , rms ou encore R_q , qui représente l'écart quadratique moyen du profil :

$$R_{qj} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l (y(x) - \bar{y})^2 dx} \quad (2.24)$$

$$R_q = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n R_{qj} \quad \text{avec } L = nl$$

avec L =longueur de profil mesuré, l =pas de mesure et n =nombre de mesures.

Rugosité macroscopique et microscopique

Une surface peut présenter une rugosité dite *macroscopique* [25]. Elle diffuse alors la lumière incidente car la grandeur des irrégularités est soit du même ordre que la longueur d'onde de la lumière, soit supérieure. Il faut alors tenir compte des phénomènes de dépolarisation et de polarisation réciproque ("cross polarisation") introduits par diffusion multiple. La détermination des matrices de Mueller permet de quantifier ces phénomènes [27]. La rugosité d'une surface est *microscopique*, lorsque la taille moyenne des irrégularités est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Il est possible alors de mesurer une rugosité en la considérant comme un film mince surfacique. Ses propriétés optiques sont intermédiaires entre celles du matériau composant les pics de rugosité et celles du matériau composant les creux de cette même rugosité (le milieu ambiant) selon la théorie du milieu effectif. Aspnes *et al.* [25] ont montré que l'approximation de Bruggeman est la mieux adaptée pour décrire

le phénomène de rugosité.

Modèles de films rugueux

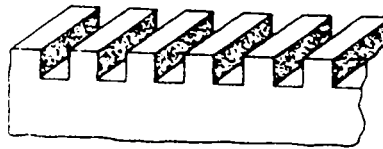
Deux modèles de film peuvent être utilisés :

Un modèle de film homogène : dans ce cas, une valeur particulière de la fraction volumique q du substrat est choisie. On détermine ainsi le taux du milieu ambiant dans le film ainsi que son épaisseur. Cette dernière est liée au paramètre rms .

Soe-Mie F. Nee [28] a montré ainsi que l'ellipsomètre peut être utilisé comme technique de mesure de rugosité comparable aux instruments classiques comme un profilomètre Talystep. Avec une longueur d'onde dans l'infrarouge aux alentours de $5\mu m$ et en prenant l'hypothèse que le film présente une anisotropie uniaxiale, il a pu déterminer un facteur de dépolarisation pouvant caractériser la texture de la surface. Il a de plus montré que l'épaisseur du film d , dans leurs conditions expérimentales, était telle que :

$$d = 2\sqrt{2}\sigma. \quad (2.25)$$

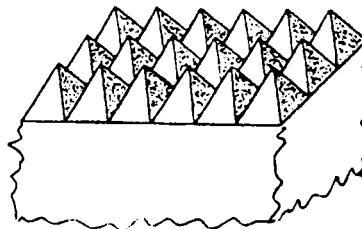
Un modèle de film inhomogène : dans ce cas, la fraction volumique du substrat q varie de 1 à 0 à travers l'épaisseur du film. Ce dernier modèle résulte de la division de la couche rugueuse en des sous-couches, chacune d'elle ayant une valeur différente de q dépendant du profil de concentration. Ainsi Fenstermaker et Mc Crakin [29] ont utilisé ce modèle de film inhomogène pour caractériser des surfaces rugueuses de différents matériaux, de différentes échelles de rugosité et pour des topologies différentes (voir figure 2.7).



modèle de type rectangulaire



modèle de type triangulaire



modèle de type pyramidal

Figure 2.7: modèles de surfaces rugueuses avec différentes topologies possibles

La fraction volumique du substrat q varie alors différemment suivant les modèles de surface choisis (voir figure 2.8).

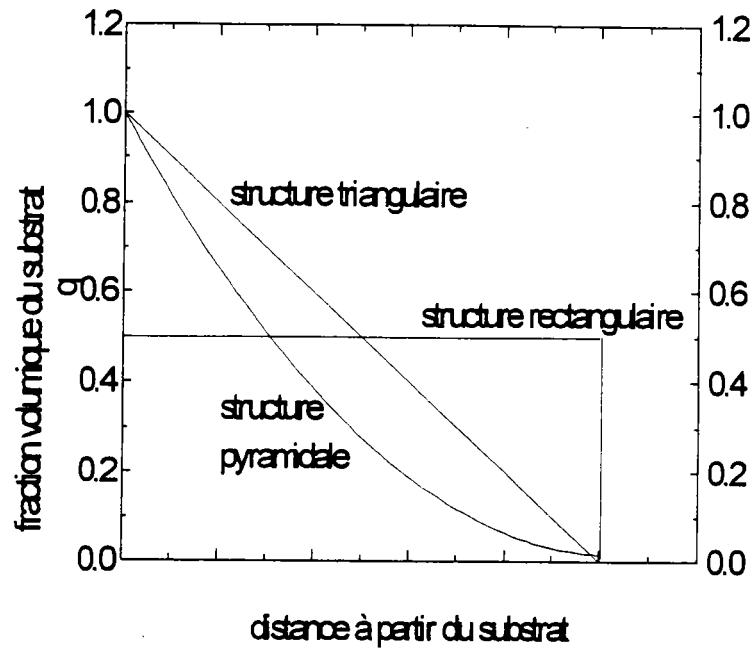


Figure 2.8: Variation de la fraction volumique q du substrat sur une surface rugueuse suivant les modèles utilisés

Il est à noter que des études plus élaborées sur les effets de rugosité de surface en ellipsométrie ont été menées. Elles sont basées sur l'utilisation d'intégrales de diffraction [30, 31]. Church et Zavada [32] utilisent la théorie des vecteurs de perturbation de la diffusion des ondes électromagnétiques selon le formalisme de Rayleigh-Rice pour calculer les changements de Ψ et Δ de surfaces rugueuses.

2.6 Accès aux grandeurs physiques

2.6.1 L'inversion des équations ellipsométriques

Mise à part quelques cas (voir 2.2 et A.4) [17], il faut généralement utiliser des méthodes numériques de minimalisation pour déterminer les grandeurs physiques d'un système multicouche. Ces grandeurs à partir de valeurs initiales sont ajustées de manière à diminuer l'écart entre les grandeurs ellipsométriques théoriques et expérimentales.

Pour chaque configuration, les paramètres des modèles sont déterminés en minimisant une fonction écart χ^2 définie par:

$$\chi^2 = (\Psi_i^c - \Psi_i^e)^2 + (\Delta_i^c - \Delta_i^e)^2 \quad (2.26)$$

où c signifie calculé et e expérimental.

Des logiciels ont été développés dans ce but au laboratoire. Deux algorithmes de minimalisation sont utilisés, soit la méthode SIMPLEX [35], soit la méthode de MARQUARDT [36]. La première présente l'avantage d'avoir la possibilité de paramétrer l'algorithme (bornes minimum ou maximum des inconnus, ...) tandis que la seconde converge plus rapidement vers la solution (nombre plus faible d'itérations).

Dans les deux méthodes, il faut imposer des valeurs initiales aux grandeurs inconnues. Ce choix des valeurs initiales est primordial puisque le programme pourra converger ou non vers les solutions suivant les valeurs initiales proposées. C'est pour cela qu'il est nécessaire parfois de connaître l'ordre de grandeur du paramètre recherché.

2.6.2 Exploitation d'une mesure monochromatique

Lors d'une mesure monochromatique, seulement deux paramètres sont mesurés. Nous ne pouvons donc déterminer un nombre d'inconnues supérieur. Ainsi, dans le cas d'une mesure sur un film de constantes optiques n et k et d'épaisseur d inconnues, nous sommes face au problème classique des "2P/3P paramètres" [37, 38]. Différentes solutions ont été proposées dans la littérature.

En combinant la mesure de la réflectivité avec des mesures de Δ et Ψ , trois paramètres indépendants sont obtenus [37, 39]. Cela permet ainsi de calculer les trois inconnues n , k et l'épaisseur d d'un film inconnu sur un substrat connu. La réflectivité est exprimée sous la forme

$$R = r_p \cdot r_p \cdot \sin^2 P + r_s \cdot r_s \cdot \cos^2 P \quad (2.27)$$

où P est l'azimut de la lumière incidente polarisée. R peut être déterminée à partir de sa variation relative lors de la formation d'un film sur un substrat en mesurant le changement de l'intensité I de la lumière réfléchie :

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta I}{I} \quad (2.28)$$

L'utilisation de mesures ellipsométriques à multiples angles d'incidence est aussi une solution à ce problème. Cette technique apporte un nombre d'équations supérieur au nombre d'inconnues dans le cas d'un système recouvert d'un film. En effet, à chaque angle d'incidence, deux paramètres Δ et Ψ sont mesurés. Des limitations expérimentales sont cependant liées à cette technique [3, 37], notamment la sensibilité de la détermination des paramètres suivant l'angle d'incidence choisi.

2.6.3 Exploitation d'une mesure spectroscopique

Dans le cas d'une mesure spectroscopique, nous obtenons n couples $(\Psi(\lambda), \Delta(\lambda))$ mesurés. En principe nous pouvons alors déterminer théoriquement au maximum $2n$ paramètres indépendants de la longueur d'onde par des techniques de minimisation. L'un des principaux obstacles à la détermination précise d'un échantillon provient de l'algorithme de minimisation qui peut converger vers des valeurs dépendant du point d'initialisation. Nous sommes confrontés alors au problème des minimums secondaires. Dès lors, la solution n'est plus unique et ce problème devient d'autant plus aigu que le nombre de paramètres variables augmente. Il est donc généralement nécessaire de connaître l'ordre de grandeur des paramètres recherchés.

Lorsque la fonction diélectrique d'un matériau est inconnue, il est possible de déterminer sa loi de dispersion. Selon le type de matériau et le domaine spectral considéré, plusieurs modèles de dispersion sont possibles. Nous citons ici quelques lois applicables aux matériaux rencontrés dans des systèmes électrochimiques :

- la formule de **Sellmeier** pour un milieu transparent présentant une discontinuité en λ_0 (situé généralement dans d'ultra-violet) [50][34]:

$$n(\lambda) = A + B \cdot \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (2.29)$$

$$k(\lambda) = 0$$

- la formule de **Sellmeier** pour un milieu absorbant :

$$n(\lambda) = \frac{1 + A}{1 + \frac{B}{\lambda^2}} \quad (2.30)$$

$$k(\lambda) = \frac{C}{n \cdot D \cdot \lambda + \frac{E}{\lambda} + \frac{1}{\lambda^3}}$$

- la formule de **Cauchy** pour un milieu transparent est en fait une approximation de la formule de Sellmeier. Elle représente très bien la dispersion des verres optiques dans le spectre visible:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2.31)$$

$$k(\lambda) = 0$$

- la formule de **Cauchy** pour un milieu absorbant :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2.32)$$

$$k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}$$

2.7 Application à des études électrochimiques

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface qui est particulièrement adaptée au suivi in situ des surfaces d'électrodes engagées dans un processus électrochimique. Les principaux avantages de l'ellipsométrie en électrochimie [3] sont :

- l'interface électrode / électrolyte est examinée in situ.
- l'ellipsométrie est une technique non-perturbatrice (en l'absence de réactions photochimiques).
- elle peut être utilisée simultanément avec d'autres mesures conventionnelles électrochimiques (par exemple de courant, de tension ou de capacité).

L'objectif de ce paragraphe est de montrer les possibilités offertes par l'ellipsométrie dans les études électrochimiques. Pour cela, différents domaines d'application seront brièvement présentés, de nombreux articles généraux existant à ce sujet [3, 9, 10, 39, 40, 41, 42]. Pour chacun des domaines abordés, nous décrirons quelques résultats représentatifs.

2.7.1 Films anodiques sur des métaux

Une des premières applications électrochimiques de l'ellipsométrie fut l'étude des films passivants sur des métaux [39]. Les premiers métaux étudiés furent des métaux tels que l'aluminium, le molybdène, le tantale, l'iridium et le ruthénium. En effet les films formés sur ces métaux sont généralement transparents (c'est-à-dire $k = 0$). Il est possible alors de déterminer leur épaisseur et leur indice de réfraction n . De plus, les erreurs expérimentales sont négligeables pour ces films de quelques dizaines de nanomètres. R. Greef et C.F.W. Norman [43] ont étudié la croissance et la dissolution de films d'oxydes d'aluminium en milieu basique. Ils ont pu montrer que les films d'oxydes formés possèdent une structure en deux parties, la couche externe étant plus poreuse que celle située près de l'électrode. Lors de la dissolution, ils ont observé de plus que la surface passe par un état rugueux avant de revenir finalement à celle du substrat aluminium.

L'étude de films passivants sur des métaux tels que le fer, le chrome, le cobalt, le nickel, l'or et le platine soulèvent plus de problèmes. Effectivement ces films possèdent des indices de réfraction complexes (k faible) et sont très fins (de l'ordre de plusieurs nanomètres). Cependant il est souvent plus utile de suivre la variation de Ψ et Δ durant la formation des couches

que de chercher à déterminer précisément les valeurs de ces angles. De nombreux travaux ont utilisé la méthode de mesures combinées réflectivité-ellipsométrie afin de pouvoir étudier l'épaisseur et les constantes optiques de ces films [39]. Ainsi Y.-T. Chin et B.D. Cahan [37] ont examiné, à potentiel imposé, la croissance d'un film passivant sur du fer en solution tampon borate ($pH = 8.4$). Ils ont pu montrer que le film de $40\text{\AA}$ possède des propriétés optiques semblables à celles d'une couche de Fe^{III} .

Depuis quelques années, le développement de nouveaux ellipsomètres spectroscopiques ayant des temps d'acquisitions très faibles permet d'obtenir des mesures ellipsométriques en temps réel sur tout un domaine spectral. L'interface liquide/solide peut être alors analysée sur le plan structural et chimique de manière encore plus détaillée. Kim *et al.* [44] ont utilisé un ellipsomètre spectroscopique avec un détecteur multicanal (SE-OMA) permettant de balayer un spectre de 1,5 à 4,5 eV en 4 secondes. Cette configuration leur a permis de caractériser in situ les films d'oxydes d'or formés sur substrat d'or en milieu H_2SO_4 0,5M sous potentiel anodique. L'épaisseur de la monocouche d'oxyde absorbante a été évaluée à $\simeq 5\text{\AA}$.

2.7.2 Electrodeposition

De fines couches de métaux déposés électrochimiquement sur des surfaces d'électrodes peuvent être aussi étudiées par ellipsométrie combinée à des méthodes électrochimiques. Abyaneh *et al.* [45] ont effectué des suivis de l'électrocristallisation du nickel par ellipsométrie in situ conjointement à des mesures ampérométriques. Ils ont pu montrer que les premières étapes de la formation de la couche étaient la croissance 3D d'îlots de nucléation hémisphériques.

L'électrodeposition du plomb sur de l'argent et du cuivre a été examinée par Farmer et Muller [10]. Grâce à l'utilisation d'ellipsomètres spectroscopiques à temps réel, ils ont pu déterminer la fraction de vide présente dans les films de plomb sur substrat de cuivre. Ils ont pu alors démontrer que l'utilisation de la rhodamine-B comme additif de dépôt permet de réduire la fraction de vide et donc d'améliorer la qualité microstructurale du film.

2.7.3 Polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques tels que la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène, et leurs dérivés peuvent être électrochimiquement polymérisés à partir de leurs

monomères respectifs. Ils sont habituellement polymérisés sur des surfaces d'électrodes sous forme de films. Leurs propriétés électriques et optiques sont altérées par le degré de l'oxydation électrochimique. Ils sont habituellement conducteurs dans leurs états oxydés et deviennent isolants lors de la réduction cathodique. Leur couleur et les parties réelle et imaginaire des constantes optiques sont changées avec le degré d'oxydation. L'ellipsométrie peut être utilisée pour étudier les étapes initiales de dépôt de ces polymères ou le processus associé avec le changement chromique des polymères conducteurs [39]. Les travaux de A.R. Hillman[46] sur la formation du 35:65 poly(vinylferrocene-co-vinylpyrrolidone) sont particulièrement intéressants. Des films ont été réalisés sur du platine par oxydation électrochimique à partir de copolymères dans des solutions de CH_2Cl_2 . Les résultats montrent que le film atteint rapidement un épaisseur de 90nm et croit ensuite plus lentement. L'épaisseur finale de film semble liée à la longueur des chaînes. Des expériences de voltammétrie cyclique avec de lentes vitesses de balayage démontrent une variation linéaire des propriétés optiques du film avec son état rédox.

2.7.4 Adsorption

Les mesures ellipsométriques, particulièrement Δ , sont si sensibles aux altérations de la surface qu'elles permettent l'étude de phénomènes d'adsorption. Les espèces adsorbées, comme des molécules organiques, des sels insolubles ou des ions inorganiques, forment optiquement l'équivalent d'un film. Le taux de recouvrement des espèces sur la surface et l'épaisseur de la couche d'adsorption peuvent être reliées quantitativement aux mesures optiques [39].

Chapitre 3

Les dispositifs expérimentaux

3.1 L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments

3.1.1 Introduction

L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments [47, 48] a été réalisé à partir d'éléments fournis par la société SOPRA. Le développement de l'appareillage a conduit à deux travaux de mémoire d'ingénieur CNAM en instrumentation scientifique [4, 49].

Pour améliorer les performances de l'ellipsomètre à polariseur tournant, un polariseur supplémentaire a été introduit dans le montage. Il a pour but de fixer la polarisation à l'entrée du polariseur tournant et ainsi d'éviter une perturbation de la mesure due à la polarisation résiduelle de la source.

Le temps d'acquisition d'un spectre (généralement quelques minutes) ne permet pas des suivis de phénomènes surfaciques à évolution rapide.

3.1.2 Description du montage optique

La **source lumineuse** est une lampe à arc Xénon haute pression de 75 W (de faible puissance mais de très forte luminance), à polarisation résiduelle très faible. Son choix a été guidé par le fait qu'elle émet dans tout le spectre visible, du proche ultraviolet au proche infrarouge (de $0,3\mu\text{m}$ à $1\mu\text{m}$) [4]. Pour aligner parfaitement les différents éléments optiques du montage, un laser He-Ne est utilisé.

Un faisceau parallèle est créé à l'aide d'un achromat en silice et de diaphragmes. Le rayon traverse un premier **polariseur fixe**, monté sur une platine réglable manuellement au

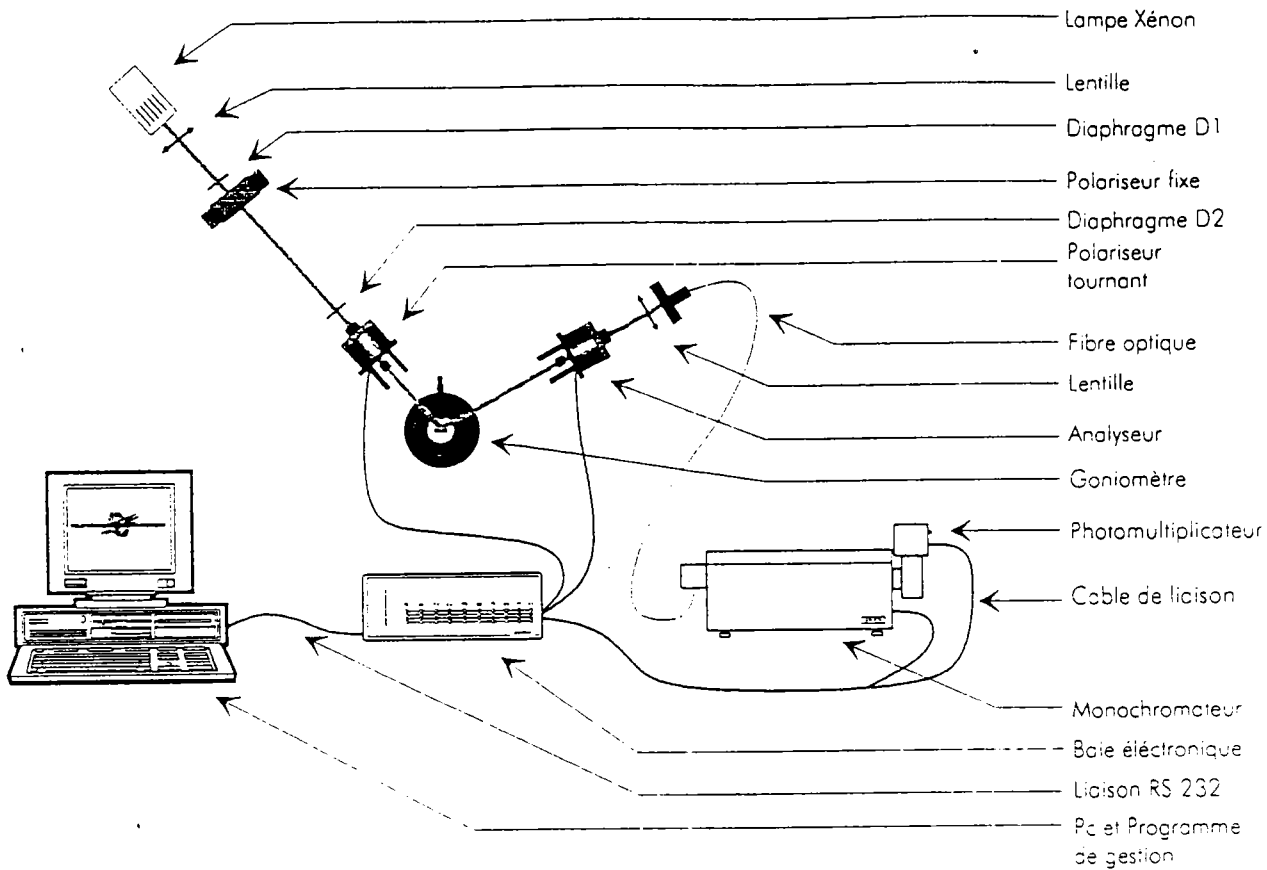


Figure 3.1: Schéma du montage de l'ellipsomètre Spectroscopique

centième de degré près. Le but de ce polariseur est d'imposer une polarisation linéaire au faisceau incident et ainsi d'éliminer l'influence de toute polarisation résiduelle de la source.

Le faisceau est ensuite modulé par un **polariseur tournant** monté sur une platine dotée d'un moteur pas à pas tournant avec une vitesse de rotation de 10 tours/seconde.

Le rayon se réfléchit ensuite sur l'**échantillon** placé verticalement sur un goniomètre. Puis il traverse un **analyseur** de même type que les deux polariseurs et monté sur une platine munie d'un moteur pas à pas. Le positionnement et le contrôle du polariseur tournant et de l'analyseur sont commandés par ordinateur.

A la sortie de l'analyseur, une **fibre optique** amène le faisceau jusqu'au système de détection. Afin de centrer le rayon sur l'entrée de la fibre optique, deux systèmes sont possibles : utiliser soit un achromat de courte focale soit un miroir concave. Le système de détection comprend un **double monochromateur** [4], composé d'un réseau et d'un prisme,

couplé à un photomultiplicateur [49] et d'une baie contenant l'électronique de comptage et de commande des différents moteurs.

Le photomultiplicateur, utilisé comme compteur de photons, fonctionne de l'ultra-violet jusqu'au proche infrarouge ($0,250\mu\text{m}$ à $0,900\mu\text{m}$). Ces photons sont sources d'impulsions électriques qui sont comptabilisées dans huit compteurs et cela par demi-tour. Chaque compteur est donc incrémenté pendant un seizième de tour du polariseur tournant. Les sommes recueillies dans chaque compteur permettent d'aboutir aux paramètres Ψ et Δ grâce à une transformation de *Hadamard* (voir A.3).

Nous disposons également d'un détecteur infrarouge (diode InGaAs; $0,8$ à $1,7\mu\text{m}$) monté à la sortie du monochromateur. Il est possible de sélectionner l'un ou l'autre des détecteurs afin d'étendre la plage de travail. Dans cette objectif, les polariseurs utilisés sont de type Glazbrook [2] en calcite, possédant l'avantage d'absorber peu de lumière et de polariser parfaitement dans un domaine spectral étendu ($0,22\mu\text{m}$ à $1,5\mu\text{m}$). Le monochromateur et l'électronique de mesure et de commande sont pilotés par ordinateur.

3.1.3 Détermination des angles ellipsométriques

Flux lumineux reçu par le détecteur

Les matrices de Mueller (voir A.1) des différents éléments sont M_P pour le polariseur fixe, M_{P_t} pour le polariseur tournant, M_S pour l'échantillon et M_A pour l'analyseur. Le vecteur de Stokes $\vec{S}_f$ de la lumière à la sortie du montage est calculé de la façon suivante :

$$\vec{S}_f = \{M_A R_A\} M_S \{R^{-1}(P_t) M_{P_t} R(P_t)\} \{R^{-1}(P) M_P\} \vec{S}_i \quad (3.1)$$

avec

$R(\theta)$: matrice rotation d'angle θ

$\vec{S}_i$: vecteur de Stokes de la lumière incidente.

$$\vec{S}_i = \begin{bmatrix} I_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Le montage comprend un élément (polariseur) tournant à la vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$. La puissance de la lumière transmise devient donc une fonction de période $T = \frac{2\pi}{\Omega}$ et peut par conséquent être décomposée en série de Fourier :

$$I(t) = I_0 \left[a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_{nc} \cos n\Omega t + a_{ns} \sin n\Omega t) \right], \quad (3.3)$$

dans notre cas, $n = 2, 4$ (harmonique 2 et harmonique 4).

d'où

$$I = I_0 [a_0 + a_{2c} \cos 2P_t + a_{2s} \sin 2P_t + a_{4c} \cos 4P_t + a_{4s} \sin 4P_t] \quad (3.4)$$

où $I_0 a_0$ est l'intensité moyenne de la lumière incidente et P_t est l'azimut du polariseur tournant à l'instant t , soit $P_t = \Omega t$.

Par identification avec l'expression (3.1) du vecteur de Stockes $\vec{S}_f$, on obtient les coefficients de Fourier suivant :

$$a_0 = \cos 2A \left(\frac{1}{2} \cos 2P - \cos 2\Psi \right) + \frac{1}{2} \sin 2A \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta - \frac{1}{2} \cos 2P \cos 2\Psi + 1 \quad (3.5)$$

$$a_{2c} = \cos 2A (1 - \cos 2P \cos 2\Psi) + \cos 2P - \cos 2\Psi \quad (3.6)$$

$$a_{2s} = -\cos 2A \sin 2P \cos 2\Psi + \sin 2A \sin 2\Psi \cos \Delta + \sin 2P \quad (3.7)$$

$$a_{4c} = \frac{1}{2} (\cos 2A \cos 2P - \sin 2A \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta - \cos 2P \cos 2\Psi) \quad (3.8)$$

$$a_{4s} = \frac{1}{2} (\cos 2A \sin 2P + \sin 2A \cos 2P \sin 2\Psi \cos \Delta - \sin 2P \cos 2\Psi) \quad (3.9)$$

où A et P sont respectivement les azimuts de l'analyseur et du polariseur fixe.

Dans la formule 3.4, on considère implicitement que l'origine des temps ($t=0$) est l'instant où l'axe de transmission du polariseur tournant passe par le plan d'incidence. Pratiquement le montage mécanique de l'élément tournant impose un instant origine différent ($t'=0$) qui correspond au début de l'opération de comptage. A l'instant $t'=0$, l'axe de transmission occupe une position caractérisée par l'angle P_0 de cet axe par rapport au plan d'incidence, déterminé lors du calibrage de l'ellipsomètre (voir 3.1.4).

De plus, les coefficients de la série de Fourier tiennent compte du gain total G de la chaîne de mesure, comprenant non seulement la source (par le terme I_0) mais aussi le détecteur et les circuits électroniques associés.

La quantité réellement mesurée à la sortie du détecteur suivi de son électronique de comptage est donc de la forme (voir annexe A.2) :

$$I(t) = h_0 + h_{2c} \cos 2(P - P_0) + h_{2s} \sin 2(P - P_0) + h_{4c} \cos 4(P - P_0) + h_{4s} \sin 4(P - P_0) \quad (3.10)$$

Les coefficients h_0 , h_{2c} , h_{2s} , h_{4c} et h_{4s} de la série de Fourier sont obtenus par la méthode de Hadamard (voir annexe A.3) à partir des compteurs du système de détection.

Calcul de Ψ et Δ

Les angles ellipsométriques peuvent être déduits des équations 3.5 à 3.9.

On a :

$$\cos \Delta = \frac{2(\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)}{((\alpha_{4c} + \alpha_{2c} \cos 2P + \alpha_{2s} \sin 2P + 2(1 - 2 \cos 2P)(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P)) \dots (2\alpha_{4c} + \alpha_{2c} \cos 2P + \alpha_{2s} \sin 2P - 2(1 + 2 \cos 2P)(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P)))^{1/2}} \quad (3.11)$$

et

$$\tan \Psi = \frac{\tan A(\alpha_{4c} + \alpha_{2c} \cos 2P + \alpha_{2s} \sin 2P + 2(1 - 2 \cos 2P)(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P))^{1/2}}{(2\alpha_{4c} + \alpha_{2c} \cos 2P + \alpha_{2s} \sin 2P - 2(1 + 2 \cos 2P)(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P))^{1/2}} \quad (3.12)$$

Dans ces deux expressions le gain du montage G est éliminé. Les paramètres α_{2c} , α_{2s} , α_{4c} et α_{4s} , déterminés par l'intermédiaire des coefficients mesurés h_i (relations A.31 à A.35), permettront donc de remonter à $\cos \Delta$ et $\tan \Psi$ sans connaître la valeur absolue du flux. C'est là un avantage certain de l'ellipsométrie par rapport à d'autres techniques comme la réflectivité.

Le fait de mesurer $\cos \Delta$ et non Δ présente deux inconvénients :

- Δ n'est connu qu'au signe près
- la mesure précise de Δ pour certains échantillons pour lesquels $\cos \Delta$ est très proche de ± 1 est délicate puisque l'expression de la différentielle

$$d\Delta = \frac{-d(\cos \Delta)}{\sin \Delta} \quad (3.13)$$

prédit une erreur importante.

3.1.4 Calibrage de l'ellipsomètre

Le calibrage d'un ellipsomètre consiste à repérer la position des axes de transmission des différents éléments optiques par rapport au plan d'incidence (P.I.) à l'instant t choisi comme origine. Cette opération est à effectuer avant toute mesure ou série de mesures. Elle est primordiale car elle influe directement sur la précision d'une mesure. Effectivement les erreurs d'azimut se répercutent sur les mesures des angles ellipsométriques Ψ et Δ sous forme d'*erreurs systématiques* (voir 3.1.5).

Une procédure spécifique à l'ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments a été mise au point au laboratoire [49]. Elle permet, par une méthode de calibrage par le module¹, de déterminer les axes de transmission de l'analyseur et du polariseur fixes par rapport au plan d'incidence, ainsi que l'angle P_0 qui caractérise la position de l'axe du polariseur tournant en début de comptage (c'est le "top zéro").

3.1.5 Erreurs systématiques et procédures de mesure

Les différents types d'erreurs systématiques

Lors d'une mesure ellipsométrique, des erreurs dites systématiques peuvent perturber la détermination des angles Ψ et Δ . Ces erreurs ont plusieurs origines. Tout d'abord, les éléments optiques du montage ne sont pas parfaits et le faisceau lumineux en traversant un élément optiquement actif, est en fait faiblement polarisé elliptiquement. Cela entraîne une *erreur d'ellipticité* γ sur la mesure.

Le calibrage peut déterminer des positions inexactes des axes de transmission des différents éléments optiques par rapport au plan d'incidence. Il en résulte des *erreurs d'azimut*.

Dans notre cas, les échantillons étudiés, sont placés dans une cellule (voir 3.3), munie de deux fenêtres en silice : une fenêtre d'entrée notée a et une fenêtre de sortie notée b . Ces deux éléments supplémentaires perturbent le flux détecté par le PM. On assimile ces deux fenêtres aux lames de phase qui introduisent chacune un faible retard δW et ont un azimut w_i par rapport au PI.

¹Le calibrage par le module [50], est une méthode qui consiste à définir une fonction (en utilisant les modules des harmoniques deux et quatre), appelée "résiduelle", qui présente un extremum lorsque l'azimut de l'élément optique étudié, se trouve exactement dans le plan d'incidence

Expressions analytiques des erreurs systématiques

Toutes ces erreurs systématiques commises sur les angles ellipsométriques $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ peuvent être évaluées analytiquement. L'effet de chacune des causes d'erreur est étudié individuellement. L'erreur globale commise sur les angles ellipsométriques est obtenue en additionnant algébriquement les effets des différentes causes d'erreur.

Les différentes erreurs systématiques peuvent être explicitées analytiquement en calculant pour chacune des causes d'erreur considérée les matrices perturbation de chaque élément optique [49, 51, 52]. Nous donnons dans le tableau 3.1 uniquement les résultats des calculs pour un cas particulier très important : $P = 0^\circ$ et $A = \pm 45^\circ$.

La mesure double-zone

Elle consiste à déterminer la grandeur recherchée en prenant la moyenne arithmétique de deux mesures effectuées dans des conditions particulières. Dans notre cas, il s'agit de deux positions symétriques de l'analyseur, par rapport au plan d'incidence : $A = \pm 45^\circ$, avec le polariseur positionné à $P = 0^\circ$.

On peut remarquer qu'on s'affranchit ainsi de la plupart des erreurs systématiques. Effectivement d'après le tableau 3.1, les moyennes s'annulent lorsque les expressions de celles-ci comportent des termes en $\sin 2A$.

	$\delta \tan \Psi$	$\delta \cos \Delta$
δA	$-2 \operatorname{sgn} A \tan \Psi$	0
δP	$2 \operatorname{sgn} A \cos \Delta (\cos 2\Psi - 1) / (1 + \cos 2\Psi)$	$2 \operatorname{sgn} A \csc 2\Psi (-\cos^2 \Delta - \cos 2\Psi \sin^2 \Delta)$
δP_t	$2 \operatorname{sgn} A \cos \Delta (2 - \cos 2\Psi) / (1 + \cos 2\Psi)$	$2 \operatorname{sgn} A \csc 2\Psi (\cos^2 \Delta + 2 \cos 2\Psi \sin^2 \Delta)$
γ_A	0	$-2 \operatorname{sgn} A \sin \Delta$
γ_P	0	0
γ_{P_t}	$2 \operatorname{sgn} A \sin \Delta \cos 2\Psi / (1 + \cos 2\Psi)$	$-\operatorname{sgn} A \sin 2\Delta \csc 2\Psi$
δ_{W_a}	$(\operatorname{sgn} A \sin \Delta \sin 2\theta_{W_a}) / (1 + \cos 2\Psi)$	$-\sin \Delta (\cos 2\theta_{W_a} + \operatorname{sgn} A \sin 2\theta_{W_a} \cos \Delta \cot 2\Psi)$
δ_{W_b}	0	$-\sin \Delta \cos 2\theta_{W_b}$

Tableau 3.1: Erreurs systématiques sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ dans le cas d'un ellipsomètre à polariseur tournant à trois éléments. Cas particulier : $A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$

3.1.6 Exactitude des mesures ellipsométriques

L'incertitude liée au résultat de la mesure (dans notre cas les angles ellipsométrique Ψ et Δ) comporte généralement plusieurs composantes qui sont évaluées selon deux types de méthodes *A* et *B*.

Les résultats présentés proviennent des calculs de A. Pawloski [4] et de A. El Ghemmaz [53], qui ont étudié la propagation des erreurs causées par ces phénomènes et leurs influences sur le mesures de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$.

Incetitude de type *A*

L'évaluation est effectuée par une méthode statistique à partir de mesures répétées. Dans notre cas, le détecteur est un compteur de photons. A un nombre N d'impulsions comptées est associé une variance proportionnelle à $1/N$. En appliquant les techniques de propagation des erreurs aléatoires corrélées, on en déduit l'erreur de type *A* sur les grandeurs $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$.

Dans le cas où $P = 0^\circ$ et $A = 45^\circ$, les variances de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ dues au comptage de photons sont respectivement données par :

$$\sigma_{\tan \Psi}^2 = \frac{\pi^2}{4N} \cot^2 2\Psi \left(\frac{\cos^2 2\Psi}{4(1 + \cos 2\Psi)^2} + \tan^4 \Psi \right) \quad (3.14)$$

$$\sigma_{\cos \Delta}^2 = \frac{\pi^2}{4N} \cot^2 2\Psi \left(\frac{\cos^2 \Delta}{4 \sin^2 2\Psi} + \cos^2 \Delta \tan^2 \Psi + 1 \right) \quad (3.15)$$

où N est le nombre total d'impulsions délivré par le photomultiplicateur.

Ce type d'erreur statistique de comptage intervient dans l'évaluation des incertitudes de type *A* pour chaque mesure ponctuelle dans un spectre:

$$\sigma_A^2(\tan \Psi) = (\sigma_{\tan \Psi}^2)_N \quad (3.16)$$

$$\sigma_A^2(\cos \Delta) = (\sigma_{\cos \Delta}^2)_N$$

Incetitude de type *B*

L'évaluation peut être effectuée par différents moyens. Dans notre cas, le positionnement de l'analyseur et du polariseur introduit ce type d'incertitudes.

Erreurs aléatoires dues au polariseur : On a :

$$\sigma_{\tan \Psi}^2 = k_1^2 \sigma_P^2, \quad (3.17)$$

$$\sigma_{\cos \Delta}^2 = k_2^2 \sigma_P^2 \quad (3.18)$$

avec

$$k_1 = \frac{\cos \Delta (\cos 2\psi - 1)}{1 + \cos 2\Psi}$$

et

$$k_2 = -\frac{2}{\sin 2\Psi} (\sin^2 \Delta \cos 2\Psi + \cos^2 \Delta)$$

Erreurs aléatoires dues à l'analyseur : On a :

$$\sigma_{\tan \Psi}^2 = k_3^2 \sigma_A^2, \quad (3.19)$$

$$\sigma_{\cos \Delta}^2 = k_4^2 \sigma_A^2 \quad (3.20)$$

avec

$$k_3 = 2 \frac{\cos 2\psi - 1}{\sin 2\Psi}$$

et

$$k_4 = 0.$$

Les deux types d'erreurs aléatoires précédents interviennent dans l'évaluation des incertitudes de type B . La variance due à ces causes d'erreurs est :

$$\sigma_B^2(\tan \Psi) = (\sigma_{\tan \Psi}^2)_{pol} + (\sigma_{\tan \Psi}^2)_{ana}$$

$$\sigma_B^2(\cos \Delta) = (\sigma_{\cos \Delta}^2)_{pol} + (\sigma_{\cos \Delta}^2)_{ana}.$$

Il faut signaler qu'il existe d'autres causes d'erreurs possibles pouvant contribuer à l'incertitude totale telles que :

- la divergence du faiceau pouvant engendrer des erreurs sur la détermination de l'angle d'incidence,
- les défauts d'alignement de chaque élément dans le montage optique...

Evaluation des incertitudes expérimentales et conclusion

Lorsqu'une mesure de $(\tan \Psi, \cos \Delta)$ est réalisée, il est donc possible de calculer l'incertitude qui en résulte. Pour évaluer l'ordre de grandeur de chacune des composantes A et B de cette incertitude, nous avons effectué une mesure ellipsométrique sur un échantillon aux caractéristiques physiques parfaitement connues. Il s'agit d'un substrat de silicium recouvert d'une couche homogène de silice de 106nm.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Longueur d'onde $\lambda = 633nm$,

Nombre d'impulsions par seconde $N = 200000$,

Angle d'incidence $\theta = 70,00^\circ$,

Azimut du polariseur $P = 0^\circ$,

Azimut de l'analyseur $A = 45^\circ$,

$\Psi = 45,23^\circ$, $\tan \Psi = 1,008$ et $\Delta = 80,03^\circ$, $\cos \Delta = 0,173$.

Les incertitudes statistiques du type A obtenues sont à partir des relations 3.16 :

$$\sigma_A(\tan \Psi) = 0,03 \times 10^{-3} \text{ et } \sigma_A(\cos \Delta) = 2,4 \times 10^{-3}.$$

Il faut remarquer que nous sommes dans les meilleures conditions possibles d'expérimentation. Ces valeurs auront tendance à être supérieures lorsque les mesures seront effectuées dans la cellule électrochimique.

Dans le tableau 3.2 se trouvent les valeurs des incertitudes du type B calculées pour chacune des erreurs aléatoires d'après les formules 3.17 à 3.20, avec

$$\sigma_A = 0,01^\circ \text{ et } \sigma_P = 0,01^\circ$$

En prenant en considération, non seulement les erreurs dues aux positionnement de l'analyseur et du polariseur, mais aussi d'autres sources d'erreurs (défaut d'alignement, divergence du faisceau, erreurs systématiques non compensées par la procédure de mesure ...) nous estimons la variance du type B sur nos mesures à deux fois les valeurs totales indiquées dans le tableau.

	polariseur	analyseur	total
$\sigma^2_B(\tan \Psi)$	$0,049 \times 10^{-3}$	$0,64 \times 10^{-3}$	$0,689 \times 10^{-3}$
$\sigma^2_B(\cos \Delta)$	$0,004 \times 10^{-3}$	0	$0,004 \times 10^{-3}$

Tableau 3.2: Variances du type B dues aux erreurs de positionnement sur $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$

Nous considérons l'*incertitude* de la mesure comme étant égale à l'écart-type σ résultant de toutes les composantes évaluées selon les méthodes A ou B :

$$\sigma(x)^2 = \sigma(x)_A^2 + \sum \sigma(x)_B^2. \quad (3.21)$$

D'où dans notre cas,

$$\sigma(\tan \Psi) = 0,83 \times 10^{-3}$$

et

$$\sigma(\cos \Delta) = 2,40 \times 10^{-3}.$$

3.2 L'ellipsomètre à compensateur tournant

3.2.1 Introduction

L'ellipsomètre à compensateur tournant (E.C.T.) utilisé provient de la société SOFIE. Diverses modifications effectuées au laboratoire [54, 55, 56]) ont permis d'améliorer la précision des mesures de l'appareil.

Bien qu'étant utilisé avec une source monochromatique, cet appareil présente de nombreux avantages. Sa configuration lui permet la mesure de l'angle Δ sans indétermination. De plus, il peut réaliser des mesures rapides et se prête bien à l'automatisation.

3.2.2 Présentation de l'ellipsomètre

Description du montage optique

Un **laser** He-Ne crée un faisceau lumineux monochromatique (632,8nm ; 10mW) qui traverse un **polariseur** et ensuite le **compensateur tournant** (lame $\lambda/4$) avant de se réfléchir sur la surface de l'**échantillon** étudié.

Le rayon passe ensuite dans un **analyseur**, après quoi il est détecté par une **photodiode** qui convertit l'intensité lumineuse en courant électrique.

Ce détecteur silicium est insensible à la direction de polarisation, il est capable de travailler dans une large gamme de longueur d'onde (depuis 400nm jusqu'au proche infra-rouge). Un **filtre interférentiel** est placé entre l'analyseur et le détecteur. Il ne laisse passer que la raie à 632,8nm du flux laser, ainsi la lumière ambiante ne perturbe pas les mesures. Les rotations du polariseur et de l'analyseur sont commandées par deux moteurs pas-à-pas pilotés par le logiciel d'exploitation

Pour que le flux du signal lumineux ne sature pas l'électronique de mesure, il est possible d'agir sur le faisceau polarisé du laser en plaçant à sa sortie un polariseur circulaire orientable². Ainsi, l'intensité incidente sur le polariseur de l'ellipsomètre est réglable et est donnée par la loi de Malus, c'est-à-dire proportionnelle à $\cos^2 \alpha$ (α est l'angle existant entre la direction de polarisation du laser et l'axe de transmission d'entrée du polariseur circulaire).

²le polariseur circulaire est en fait constitué successivement d'un polariseur rectiligne et d'une lame quart d'onde dont l'axe de transmission fait un angle 45° avec celui du polariseur rectiligne

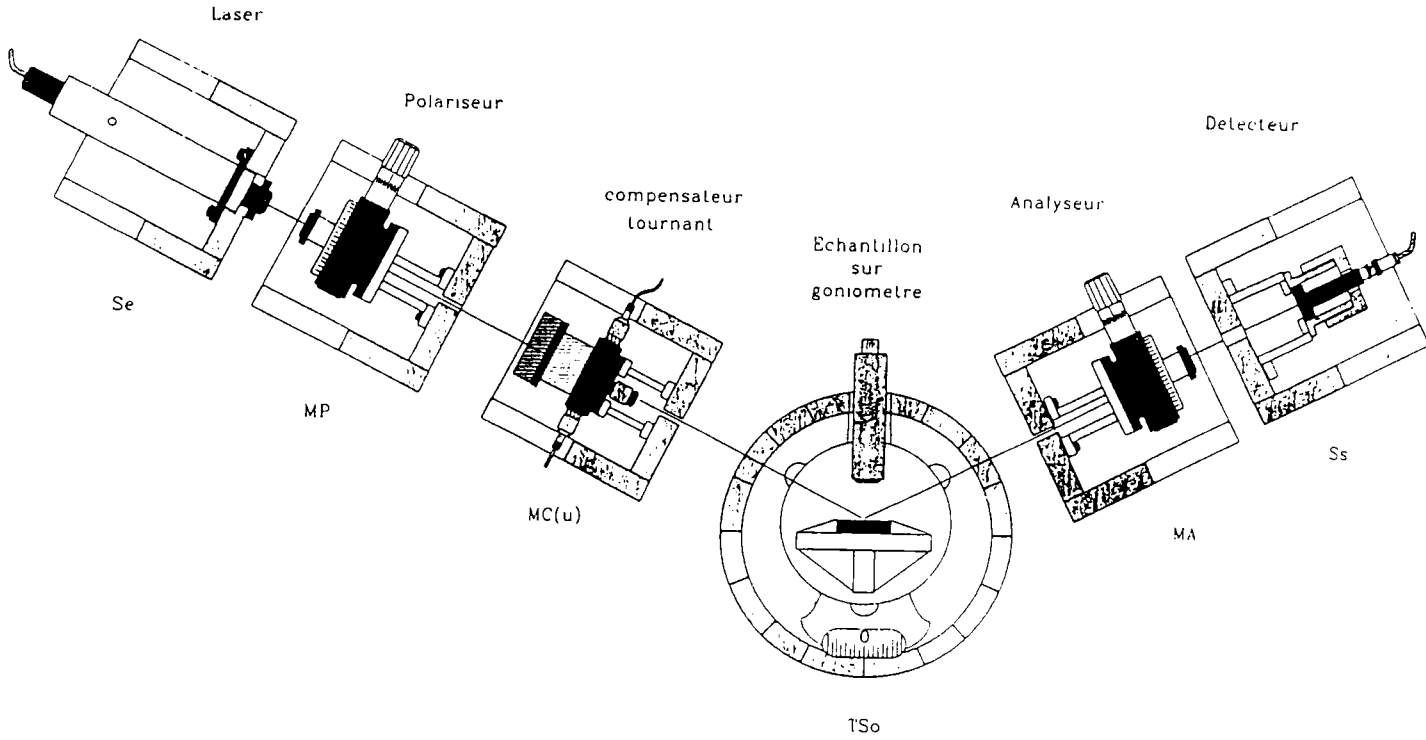


Figure 3.2: L'ellipsomètre à compensateur tournant : schéma

3.2.3 Détermination des angles ellipsométriques

Expression du flux lumineux

Le vecteur de Stokes issu du système optique $\vec{S}_f$ s'obtient en multipliant le vecteur de Stokes incident $\vec{S}_i$ par l'ensemble des différentes matrices de Mueller des éléments constituant l'ellipsomètre.

$$S_f = \{M_a R(A)\} M_S \{R^{-1}(C) M_c R(C)\} \{R^{-1}(P) M_p\} S_i \quad (3.22)$$

où M_a , M_S , M_c et M_p sont respectivement les matrices de Mueller de l'analyseur, de l'échantillon, du compensateur et de l'analyseur décrites dans l'annexe A.1.

Comme le montage comporte un compensateur tournant à la vitesse angulaire $\Omega = 2\pi f$, l'intensité de la lumière transmise devient une fonction de période $T = 2\pi/\Omega$.

Comme dans le cas de l'ellipsomètre à polariseur tournant (voir 3.1.3), l'intensité peut être décomposée en série de Fourier :

$$I = I_0[a_0 + a_{2c} \cos 2C + a_{2s} \sin 2C + a_{4c} \cos 4C + a_{4s} \sin 4C] \quad (3.23)$$

où $I_0 a_0$ est l'intensité moyenne de la lumière incidente et $C = \Omega t$ est l'azimut du compensateur au temps t .

Par identification avec l'expression (3.22) du vecteur de Stockes $\vec{S}_f$, on obtient les coefficients suivants :

$$a_0 = \frac{1}{2}(1 + \cos \delta_c)(\cos 2A \cos 2P - \cos 2P \cos 2\Psi + \sin 2A \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) - \cos 2A \cos 2\Psi + 1 \quad (3.24)$$

$$a_{2c} = -\sin 2A \sin 2P \sin \delta_c \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (3.25)$$

$$a_{2s} = \sin 2A \cos 2P \sin \delta_c \sin 2\Psi \sin \Delta \quad (3.26)$$

$$a_{4c} = \frac{1}{2}(1 - \cos \delta_c)(\cos 2A \cos 2P - \cos 2P \cos 2\Psi - \sin 2A \sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) \quad (3.27)$$

$$a_{4s} = \frac{1}{2}(1 - \cos \delta_c)(\cos 2A \sin 2P - \sin 2P \cos 2\Psi + \sin 2A \cos 2P \sin 2\Psi \cos \Delta) . \quad (3.28)$$

Comme dans le cas de l'ellipsomètre à polariseur tournant (voir A.2), la quantité réellement mesurée est un courant électrique de la forme :

$$I_{mes} = h_0 + h_{2c} \cos 2(C - C_0) + h_{2s} \sin 2(C - C_0) + h_{4c} \cos 4(C - C_0) + h_{4s} \sin 4(C - C_0) \quad (3.29)$$

où C_0 est l'angle que fait l'axe rapide du compensateur tournant avec le plan d'incidence "au top zéro", déterminé lors du calibrage de l'appareillage.

Mesure des h_i : traitement du signal

Les coefficients d'une série de Fourier d'une fonction périodique, sont donnés par

$$h_0 = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt, \quad (3.30)$$

$$h_{nc} = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \cos n\omega t dt, \quad (3.31)$$

$$h_{ns} = \frac{2}{T} \int_0^T f(t) \sin n\omega t dt, \quad (3.32)$$

$$(3.33)$$

avec $n = 2, 4$ dans notre cas.

Le signal échantillonné permet d'évaluer numériquement les coefficients h_0 , h_{2c} , h_{4c} et h_{4s} [55] par une transformée de Fourier discrète. Les intégrales continues sont évaluées par des sommes discrètes. Pour cela, la période du signal T est découpée en N intervalles identiques dt par le codeur optique. Les expressions des coefficients deviennent alors

$$h_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} f_i(t), \quad (3.34)$$

$$h_{nc} = \frac{2}{N} \sum_{i=0}^{N-1} f_i(t) \cos \frac{2\pi ni}{N}, \quad (3.35)$$

$$h_{ns} = \frac{2}{N} \sum_{i=0}^{N-1} f_i(t) \sin \frac{2\pi ni}{N}, \quad (3.36)$$

avec $N = 128$ (nombre d'échantillons par tour) et $f_i(t)$ les valeurs numériques de $f(t)$ aux instant $t = i \cdot dt$.

Détermination de Ψ et Δ

Les paramètres de l'échantillon sont déduits des équations (3.24) à (3.28) et sont exprimés en fonction des coefficients α_i . Le gain du montage est éliminé en effectuant des rapports de coefficients.

Δ est donné par

$$\tan \Delta = \left(\frac{1 - \cos \delta_c}{2 \sin \delta_c} \right) \frac{\alpha_{2c} \sin 2P - \alpha_{2s} \cos 2P}{\alpha_{4c} \sin 2P - \alpha_{4s} \cos 2P} \quad (3.37)$$

Ψ est solution de l'équation du second ordre [51] :

$$(1 + \cos 2A) \tan^2 \Psi - 2 \sin 2A \operatorname{sgn} AK \tan \Psi + \cos 2A - 1 = 0 \quad (3.38)$$

avec

$$K = \frac{2(\alpha_{4c} \cos 2P + \alpha_{4s} \sin 2P)}{\sqrt{(\alpha_{2c}^2 + \alpha_{2s}^2)(1 - \cos \delta_c)^2 / \sin^2 \delta_c + 4(\alpha_{4s} \cos 2P - \alpha_{4c} \sin 2P)^2}} \quad (3.39)$$

et

$$\operatorname{sgn} A = \frac{\sin 2A}{\sin 2A} \quad (3.40)$$

Deux solutions sont mathématiquement possibles [51] :

$$\tan \Psi = \frac{K \operatorname{sgn} 2A \sin 2A (1 \pm \sqrt{1 + 1/K^2})}{1 + \cos 2A} \quad (3.41)$$

mais d'après (1.10) seule la solution positive est à retenir, quels que soient A et P.

3.2.4 Erreurs systématiques et procédures de mesure

Comme dans le cas du montage de l'ellipsomètre à polariseur tournant, des erreurs systématiques dues à l'imperfection des éléments optiques, à leurs mauvais positionnements et aux fenêtres de la cellule utilisée, interviennent lors d'une mesure ellipsométrique. Leurs expressions analytiques [14, 51, 55] sont consignées dans le tableau 3.3 dans une configuration bien précise : $A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$.

Comme dans l'autre montage 3.1, nous constatons qu'en effectuant une mesure à double-zone, la plupart des erreurs systématiques sont annulées.

	$\delta\Psi$	$\delta\Delta$
δA	$-\operatorname{sgn} A \sin 2\Psi$	0
δP	$-\operatorname{sgn} A \cos \Delta$	2 $\operatorname{sgn} A \sin \Delta \cot 2\Psi$
δC	2 $\operatorname{sgn} A \cos \Delta$	-4 $\operatorname{sgn} A \sin \Delta \cot 2\Psi$
γ_A	0	2 $\operatorname{sgn} A$
γ_P	$\operatorname{sgn} A \cos 2P \sin \Delta \cos^2 2\Psi$ $-(\sin 2P \sin 2\Delta \sin 4\Psi)/4$	2 ($\operatorname{sgn} A \cos 2P \cos \Delta \cot 2\Psi$ $-\cos^2 \Delta \sin 2P$)
γ_C	0	0
$\delta(\delta_c)$	$-\sin^2 \Delta \sin 4\Psi/4 \sin \delta_c$	$-\sin 2\Delta/2 \sin \delta_c$
δ_{Wa}	$(\operatorname{sgn} A \sin \Delta \sin 2Wa)/2$	$\cos 2Wa + \operatorname{sgn} A \sin 2Wa \cos \Delta \cot 2\Psi$
δ_{Wb}	0	$\cos 2Wb$

Tableau 3.3: Erreurs systématiques sur Ψ et Δ dans le cas d'un ellipsomètre à compensateur tournant avec $A = \pm 45^\circ$ et $P = 0^\circ$.

3.2.5 Exactitude des mesures ellipsométriques

Incertitude des mesures

Comme dans le cas de l'ellipsomètre à polariseur tournant 3.1.6, les incertitudes liées aux mesures de Ψ et Δ comportent des incertitudes statistiques, dites de type A, et des incertitudes de type B liées aux erreurs aléatoires :

$$\sigma(x)^2 = \sigma(x)_A^2 + \sum \sigma(x)_B^2. \quad (3.42)$$

où x représente Ψ et Δ .

L'évaluation des *incertitudes de type A* est effectuée par une méthode statistique à partir de mesures répétées. Dans notre cas, l'ellipsomètre à compensateur tournant évalue Ψ et Δ en effectuant la moyenne empirique de n mesures consécutives :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (3.43)$$

où x représente Ψ ou Δ .

L'écart-type de la moyenne est alors égale à :

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{1}{n}} \times \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (3.44)$$

Nous pouvons considérer que les *incertitudes de type B*, introduits par le positionnement des éléments optiques, les défauts d'alignement, ..., sont du même ordre de grandeur que celles évaluées pour le montage de l'ellipsomètre à polariseur tournant.

Evaluation numérique et conclusion

Lors d'une mesure sur un échantillon connu, constitué d'un substrat de silicium recouvert d'une couche homogène de silice de 106nm, l'appareil effectue 16 mesures consécutives. Les résultats obtenus sont :

$$\Psi = 45,95^\circ \text{ et } \Delta = 79,88^\circ.$$

Les valeurs des incertitudes statistiques de type A des paramètres ellipsométriques sont évaluées à :

$$\sigma_A(\Psi) = 10 \times 10^{-3} \text{ et } \sigma_A(\Delta) = 20 \times 10^{-3}.$$

Les incertitudes de type B liées aux erreurs aléatoires sont de l'ordre de :

$$\sigma_B(\Psi) = 10 \times 10^{-3} \text{ et } \sigma_B(\Delta) = 5 \times 10^{-3}.$$

Pour une mesure (Ψ, Δ) , les incertitudes sont donc évaluées à:

$$\sigma(\Psi) = \mathbf{14} \times \mathbf{10}^{-3} \text{ et } \sigma(\Delta) = \mathbf{21} \times \mathbf{10}^{-3} .$$

3.3 Dispositifs expérimentaux lors des mesures in situ

3.3.1 La cellule électrochimique

La cellule (figure 3.3) a été élaborée de manière à satisfaire au mieux les exigences des techniques ellipsométriques et électrochimiques.

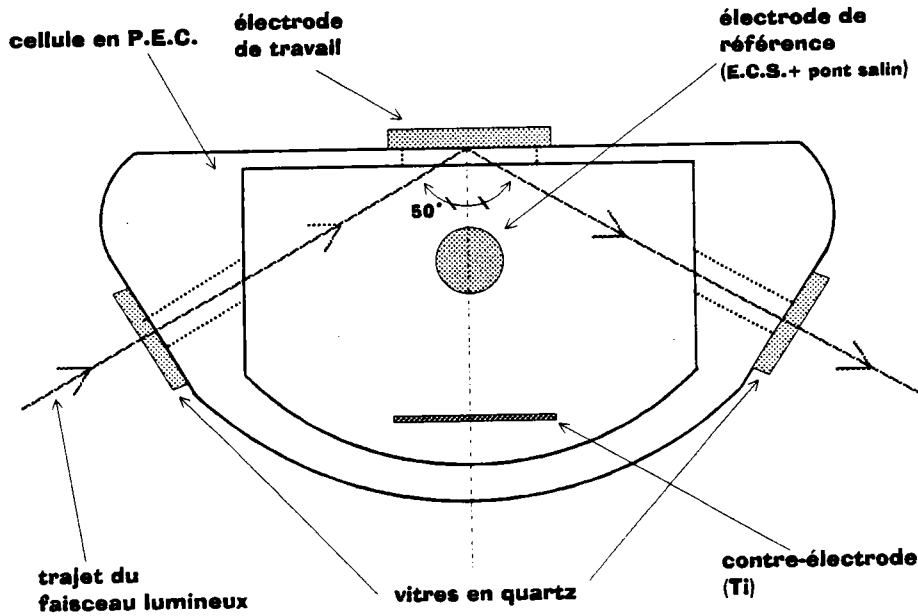


Figure 3.3: Schéma de la cellule électrochimique (vue de dessus)

Spécifications optiques

La cellule est placée sur un goniomètre. Sa conception a imposé un angle d'incidence proche de 50° . Pratiquement, lors des expérimentations, les angles d'incidence sont compris entre 49° et 51° . La cellule possède 3 degrés de liberté sur le goniomètre. Elle est placée de manière à ce que les faisceaux incident et réfléchi soient rigoureusement perpendiculaires aux fenêtres d'entrée et de sortie. Ainsi l'incertitude de la mesure liée aux erreurs d'alignement peut être minimisée.

Des fenêtres d'entrée et de sortie en silice sont fixées à la cellule par l'intermédiaire d'une pièce métallique. Le silice évite une erreur de mesure due à la biréfringence, à condition de ne subir aucune contrainte mécanique. L'étanchéité de la cellule est assurée par une graisse de silicone. Des vis de réglage permettent d'ajuster les fenêtres pour qu'elles soient perpendiculaires au faisceau.

Spécifications électrochimiques

La cellule est constituée d'un matériau (P.E.E.K. : Poly Ethylène Ethyl Keton), qui est suffisamment inerte chimiquement et possède de bonnes qualités mécaniques. Son inertie chimique a été testée face à différents solvants (carbonate de propylène, acide acétique, soude concentrée, acide chlorydrique 6N, ...).

Sa conception permet l'utilisation d'échantillons plans de tailles et de formes quelconques. Ces échantillons, une fois mis en place dans la cellule, peuvent fonctionner comme électrode de travail dans un montage électrochimique classique à trois électrodes (figure 3.4). La surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte est de 2 cm^2 . La contre-électrode, l'électrode de référence et un bec de dégazage peuvent être introduits dans la cellule à l'aide d'un couvercle adapté, sans perturber les mesures optiques.

Nous avons utilisé une électrode à calomel saturé comme électrode de référence. Toutes les valeurs de potentiel seront données par rapport à cette électrode.

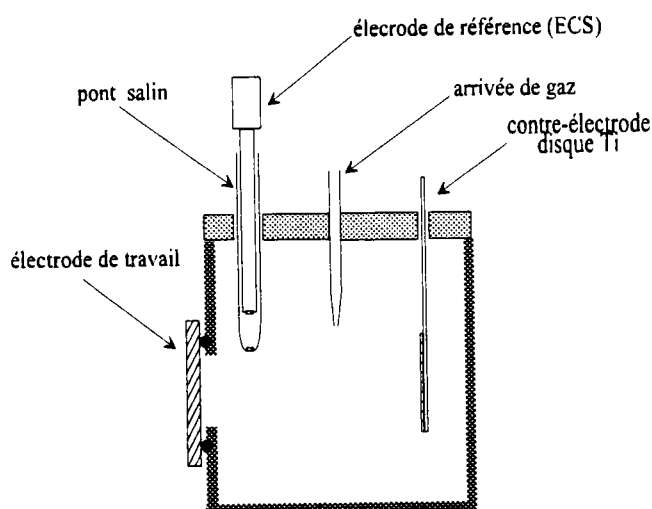


Figure 3.4: Schéma de la cellule électrochimique (coupe)

3.3.2 Le suivi ellipsométrique *in situ* lors de réactions électrochimiques

Lors des mesures de suivis de réactions électrochimiques sur la surface des électrodes de travail, le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 3.5.

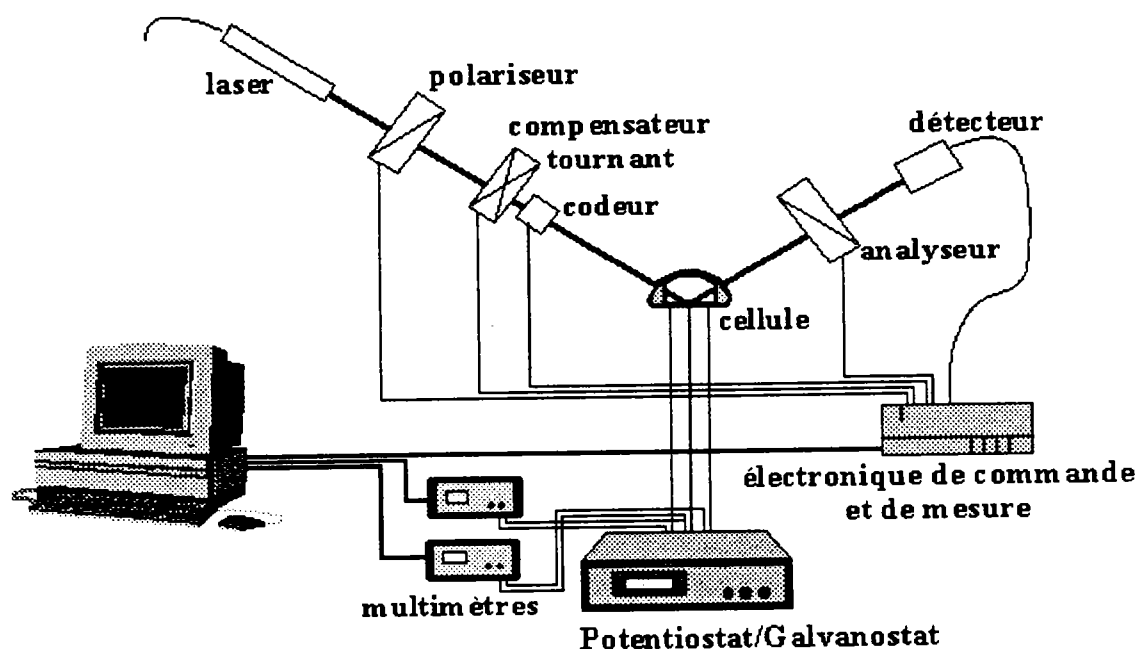


Figure 3.5: Schéma du dispositif expérimental lors des suivis *in situ* ellipsométriques monochromatiques

L'ellipsomètre et les deux multimètres, mesurant respectivement le courant dans la cellule et le potentiel de l'électrode de travail, sont reliés à un PC. Ainsi l'ordinateur peut mesurer simultanément les paramètres ellipsométriques de la surface (Ψ, Δ) et les paramètres électrochimiques i et E .

L'utilisation des moteurs pas à pas rend la vitesse de positionnement de l'analyseur à un angle donné relativement lente (de l'ordre de 5s pour une rotation de 45°). Le temps d'une mesure à double-zone s'avère être beaucoup trop important pour le suivi de la cinétique d'une réaction. Pour pouvoir obtenir des intervalles de temps plus courts entre chaque acquisition lors d'une série de mesures, l'analyseur reste donc positionné à 45° et le polariseur à 0° . Afin d'éliminer les erreurs systématiques, une correction aux valeurs de Ψ, Δ est alors nécessaire d'après les mesures à double-zone réalisées avant et après la série de mesures. L'intervalle

de temps minimal entre chaque mesure est ainsi limité uniquement par le temps d'acquisition de l'ellipsomètre. Etant donné les deux cinétiques étudiées dans le cadre de cette thèse, l'intervalle de temps a été ajusté à 3,7s.

Remarque : dans sa configuration, l'ellipsomètre effectue une acquisition par tour. Une mesure est la moyenne de 32 acquisitions consécutives. Le compensateur tourne à une fréquence de 40Hz, le temps d'acquisition est donc de 0,8s.

3.3.3 Les mesures ellipsométriques spectroscopiques *in situ* lors de réactions électrochimiques

Le schéma de montage utilisé lors des mesures ellipsométriques spectroscopiques *in situ* est du même type que dans le paragraphe précédent. Le temps d'acquisition d'un spectre est long (quelques minutes pour le spectre visible). Cela exige d'effectuer des mesures sur des surfaces stables durant l'acquisition.

Chaque spectre *in-situ* est le résultat d'une mesure à double-zone, éliminant ainsi les erreurs systématiques.

Chapitre 4

Étude de la croissance du sulfate de plomb en milieu acide sulfurique

4.1 Introduction

4.1.1 Cadre de l'étude

Ce travail s'inscrit dans une étude sur les processus de corrosion des grilles positives des accumulateurs au plomb en collaboration avec le laboratoire de Chimie du Solide Minérale de l'Université Henri Poincaré de Nancy.

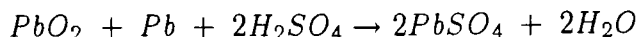
Malgré leur poids élevé, ces batteries restent le système chimique de stockage d'énergie le moins coûteux, le plus simple à mettre en oeuvre et à utiliser, et surtout le plus réversible, permettant de nombreux cycles charge/décharge [57].

Le principe d'un accumulateur au plomb est le couplage d'une électrode positive constituée par le couple électrochimique $PbO_2/PbSO_4$ et d'une électrode négative $PbSO_4/Pb$ dans une solution d'acide sulfurique. Les couples présentent effectivement une différence importante entre les potentiels normaux : $E^0(PbSO_4/Pb) = -0,356V$ et $E^0(PbO_2/PbSO_4) = +1,68V$. L'électrode positive est formée d'une grille de plomb (ou d'alliage) recouverte de PbO_2 . La grille positive supporte l'oxyde PbO_2 et assure une bonne conduction électrique à travers cet oxyde. La grille négative de plomb quant à elle est recouverte d'une pâte constituée, lors de l'étape initiale de charge, de sulfate basique $PbSO_4, 3PbO$.

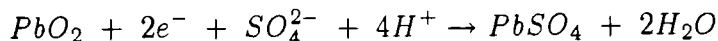
La perte de capacité des batteries (ou *PCL* : Power Capacity Loss) est due principalement à la passivation des grilles positives par la formation d'une couche duplex mauvaise conductrice.

Cette couche peut se former :

- soit par un phénomène d'auto-décharge



- soit lors de décharges profondes (vers +1.1V/ECS)



Dans les deux cas, il peut se former une couche de $PbSO_4$ et une sous-couche de PbO entre le plomb et le sulfate de plomb. Ce dernier est un composé isolant mais la couche de cet élément est suffisamment poreuse pour permettre la conduction électrique. Par contre l'oxyde de plomb PbO (semi-conducteur de type p) passive l'électrode en rompant le contact électrique entre le plomb et la matière active (PbO_2) [57].

Des études encore en cours portent sur la recherche d'alliages de plomb dans le but :

- d'améliorer sa résistance au fluage en augmentant sa dureté (par addition de calcium par exemple)
- d'éviter l'apparition de PbO dans les produits de corrosion pour retarder le phénomène de passivation lors de décharges profondes.

Une étude ellipsométrique in situ a été entreprise pour comprendre le mécanisme de croissance d'un film de sulfate de plomb sur du plomb en milieu acide sulfurique, à potentiel imposé. Ce travail constitue une étape nécessaire avant de pouvoir étudier par ellipsométrie in situ le phénomène complexe d'apparition ou non d'une sous-couche de PbO suivant les différents alliages utilisés .

4.1.2 L'électrocristallisation du sulfate de plomb

La cinétique et le mécanisme de la formation du sulfate de plomb sur les électrodes de plomb en milieu acide sulfurique ont été largement étudiés du fait de leur intérêt pratique. Les modèles proposés proviennent généralement de l'analyse des courbes $i = f(t)$ suite à des impositions de potentiel constant. Effectivement dans un article général, Webster *et al.*[58] ont montré que la réponse en courant est fonction de la géométrie des centres de nucléation et de leur vitesse d'apparition (voir 4.4.7). Tous les auteurs indiquent un processus compliqué. Trois principaux mécanismes ont été proposés :

- un phénomène de dissolution-précipitation [59, 60], où il y a dissolution de Pb^{2+} à travers des centres de nucléation et précipitation. Ce mécanisme serait valable lors de l'imposition de faibles surpotentiels.
- un mécanisme à l'état solide [61, 62], impliquant des nucléations suivies de croissance 2D ou 3D suivant les surpotentiels imposés.
- un mécanisme complexe conduisant à la formation d'un film de $PbSO_4$ possédant une structure en double couche [63]. La couche interne, constituée d'une phase cristalline désordonnée, est formée par nucléation instantanée et croissance 2D sous transfert de charge. L'électrodissolution de Pb se poursuit par diffusion de cations Pb^{2+} à travers cette couche conductrice. Les cations précipitent sur la surface pour former une couche externe hautement cristalline.

Il est à noter que les mécanismes de formation sont dépendants de plusieurs paramètres dont la concentration de l'électrolyte et la valeur des surpotentiels imposés. Murugan *et al.* [60] ont ainsi montré que le film de $PbSO_4$ semble être plus poreux et plus épais pour de faibles concentrations d'acide sulfurique (1N). De plus, l'épaisseur du film semble diminuer et le film devient plus compact lorsque le surpotentiel appliqué augmente [62]. De nombreux auteurs [60, 63] ont par ailleurs souligné le fait que la réponse électrochimique de l'électrode de plomb dans l'acide sulfurique est fortement dépendante de l'état surfacique initial, ce qui conditionne la reproductibilité des mesures.

4.1.3 Conditions expérimentales de cette étude

Afin de se rapprocher des conditions d'utilisation des batteries au plomb en décharge profonde, nous avons choisi d'effectuer notre étude en solution H_2SO_4 avec une concentration de 0,5M. Son indice de réfraction a été mesuré à $n_{H_2SO_4}=1,346$ pour $\lambda=589,3nm$.

Chaque échantillon de plomb subit un prépolissage mécanique sous eau avec du papier SiC 400, 800 puis 1000. Un polissage complémentaire sur drap par de la silice dispersée (OP - S) est ensuite réalisé. La surface est finalement rincée à l'éthanol puis séchée.

4.2 Étude préliminaire du comportement électrochimique de *Pb* dans H_2SO_4 0,5M

Dans le but d'évaluer les composés susceptibles de se former sur le plomb dans nos conditions expérimentales, nous avons tracé différents voltampérogrammes.

Afin de se rapprocher des conditions expérimentales lors des suivis in situ ellipsométriques, ces expériences sont effectuées dans la cellule prévue pour les mesures ellipsométriques.

4.2.1 Etude $i = f(E)$

Au début de chaque expérience, une réduction initiale est effectuée en imposant $j = -1mA/cm^2$ durant 5mn. Pour chaque tracé d'un voltampérogramme, la vitesse de balayage est de 5mV/s.

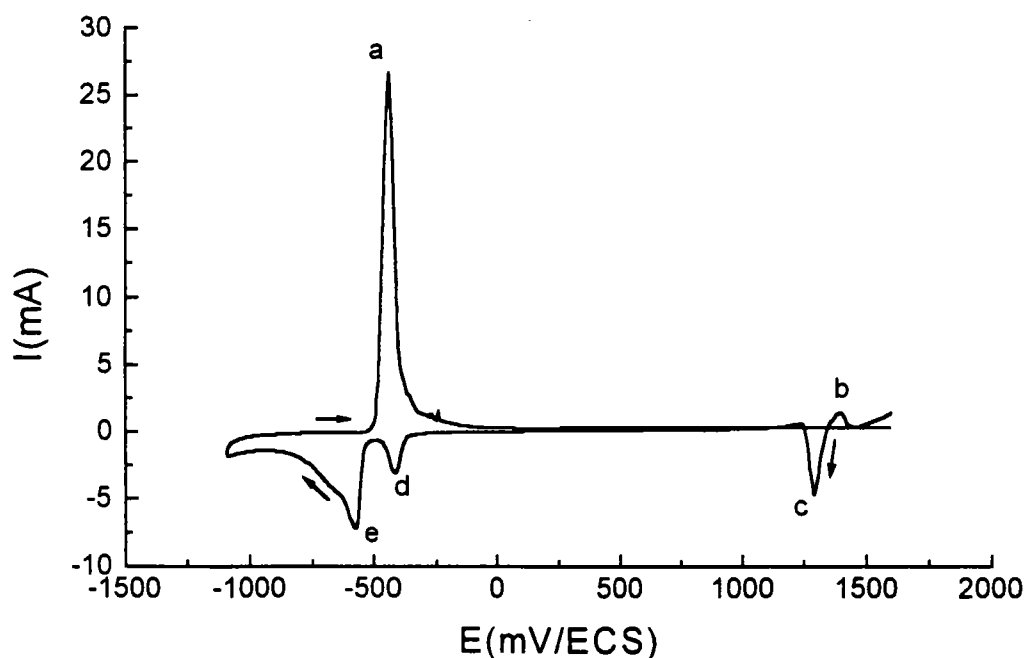


Figure 4.1: Voltampérogramme de l'électrode de plomb dans une solution H_2SO_4 0,5M avec un trajet aller-retour de $-1,2V$ à $+1,6V$, et une pause à $+1,6V$. Vitesse de balayage 5mV/s

Sur la figure 4.1 est représentée une courbe $i = f(E)$, où l'électrode effectue le trajet en potentiel de

$$-1200 \text{ mV} \rightarrow +1600 \text{ mV} \rightarrow -1200 \text{ mV},$$

avec une pause de 5min à $+1600 \text{ mV}$.

Au cours de l'exploration anodique, un premier pic d'oxydation (noté *a* sur la figure 4.1) est observé vers -450 mV , correspondant à la formation d'un film passivant de $PbSO_4$. Il est conforme aux études existantes dans ce domaine [64, 65, 66].

Un examen attentif dans la région des potentiels positifs (figure 4.2) montre un autre pic d'oxydation vers $+700 \text{ mV}$ qui pourrait correspondre à la formation de PbO [66], selon la réaction :

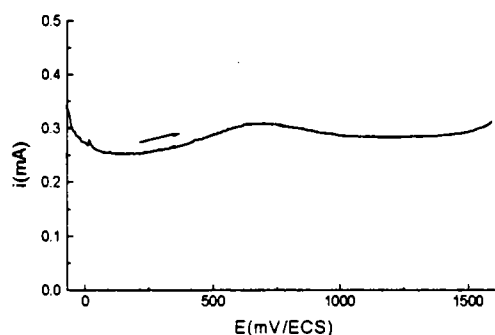
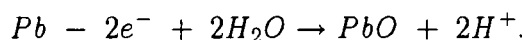
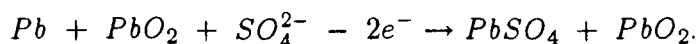
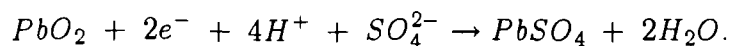


Figure 4.2: Détail du voltampérogramme de l'électrode de plomb dans une solution H_2SO_4 0,5M dans la gamme de potentiel induisant la formation d'une sous-couche de PbO .

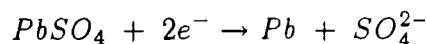
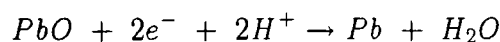
La pause effectuée à $+1600 \text{ mV}$ permet de favoriser l'apparition de l'espèce PbO_2 . Lors du trajet retour, un pic d'oxydation est observé vers $+1400 \text{ mV}$ (noté *b* sur la figure 4.1). D'après les travaux de Yamamoto *et al.* [64, 65], ce pic correspondrait à l'oxydation de Pb en $PbSO_4$ en présence de PbO_2 selon la réaction :



Le pic de réduction suivant (*c*), marqué vers $+1300 \text{ mV}$, correspondrait à la réduction de Pb^{IV} selon:



Enfin, lors du trajet retour, deux pics consécutifs de réduction, référencés *d* et *e* sur la figure 4.1, apparaissent à -420mV et -575mV . A l'aide des voltampérogrammes des figures 4.3 et 4.4, on constate sans ambiguïté que le pic *d* correspond à la réduction de Pb^{II} selon :



tandis que le deuxième pic de réduction *e* est attribué à la réduction de PbSO_4 selon :

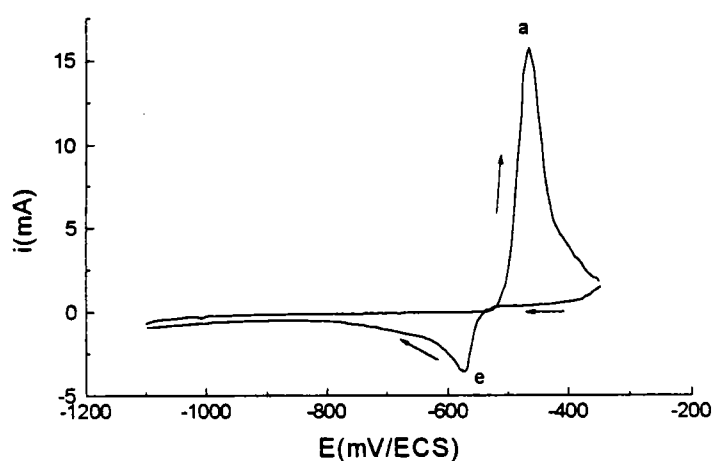
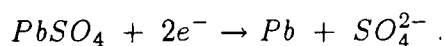


Figure 4.3: Voltampérogramme de l'électrode de plomb dans une solution H_2SO_4 0,5M avec un trajet aller-retour de $-1,2\text{V}$ à $-0,45\text{V}$. Vitesse de balayage 5mV/s

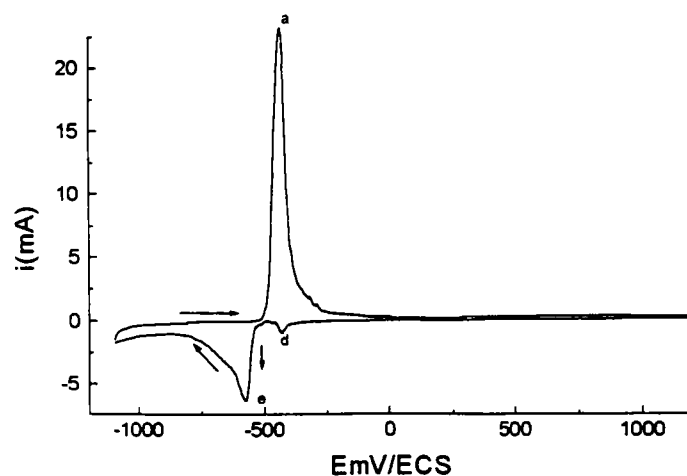


Figure 4.4: Voltampérogramme de l'électrode de plomb dans une solution H_2SO_4 0.5M avec un trajet aller-retour de $-1,2\text{V}$ à $+1,1\text{V}$. Vitesse de balayage 5mV/s

4.2.2 Conclusions

D'après les résultats de cette étude sur le comportement électrochimique des échantillons de plomb en milieu acide sulfurique 0,5M, nous choisissons d'appliquer un potentiel de -490mV conduisant uniquement à l'électrocristallisation de PbSO_4 .

4.3 Analyse de la surface avant les mesures électrochimiques

Le plomb étant un métal très ductile, l'obtention d'une surface "miroir" après polissage, c'est-à-dire présentant un minimum de défauts, est difficile à réaliser. Comme l'ellipsométrie est une technique très sensible, une importante rugosité initiale des échantillons pourrait perturber au cours des mesures les phénomènes étudiés. L'interprétation des résultats pourrait ainsi être faussée. Des mesures spectroscopiques ex situ des échantillons ont été alors effectuées afin d'évaluer l'état de surface des électrodes après l'opération de polissage.

4.3.1 Mesures ellipsométriques spectroscopiques ex situ

Les mesures ont été conduites sur deux échantillons respectivement 48 heures et 120 heures après leur polissage. Elles ont été réalisées à un angle d'incidence de 70° , les plaques de plomb étant placées sur le porte-échantillon du goniomètre de l'ellipsomètre spectroscopique. Pour chacune des plaques, trois spectres de $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ ont été mesurés sur trois impacts différents et un spectre moyen a été établi.

Sur la figure 4.5, les valeurs expérimentales des paramètres ellipsométriques ainsi obtenues sont comparées à des valeurs théoriques. Ces dernières sont calculées à partir d'un modèle d'un substrat de plomb n'ayant aucune rugosité, en utilisant comme constantes optiques les valeurs du plomb issues de la bibliographie. Les valeurs de H.G. Liljenvall *et al.* [68] ont été déterminées à partir de mesures ellipsométriques sous ultra-vide à 5×10^{-10} torr sur des films de plomb évaporés. Celles de A.I. Golovashkin et G.P. Motulevich [69] proviennent de mesures effectuées à l'air sur des échantillons de plomb obtenus par évaporation.

Un écart important est constaté entre les spectres expérimentaux et ceux obtenus par simulation. Cela peut s'expliquer par la présence d'une rugosité due au polissage de la surface des électrodes et (ou) par une couche d'oxyde, le plomb s'oxydant au contact de l'oxygène

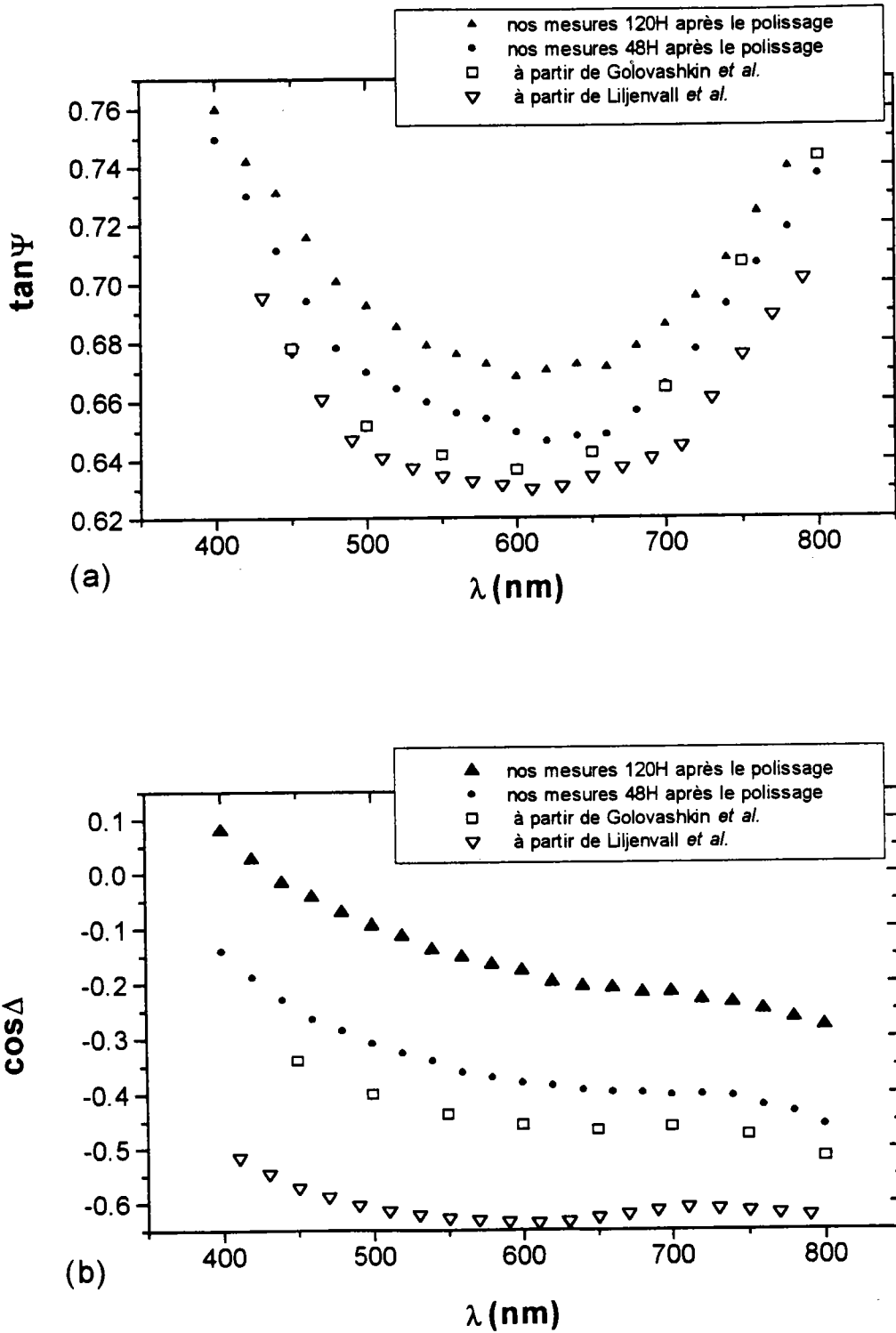


Figure 4.5: Comparaison entre les spectres expérimentaux de $\tan \Psi$ et de $\cos \Delta$ réalisés sur des échantillons après polissage et les spectres calculés à partir d'un substrat de plomb en utilisant des constantes optiques issues de la littérature.

ambient.

Nous pouvons déjà constater qualitativement que l'écart entre les mesures expérimentales et théoriques est plus important pour l'échantillon mesuré 120 heures après le polissage que celui mesuré 48 heures après le polissage. L'existence sur la surface du métal d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur augmenterait avec le temps d'exposition à l'air pourrait expliquer une telle variation. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les spectres expérimentaux sont plus proches des spectres calculés à partir des valeurs de n, k de A.I. Golovashkin et G.P. Motulevich, mesurées sur du plomb à l'air, que ceux calculés à partir des valeurs de H.G. Liljenvall *et al.* mesurées sur du plomb sous ultra-vide donc sans contamination surfacique. Pour confirmer ces hypothèses, des calculs de paramètres ellipsométriques ont été effectués utilisant des modèles avec multicouches sur substrat de plomb, avec ou sans rugosité.

4.3.2 Interprétation des résultats

Différents modèles de surface sont proposés pour interpréter les spectres expérimentaux obtenus sur un échantillon de plomb 48h après polissage. Pour chaque configuration, les paramètres des modèles sont déterminés en minimisant une fonction écart χ^2 définie comme:

$$\chi^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N ((\tan \Psi_i^c - \tan \Psi_i^e) + (\cos \Delta_i^c - \cos \Delta_i^e)^2) \quad (4.1)$$

où c signifie calculé et e expérimental. Pour ces calculs, le nombre de points expérimentaux N est égal à 21, également espacés de 400nm à 800nm. Dans les ajustements ("fitting"), une méthode de type Marquardt a été utilisée (voir 2.6) pour minimiser χ^2 .

Dans les tableaux 4.1 et 4.2, différents modèles sont présentés avec les meilleurs paramètres obtenus par des procédure d'ajustage. Pour chacun d'eux la valeur de χ^2 y figure. Cette variable permet d'évaluer l'écart entre le spectre théorique calculé à partir du modèle proposé et le spectre expérimental. Les valeurs n, k du substrat plomb sont supposées égales à celles des valeurs de H.G. Liljenvall *et al.*, en considérant qu'elles correspondent à des surfaces de plomb sans aucune contamination surfacique ni rugosité.

Dans le tableau 4.1 figure la valeur de χ^2 obtenu avec le modèle trivial du substrat plomb pour avoir une meilleure compréhension de l'écart entre les spectres expérimentaux et théoriques. Cette valeur de la fonction écart est particulièrement importante comparée aux autres valeurs obtenues pour des modèles plus élaborés.

substrat	film	$\chi^2 \times 10^{-4}$
Pb	...	357,8955
Pb	Pb + milieu ambiant(43,25%) d=12,2 nm	4,652
Pb	transparent ($a = 2,369, b = 2,411, c = -7,458$), d=7,2 nm	0,3959
Pb	absorbant ($a = 2,024, b = 4,85, c = -8,520,$ $d = 0,91, e = 3,27, f = -2,117$), d=8,2 nm	0,2913

Tableau 4.1: Paramètres ajustés de modèles à une seule couche de la surface de l'électrode de plomb 48h après polissage

Les meilleurs résultats d'ajustement semblent montrer que l'hypothèse d'une surface avec rugosité, simulée par une couche mélange entre le plomb et le milieu ambiant suivant l'approximation du milieu effectif (EMA) (voir 2.5.2), ne peut expliquer correctement les données expérimentales au vu de la valeur relativement élevée du χ^2 .

Des améliorations significatives sont apportées par l'introduction de modèles avec un film sur le substrat plomb. Les films sont supposés avoir des constantes optiques obéissant à la loi de Cauchy (voir 2.6.3). Pour chaque lissage, les paramètres des relations de dispersion de Cauchy ainsi que l'épaisseur sont ajustés. Les résultats montrent sans ambiguïté que les meilleurs ajustements entre valeurs expérimentales et simulées sont obtenus pour un film absorbant par rapport à un film transparent. Le film absorbant possède des constantes optiques n et k dont les lois de dispersion ainsi déterminées sont représentées sur la figure 4.6.

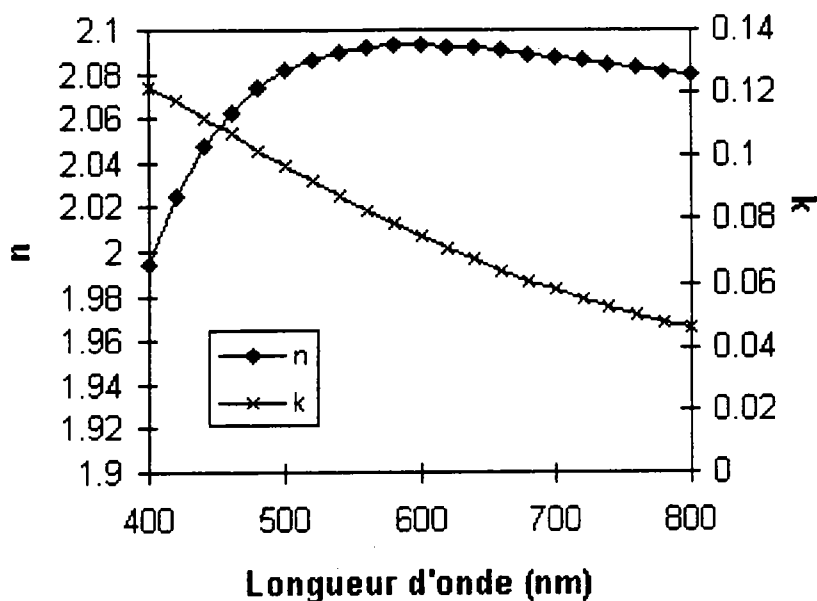


Figure 4.6: Variation de n et k en fonction de λ du film d'oxyde absorbant mesuré sur les échantillons de plomb

Lorsqu'on applique un modèle de film absorbant à l'échantillon mesuré 120h après polissage, une épaisseur de 14,7 nm est trouvée avec une valeur de $\chi^2 = 0,21 \times 10^{-4}$.

Afin d'évaluer la rugosité de la surface de l'échantillon mesuré 48h après polissage, plusieurs modèles de surface possédant une surcouche rugueuse sont appliqués (tableau 4.2). Le film utilisé est une couche absorbante dont les caractéristiques optiques ont été déterminées précédemment (tableau 4.1) et qui sont représentées sur la figure 4.6. Comme les valeurs de la fonction écart de chaque modèle sont similaires, il est impossible d'évaluer la topologie exacte de la surface. De plus, les améliorations par rapport au dernier modèle calculé (tableau 4.1) ne sont pas significatives.

substrat	film	surcouche	$\chi^2 \times 10^{-4}$
Pb	absorbant d=7,1 nm	absorbant +milieu ambiant (31,5%) d=1,5 nm	0,3143
Pb	absorbant d=7,5 nm	îlots rectangulaires taux de couverture = 75% d=1 nm	0,3133
Pb	absorbant d=8,2 nm	îlots cylindriques r=0,2 nm; D=2 nm, h=1 nm	0,3006
Pb	absorbant d=8,2 nm	îlots hémisphériques r=0,2 nm, D=2 nm	0,2921
Pb	absorbant d=8,2 nm	îlots coniques r=0,2 nm, D=2 nm, h=1 nm	0,2916

Tableau 4.2: Paramètres ajustés de modèles à une seule couche avec une surcouche rugueuse de la surface de l'électrode 48h après polissage. La surcouche comporte le milieu ambiant et des îlots de géométrie donnée. r et h représentent respectivement le rayon et la hauteur, et D la distance entre les îlots.

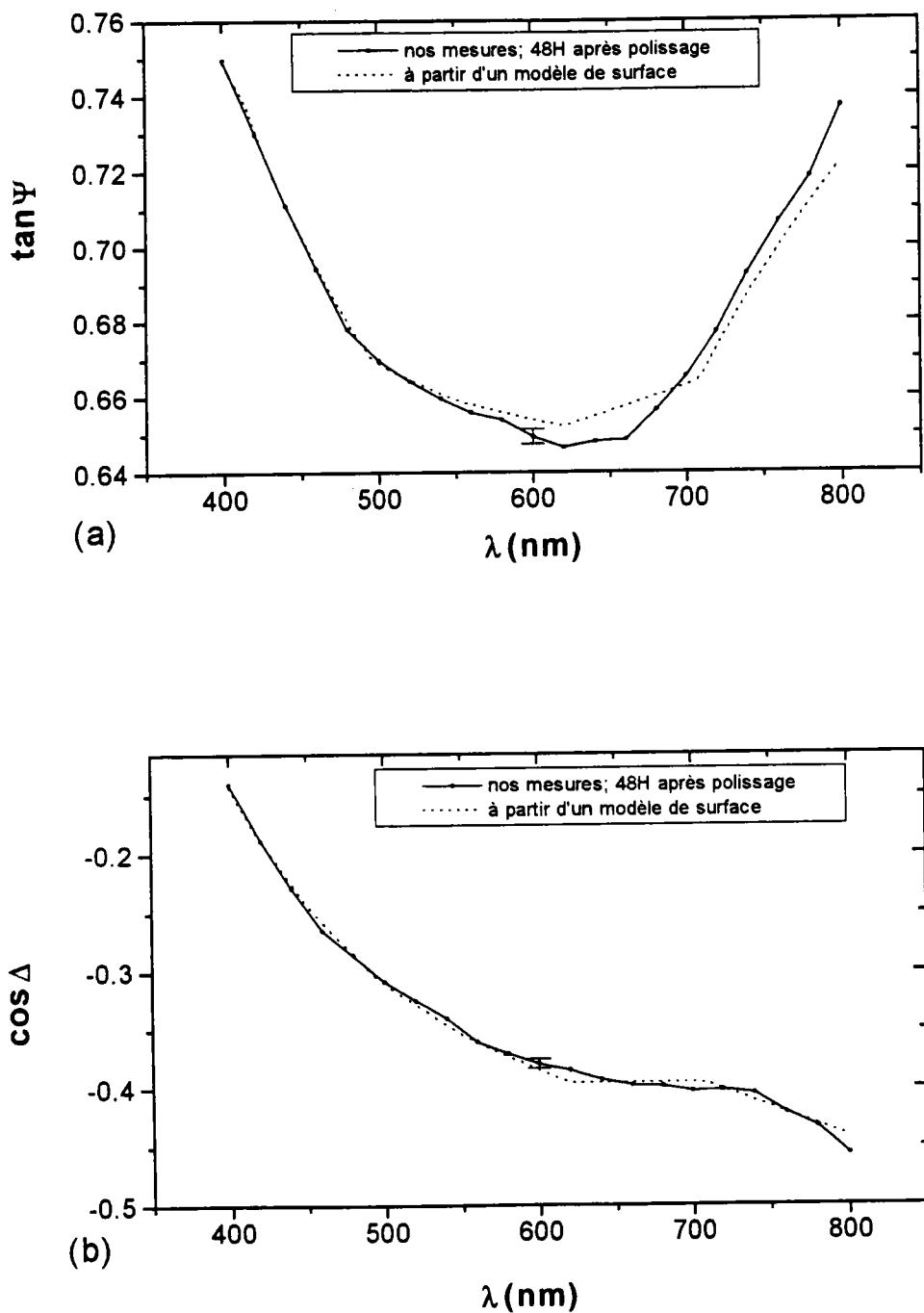


Figure 4.7: Comparaison entre des spectres expérimentaux de $\tan \Psi$ et de $\cos \Delta$ réalisés sur des échantillons après polissage et des spectres calculés à partir d'un modèle de surface avec un film absorbant de 8,2 nm sur un substrat de plomb et une surcouche rugueuse de 1 nm.

4.3.3 Conclusions

D'après les différents modèles proposés et les valeurs respectives de la fonction écart, la surface après polissage semble être recouverte d'un film d'oxyde absorbant, d'une épaisseur de l'ordre de 8 nm après 48 heures et de 14,7 nm après 120 heures d'exposition à l'air.

Les résultats du tableau 4.2 sont compatibles avec la présence d'une rugosité surfacique de l'ordre de 1 nm. Ils sont en accord avec les mesures au microscope à force atomique (*AFM*) réalisées au Laboratoire de Métrologie des Interfaces Techniques de Montbéliard (figure 4.8).

Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette faible rugosité initiale introduite par le polissage n'aura pas d'influence sur la reproductibilité de l'évolution des paramètres ellipsométriques durant le processus de croissance de $PbSO_4$ en vue des mesures ellipsométriques.

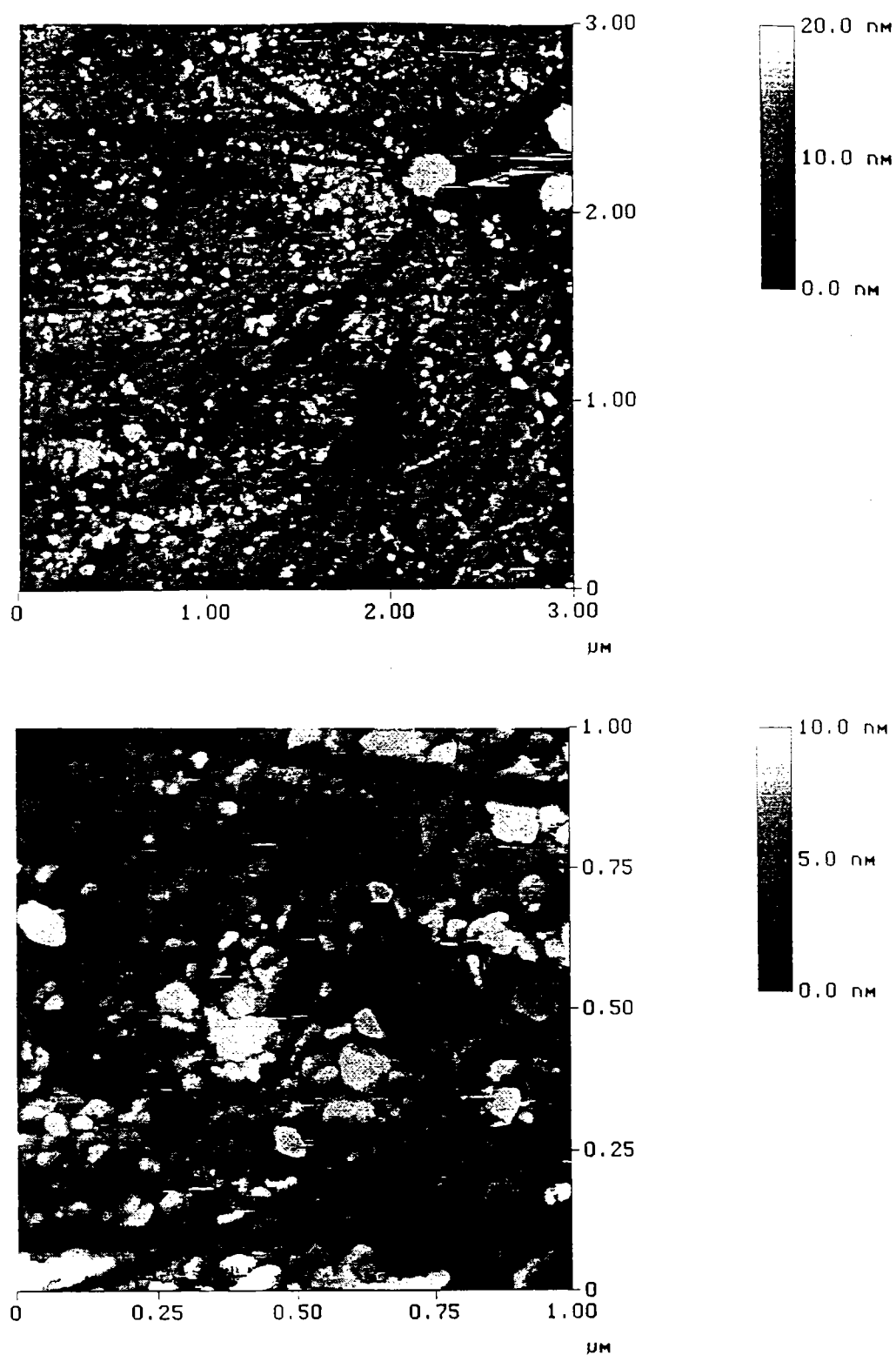


Figure 4.8: Mesures AFM sur électrode de plomb polie

4.4 Suivi ellipsométrique de l'électrocristallisation

4.4.1 Mise au point d'un mode opératoire

Lors des premiers suivis ellipsométriques de la formation de la couche de $PbSO_4$, d'importants problèmes de reproductibilité au niveau de l'évolution de Δ et Ψ lors de la croissance du film ont été rencontrés, comme l'illustre la figure 4.9. Pour des conditions expérimentales similaires (imposition d'un potentiel de -490mV/ECS), la variation des angles ellipsométriques au cours du temps se révèle être très différente entre deux expériences.

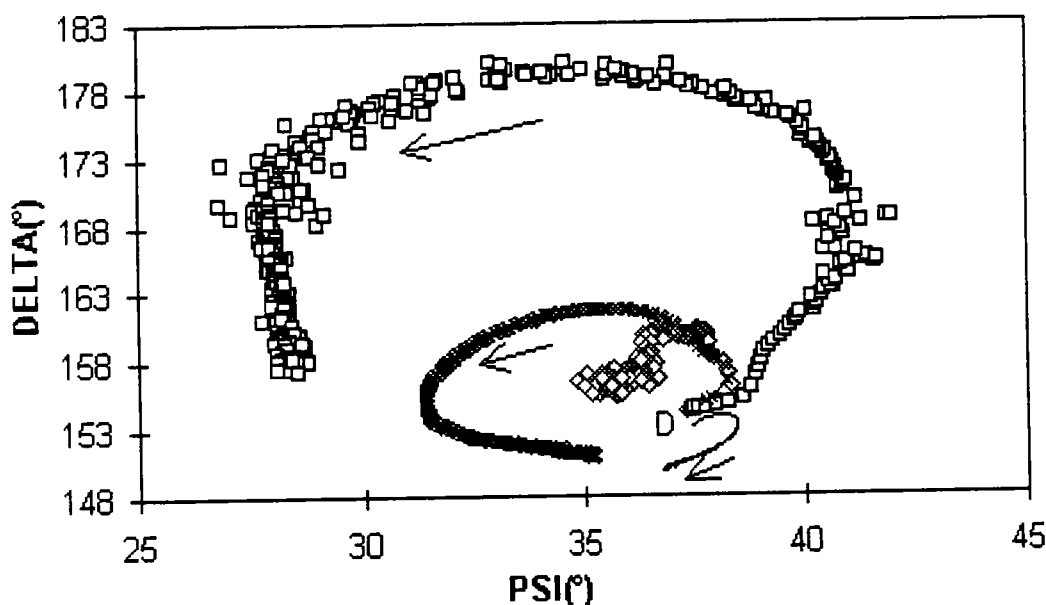


Figure 4.9: Différentes évolutions (Δ , Ψ) durant l'oxydation à -490 mV d'électrodes de plomb dans $H_2SO_4 0,5M$. D marque le début des courbes de chaque expérience.

Cette non-reproductibilité a pu être minimisée :

1^e) par un traitement électrochimique initial en adoptant le mode opératoire suivant :

- Immédiatement après l'immersion de l'échantillon poli, l'électrode de plomb subit une réduction. Cela permet d'éviter la réaction immédiate entre Pb et H_2SO_4 pour former

$PbSO_4$. La surface initiale est alors mieux définie.

- La réduction initiale comporte d'abord l'imposition d'une densité de courant cathodique de $-50\mu A/cm^2$, en contrôlant le potentiel de l'électrode. Cela permet de mieux contrôler la cinétique de réduction par chronopotentiométrie.
- Lorsque le potentiel atteint des valeurs de l'ordre de -900 mV , correspondant à la réduction de l'électrolyte, ce potentiel de -900mV est maintenu jusqu'à ce que le courant reste stable et très faible. On évite de cette manière de perturber la mesure optique par la formation trop importante de bulles d'hydrogène à la surface, résultant de la réduction des protons.

2^e) par une adaptation de la puissance lumineuse:

En effet, lors des suivis ellipsométriques de l'électrocristallisation de $PbSO_4$, une baisse significative du flux est enregistré ce qui entraîne une augmentation de l'incertitude des mesures. Afin de limiter ce phénomène, nous avons augmenté la puissance lumineuse du faisceau en remplaçant le laser He-Ne de 2mW par un autre de 10mW .

Les évolutions (Δ, Ψ) obtenues durant la passivation par ce mode opératoire possèdent alors des allures similaires. Les résultats seront discutés dans la section 4.4.3.

4.4.2 Analyse de la réduction initiale

Des mesures ellipsométriques en double-zone ont été réalisées. Elles permettent de vérifier que la surface ne présente plus aucun film à l'issue de la réduction initiale. Plusieurs échantillons ont été ainsi examinés avec des conditions expérimentales identiques.

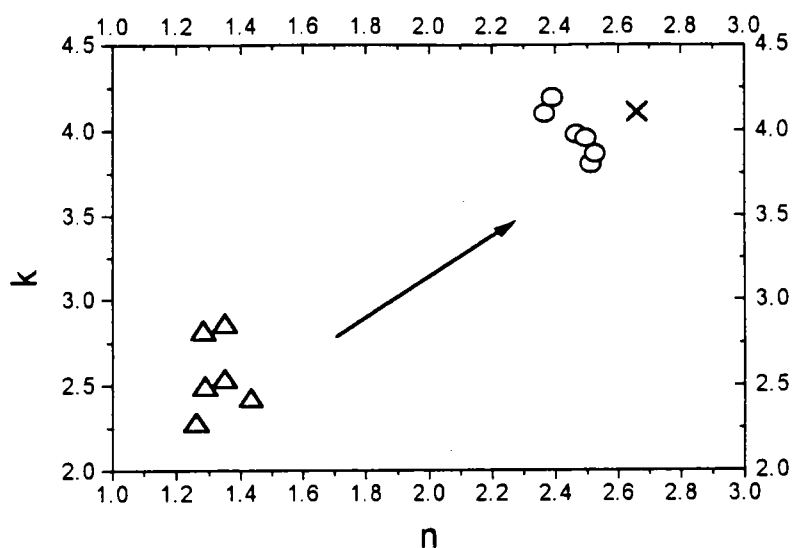


Figure 4.10: Constantes optiques n et k expérimentales de l'électrode de plomb avant ($\triangle$) et après réduction ($\circ$). ($\times$) correspond aux valeurs bibliographique de plomb évaporé mesurées sous UHV de H.G. Liljenvall *et al.*.

La figure 4.10 montre les constantes optiques calculées avant et après la réduction initiale, à partir des angles ellipsométriques expérimentaux en prenant, comme modèle de surface, un substrat. Les valeurs n, k du plomb avant la réduction initiale ont été calculées à partir de mesures réalisées avant l'immersion de l'électrode dans l'acide sulfurique. Les valeurs n, k du plomb après la réduction initiale ont été déduites de mesures in situ, lorsque l'électrode est placée à un potentiel de -900 mV .

Il apparaît que toutes les valeurs expérimentales après réduction sont localisées dans une région limitée pour n allant de 2,37 à 2,53 et k de 3,80 à 4,12. Une valeur moyenne de l'indice de réfraction complexe pour la surface de plomb réduite vaut alors : $N_s = 2,46 - 3,98i$, qui est proche de la valeur de $N_s = 2,66 - 4,10i$ obtenue par Liljenvall *et al.* sous des conditions d'ultra-vide [68].

Nous pouvons donc admettre que le traitement initial de réduction conduit à une surface du métal sans film superficiel.

4.4.3 Description du suivi ellipsométrique lors de la formation du film de $PbSO_4$

A partir d'un potentiel imposé de -900 mV , on applique un potentiel de -490 mV où une couche de sulfate de plomb doit passiver la surface de plomb (voir 4.2). La figure 4.11 montre des courbes typiques mesurées durant 15 mn de croissance. Une bonne reproductibilité est obtenue au début de la polarisation de l'électrode (partie *I* – *II* de la courbe). Lorsque le film devient plus épais, la divergence entre chaque expérience devient plus ou moins importante, mais le comportement général reste le même (partie *II* – *III*). Ce manque de reproductibilité durant la deuxième partie de la courbe paraît causé par la formation de cristaux, dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du faisceau incident comme le montrent les photos de microscopie électronique à balayage (MEB) (figures 4.19). En effet, cette rugosité macroscopique du dépôt implique une erreur significative sur la mesure des paramètres ellipsométriques. Ce phénomène est tout d'abord dû à la dépolarisation de la lumière (voir 2.5.2). De plus, une baisse de flux lumineux est observée due à la diffusion du faisceau lors de la réflexion.

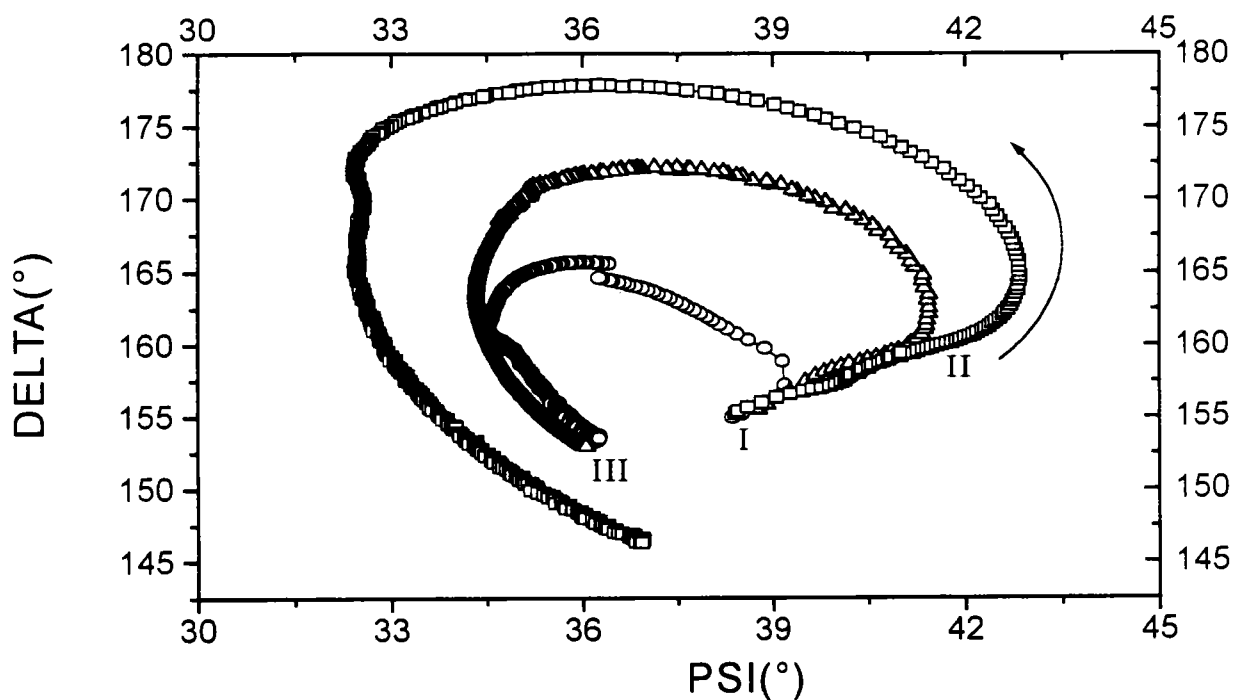


Figure 4.11: Différentes évolutions (Δ, Ψ) durant l'oxydation à -490mV d'électrodes de plomb dans $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$, après réduction initiale intensiostatique puis potentiostatique

4.4.4 Interprétation de l'évolution Δ, Ψ observée durant la croissance du film

Sur la figure 4.12 sont représentées une évolution expérimentale (Δ, Ψ) et deux évolutions théoriques calculées pour une croissance d'un film de 0 à 300nm, où les constantes optiques du film restent constantes. Ces courbes théoriques s'appuient donc sur un mécanisme de croissance couche par couche. Les valeurs de n et k ont été choisies de manière à ajuster au mieux les courbes expérimentales. La divergence entre les évolutions expérimentales et simulées de (Δ, Ψ) est importante. Ce premier mécanisme proposé ne semble donc pas correspondre au phénomène observé.

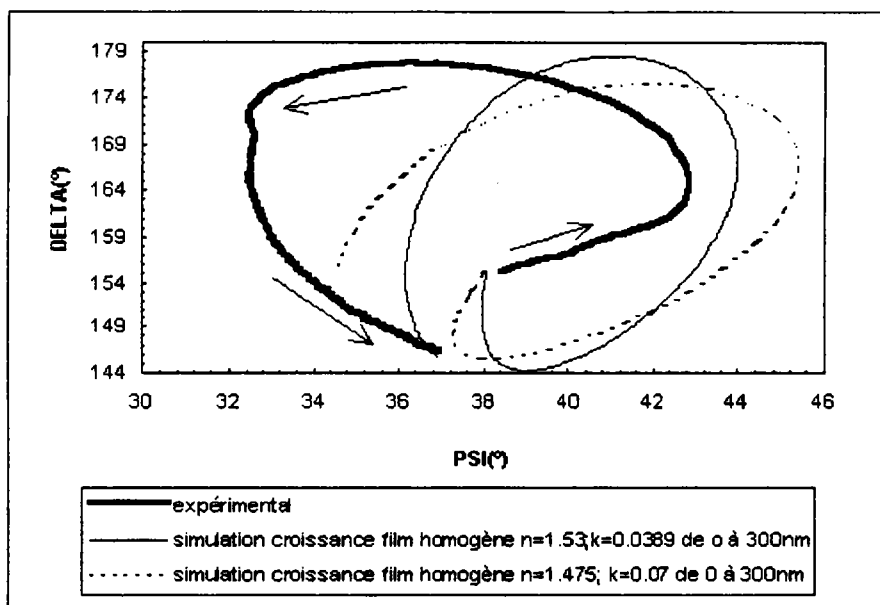


Figure 4.12: Comparaison d'un tracé expérimental Δ, Ψ durant l'oxydation à $-490mV$ d'électrodes de plomb dans $H_2SO_4 0.5M$ avec deux tracés théoriques basés sur un modèle de croissance de film dont n, k reste constant.

Nous pouvons supposer que 100% du courant mesuré sert à la formation de la couche. Chaque ion Pb^{2+} précipite donc sous la forme $PbSO_4$. L'épaisseur du film est déterminée par intégration coulométrique (figure 4.13) et permet alors d'interpréter les données ellipsométriques.

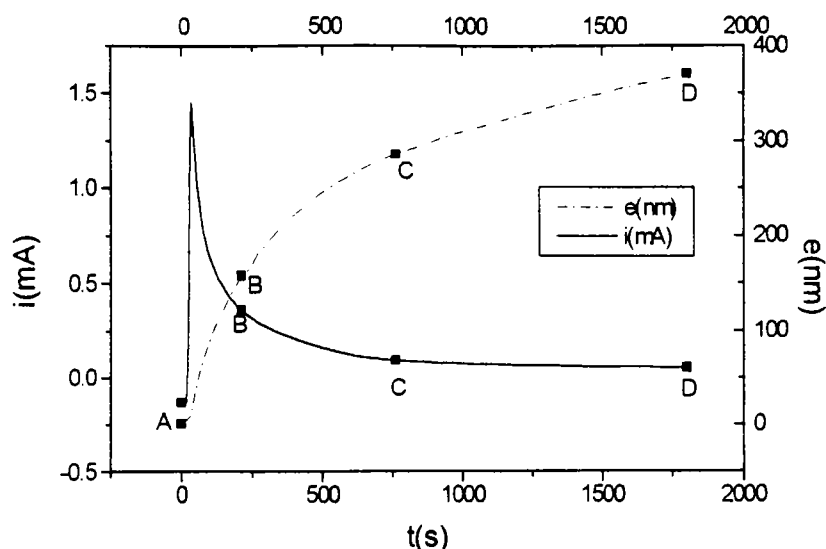


Figure 4.13: Évolution du courant durant l'oxydation à -490 mV d'électrodes de plomb dans $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5\text{M}$ et de l'épaisseur du film de PbSO_4 déterminée par coulométrie.

Tout au long de la croissance de la couche de sulfate de plomb, l'indice complexe de réfraction de la couche peut donc être calculé à partir de chaque mesure ellipsométrique en considérant un modèle de surface avec une seule couche uniforme. En effet, pour chaque couple (Δ, Ψ) , l'épaisseur est connue ainsi que les indices optiques du substrat plomb. Seules les deux paramètres n et k du film restent à déterminer. Le simple modèle à trois phases (milieu ambiant-film-substrat) utilisé implique un film uniforme qui croît de manière homogène sans rugosité. Les constantes optiques n, k du film doivent rester constantes durant la croissance. Sur la figure 4.14, on voit que l'indice de réfraction de la couche calculée à partir de données expérimentales n'est pas constant durant le processus de croissance. Ce modèle est donc inadéquat pour décrire l'électrocristallisation de PbSO_4 . Nous pouvons en déduire que la topographie de la surface évolue continuellement durant l'oxydation. Pour décrire précisément le processus de croissance, un modèle plus élaboré doit être introduit.

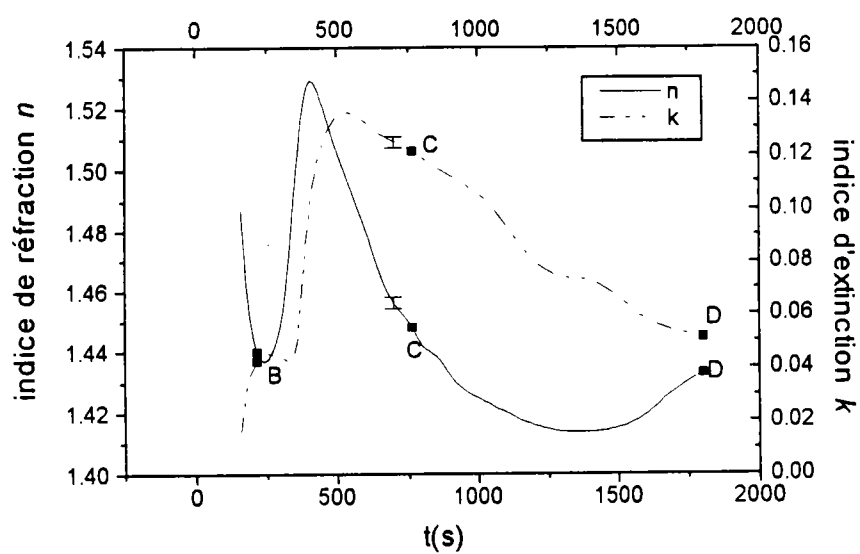


Figure 4.14: Évolution des constantes optiques du film de $PbSO_4$ durant la passivation du plomb calculées en considérant la croissance d'une couche unique et homogène

4.4.5 Modélisation des premières étapes de l'électrocristallisation de $PbSO_4$

Afin d'évaluer les propriétés optiques du dépôt qui changent durant l'oxydation, il est nécessaire d'introduire un modèle ayant un indice de réfraction dépendant du temps t . Nous proposons ici un modèle de surface correspondant à la croissance en îlot et de croissance 3D pour décrire la première partie linéaire et reproductible de l'évolution (Δ, Ψ) (partie I – II de la figure 4.11).

Comme Abyaneh *et al.* dans leur étude sur l'électrocristallisation du nickel par ellipsométrie, nous proposons un modèle décrivant une couche mixte composée du dépôt (le solide $PbSO_4$) et du milieu ambiant (l'électrolyte H_2SO_4). Le substrat est alors supposé recouvert d'une couche d'épaisseur d constante (figure 4.15), qui possède un indice de réfraction complexe $N_e = n_e - ik_e$ évoluant durant la formation du film. La valeur de N_e , à un instant t , est donnée par la relation :

$$n_e(t) = \omega(t) \times n_d + (1 - \omega(t)) \times n_m \quad (4.2)$$

et

$$k_e(t) = \omega(t) \times k_d + (1 - \omega(t)) \times k_m.$$

ω , la fraction volumique du dépôt, est déterminée par

$$\omega(t) = \frac{V(t)}{d}. \quad (4.3)$$

$N_d = n_d - ik_d$ et $N_m = n_m - ik_m$ sont les indices de réfraction complexes du dépôt ($PbSO_4$) et du milieu ambiant (H_2SO_4) respectivement. V , qui est le volume du dépôt par unité de surface, est relié au courant par

$$V(t) = \frac{M}{S z F \rho} \int_0^t i_\tau d\tau, \quad (4.4)$$

où M ($g.mol^{-1}$) et ρ ($g.cm^{-3}$) sont la masse molaire et la densité volumique du dépôt, S étant la surface (cm^2) de l'électrode et zF ($C.mol^{-1}$) est la charge transférée par mole d'ion déposé. V et N_e sont déterminés par intégration du courant i_τ à chaque instant t .

Nous avons appliqué ce modèle à nos expériences. Différentes épaisseurs d de couche de milieu effectif ont été essayées. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une couche

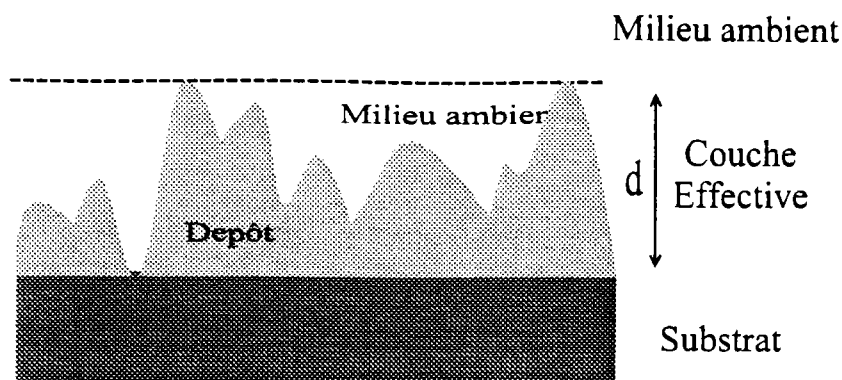


Figure 4.15: Modèle de film effectif utilisé pour le calcul de l'indice de réfraction de la couche durant les premières étapes de l'électrocristallisation de $PbSO_4$

d'épaisseur 158 nm et ayant comme constantes optiques finales $N_d = 1,44 - 0,048i$, (point B de la figure 4.12; 3 min d'oxydation). L'évolution de Δ, Ψ calculée en utilisant ces données est en bon accord avec les résultats expérimentaux, comme le montre la figure 4.16.

Ce modèle décrit ainsi l'étape initiale de croissance de $PbSO_4$, conduisant à une première couche du film passivant de l'électrode de plomb.

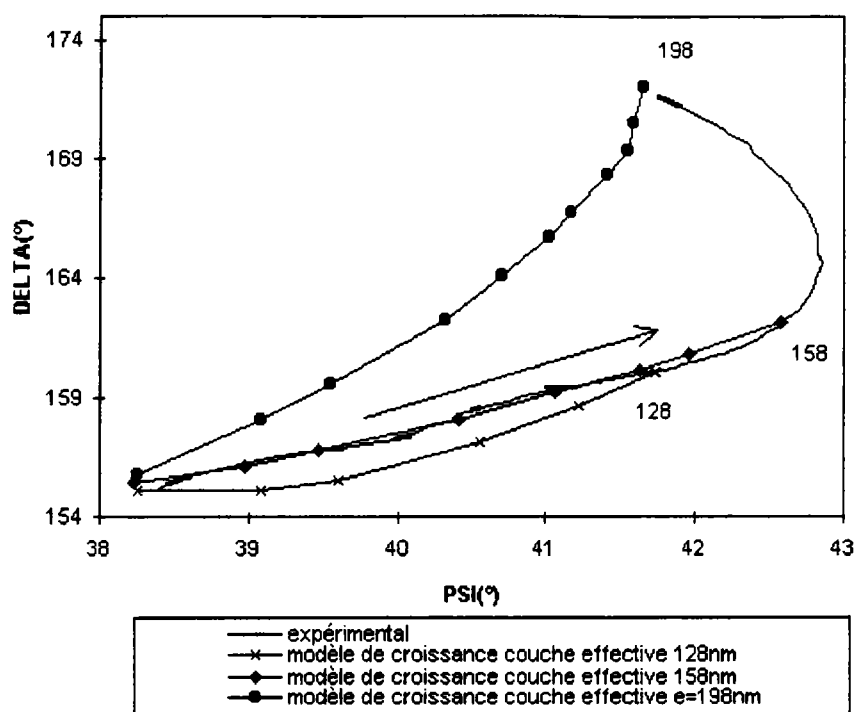


Figure 4.16: Comparaison d'un tracé expérimental Δ, Ψ durant les 3 premières minutes de l'oxydation à -490 mV d'électrodes de plomb dans $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$ avec des tracés théoriques basés sur un modèle de croissance de film effectif avec différentes épaisseurs.

4.4.6 Modélisation des résultats ellipsométriques de la deuxième partie de la croissance de $PbSO_4$

A partir de la première période de la croissance (partie I – II de la figure 4.11) correspondant à la formation d'une première couche d'environ 160nm, nous avons utilisé différents modèles de surface afin d'expliquer la deuxième période de l'évolution (Δ, Ψ) (partie II – III). Aucun modèle n'a cependant conduit à des courbes théoriques proches des courbes expérimentales. Sur la figure 4.17 est représentée une évolution (Δ, Ψ) calculée en considérant la croissance homogène de 160 nm à 300 nm d'une seconde couche gardant des propriétés optiques constantes. La courbe simulée s'écarte de la courbe expérimentale. Cet échec de modélisation de l'évolution Δ, Ψ durant la seconde partie de la croissance confirme l'hypothèse de la formation d'une couche externe possédant une rugosité macroscopique, engendrant des erreurs importantes sur les paramètres ellipsométriques.

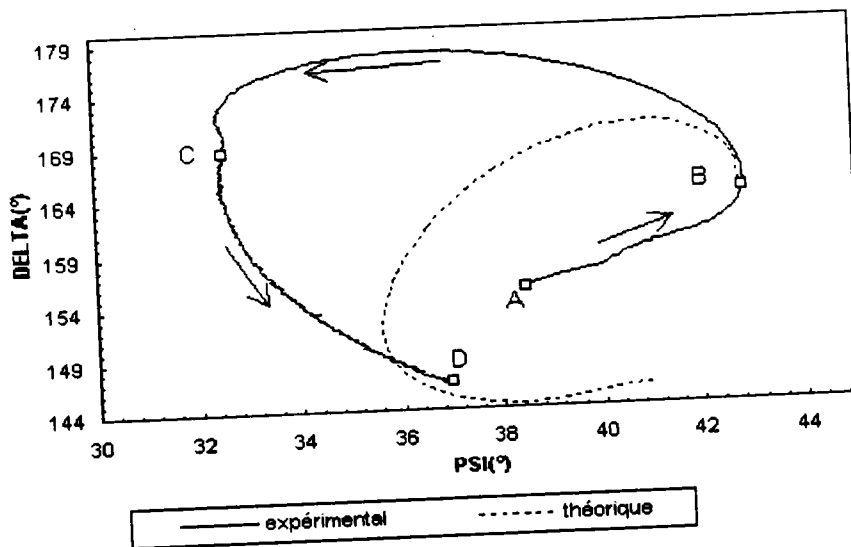


Figure 4.17: Comparaison d'un tracé expérimental Δ, Ψ durant l'oxydation à -490 mV d'électrodes de plomb dans $H_2SO_4 0.5M$ avec un tracé théorique basé sur le modèle de croissance d'une deuxième couche gardant des propriétés optiques constantes.

4.4.7 Analyse des courbes $i = f(t)$

Durant le processus d'électrocristallisation du sulfate de plomb à potentiel imposé, la réponse en courant est enregistrée parallèlement au relevé des angles ellipsométriques. L'analyse des courbes $i = f(t)$ obtenues permet alors d'évaluer le mécanisme de formation durant les premières étapes de formation du film.

A partir de modèles de croissance basés sur la théorie de la nucléation et de croissance, des formules théoriques de $i = f(t)$ ont été proposées [58]. Ces modèles dépendent de la géométrie des centres de nucléation, qui peuvent se former au même instant ('*nucléation instantannée*') ou se former à des instants différents ('*nucléation progressive*'). Elles peuvent s'écrire sous la forme d'équations sans dimensions :

- pour la croissance à deux dimensions et nucléation instantannée,

$$\frac{i}{i_m} = \frac{t}{t_m} \exp(0.5(1 - \frac{t^2}{t_m^2})) \quad (4.5)$$

- pour la croissance à deux dimensions et nucléation progressive,

$$\frac{i}{i_m} = \frac{t^2}{t_m^2} \exp(\frac{2}{3}(1 - \frac{t^3}{t_m^3})) \quad (4.6)$$

- pour la croissance à trois dimensions et nucléation instantannée,

$$\frac{i}{i_m} = 4(1 - (0.5)^{(t^2 \setminus t_m^2)})(0.5)^{(t^2 \setminus t_m^2)} \quad (4.7)$$

- pour la croissance à trois dimensions et nucléation progressive,

$$\frac{i}{i_m} = 4(1 - (0.5)^{(t^3 \setminus t_m^3)})(0.5)^{(t^3 \setminus t_m^3)} \quad (4.8)$$

avec t_m la valeur du temps lorsque le courant atteint sa valeur maximale i_m .

Sur la figure 4.18, nous pouvons comparer les réponses en courant calculées à partir des équations précédentes 4.5 à 4.8, avec une courbe expérimentale $i = f(t)$ obtenue durant une oxydation de l'électrode de plomb à -490 mV .

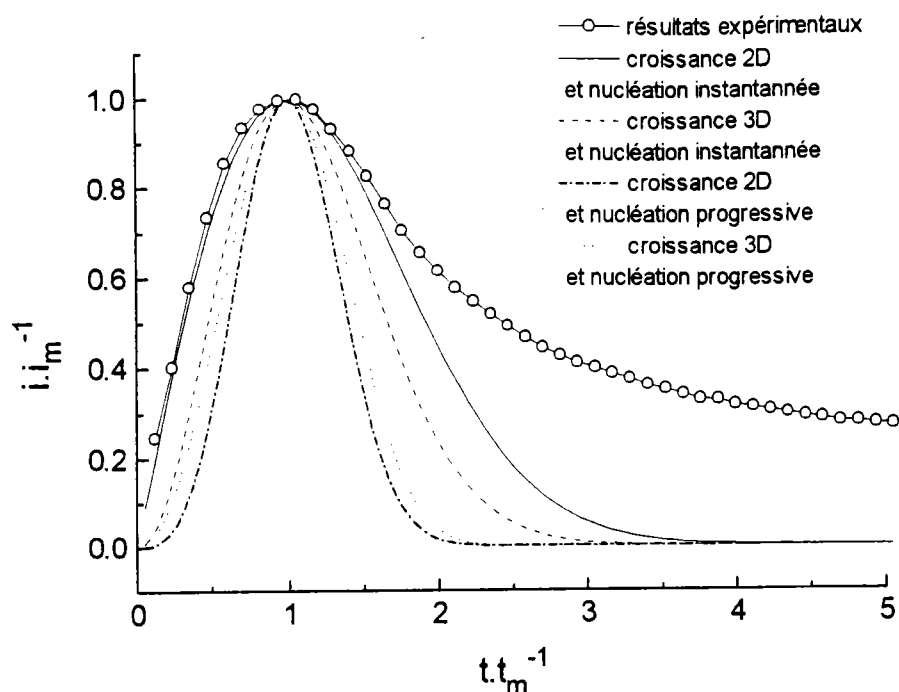


Figure 4.18: Comparaison d'une évolution de courant expérimentale durant l'oxydation de Pb en milieu H_2SO_4 0,5M et celles calculées à partir de modèles de mécanisme de croissance et nucléation.

Durant la première partie du graphique, pour $t/t_m < 1$, le comportement du courant est proche de celui correspondant à un mécanisme de croissance 2D et nucléation instantanée.

Durant la seconde partie de la courbe, pour $t/t_m > 1$, le courant observé est plus élevé que les valeurs théoriques, quelque soit le mécanisme envisagé. Cela s'explique probablement par un courant de dissolution important dû à la diffusion des ions Pb^{2+} vers la solution. Ce résultat est particulièrement intéressant puisque cela implique que la première couche formée est relativement poreuse permettant cette diffusion des cations. Il n'y a donc pas de blocage au niveau de la première couche formée, et donc de passivation du métal.

4.5 Discussion sur le mécanisme de formation de $PbSO_4$

Les mesures in situ de la croissance du sulfate de plomb montrent que les constantes optiques de la couche changent au cours de la polarisation du plomb. Cela prouve que le sulfate de plomb ne se forme pas selon un mécanisme de 'couche par couche', c'est-à-dire avec des propriétés optiques restant constantes durant le processus d'oxydation. Nous pouvons en déduire que le dépôt n'est pas un film compact et homogène. Ainsi, nous devons considérer un mécanisme plus élaboré que la croissance d'un film unique et homogène. Les résultats présentés montrent que l'électroformation de la couche de $PbSO_4$ sur du plomb polycristallin se produit selon un mécanisme en deux étapes, conduisant à un film possédant une double structure.

Dans la première partie de la croissance, la modélisation des résultats ellipsométriques indique que le substrat est recouvert d'une couche mixte d'une épaisseur proche de 160 nm, composée du solide $PbSO_4$ et de l'électrolyte. Cette couche devient de plus en plus dense avec le temps de polarisation, c'est-à-dire que la fraction volumique du sulfate de plomb devient de plus en plus importante. Ce processus est identifiable à un mécanisme de dissolution-précipitation avec nucléation et croissance 3D [45]. Cette hypothèse sur la première étape est confirmée par des observations au microscope électronique à balayage (4.19) : durant les premières minutes de polarisation, une couche interne formée par un nombre important de petits cristaux apparaît. Cela peut s'expliquer probablement par le fait qu'une large sursaturation d'espèces ioniques Pb^{2+} est présente à la surface du substrat, qui génère alors un grand nombre de sites de nucléation et favorise la croissance de petits cristaux.

Cette couche interne semble être compacte mais poreuse. Cette porosité est confirmée par la très faible mesure de valeur de résistance de polarisation constatée sur des échantillons de plomb après quelques minutes de polarisation (de l'ordre de $10\Omega.cm^2$). Cette valeur de R_p ne peut correspondre à une couche dense et homogène de $PbSO_4$, reconnu comme composé isolant (impédance de l'ordre de $10^{10}\Omega.cm^{-1}$ [58]). Ainsi, cette faible résistivité pourrait expliquer une bonne mobilité des espèces ioniques vers la solution à travers les pores de cristaux de sulfate de plomb.

Durant la seconde partie du processus, après quelques minutes de croissance, l'obser-

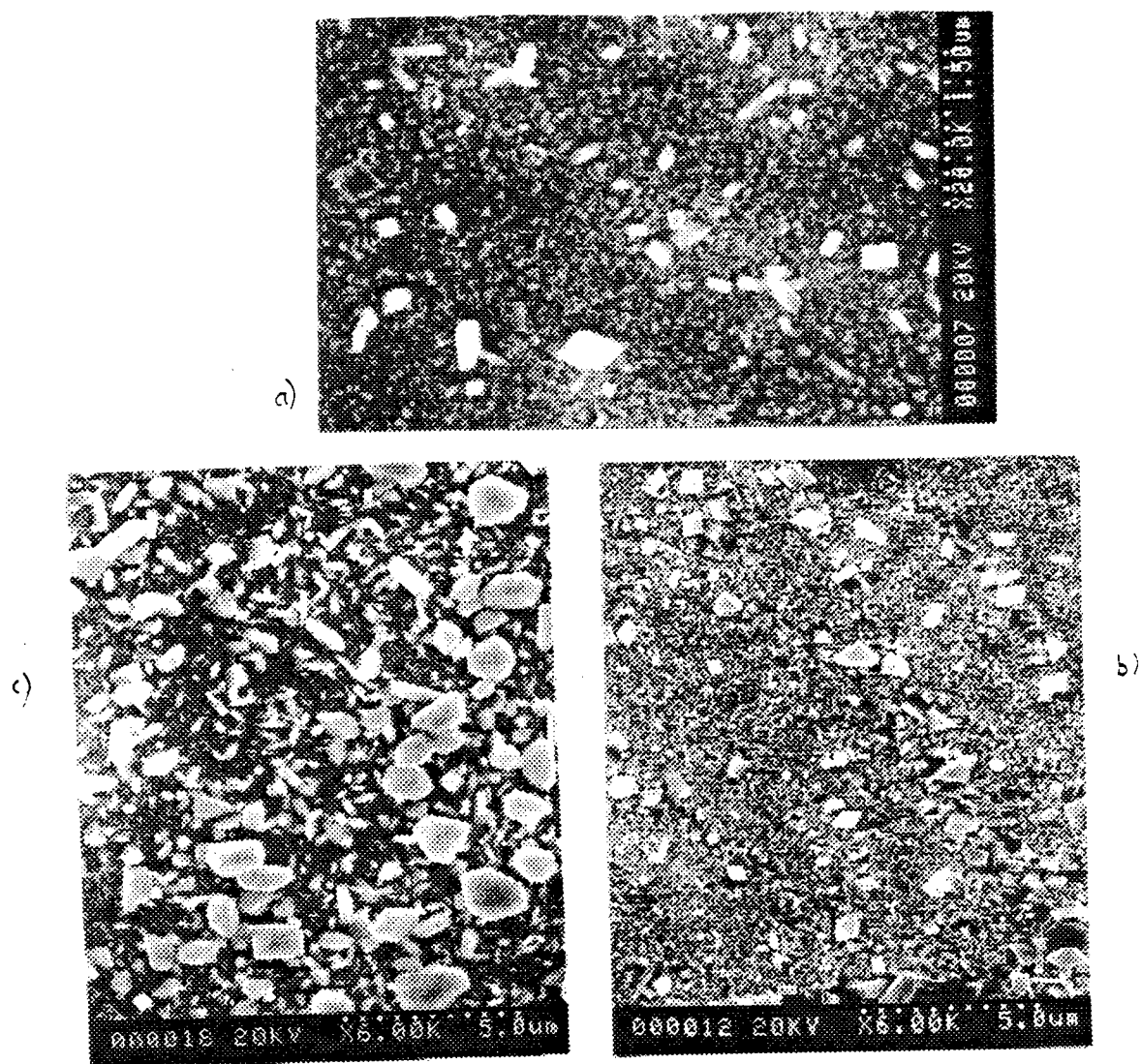


Figure 4.19: Photographies de microscopie électronique obtenues sur des échantillons de plomb après oxydation à -490 mV dans H_2SO_4 0,5M pendant a) 30 s, b) 3 min, c) 30 min

vation MEB (figure 4.19) montrent la présence de larges cristaux, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, sur la surface de l'électrode. Comme la taille des irrégularités sur la surface est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la source lumineuse, cela peut expliquer les mesures ellipsométriques in situ non reproductibles au bout de quelques minutes de polarisation (figure 4.11 partie II – III). La croissance de gros cristaux à la surface indique que les conditions de germination et de croissance ont changé. En accord avec les travaux de Ruetschi [67], nous pouvons supposer que la couche interne de petits cristaux agit comme une membrane semi-imperméable et limite la diffusion des ions Pb^{2+} à travers le matériau. En conséquence, la sursaturation des cations diminue à la surface et le nombre de sites de croissance diminue. Ce phénomène favorise le croissance des sites existants et ainsi le développement de larges cristaux. La croissance et la morphologie de la couche de sulfate de plomb semble dépendre de la sursaturation des ions Pb^{2+} à la surface du plomb.

4.6 Conclusion

Nous avons suivi la formation du sulfate de plomb sur électrode de plomb à potentiel imposé en milieu H_2SO_4 0,5M. Une méthode de prétraitement électrochimique de réduction a été mise au point de manière à obtenir une reproductibilité satisfaisante de l'évolution des paramètres ellipsométriques. La modélisation des résultats optiques, associée à des observations au microscope électronique à balayage, ont permis de proposer un mécanisme complexe de croissance de $PbSO_4$, conduisant à une structure en double couche. Une première couche, formée de petits cristaux, se forme par nucléation et croissance 3D. Cette couche poreuse permet la diffusion des ions Pb^{2+} , conduisant à la formation par précipitation d'une couche externe constituée de gros cristaux (de l'ordre de 400 nm).

Cette étude se voulait préalable à celle du mécanisme de passivation constaté lors de décharge profonde. Dans ces conditions de potentiel d'environ 1100mV/ECS, il est maintenant reconnu que la formation d'une sous-couche de PbO est en partie responsable du dysfonctionnement des batteries. Cependant la forte rugosité observée lors de la croissance des films de $PbSO_4$ nous a montré qu'il serait impossible d'étudier l'apparition d'une sous-couche passivante de PbO dans nos conditions expérimentales actuelles.

Chapitre 5

Étude de la passivation du cuivre par l'heptanoate de cuivre

5.1 Introduction

L'objectif de cette étude correspond à l'analyse des processus de passivation du cuivre. Un protocole chimique de formation d'un film d'heptanoate de cuivre a été proposé par C. Rapin dans son mémoire de thèse préparé au laboratoire de Chimie de Solide Minérale de Nancy [70]. En collaboration avec l'équipe concernée, nous avons entrepris d'étudier, grâce au couplage électrochimie-ellipsométrie, la formation de la couche protectrice en provoquant sa formation par traitement électrochimique en milieu heptanoate de sodium. Des études ellipsométriques in situ nous ont permis d'étudier la cinétique de croissance des films ainsi que leur structure.

5.2 Inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre

5.2.1 Études ellipsométriques sur les principaux inhibiteurs

Pour protéger ce métal hautement conducteur contre la corrosion aqueuse, des inhibiteurs ont été proposés, tels que le mercapto-benzo-thiazole (MBT) au début des années 1930 [71].

Le 1H-benzo-triazole (1H-BZT) [72] est reconnu pour être un agent d'inhibition efficace du cuivre dans divers environnements [73]. N.D. Hobbins et R.F. Roberts ont étudié l'épaisseur et la cinétique de croissance de films protecteurs sur du cuivre formés par immersion dans des solutions de 1H-benzo-triazole et de benzimidazole (BIMDA) [74]. Par mesures ellipsométriques ex situ, ils ont montré que la couche de Cu-BZT, d'une épaisseur finale de 10nm,

avait un taux de croissance moins élevé que la couche de Cu-BIMDA, d'épaisseur finale de 47,5 nm. De plus, les films formés de Cu-BIMDA, hautement polymérisés, sont probablement plus poreux que ceux de Cu-BZT, puisqu'ils possèdent un indice de réfraction plus faible. Ainsi cette différence de structure entre ces films protecteurs peut expliquer les propriétés inhibitrices plus efficaces des films Cu-BZT par rapport aux films Cu-BIMDA.

V. Brusiv *et al.* [75] ont étudié l'influence des conditions de préparation sur le caractère protecteur des films de Cu-BZT par ellipsométrie in situ, complétée avec d'autres techniques ex situ. Suivant l'état de surface initial (avec ou sans films d'oxydes) et les conditions de milieu (pH), différentes lois de croissance sont observées (paraboliques, logarithmiques ou linéaires).

Une autre étude ellipsométrique a été réalisée par Brusic *et al.* [76] pour mesurer l'effet protecteur du benzo-triazole (1H-BZT) et de ses dérivés (1 ou 5 X-BZT). Grâce à l'utilisation de l'ellipsométrie, il a été possible de montrer que la croissance de films de Cu-X-BZT, sur un substrat réduit électrochimiquement, présente de grandes similitudes avec celles des films Cu-BZT étudiés préalablement. Dans les trois cas considérés (5 CH_3 - BZT, 5 Cl - BZT, 1 CH_3 - BZT), les films se forment rapidement en milieu neutre ou basique; l'épaisseur atteint 0,8 à 1,5 nm en quelques secondes puis croît plus lentement une fois que la totalité de la surface est recouverte.

Récemment Henkel *et al.* [77] ont introduit l'aminoalkyltriazole (AAT) et ses dérivés en tant qu'inhibiteurs, en particulier l'aminoheptyltriazole (AHT), qui est plus efficace en milieu acide que les inhibiteurs classiques [78].

5.2.2 Inhibition du cuivre en milieu heptanoate de sodium

Les composés azolés cités dans la section précédente 5.2.1 possèdent un cycle aromatique qui présente un risque de toxicité. De nouveaux composés organiques, des carboxylates à chaînes linéaires aliphatiques, qui ne présentent pas de toxicité, ont été étudiés en tant qu'inhibiteurs de la corrosion du cuivre [79, 80].

Rapin *et al.* [70, 79, 81] ont démontré que la corrosion du cuivre en solutions aqueuses aérées peut être inhibée par l'utilisation de l'heptanoate de sodium (noté NaC_7). Cette inhibition est optimale après 20 heures d'immersion dans une solution aérée d'heptanoate de sodium de concentration 0,08 mol/l et de pH proche de 8. La vitesse de corrosion peut par ailleurs être considérablement diminuée par ajout de perborate de sodium.

La protection est probablement due à la formation à la surface du cuivre d'une couche biphasée, constituée d'un mélange amorphe d'hydroxyde et d'heptanoate cuivrique (noté $Cu(C_7)_2$). Ce film se forme par oxydation chimique du métal. Dans le cas où les solutions d'inhibiteurs ne contiennent que l'anion heptanoate, le mélange est réparti de façon sensiblement homogène sur une épaisseur d'environ 6 nm. En présence de solutions qui contiennent de l'heptanoate et du perborate de sodium, la couche atteint 8 nm pour la même durée d'immersion. La répartition des constituants est également différente avec un enrichissement superficiel en hydroxyde cuivrique. Ces résultats s'appuient sur des études de spectroscopie infrarouge en transmission et de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX).

5.2.3 Conditions expérimentales de cette étude

De manière alternative à l'intervention d'oxydants chimiques, nous avons choisi de réaliser la passivation du cuivre par oxydation électrochimique à intensité constante et de profiter du dispositif de couplage ellipsométrie-électrochimie mis en place pour suivre la formation du film protecteur.

Électrolyte

En se référant aux conditions optimales de passivation définies par C.Rapin [70, 79]. L'électrolyte utilisé est de l'heptanoate de sodium 0.08M préparé par neutralisation d'acide heptanoïque par de l'hydroxyde de sodium. Le pH est ajusté à 8.

Les solutions sont toutes désaérées par un bullage initial d'argon pendant environ une demi-heure. Durant les mesures, l'atmosphère neutre est maintenue au-dessus de la surface de l'électrolyte par balayage continu d'argon.

L'indice de réfraction de l'électrolyte a été mesuré à quatre longueurs d'onde 480 nm, 546,1 nm, 589,6 nm et 643,8 nm par un réfractomètre d'Abbe. Les valeurs trouvées sont proches de celles de l'eau [82] comme le montre la figure 5.1. La loi de dispersion de l'indice de réfraction de l'électrolyte sera prise identique à celle de l'eau.

Échantillons

Les échantillons sont du cuivre de type *C* dont les principales impuretés sont *Fe* (3ppm), *Al* (54ppm), *S* (9ppm) et *Ag* (10ppm). Les pièces soumises à l'étude sont d'abord

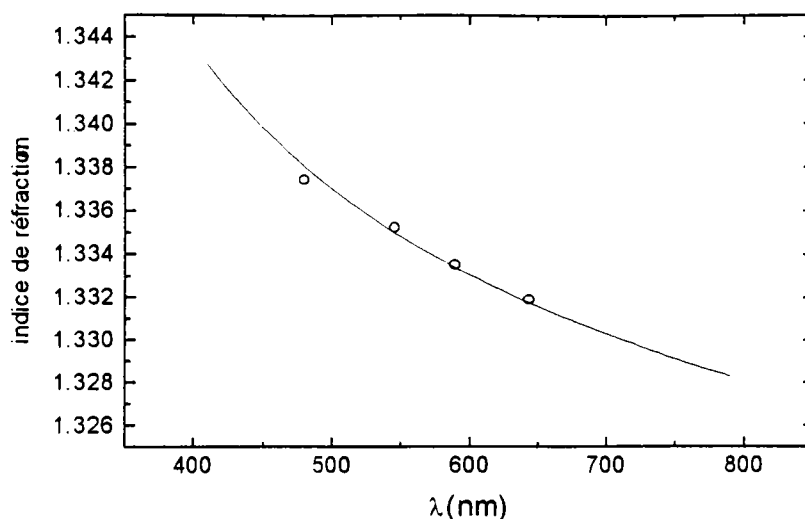


Figure 5.1: Comparaison entre les indices de réfraction de l'eau à 20°C (—) et d'une solution NaC_7 0,08M pH8 (○) déterminés expérimentalement

polies mécaniquement avec du papier SiC jusqu'à la granulométrie 2400. Un polissage final est effectué à la pâte diamant de $3\mu\text{m}$ puis $1\mu\text{m}$. Les électrodes sont ensuite rincées à l'eau distillée puis au méthanol, et enfin séchées.

Les mesures sont toutes effectuées à température ambiante.

5.3 Mesures de résistances de polarisation

Dans un premier temps, nous avons évalué l'efficacité de la passivation par oxydation électrochimique. Pour cela nous avons comparé les valeurs de résistance de polarisation, notée R_p , obtenues dans nos conditions expérimentales avec celles obtenues par des méthodes d'inhibition par voie chimique (cf 5.2).

5.3.1 Principe

La mesure de résistance de polarisation permet de déterminer la vitesse de corrosion [89]. Une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation R_p d'une électrode définie par

l'équation :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_E \quad (\Omega.cm^2) \quad (5.1)$$

Ainsi les densités de courant sont faibles, ce qui réduit l'influence des chutes ohmiques et des phénomènes de transport.

En pratique, pour des métaux oxydables placés dans des solutions dépourvues de propriétés inhibitrices, la vitesse de corrosion est élevée ce qui implique un courant de corrosion important et donc une faible valeur de R_p .

5.3.2 Mode opératoire

Les échantillons de cuivre sont immergés dans une solution désaérée d'heptanoate de sodium 0,08M à pH8, puis réduits par une densité de courant cathodique de $-50\mu A/cm^2$ de manière à éliminer la couche d'oxyde superficielle.

La couche passivante est formée par oxydation à $12,5\mu A/cm^2$. La passivation se termine lorsque le potentiel atteint la valeur de potentiel correspondant à l'oxydation de l'eau.

La solution est ensuite aérée par un bullage d'air ($80\%N_2 - 20\%O_2$) durant 20 minutes, de manière à la placer en milieu oxydant. En maintenant la solution de passivation comme électrolyte, les résistances de polarisation (R_p) sont mesurées en utilisant la méthode de Stern Geary par balayage de potentiel sur l'intervalle $E_{corr} \pm 20mV$ avec une vitesse de balayage de $0,1mV/s$.

5.3.3 Résultats

Dans le tableau 5.1 sont présentées les valeurs expérimentales de R_p du cuivre obtenues par le mode opératoire décrit précédemment. Elles sont comparées à des valeurs obtenues après immersion dans différents électrolytes possédant de bonnes qualités d'inhibition [79]. Le paramètre $I\%$, évaluant l'efficacité d'inhibition, est calculé pour chaque expérience de passivation présente dans le tableau 5.1. Ce paramètre est déterminée par la relation :

$$I\% = 100 \left(1 - \frac{R_{p \text{ sans inhibiteur}}}{R_{p \text{ avec inhibiteur}}} \right).$$

Il ressort que la formation très rapide d'un film protecteur par voie électrochimique donne une efficacité d'inhibition tout à fait analogue à la voie chimique. Il peut alors être

Conditions expérimentales de passivation		$R_p(k\Omega.cm^2)$	I(%)
Sans inhibiteur (Na_2SO_4 0,1M)		18	...
oxydation électrochimique	expérience 1	870	97,9
	expérience 2	690	97,4
	expérience 3	740	97,6
oxydation chimique [79]	20h d'immersion solution NaC_7 0,08M pH8 aérée	500	96,4
	20h d'immersion solution NaC_7 0,08M pH8 Bo_3^- $10^{-2}M$	4000	99,5
20h d'immersion solution BZT 1g/l		5000	99,6

Tableau 5.1: Mesures de R_p du cuivre après différentes passivations

supposé que la structure du film obtenu est comparable à celle du film issu de la voie chimique. Le couplage ellipsométrie-électrochimie peut donc apporter les informations sur le mécanisme général de ce traitement de surface.

5.4 Suivi du processus d'inhibition du cuivre par ellipsométrie monochromatique in situ

5.4.1 Description des résultats obtenus en milieu NaC_7 0,08M pH8 durant un cycle intensiostatique

Après immersion dans l'électrolyte, nous avons appliqué un cycle de courant constant à l'échantillon, selon une allure décrite dans la figure 5.2.

1^{re} étape : prétraitement de la surface de cuivre

L'électrode de cuivre est tout d'abord soumise à une densité de courant cathodique $j = -50\mu A/cm^2$. Le suivi potentiométrique est indiquée dans la partie A-B de la figure 5.3. Après un palier à $-580mV$ correspondant à la réduction d'une couche d'oxyde Cu_2O , le potentiel atteint la région de potentiel de réduction de H^+ .

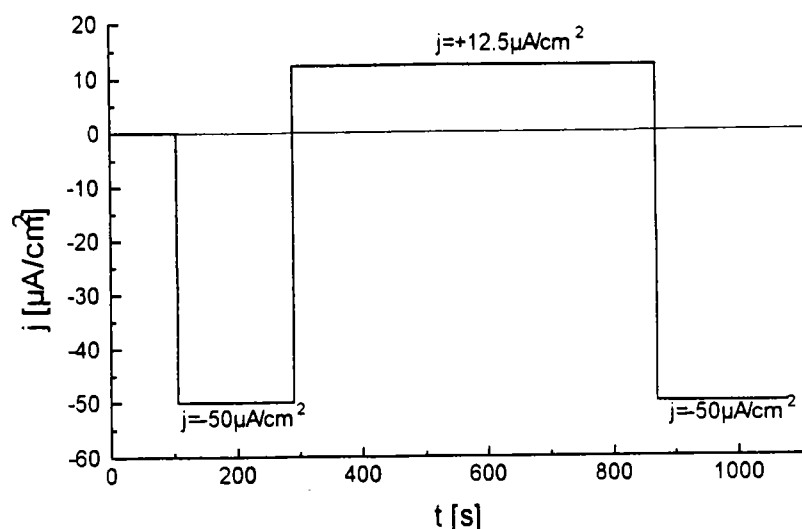


Figure 5.2: Cycle de courant appliqué à l'électrode de cuivre durant une expérience de passivation électrochimique

La figure 5.4 montre l'évolution des paramètres ellipsométriques enregistrée simultanément avec les mesures de potentiel. Nous obtenons un signal optique pratiquement stable à la fin de la réduction (point B). Il n'y a donc plus d'évolution surfacique au niveau de l'électrode. Nous pouvons alors considérer qu'il ne reste plus aucun film à la surface du métal.

2^{me} étape : passivation

Un courant anodique constant de $j = +12,5 \mu A/cm^2$ est appliqué à l'électrode. La courbe chronopotentiométrique est représentée sur la figure 5.3, partie B-C. Le potentiel atteint rapidement un palier de -250 mV et augmente ensuite linéairement jusqu'à une valeur finale d'environ $+1200 \text{ mV}$, qui correspond à l'oxydation de l'eau. Cette évolution suggère que l'oxydation anodique de l'électrode de cuivre conduit à la formation d'une couche passivante, dont la formation débute à -250 mV .

L'évolution des paramètres ellipsométriques durant l'oxydation est montrée sur la figure 5.4, partie B-C. Les angles (Δ, Ψ) ne varient pratiquement plus lorsque le potentiel atteint le palier d'oxydation de l'eau.

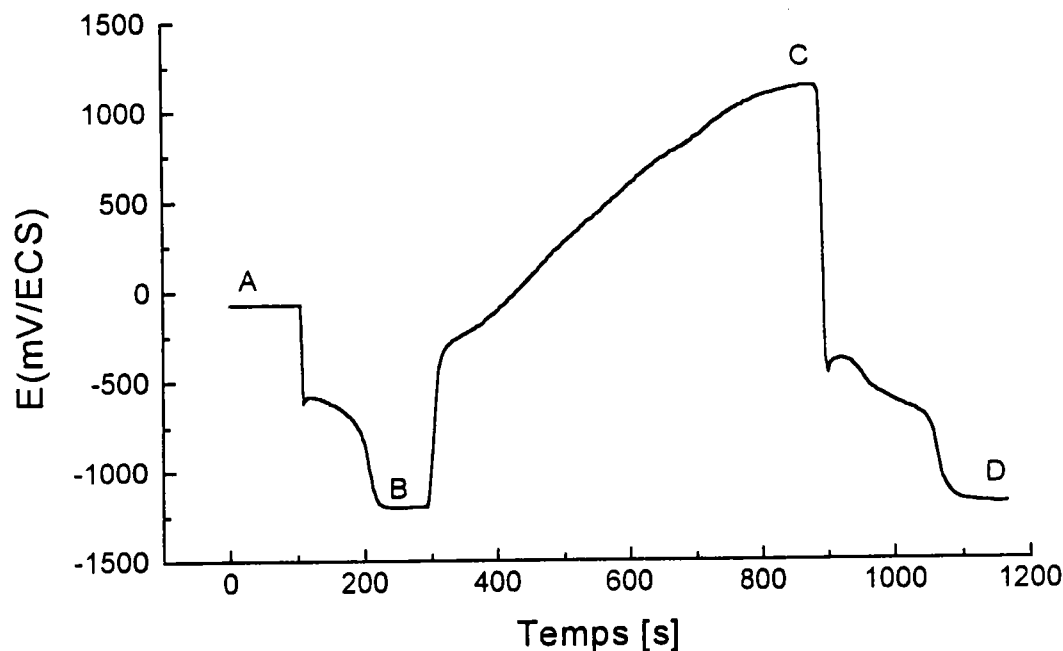


Figure 5.3: Évolution du potentiel de l'électrode de cuivre due au cycle de courant constant imposé.

3^{me} étape : réduction du film

Pour compléter l'étude du comportement du film passivant, un courant cathodique de $-50 \mu A/cm^2$ est appliqué à l'électrode. Le film se réduit dans ces conditions. Le suivi chronopotentiométrique se caractérise par deux paliers successifs à -430 mV et -650 mV. Ces deux étapes sont attribuées à la réduction des ions Cu^{II} de l'heptanoate cuivrique en Cu^I pour la première étape et de Cu^I en Cu^0 pour la deuxième étape (figure 5.3, partie C-D) [83, 84].

Le signal optique durant la réduction du film (figure 5.4, partie C-D) ne suit pas la courbe de l'étape de formation du film (partie B-C). Malgré la divergence des paramètres ellipsométriques de l'étape de réduction par rapport à celle de la formation du film, la courbe aboutit logiquement au point du départ de l'expérimentation, c'est-à-dire à la surface de cuivre massif.

Le fait que la courbe de dissolution du film ne corresponde pas à la courbe de passivation

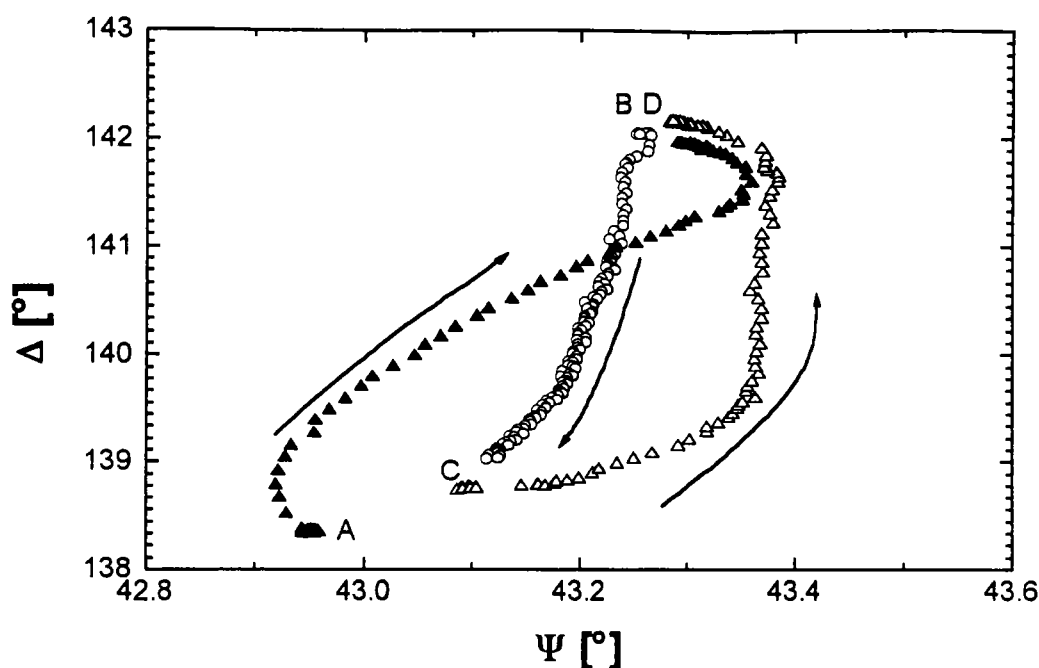


Figure 5.4: Évolution des paramètres ellipsométriques mesurés à la surface d'une électrode de cuivre auquel on applique le cycle de courant constant

indique que le mécanisme de dissolution est différent du mécanisme de formation de la couche passivante. Jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à proposer un modèle expliquant cette évolution des paramètres ellipsométriques lors de la dissolution. Ce comportement a été souligné par ailleurs par certains auteurs. Ainsi durant la dissolution de films d'hydroxyde de chrome sur des électrodes d'or, un phénomène similaire a été observé. A. Tidblad *et al.* [85] l'expliquent par le changement de polarisation électrique du métal durant la passivation et la dissolution. Lors de l'étude des films d'oxyde d'aluminium en milieu basique, R. Greef *et al.* [43] ont proposé la présence d'une couche d'épaisseur constante et dont l'indice optique varierait durant la dissolution du film vers le substrat (modèle de milieu effectif) pour expliquer une variation analogue des paramètres ellipsométriques.

5.4.2 Étude en milieu Na_2SO_4 0,1M

Afin de comparer le comportement électrochimique du cuivre en milieu heptanoate à celui du cuivre en l'absence de l'agent passivant, nous avons étudié l'évolution surfacique de l'électrode au cours d'une oxydation anodique (milieu Na_2SO_4 0,1M). Le comportement de la surface du cuivre peut ainsi être comparé à celui du même métal dans la solution inhibitrice de corrosion NaC_7 0,08M pH8 (voir 5.4.1). Le même cycle de courant, décrit dans la figure 5.2, a été appliqué à l'électrode après immersion dans l'électrolyte désaéré.

1^{ère} étape : réduction initiale

Lorsque l'électrode de cuivre subit une réduction par un courant cathodique de $j = -50\mu A/cm^2$, l'évolution du potentiel est identique à celle observée en milieu heptanoate de sodium (figure 5.5, partie A-B). Les angles (Δ, Ψ) varient aussi de la même manière puisque nous obtenons un état du signal optique pratiquement stable à la fin de la réduction (point B). Nous pouvons alors considérer que le film d'oxyde initialement présent a été réduit.

2^{ème} étape : oxydation

Un courant anodique constant de $j = +12,5\mu A/cm^2$ est appliqué à l'électrode. La courbe chronopotentiométrique résultante comporte deux parties qui coïncident avec les deux parties de l'évolution (Δ, Ψ) (figure 5.5, partie B - C - D).

Au cours de la première partie de B à C, le potentiel atteint un palier vers $-250mV$, correspondant à la formation probable d'un film de Cu_2O . La croissance de ce film est confirmée par la loi de variation des angles ellipsométriques durant cette même période. En effet nous observons alors de B à C une forte diminution de Δ , qui est un paramètre très sensible à l'épaisseur [3].

Lors de la deuxième partie de C à D, le potentiel a atteint une valeur finale de $-20mV$, qui correspond à la dissolution du métal par formation d'ions Cu^{2+} . Les angles (Δ, Ψ) varient continuellement tout au long de cette étape de corrosion provoquée électrochimiquement.

3^{ème} étape : réduction

Lorsqu'un courant cathodique de $-50\mu A/cm^2$ est appliqué à l'électrode, un court palier à -550 mV est observé (figure 5.5, partie D-E). Il correspond probablement à la réduction d'un film d'oxyde Cu_2O . Ensuite le potentiel atteint une valeur proche de -1200 mV due à la réduction du proton.

Durant cette réduction, le signal optique suit un trajet différent de celui emprunté lors de l'oxydation. Les paramètres (Δ, Ψ) atteignent finalement des valeurs pratiquement constantes en fin de réduction (point E de la figure 5.5).

Il est particulièrement intéressant de noter que les valeurs des angles ellipsométriques à l'issue de la réduction (point E) sont très différentes de celles observées au départ de l'oxydation anodique (point A). Cela signifie que l'état de surface de l'électrode a été modifié à la suite du cycle oxydation/réduction. Le processus d'oxydation a certainement altéré la surface par la dissolution du métal, entraînant l'apparition d'une rugosité. Il faut souligner que ce phénomène d'altération de la surface n'apparaît pas lors de la passivation du cuivre en milieu $NaCl\ 0,08M\ pH8$.

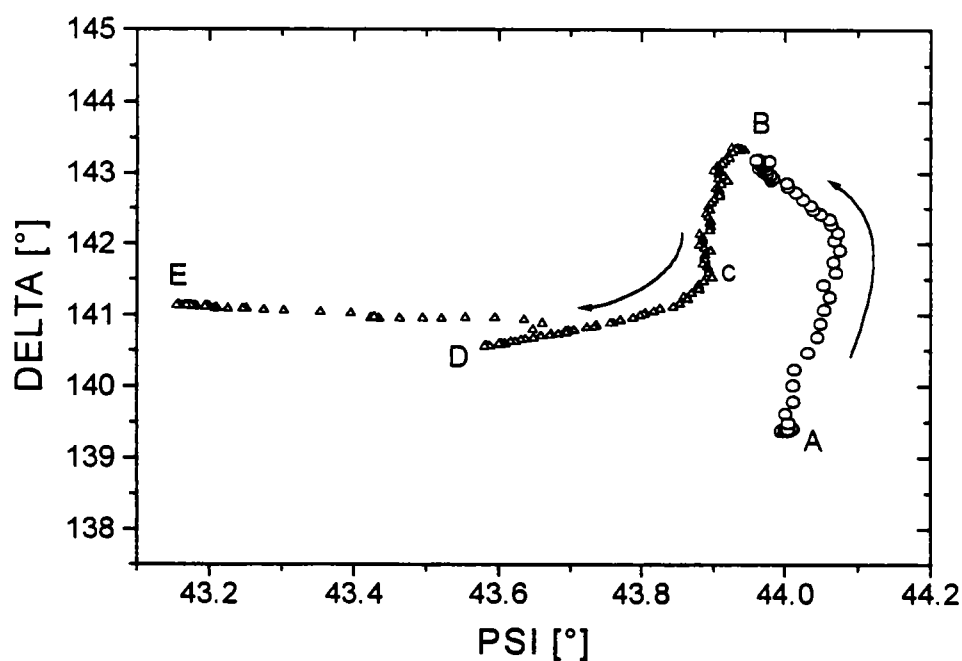
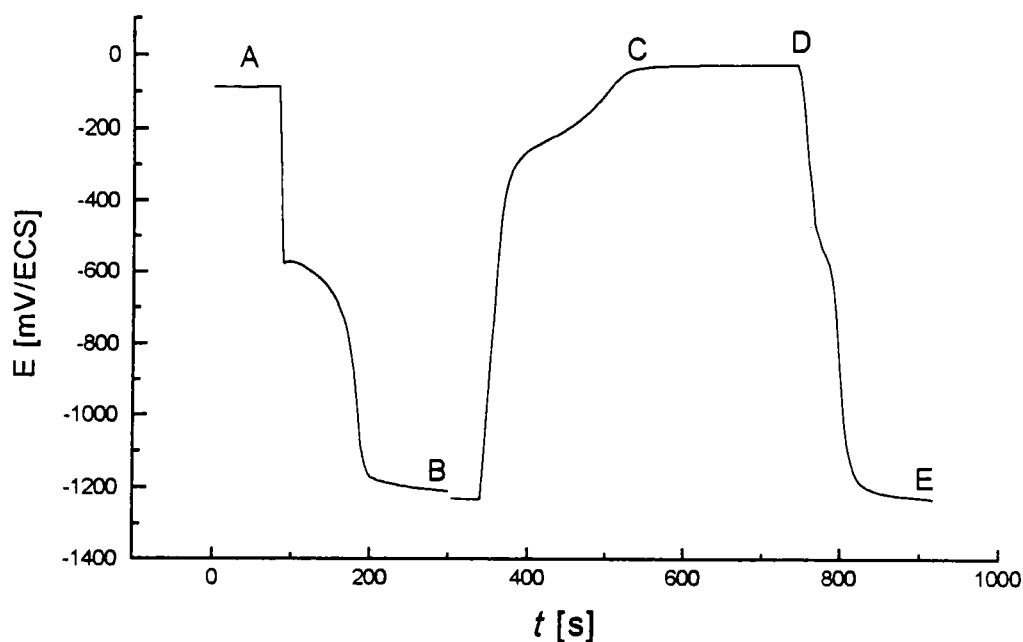


Figure 5.5: Évolution du potentiel d'une électrode de cuivre ainsi que des paramètres ellipsométriques mesurés à la surface, lorsqu'on applique le cycle de courant constant en milieu Na_2SO_4 0,1M

5.5 Détermination des constantes optiques de pastilles d'heptanoate de cuivre

Pour l'exploitation des mesures ellipsométriques, il faut connaître l'indice de réfraction des films formés. Ces données étant absentes de la littérature, nous en avons déterminé les valeurs à partir d'échantillons obtenus par pastillage.

Mode de synthèse des pastilles

Deux types de pastilles ont été réalisées selon les modes d'élaborations respectifs suivants. Des savons à base d'heptanoate de cuivre II sont précipités par addition d'une solution de sulfate de cuivre (0,05M) à une solution d'heptanoate de sodium (M/10), une première série à pH 5,5 et une deuxième série à pH 8,0. Le pH des solutions est contrôlé tout au long de la précipitation et ajusté le cas échéant à la valeur de pH souhaitée par ajout de soude. Après filtration, les précipités sont rincés par de l'eau distillée et séchés sous vide. Ces poudres sont ensuite compactées dans une matrice de 12 mm de diamètre avec une pression uniaxiale de 1 tonne/cm². L'épaisseur des pastilles ainsi obtenues est d'environ 3 mm.

Les compositions des pastilles ont été évaluées qualitativement pour les différentes conditions de pH de synthèse envisagées, par spectrométrie IR [70]. Les pastilles synthétisées à pH=5,5 sont composées de 100% d'heptanoate de cuivre. Les poudres réalisées à pH=8 sont composées, par contre, d'un mélange d'heptanoate de cuivre et d'hydroxyde de cuivre.

Mesures ellipsométriques spectroscopiques

Des mesures optiques sur les pastilles ont été réalisées à un angle d'incidence de 70°. Pour chaque type de pastilles, un spectre moyen de $\tan(\Psi)$ et $\cos(\Delta)$ a été établi à partir de mesures sur trois échantillons.

Nous avons assimilé les pastilles à un matériau massif et isotrope. Les constantes optiques ont été déterminées à chaque longueur d'onde. Une loi de dispersion polynomiale de l'indice de réfraction n a été ajustée pour les deux types de pastilles (figure 5.6).

Les valeurs calculées de l'indice d'extinction k sont représentées sur la figure 5.7. Elles sont faibles et localisées entre 0 et 0,07 dans le domaine spectral étudié. Cette dispersion est due aux valeurs mesurées de $\cos \Delta$ qui sont proches de 1. Dans cette gamme de valeurs, les erreurs de mesure sont très importantes pour l'ellipsomètre à polariseur tournant que nous

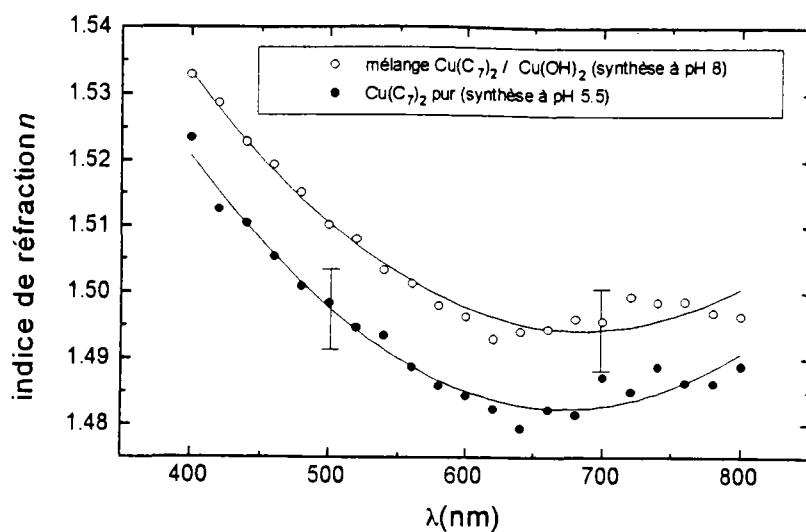


Figure 5.6: Indices de réfraction mesurés sur des pastilles d'heptanoate de cuivre pures et sur des pastilles de mélange $Cu(C_7H_{15}O_2)_2-CuOH_2$.

avons utilisé (cf 3.13 dans le chapitre 3). Néanmoins les valeurs moyennes de k pour un ensemble de pastilles ne varient pas de manière significative avec la longueur d'onde. Nous pouvons donc prendre comme hypothèse que l'indice d'extinction est constant tout au long du spectre. Une valeur moyenne de k de 0,028 a été déterminée pour les pastilles synthétisée à pH8 et une valeur moyenne de k de 0,037 pour celles élaborées à pH5,5.

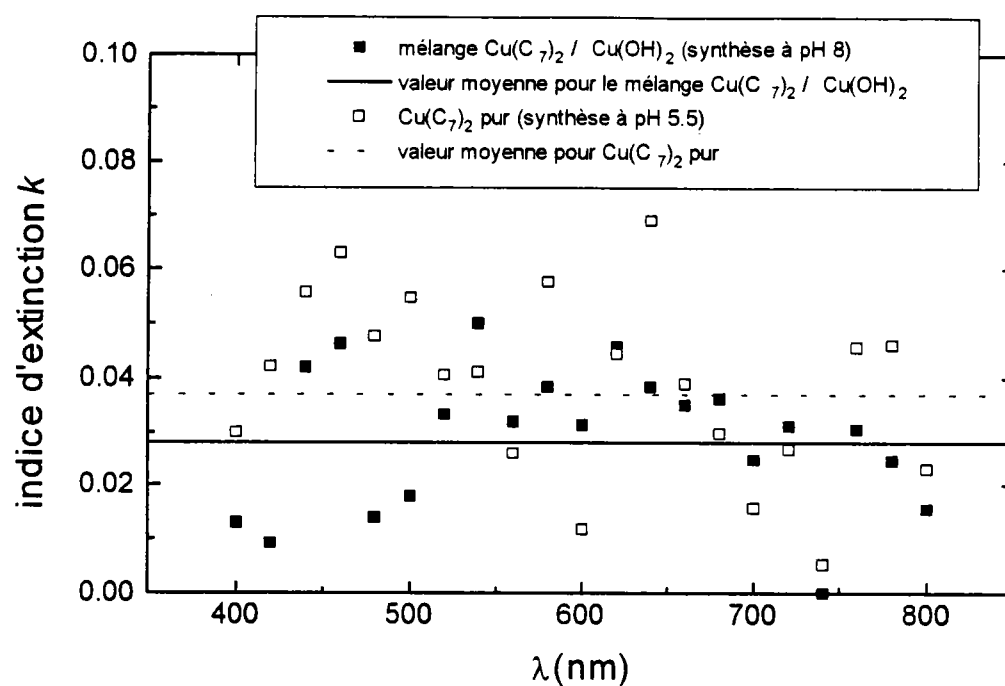


Figure 5.7: Valeurs expérimentales et moyennes des indices d'extinction mesurés sur des pastilles d'heptanoate de cuivre pures et sur des pastilles de mélange $\text{Cu}(\text{C}_7)_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$.

5.6 Étude ellipsométrique spectroscopique in situ

L'intérêt de cette étude spectroscopique est de pouvoir accéder aux constantes optiques des films formés ainsi qu'à leurs épaisseurs.

Nous avons entrepris cette étude dans les mêmes conditions de passivation du cuivre que durant le suivi monochromatique (cf 5.4.1). Le même cycle de courant, décrit dans la figure 5.2, a été appliqué à l'électrode de cuivre. Des mesures spectroscopiques ont été réalisées à différentes étapes du cycle. Comme chacune des mesures dure quelques minutes, il est nécessaire qu'elles soient effectuées lorsque l'état de surface de l'électrode est stable.

5.6.1 Examen de la surface avant la réduction initiale

Des spectres de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ ont été établis sans courant appliqué à l'électrode (point A de la figure 5.3). Ces spectres correspondent à l'état de surface du cuivre en solution avant la réduction initiale électrochimique. Sur la figure 5.8, les valeurs expérimentales des paramètres ellipsométriques sont comparées aux valeurs théoriques calculées à partir de différents modèles de surface.

Les spectres simulés de $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ ont été déterminés en considérant la surface de l'électrode identique à celle d'un substrat de cuivre n'ayant aucune rugosité. Les constantes optiques du cuivre utilisées proviennent de la littérature [86]. Une différence importante est constatée entre ces spectres simulés et les spectres expérimentaux. Les valeurs de la fonction écart χ^2 , définie dans la section 4.3.2 du chapitre 4, sont indiquées dans le tableau 5.2.

Nous constatons qu'une meilleure corrélation est obtenue entre les spectres expérimentaux et simulés, lorsque nous appliquons un modèle comprenant une couche d'oxyde Cu_2O d'épaisseur ajustée à 4,5 nm sur un substrat de cuivre. Pour chaque milieu (substrat et film d'oxyde), nous avons utilisé des valeurs de constantes optiques provenant de la littérature [86]. Ce résultat est conforme avec les résultats publiés dans ce domaine [83, 84] et la courbe de chronopotentiométrie enregistrée lors de la réduction initiale du cuivre (figure 5.3, partie A – B). En effet elle présentait un palier à -580 mV correspondant à la réduction de Cu_2O .

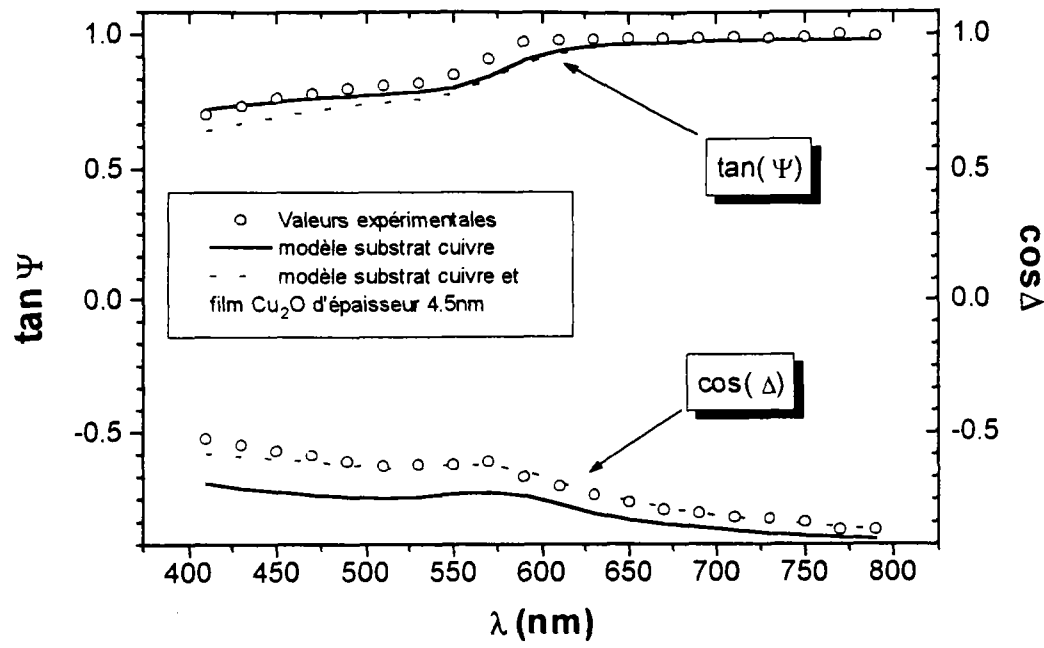


Figure 5.8: Comparaison entre les valeurs expérimentales de $\tan \Psi$, $\cos \Delta$ avant la réduction initiale et les courbes calculées pour différents modèles de surface

substrat	film	$\chi^2 \times 10^{-4}$
<i>Cu</i>	...	56,96
<i>Cu</i>	<i>Cu₂O</i> <i>d=4,5 ± 0,6 nm</i>	15,07

Tableau 5.2: Paramètres ajustés de modèles de surface appliqués à l'électrode de cuivre avant traitement électrochimique et les valeurs de la fonction écart χ^2 associées à chaque modèle

5.6.2 Contrôle des paramètres optiques de l'échantillon de cuivre après la réduction initiale

Nous avons réalisés des spectres sous courant cathodique constant, lorsque le potentiel a atteint la région de potentiel de réduction du proton (point B de la figure 5.3). Les suivis ellipsométriques (voir la figure 5.4) montrent que le signal optique est stable à ce moment de l'expérience. La valeur atteinte par le potentiel de l'électrode en ce point nous permet de considérer que la couche d'oxyde a été réduite. Les indices optiques de la surface obtenue devrait correspondre à ceux d'un substrat cuivre. Pourtant une différence relativement faible subsiste entre les valeurs de n , k du cuivre issues de la littérature [86] et celles obtenues à partir des mesures ellipsométriques spectroscopiques (figure 5.9). Cet écart s'explique probablement par des conditions expérimentales différentes. En effet nos mesures sont effectuées sur des surfaces immergées dans des solutions, des phénomènes d'adsorption peuvent donc intervenir à la surface.

Nous avons choisi d'utiliser les constantes optiques du cuivre déduites de nos expériences, lors des prochains calculs de modélisations.

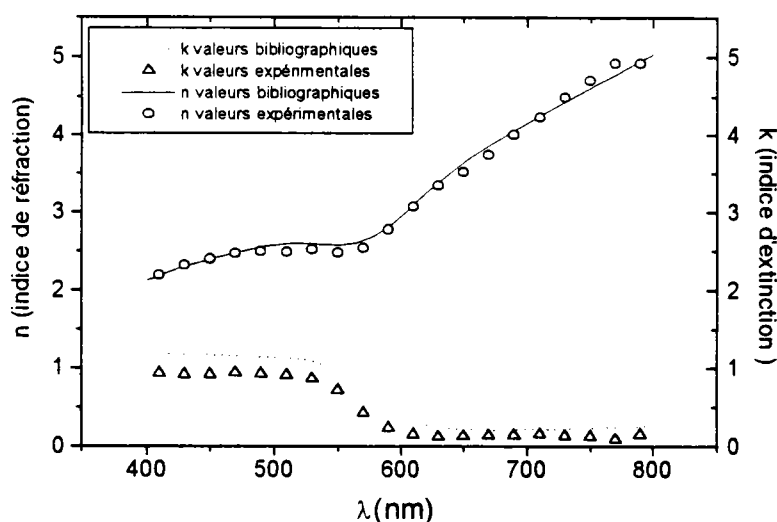


Figure 5.9: Comparaison entre les valeurs des constantes optiques du cuivre obtenue après la réduction initiale et celles provenant de la littérature

5.6.3 Mesures effectuées sur le cuivre après croissance des films passivants

Le cuivre est recouvert d'une couche passivante, lorsque le potentiel a atteint la région de potentiel d'oxydation du solvant suite à l'imposition d'un courant anodique constant (point C de la figure 5.3). D'après les suivis ellipsométriques (voir 5.4.1), l'état de surface semble stable et des spectres de $\tan \Psi$, $\cos \Delta$ ont été réalisés sur cet état de surface (figure 5.10).

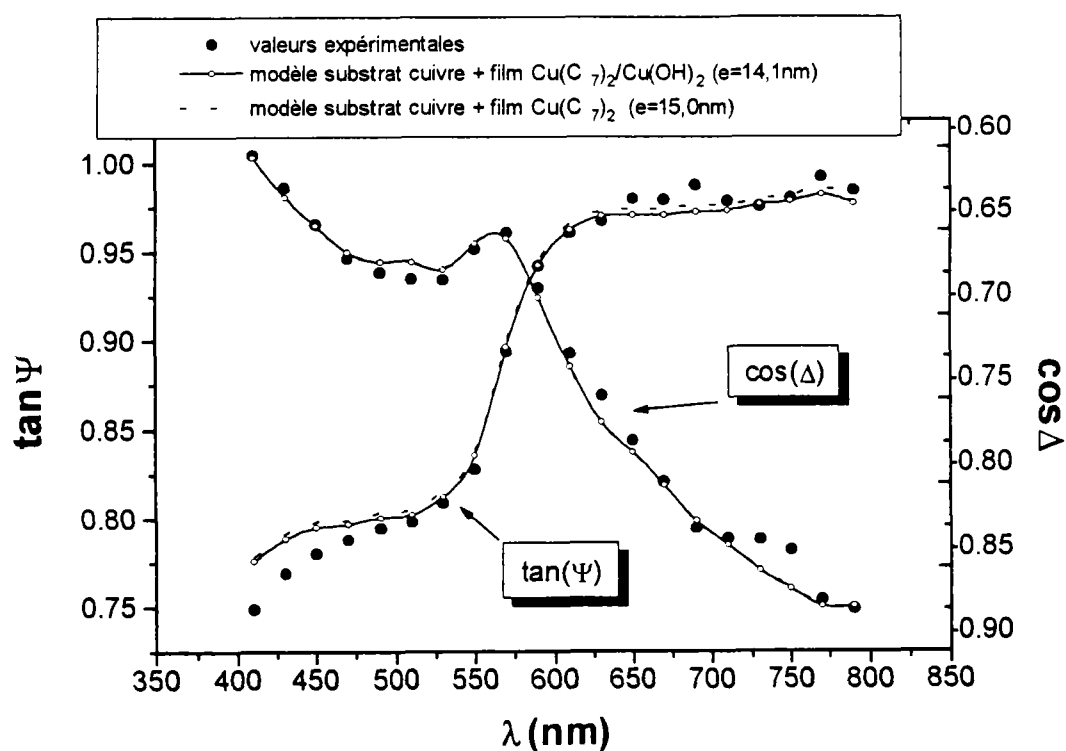


Figure 5.10: Comparaison entre les spectres expérimentaux de $\tan \Psi$, $\cos \Delta$ obtenus sur le cuivre passivé et les spectres théoriques calculés à partir d'un modèle de cuivre avec une couche unique ayant les constantes optiques de pastilles d'heptanoate de cuivre.

Pour interpréter ces mesures ellipsométriques spectroscopiques, nous avons utilisé comme modèle un film uniforme sur un substrat de cuivre. Les constantes optiques du film sont celles déterminées à partir des pastilles (voir 5.5). Le traitement de chaque modèle permet d'accéder par ajustements à l'épaisseur des films :

- Une épaisseur de $15,0 \pm 1,5 \text{ nm}$ a été trouvée en utilisant les constantes optiques des pastilles de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ pures.
- Une épaisseur de $14,1 \pm 1,5 \text{ nm}$ a été trouvée en utilisant les constantes optiques des pastilles du mélange $\text{Cu}(\text{C}_7)_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$.

La figure 5.10 montre un bon accord entre les spectres expérimentaux et théoriques de chaque modèle. Aucune différence significative n'est cependant constatée entre les spectres simulés. Ces résultats permettent donc d'évaluer l'épaisseur de la couche protectrice mais pas la composition chimique du film. Cette indétermination sera cependant levée lors de la modélisation des évolutions des paramètres Δ et Ψ à une seule longueur d'onde durant le processus de passivation (cf 5.7).

5.6.4 Évaluation par coulométrie de l'épaisseur des films formés

Une évaluation de l'épaisseur de la couche est fournie par ellipsométrie. Il était intéressant de confronter ces résultats avec ceux que peuvent fournir la voie électrochimique. La technique électrochimique de coulométrie utilisée durant le cycle de courant constant permet de déterminer l'épaisseur des films présents à la surface de l'électrode.

Principe de la mesure des épaisseurs par voie coulométrique

La quantité d'électricité fournie lors de la formation par oxydation d'un film ou lors de sa réduction à la surface du métal permet de déterminer son épaisseur. La chronopotentiométrie pour son exploitation exige cependant la connaissance des degrés d'oxydation des produits formés ainsi que leur masse volumique :

$$e = \frac{i.t.M}{n.\rho.S.F} \quad (5.2)$$

avec

e : épaisseur en cm,

i : intensité en A,

t : temps d'oxydation en seconde,

M : masse molaire du produit en g/mol,

n : valence de l'ion métallique inclus dans le produit,

ρ : masse volumique du produit en g/cm^3 ,

S : aire sur laquelle le produit se forme en cm^2 ,

F : constante de Faraday = $96484,56 \text{ C.mol}^{-1}$.

Cette technique a déjà été utilisée dans le cas de la corrosion du cuivre. Une bonne corrélation a été ainsi établie entre les résultats coulométriques et ceux obtenus par microgravimétrie dans le cas de la formation du chlorure cuivreux [87].

Résultats expérimentaux et discussions

1°) **Évaluation de l'épaisseur de la couche d'oxyde initiale** : A partir de la courbe chronopotentiométrique obtenue lors de la réduction initiale, nous avons calculé l'épaisseur théorique de la couche d'oxyde. Pour cela, nous avons supposé que le produit était stoechiométrique de manière à pouvoir utiliser les valeurs de ρ, n et M de Cu_2O . Une incertitude existe sur l'évaluation de la fin de l'étape de réduction. Sur la courbe de la figure 5.11, trois temps de fin de réduction de la couche de l'oxyde sont possibles $t_1=90 \text{ s}$, $t_2=100 \text{ s}$ et $t_3=110 \text{ s}$.

Si on considère que la masse volumique de Cu_2O est égale à $6,0 \text{ g/cm}^3$ et sa masse molaire à $143,08 \text{ g/mol}$ [88], l'épaisseur calculée est de :

5,5nm pour le temps de réduction de 90 s,

6,1nm pour le temps de réduction de 100 s, et

6,8nm pour le temps de réduction de 110 s.

Par ellipsométrie, l'épaisseur a été évaluée lors de cette même expérience à $4,5 \pm 0,6 \text{ nm}$ (voir 5.6.1).

Le meilleur accord avec l'ellipsométrie est obtenu pour le temps de réduction le plus court.

Les résultats des deux techniques sont relativement proches.

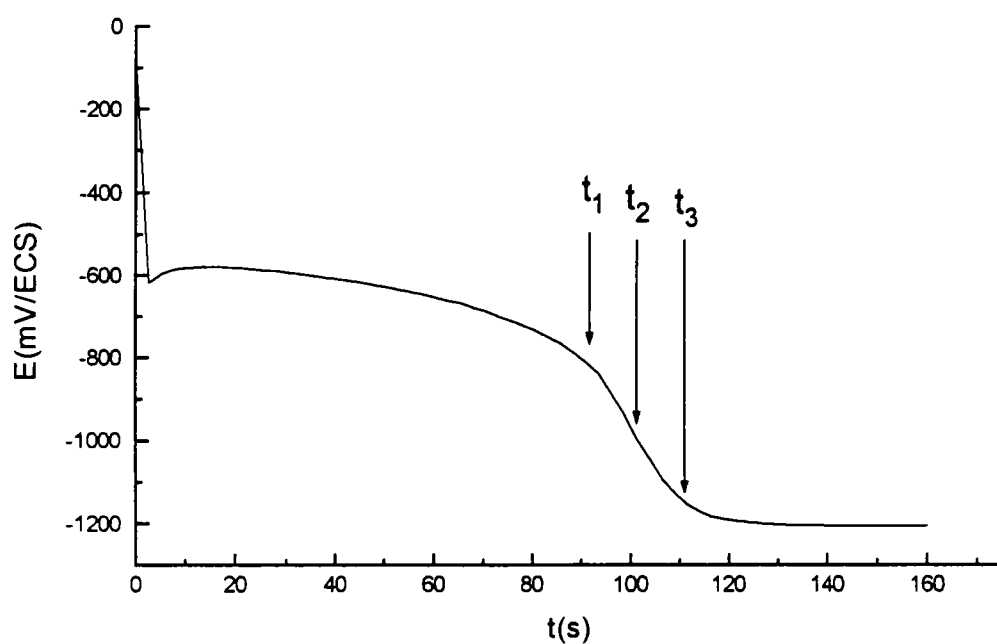


Figure 5.11: Évolution du potentiel durant la réduction initiale du cuivre en milieu NaC_7 0,08M pH8 désaéré ($j = -50 \mu A/cm^2$)

2°) **Évaluation de l'épaisseur du film passivant** : Pour déterminer la couche protectrice composée de $Cu(C_7)_2$ et $Cu(OH)_2$ et formée par oxydation anodique, il est nécessaire de connaître la masse volumique du dépôt ainsi que sa masse molaire. Pour cela, nous avons utilisé des valeurs provenant de mesures picnométriques effectuées à partir de poudres préparées par précipitation du mélange $Cu(C_7)_2$ et $Cu(OH)_2$ à pH=8 [70] (tableau 5.3).

Composé	$Cu(OH)_2$ [70]	$Cu(C_7)_2$ [70]	Mélange pH=8
Masse volumique ρ (g/cm ³)	3,37	1,314	1,47
Masse molaire M (g/mol)	97,54	321,54	226,12

Tableau 5.3: Valeurs de ρ et de M du mélange $Cu(C_7)_2$ et $Cu(OH)_2$ précipité à pH=8, déterminées à partir de mesures picnométriques

La composition du mélange $Cu(C_7)_2$ et $Cu(OH)_2$ précipité à pH=8 et déduite de ces valeurs expérimentales est reportée dans le tableau 5.4 [70].

Fraction en %	$Cu(C_7)_2$	$Cu(OH)_2$
Volumique	92,4	7,6
Massique	82,4	17,6
Atomique	57,4	42,6

Tableau 5.4: Composition du mélange $Cu(C_7)_2$ et $Cu(OH)_2$ précipité à pH=8, déduite des mesures picnométriques

Le calcul de l'épaisseur du film du mélange $Cu(C_7)_2/Cu(OH)_2$ peut être réalisé non seulement à partir de la courbe $E = f(t)$ correspondant à l'oxydation (figure 5.12, de 0 à 900s) mais aussi à partir de la courbe correspondant à la réduction du film (figure 5.12, de

900 à 1200s). Comme dans le cas du calcul de l'épaisseur du film de Cu_2O , une incertitude importante est liée aux résultats car la fin de chaque palier n'est pas bien définie.

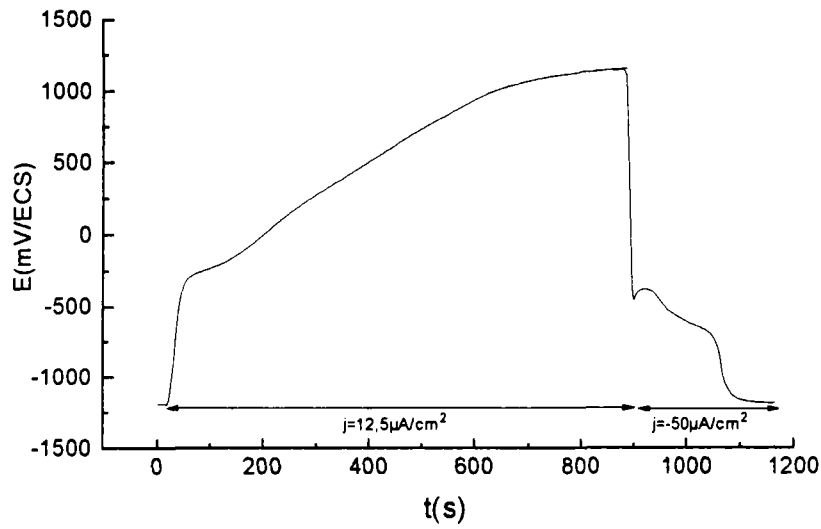


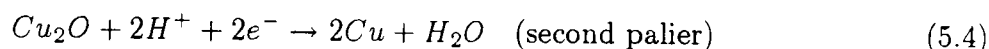
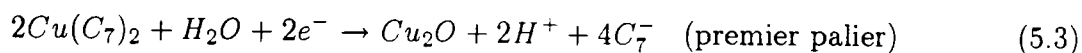
Figure 5.12: Courbe chronopotentiométrique du cuivre en milieu NaC_7 0,08M pH 8 désaéré

	Expérience 1		Expérience 2	
	oxydation $j=+12,5A/cm^2$	réduction $j=-50\mu A/cm^2$	oxydation $j=+12,5\mu A/cm^2$	réduction $j=-50\mu A/cm^2$
épaisseur (nm)	42,6	56,6	60,8	66,6

Tableau 5.5: Épaisseurs obtenues par coulométrie à intensité constante

Les résultats sont indiqués dans le tableau 5.5. Les épaisseurs déterminées sont 3 à 4 fois supérieures à celles obtenues par ellipsométrie (de l'ordre de 14nm). Cette différence peut s'expliquer par la composition du film qui reste mal définie. Puisque les deux composants du mélange possèdent des masses volumiques et masses molaires très différentes, les valeurs résultantes du mélange sont très fortement dépendantes de la composition.

Lors de la réduction, deux paliers à -460 mV et à -650 mV sont observés (figure 5.12). Ils sont attribués à la réduction de Cu^{II} en Cu^I pour le premier, et à celle de Cu^I en Cu pour le second. Par analogie avec le cas de $Cu(OH)_2$, le comportement en réduction de l'heptanoate cuivrique peut être décrit comme suit [70]:



La réduction du film protecteur composé de $Cu(C_7)_2$ et $Cu(OH)_2$ passe par la formation intermédiaire de Cu_2O . D'après la stoechiométrie de ces réactions, les durées du premier et du second palier devraient être égales. Expérimentalement, nous observons pourtant que le temps de réduction de Cu^I en Cu est plus grand d'environ 40% par rapport à celui de Cu^{II} en Cu^I . Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un film d'oxyde Cu_2O à l'interface cuivre-couche de passivation.

Il est intéressant de noter que ces courbes chronopotentiométriques sont semblables à celles observées lors de la réduction des films de passivation obtenues par oxydation chimique du cuivre en milieu heptanoate. Cela semble indiquer que la composition des films protecteurs obtenue par oxydation électrochimique est similaire à celle obtenue par oxydation chimique.

5.7 Modélisation des mesures ellipsométriques in situ au cours de la passivation du cuivre

Les constantes optiques du film passivant ayant été évaluées dans la section précédente, il est possible d'interpréter quantitativement les données ellipsométriques enregistrées durant le processus de passivation (partie $B - C$ de la figure 5.4). Un mécanisme de croissance 'couche par couche' de la couche protectrice a été utilisé pour simuler l'évolution du couple (Δ, Ψ) . Ce simple modèle à trois phases (milieu ambiant-film-substrat) implique que le film est uniforme et qu'il croît sans rugosité surfacique. Les constantes optiques de cette couche passivante sont supposées constantes au cours de sa formation.

Les courbes théoriques sont comparées sur la figure 5.13 avec un tracé expérimental (Δ, Ψ) au cours d'une passivation. Les évolutions des paramètres ellipsométriques ont été calculées en utilisant un film dont l'épaisseur augmente au cours du temps. Les valeurs n, k de

la couche ont été prises égales aux indices des pastilles de $\text{Cu}(\text{C}_7)_2$ pures et du mélange $\text{Cu}(\text{C}_7)_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$. Les résultats montrent sans ambiguïté que les constantes optiques du mélange $\text{Cu}(\text{C}_7)_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ donnent le meilleur ajustement entre la courbe théorique et expérimentale.

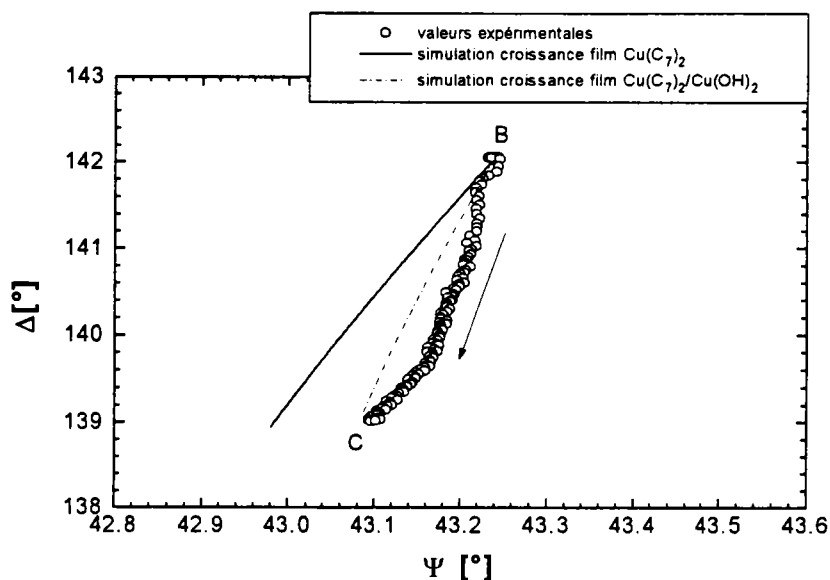


Figure 5.13: Tracé de (Δ, Ψ) durant le processus de passivation. B représente la fin de la réduction initiale et le début de l'électro-oxydation et C représente l'état passivé de l'électrode de cuivre. Les courbes correspondent à des évolutions calculées en considérant le modèle de croissance homogène d'un film uniforme ayant pour constantes optiques celles de poudres pastillées

Il ressort donc que la composition chimique du film protecteur obtenu par oxydation électrochimique est en bon accord avec la composition du précipité obtenu à pH8. Le film ne semble pas être composé uniquement d'heptanoate cuivrique.

Les tracés expérimentaux $\Delta = f(t)$ et $\Psi = f(t)$ ont été modélisés en utilisant les valeurs n, k des pastilles de mélange $\text{Cu}(\text{C}_7)_2\text{-Cu}(\text{OH})_2$ (figure 5.14). L'épaisseur du film a été ainsi déterminée tout au long du processus de passivation.

La figure 5.15 représente l'évolution du potentiel de l'électrode et de l'épaisseur de la couche au cours de la passivation. La courbe $e = f(t)$ montre que la cinétique de croissance comporte

deux régimes. De plus l'évolution de l'épaisseur au cours du processus correspond à l'évolution du potentiel de l'électrode. C'est un point particulièrement intéressant car il semble montrer que la couche augmente plus rapidement lorsque le potentiel se situe au niveau du premier palier vers -250 mV . En effet durant cette période, le film croît de 0 à 4nm avec un taux de croissance d'environ $0,035\text{nm/s}$. Par contre durant la deuxième partie de la croissance, de 4 à 13,7nm, le taux de croissance est de seulement environ $0,020\text{nm/s}$. Cette cinétique de croissance semble indiquer que le dépôt n'est pas une couche unique et uniforme.

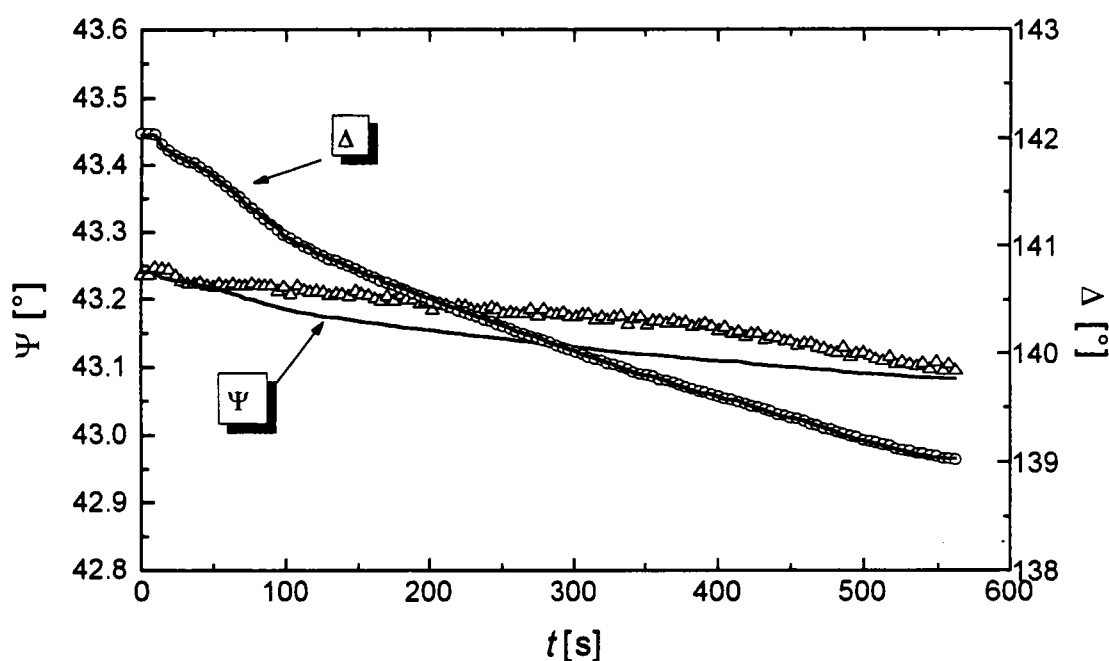


Figure 5.14: Comparaison des évolutions expérimentales de $\Delta=f(t)$ et $\Psi=f(t)$ durant le processus de passivation (symboles) avec des évolutions calculées (trait plein) en considérant le modèle de croissance homogène d'un film uniforme ayant pour constantes optiques celles des pastilles du mélange $\text{Cu}(\text{C}_7)_2/\text{Cu}(\text{OH})_2$

Le cuivre passivé est probablement recouvert d'un film ayant une structure de deux couches successives. Si nous considérons qu'aucune oxydation de l'eau ne se produit en dessous de 1200mV, 100% du courant appliqué est utilisé pour la formation de la couche. Ainsi, bien que la même quantité d'électricité soit fournie par le courant constant au cours de

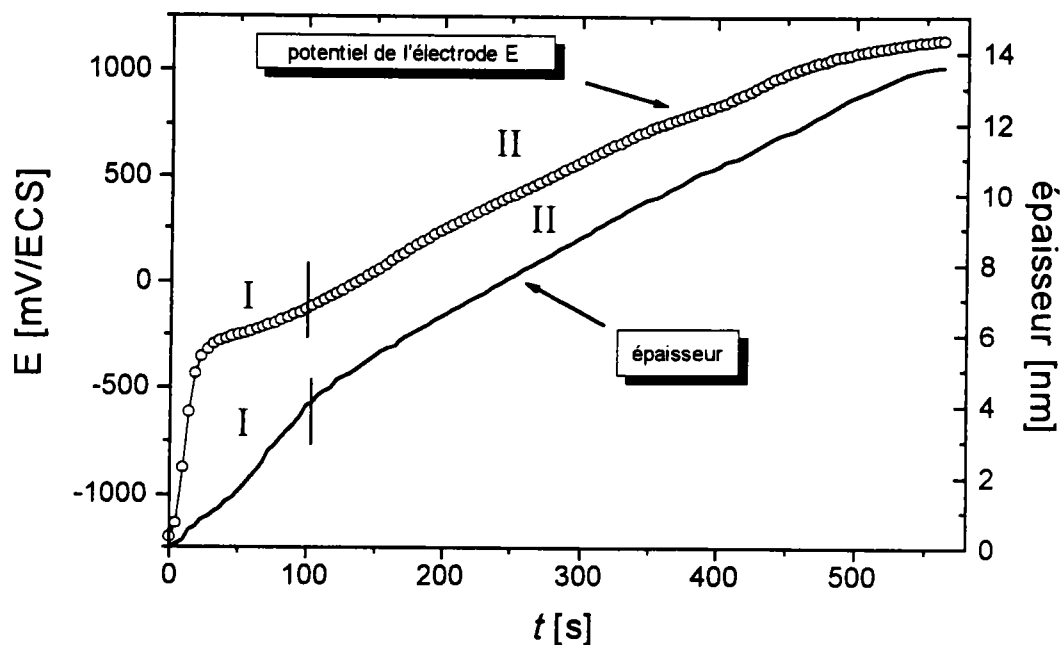


Figure 5.15: Evolution du potentiel de l'électrode et de l'épaisseur du film protecteur déterminé par ellipsométrie durant le processus de passivation

la passivation, le film croît plus rapidement de 0 à 4 nm. C'est probablement la conséquence de formation d'une couche interne moins dense que la couche externe. Ainsi l'électrode de cuivre serait passivée par la couche externe compacte. Cette hypothèse de la formation d'un film ayant une double structure implique que les constantes optiques changent durant le processus de croissance. Cela pourrait expliquer la faible différence observée entre le tracé expérimental $\Psi = f(t)$ et la courbe théorique basée sur le modèle à trois phases décrit précédemment.

5.8 Conclusion

En nous appuyant sur l'étude de C. Rapin, qui définissait les conditions chimiques optimales de composition du milieu de passivation : pH8, concentration en heptanoate 0,08M et rôle positif d'un agent oxydant, nous avons entrepris une étude spécifique d'élaboration électrochimique du film en mettant à profit un couplage du suivi de réactivité par la voie ellipsométrique.

Plusieurs points ressortent de cette étude.

- En premier lieu, il est confirmé qu'un prétraitement de réduction conduit à une surface de cuivre exempte d'oxydes.
- Lors de cycles d'oxydation/réduction électrochimiques, il est montré que la présence en solution de l'inhibiteur heptanoate conduit à une réactivité surfacique sans altération sensible de la surface de l'électrode de cuivre, contrairement à la réaction étudiée en milieu non passivant.
- Des mesures de R_p démontrent qu'une protection contre la corrosion est obtenue en milieu heptanoate de sodium par oxydation électrochimique avec des performances similaires à celles obtenues par oxydation chimique en solution aérée.
- Les propriétés optiques de la couche inhibitrice de corrosion ont pu être définies comme celles mesurées de pastilles de poudre d'un mélange heptanoate de cuivre/ hydroxyde cuivrique. Les investigations ont montré qu'un film d'heptanoate cuivrique pur ne peut valider les évolutions ellipsométriques enregistrées.
- Par mesure in situ, l'épaisseur de la couche passivante a été déterminée à 14 nm.
- Nous avons déterminé la cinétique de formation du film, qui met en évidence deux régimes de croissance. Notre étude aboutit à proposer un mécanisme correspondant à une structuration du film en deux états successifs.

Conclusion générale

Suite à la volonté réciproque du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux et du groupe Optique du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Université de Metz, de conjuguer deux compétences dans le domaine de la réactivité surfacique des matériaux, il m'a été confié, pour mon travail de thèse, la mise en place opérationnelle d'un couplage des techniques ellipsométriques et électrochimiques. Les résultats obtenus dans cette direction font l'objet de ce mémoire.

Sur le plan optique, nous avons utilisé deux types d'ellipsomètres dont nous avons décrit les caractéristiques et les performances :

- un ellipsomètre monochromatique à compensateur tournant, à temps d'acquisition faible, nous a permis des suivis d'évolution des interfaces des électrodes de travail,
- un ellipsomètre spectroscopique, qui compte tenu de son mode de fonctionnement actuel, impose des temps de mesure relativement importants, limitant les mesures à des états de surfaces stationnaires. Cet appareillage permet d'obtenir grâce aux spectres des informations complémentaires sur l'état et la nature de la surface de l'échantillon étudié.

Une première étape technologique a consisté en une adaptation respective des dispositifs électrochimiques (cellule) et ellipsométriques pour des mesures électrochimiques et ellipsométriques in situ simultanée.

Leur choix de deux systèmes électrochimiques correspond à une intervention complémentaire sur deux thèmes développés par les professeurs Pierre et Jean Steinmetz à l'UMR 7555 à l'université de Nancy 1. D'une part le plomb pour le problème des grilles positives des accumulateurs soumis à des décharges profondes. D'autre part le cuivre pour l'étude de nouveaux protocoles de protection temporaire contre la corrosion aqueuse.

Pour l'étude de la réactivité du plomb, une étude préliminaire ex situ a permis d'évaluer la rugosité initiale introduit par le polissage mécanique. Nous avons suivi la formation du sulfate de plomb sur électrode de plomb à potentiel imposé en milieu H_2SO_4 0,5M. Une

méthode de prétraitement électrochimique de réduction a été mise au point de manière à obtenir une reproductibilité satisfaisante de l'évolution des paramètres ellipsométriques. La modélisation des résultats optiques, associée à des observations au microscope électronique à balayage, a permis de proposer un mécanisme complexe de croissance de $PbSO_4$, conduisant à une structure en double couche. Une première couche, formée de petits cristaux, se forme par nucléation et croissance 3D. Cette couche poreuse permet la diffusion des ions Pb^{2+} , conduisant à la formation par précipitation d'une couche externe constituée de gros cristaux (de l'ordre de 400 nm).

L'étude de la protection du cuivre a ensuite été entreprise. Cet aspect concerne plus particulièrement les procédés ayant recours à l'action d'inhibiteurs organiques non polluants. En faisant appel aux résultats obtenus par C. Rapin sur l'action inhibitrice de l'heptanoate de sodium sur le cuivre, nous avons suivi par ellipsométrie la formation par voie électrochimique du film protecteur, en se référant essentiellement au mode intensiostatique. La voie électrochimique conduit en quelques minutes à la structuration en deux étapes d'un film. Son efficacité de protection est sensiblement équivalente à celle des films réalisés par voie chimique.

Les propriétés optiques de la couche inhibitrice de corrosion ont pu être définies comme celles mesurées de pastilles de poudre d'un mélange heptanoate de cuivre/ hydroxyde cuivrique. Par mesure in situ, l'épaisseur de la couche passivante a été déterminée à 14 nm. Nous avons déterminé la cinétique de formation du film, qui met en évidence deux régimes de croissance. Notre étude aboutit à proposer un mécanisme correspondant à une structuration du film en deux états successifs.

Ces développements, indépendamment de leur intérêt scientifique direct, ont permis d'aborder des études de croissance et de propriétés physicochimiques de deux films de morphologie très différentes. A partir de la diversité des modèles établis, nous avons pu mettre en évidence les avantages mais aussi les limites de l'ellipsométrie appliquée à la réactivité électrochimique de matériaux. En effet, ce travail démontre expérimentalement que ce couplage de techniques permet :

- la connaissance de l'état de surface in situ des matériaux au cours de processus chimiques ou électrochimiques,
- l'étude de cinétique de croissance de film permettant la modélisation des mécanismes de leur formation,

- le contrôle in situ de l'épaisseur des films,
- l'estimation de la rugosité des revêtements,
- la nature chimique des composés par confrontation des caractéristiques optiques des matériaux.

Au stade de cette étude, il faut souligner que certains points mériteraient des études complémentaires notamment :

- vérification de la performance des suivis ellipsométriques au cours d'exploration en potentiel (mode potentiodynamique),
- mise en place technologique d'une ellipsométrie (*totale*) pouvant effectuer des relevés spectroscopiques en temps réel. Cet aspect technologique tout à fait envisageable suppose la mise en place de dispositif d'acquisition de données dans des temps très courts par l'intermédiaire de systèmes de détection multicanaux,
- accès à des données sur l'anisotropie des films susceptibles de se former par électrodéposition.

Il apparaît que ce travail contribue à la mise à disposition d'un outil fonctionnel qui devrait être apprécié dans d'autres domaines liés à la réactivité des surfaces : métallurgie, corrosion, revêtement de surface, anodisation, ...

Annexe A

Instrumentation

A.1 Calcul du flux lumineux : généralités

A.1.1 Introduction

L'ellipsométrie photométrique à élément tournant détermine les grandeurs Ψ et Δ [4] à partir du flux lumineux détecté. Il existe deux formalismes mathématiques pour calculer les intensités lumineuses : celui de *Jones* et celui de *Stokes-Mueller*.

Le calcul à partir des matrices de Jones donne l'amplitude du champ et il faut multiplier par le complexe conjugué pour obtenir le flux. Si le calcul à partir des matrices de Jones permet de connaître la phase absolue du vecteur champ électrique, il n'est par contre plus possible de traiter la lumière partiellement polarisée ou de tenir compte dans les calculs d'une éventuelle dépolarisation introduite par le système lui-même.

Les matrices de Mueller permettent de réaliser directement le calcul des flux d'une lumière totalement ou partiellement polarisée.

A.1.2 Représentations mathématiques de l'état de polarisation

Vecteur de Jones

Pour une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ se propageant selon l'axe Oz , le vecteur champ électrique peut s'écrire dans un système d'axes orthogonaux (cf 1.1.1):

$$\vec{E} = \vec{x} A_x \cos(\omega t - kz + \delta_x) + \vec{y} A_y \cos(\omega t - kz + \delta_y)$$

Chaque composante du vecteur $\vec{E}$ est la partie réelle des quantités complexes

$$A_x e^{i(\omega t + \varphi_x)} \quad (\text{A.1})$$

et

$$A_y e^{i(\omega t + \varphi_y)} \quad (\text{A.2})$$

Comme l'état de polarisation est entièrement déterminé par les amplitudes et les phases relatives, il peut être représenté par l'amplitude complexe appelé alors *vecteur de Jones* :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} A_x e^{i\varphi_x} \\ A_y e^{i\varphi_y} \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Ou encore, en employant une notation simplifiée :

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Avec

$$E_x = A_x e^{i\varphi_x} \quad E_y = A_y e^{i\varphi_y}$$

Le flux peut s'obtenir en additionnant les carrés des amplitudes le long de deux directions orthogonales :

$$I = E_x^2 + E_y^2 \quad (\text{A.5})$$

On peut écrire aussi

$$I = E^T E \quad (\text{A.6})$$

où E^T étant la matrice adjointe ¹ de E .

L'onde est normée si : $E^T E = 1$.

Vecteur de Stokes

Toute lumière peut être représentée par quatre quantités, appelées paramètres de Stokes qui ont les dimensions d'une puissance ou d'un flux [3]. Ils sont définis par :

$$S_0 = \langle E_x^2(t) \rangle + \langle E_y^2(t) \rangle \quad (\text{A.7})$$

¹la matrice adjointe est la matrice complexe conjuguée puis transposée

$$S_1 = \langle E_x^2(t) \rangle - \langle E_y^2(t) \rangle \quad (\text{A.8})$$

$$S_2 = 2 \langle E_x(t) E_y(t) \cos(\varphi_y(t) - \varphi_x(t)) \rangle \quad (\text{A.9})$$

$$S_3 = 2 \langle E_x(t) E_y(t) \sin(\varphi_y(t) - \varphi_x(t)) \rangle \quad (\text{A.10})$$

avec $\langle \dots \rangle$ moyenne temporelle.

Le vecteur de Stokes $\vec{S}$ est un vecteur colonne regroupant les paramètres A.7 à A.10.

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A.11})$$

qui s'écrit également par commodité :

$$\vec{S} = \{S_0, S_1, S_2, S_3\} \quad (\text{A.12})$$

S_0 représente la puissance totale de l'onde,

S_1 représente la différence de puissance entre les composantes de l'onde polarisées verticalement et horizontalement,

S_2 représente la différence de puissance entre les composantes de l'onde polarisées linéairement, orientées à $+45^\circ$ et -45° ,

S_3 représente la différence de puissance entre les composantes de l'onde polarisées circulaire à droite et à gauche.

Le vecteur de Stokes d'une lumière non polarisée s'écrit :

$$\vec{S} = \{S_0, 0, 0, 0\} \quad (\text{A.13})$$

On peut vérifier aussi pour une onde totalement polarisée :

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$

tandis que pour une polarisation partielle

$$S_0^2 > S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$$

A.1.3 Matrice de transfert d'un élément optique

Principe

La matrice de transfert d'un élément optique, quel que soit le mode de représentation mathématique choisi, traduit les modifications apportées à l'état de polarisation du rayon incident. Selon la représentation adoptée, nous pouvons avoir :

$$\vec{E}_s = T \cdot \vec{E}_e \quad (\text{A.14})$$

$$\vec{S}_s = M \cdot \vec{S}_e \quad (\text{A.15})$$

où T et M sont respectivement la *matrice de Jones* et la *matrice de Mueller* associées au dispositif optique rencontré.

Ce résultat est étendu à la mise en cascade d'un nombre quelconque d'éléments constituant le système optique étudié. La matrice de transfert globale représentative de celui-ci sera obtenue par la *multiplication des différentes matrices de transfert individuelles* associées à chacun des éléments.

Soit un système optique complexe composé de N parties distinctes $N_1, N_2, \dots, N_n$: chacune de ces parties peut être représentée par une matrice de Jones ou de Mueller, suivant le mode de représentation mathématique utilisé.

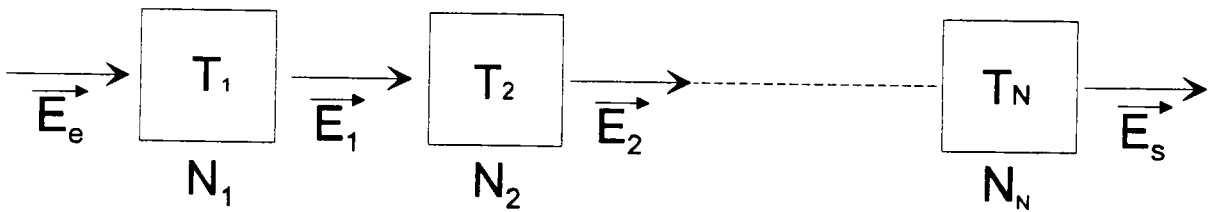


Figure A.1: Représentation matricielle de N dispositifs optiques placés en cascade

On obtient pour l'ensemble du système :

$$E_s = T_n \cdot T_{n-1} \cdot \dots \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot E_e$$

Remarquons l'ordre inverse du produit des matrices : la dernière matrice T_1 du produit est en effet celle qui est traversée la première par le rayon lumineux. Cette manière permet

de suivre, tout au long de son parcours dans le système traversé, l'évolution de l'état de polarisation de la lumière en connaissant à priori la forme analytique des matrices de chacun des éléments le constituant.

Matrices de Jones

Nous supposons dans ce qui suit que [2]:

- la lumière est une onde plane monochromatique
- l'interaction avec le système est linéaire et conserve le fréquence
- seules les propriétés terminales nous intéressent (avant et après la traversée du système).

Alors

$$E_s = T.E_e \quad (\text{voir A.14})$$

Avec T la matrice de Jones de l'élément optique :

$$T = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \\ T_{21} & T_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{A.16})$$

Et $\vec{E}_e$ le vecteur de Jones de la lumière incidente, $\vec{E}_s$ le vecteur de Jones de la lumière émergente.

Matrice de Mueller

Dans le cas d'une lumière monochromatique et d'un système optique non dépolarisant, la matrice de Mueller M d'un élément optique, est une matrice 4x4, qui s'obtient à partir de la matrice de Jones T par la relation [55] [2] :

$$M = A(T^* \otimes T)A^{-1} \quad (\text{A.17})$$

où $T^* \otimes T$ est le résultat du produit direct de la matrice de Jones T par T conjuguée et où A et A^{-1} sont les matrices :

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & i & -i & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.18})$$

et

$$A^{-1} = 1/2 \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -i \\ 0 & 0 & 1 & i \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Dans la cas plus général d'une lumière partiellement polarisée et d'un système optique dépolarisant, la matrice de Mueller est définie par

$$\vec{S}_s = M \vec{S}_e \quad (\text{voir A.15})$$

avec $\vec{S}_s$: vecteur de Stokes émergent et $\vec{S}_e$: vecteur de Stokes incident.

La matrice de Mueller d'un élément optique k est noté M_k . Le calcul de la propagation du flux lumineux à travers des éléments optiques par l'intermédiaire des matrices de Mueller se fait dans un système d'axes déterminé, solidaire de l'élément. Aussi, lorsque le flux traverse un élément optique, il faudra se ramener dans le système d'axes de calcul. On utilisera pour le calcul du flux, une matrice rotation, notée $R(\theta)$. Si les axes privilégiés de l'élément optique font un angle θ avec l'axe $0x$ du repère de référence (généralement une parallèle $0x$ au plan d'incidence et sa normale $0y$), la matrice M_k est alors obtenue de la manière suivante :

$$M_k(\theta) = R^{-1}(\theta) M_{k0} R(\theta) , \quad (\text{A.19})$$

avec

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ 0 & -\sin 2\theta & \cos 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} . \quad (\text{A.20})$$

A.1.4 Matrices de Mueller de différents éléments optiques

Le polariseur et l'analyseur

La matrice de Mueller d'un polariseur ou d'un analyseur supposé parfait s'écrit :

$$M_p = M_a = 1/2 \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} . \quad (\text{A.21})$$

Le compensateur

Un compensateur introduit un déphasage δ_c tel que :

$$\delta_c = \frac{2\pi(n_y - n_x)d}{\lambda}$$

avec d épaisseur de la lame et n_y l'indice le plus élevé correspondant à l'axe lent.

Sa matrice de Mueller s'écrit :

$$M_c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \delta_C & \sin \delta_C \\ 0 & 0 & -\sin \delta_C & \cos \delta_C \end{bmatrix} \quad (A.22)$$

Si on utilise une lame *quart d'onde*,

$$(n_y - n_x)d = \lambda/4$$

d'où

$$\delta_c = \frac{\pi}{2}$$

La matrice de Mueller devient :

$$M_c = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (A.23)$$

L'échantillon

L'échantillon, dont sa normale fait un angle i avec le rayon incident, réfléchit la lumière modulée. Il est supposé parfait, c'est-à-dire présentant une surface sans rugosité (voir 2.5.2).

Sa matrice de Mueller s'écrit :

$$M_S = \kappa \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix} \quad (A.24)$$

avec [2] :

$$\kappa = (|r_p|^2 + |r_s|^2)/2$$

Cette constante κ n'apparaîtra pas dans les calculs ultérieurs et sera implicitement comprise dans I_0 .

A.2 Définition de P_0

La quantité réellement mesurée à la sortie du détecteur suivi de son électronique de comptage est de la forme :

$$I_{mes} = \alpha_0 + \alpha_{2c} \cos 2P_t + \alpha_{2s} \sin 2P_t + \alpha_{4c} \cos 4P_t + \alpha_{4s} \sin 2P_t \quad (A.25)$$

avec $\alpha_k = G.a_k$ et $k=0,2c,2s,4c,4s$

où G représente le gain total de la chaîne de mesure, tenant compte non seulement de la source mais aussi du détecteur et des circuits électroniques associés.

Dans la formule A.25, on considère implicitement que l'origine des temps ($t=0$) est l'instant où l'axe de transmission du polariseur tournant passe par le plan d'incidence. Pratiquement on mesure les composantes h_i par rapport à un instant origine différent ($t'=0$), imposé par le montage mécanique de l'élément tournant, et qui correspond au début de l'opération de comptage. Le début du cycle de comptage est effectivement synchrone avec le "top zéro" du codeur angulaire du polariseur tournant. On aura ainsi :

$$I(t) = h_0 + h_{2c} \cos 2\Omega t' + h_{2s} \sin 2\Omega t' + h_{4c} \cos 4\Omega t' + h_{4s} \sin 4\Omega t' \quad (A.26)$$

A l'instant $t'=0$, l'axe de transmission occupe une position caractérisée par l'angle P_0 de cet axe par rapport au plan d'incidence, déterminé lors du calibrage de l'appareillage. Si on pose

$$P = \Omega t \quad (A.27)$$

$$P' = \Omega t' \quad (A.28)$$

$$P_0 = \Omega t_0 \quad (A.29)$$

alors $P' = P - P_0$ en grandeur et en signe et l'expression (A.26) devient

$$I(t) = h_0 + h_{2c} \cos 2(P - P_0) + h_{2s} \sin 2(P - P_0) + h_{4c} \cos 4(P - P_0) + h_{4s} \sin 4(P - P_0) \quad (A.30)$$

En développant cette expression et en identifiant avec l'expression (A.25), on obtient

$$\alpha_0 = h_0 \quad (A.31)$$

$$\alpha_{2c} = h_{2c} \cos 2P_0 - h_{2s} \sin 2P_0 \quad (\text{A.32})$$

$$\alpha_{2s} = h_{2c} \sin 2P_0 + h_{2s} \cos 2P_0 \quad (\text{A.33})$$

$$\alpha_{4c} = h_{4c} \cos 4P_0 - h_{4s} \sin 4P_0 \quad (\text{A.34})$$

$$\alpha_{4s} = h_{4c} \sin 4P_0 + h_{4s} \cos 4P_0 \quad (\text{A.35})$$

et en résolvant le système

$$h_0 = \alpha_0 \quad (\text{A.36})$$

$$h_{2c} = \alpha_{2c} \cos 2P_0 + \alpha_{2s} \sin 2P_0 \quad (\text{A.37})$$

$$h_{2s} = -\alpha_{2c} \sin 2P_0 + \alpha_{2s} \cos 2P_0 \quad (\text{A.38})$$

$$h_{4c} = \alpha_{4c} \cos 4P_0 + \alpha_{4s} \sin 4P_0 \quad (\text{A.39})$$

$$h_{4s} = -\alpha_{4c} \sin 4P_0 + \alpha_{4s} \cos 4P_0 \quad (\text{A.40})$$

A.3 Mesure des coefficients h_i : méthode de Hadamard

Cette méthode permet de déterminer les coefficients de la série de Fourier à l'aide des contenus des huit compteurs (S1 à S8). Le signal étant intégré par seizième de période, chacune des sommes peut être calculée à partir de l'expression du signal :

$$\begin{aligned}
 S1 &= \int_0^{\pi/8} I(P_t) dP_t & S5 &= \int_{\pi/2}^{5\pi/8} I(P_t) dP_t \\
 S2 &= \int_{\pi/8}^{\pi/4} I(P_t) dP_t & S6 &= \int_{5\pi/8}^{3\pi/4} I(P_t) dP_t \\
 S3 &= \int_{\pi/4}^{3\pi/8} I(P_t) dP_t & S7 &= \int_{3\pi/4}^{7\pi/8} I(P_t) dP_t \\
 S4 &= \int_{3\pi/8}^{\pi/2} I(P_t) dP_t & S8 &= \int_{7\pi/8}^{\pi} I(P_t) dP_t
 \end{aligned}$$

Après calcul, on obtient :

$$S1 = \frac{\pi}{8}h_0 + \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2c} + \frac{2-\sqrt{2}}{4}h_{2s} + \frac{1}{4}h_{4c} + \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.41)$$

$$S2 = \frac{\pi}{8}h_0 + \frac{2-\sqrt{2}}{4}h_{2c} + \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2s} - \frac{1}{4}h_{4c} + \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.42)$$

$$S3 = \frac{\pi}{8}h_0 + \frac{\sqrt{2}-2}{4}h_{2c} + \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2s} - \frac{1}{4}h_{4c} - \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.43)$$

$$S4 = \frac{\pi}{8}h_0 - \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2c} + \frac{2-\sqrt{2}}{4}h_{2s} + \frac{1}{4}h_{4c} - \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.44)$$

$$S5 = \frac{\pi}{8}h_0 - \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2c} + \frac{\sqrt{2}-2}{4}h_{2s} + \frac{1}{4}h_{4c} + \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.45)$$

$$S6 = \frac{\pi}{8}h_0 + \frac{\sqrt{2}-2}{4}h_{2c} - \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2s} - \frac{1}{4}h_{4c} + \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.46)$$

$$S7 = \frac{\pi}{8}h_0 + \frac{2-\sqrt{2}}{4}h_{2c} - \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2s} - \frac{1}{4}h_{4c} - \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.47)$$

$$S8 = \frac{\pi}{8}h_0 + \frac{\sqrt{2}}{4}h_{2c} + \frac{\sqrt{2}-2}{4}h_{2s} + \frac{1}{4}h_{4c} - \frac{1}{4}h_{4s} \quad (A.48)$$

$$(A.49)$$

Par combinaison des différents S_i , on détermine les coefficients h_0 , h_{2c} , h_{2s} , h_{4c} et h_{4s} .

On a donc :

$$h_0 = \frac{S1 + S2 + S3 + S4 + S5 + S6 + S7 + S8}{\pi} \quad (\text{A.50})$$

$$h_{2c} = \frac{S1 + S2 - S3 - S4 - S5 - S6 + S7 + S8}{2} \quad (\text{A.51})$$

$$h_{2s} = \frac{S1 + S2 + S3 + S4 - S5 - S6 - S7 - S8}{2} \quad (\text{A.52})$$

$$h_{4c} = \frac{S1 - S2 - S3 + S4 + S5 - S6 - S7 + S8}{2} \quad (\text{A.53})$$

$$h_{4s} = \frac{S1 + S2 - S3 - S4 + S5 + S6 - S7 - S8}{2} \quad (\text{A.54})$$

A.4 Calcul analytique de l'épaisseur d'une monocouche

Pour déterminer l'épaisseur d d'un film mince recouvrant un substrat, il faut procéder à une *inversion de l'équation ellipsométrique* [3].

D'après 2.9, X est une fonction complexe de d . Il faut alors résoudre l'équation suivante afin de calculer d :

$$\rho = \frac{A + BX + CX^2}{D + EX + FX^2} \quad (\text{A.55})$$

Avec

$$A = r_{01p} \text{ et } D = r_{01s}$$

$$B = r_{12p} + r_{12s}r_{01p}r_{01s}$$

$$C = r_{01s}r_{12s}r_{12p}$$

$$E = r_{12s} + r_{01p}r_{12p}r_{01s}$$

$$F = r_{01p}r_{12s}r_{12p}$$

L'équation devient :

$$(C - F\rho)X^2 + (B - E\rho)X + (A - D\rho) = 0$$

On obtient alors deux solutions complexes :

$$X_1 = \frac{-(B - E\rho) + \text{Det}}{2(C - F\rho)}$$

$$X_2 = \frac{-(B - E\rho) - \text{Det}}{2(C - F\rho)}$$

Avec

$$\text{Det} = \sqrt{(B - E\rho)^2 - 4(C - F\rho)(A - D\rho)}$$

L'épaisseur de la couche est alors donnée par :

$$d = \frac{-i\lambda \ln X}{4\pi\sqrt{(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)}} \quad (\text{A.56})$$

Avec $X = X_1$ ou X_2 (on choisit la solution qui fournit une épaisseur positive)

remarque : Dans la pratique, il peut subsister une partie imaginaire pour d . Dans ce cas, l'épaisseur de la couche est la partie réelle de la valeur complexe et la partie imaginaire fournit alors une estimation de l'erreur.

Références

- [1] S.Huard "Polarisation de la lumière" (Masson, 1994)
- [2] R. Kleim "Polarisation de la lumière " (cours DESS 1993/1994).
- [3] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara "Ellipsometry et polarized light" (North-Holland, 1986).
- [4] A. Pawlowski "Contribution à l'étude d'un ellipsomètre spectroscopique: mise en oeuvre, programme d'exploitation, calibrage, erreurs aléatoires, système optique" (Mémoire CNAM, Metz, 1995).
- [5] R.A. Rothen, Rev. Sci. Instrum. 16(2), 26-30 (1946).
- [6] P. Drude, Annalen der Physik und Chemie, 36, 532-560, 865-897 (1889); Annalen der Physik und Chemie, 39, 481-554 (1890).
- [7] Lord Rayleigh , Phil. Mag., 33 (1892).
- [8] F.L. Pedrotti, L.S. Pedrotti "Introduction to optics" (Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1987).
- [9] R.W. Collins et Y.-T. Kim, Analytical Chemistry, 62, 17, September 1, 1990
- [10] R.W. Collins, Rev. Sci. Instrum., 61, 8 (1990).
- [11] Ilsin An, Y. M. Li, V. Nguyen, R.W. Collins, Rev. Sci. Instrum., 63, 8 (1992).
- [12] P.S. Hauge et F.H. Dill, Opt. Commun., 14, 431-437 (1975).
- [13] P.S. Hauge, Surf. Sci., 56, 148-160 (1976).
- [14] R. Kleim, L. Kuntzler et A. El Ghemmaz, J. Opt. Soc. Am., A 11, 2550-2559 (1994).

- [15] S.N. Jasperson et S.E. Schnatterly, *Rev. Sci. Instrum.*, 40, 761-767 (1969).
- [16] R.A. Canillas, E. Pascual, et B. Drévilion, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 2153-2159 (1993).
- [17] J.-P. Drolet, S.C. Russev, M.I. Boyanov et R.M. Leblanc, *J. Opt. Soc. Am. A*, 11, 12, 3284 (1984).
- [18] Rolf H. Muller "Principes of ellipsometry", *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering* vol.9 (1973).
- [19] F. Abelès, *Ann. Physique*, 5, 596 (1950).
- [20] C. Louis "Contribution à la mesure de l'épaisseur des couches minces par interférométrie" (Mémoire CNAM, Metz, 1995).
- [21] H.A. Lorentz, "Theory of electrons", Teubner Cambridge, Massachusetts, 1913, second edition.
- [22] L. Lorenz, *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)*, 11, 70 (1880).
- [23] J.C.M. Garnett, *Philos. Trans. Roy. Soc. (London)*, 203, 385 (1904); A 205, 237 (1906).
- [24] D.G.A. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 24, 636 (1935).
- [25] D.E. Aspnes, J.B. Theeten et F. Hottier, *Physical Review B*, 20, 8, 3292 (1979).
- [26] T.V. Vorburger et K.C. Ludema, *Applied Optics*, 19, 4, 561 (1980).
- [27] Molly W. Williams, *Applied Optics*, 25, 20, 3616 (1986).
- [28] Soe-Mie F. Nee, *Applied Optics*, 27, 14, 2819 (1988).
- [29] Carl A. Fenstermaker et Franck L. McCrackin, *Surface Science*, 16, 85 (1969).
- [30] R.M.A. Azzam et N.M. Bashara, *Phys. Rev. B*, 58, 4721 (1972).
- [31] I. Ohlidal, *Applied Optics*, 19, 4, 561 (1980).
- [32] E.L. Church et J.M. Zavada, *J. Opt. Soc. Am.*, 66, 1136A (1976).
- [33] L. Tronstad, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 502 (1933).

- [34] G. Bruhat, "Optique", Cours de physique générale, Masson, Paris (1992).
- [35] W. Spendley, G.R. Hext et F.R. Himsworth, *Technometrics* (U.S.A.), 4, 441 (1962).
- [36] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11, 431 (1963).
- [37] Y.T. Chin et B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 9, 2432 (1992).
- [38] F. Meyer, *Acta Electronica*, 18, 1, 33 (1975).
- [39] W.K. Paik, "Ellipsometry in Electrochemistry", *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 25, édité par J. O'M. Bockris *et al.*, Plenum Press, New-York (1993).
- [40] R. Greef, *Thin Solid Films*, 233, 32 (1993).
- [41] P.C.S. Hayfield et A.T. Kuhn, "Techniques in Electrochemistry, Corrosion and Metal finishing", édité par A.T. Kuhn, John Wiley & Sons Ltd (1987).
- [42] W.E.J. Neal, *Applications of Surface Science*, 2, 445 (1979).
- [43] R. Greef et C.F.W. Norman, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 10, 2362 (1985).
- [44] Y.-T. Kim, R.W. Collins et K. Vedam, *Surface Science*, 233, 341 (1990).
- [45] M.Y. Abyaneh, W. Visscher, E. Barendrecht, *Electrochimica Acta*, 28, 3, 285 (1983).
- [46] A.R. Hillman, D.A. Taylor, A.H. Hamnett et S.J. Higgins, *J. Electroanal. Chem.*, 266, 423 (1989).
- [47] R. W. Stobie, B. Rao et M. J. Dignam, *J. Opt. Soc. Am.* 65 (1975) 25.
- [48] F. Ferrieu et J.H.Lecat, *Thin Solid Films*, 164, 43 (1988).
- [49] S. Bertucci "Contribution à l'étude d'un ellipsomètre spectroscopique: mise en oeuvre, programme d'exploitation, calibrage, erreurs systématiques, détection" (Mémoire CNAM, Metz, 1995).
- [50] M. Luttmann "Ellipsométrie spectroscopique à angle variable. Applications à l'étude des propriétés optiques de semi-conducteurs II-VI et à la caractérisation de couches à gradient d'indice" (Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble1, 1992).

- [51] N. NICOLAS "Contribution à la détermination des erreurs systématiques d'ellipsomètres à élément tournant" (Mémoire CNAM, Metz, 1994).
- [52] S. Bertucci, A. Pawlowski, N. Nicolas, L. Johann, A. El Ghemmaz, N. Stein et R. Kleim, *Thin Solid Films*, sous presse.
- [53] A. El Ghemmaz "Contribution à l'étude des propriétés optiques des métaux liquides par ellipsométrie spectroscopique" (Thèse d'Université de Metz, 1996).
- [54] A. Giader "Contribution à la mise au point d'un ellipsomètre à élément tournant" (Mémoire CNAM, Metz, 1992).
- [55] L. Kuntzler "Contribution à l'amélioration des performances d'un ellipsomètre à compensateur tournant" (Mémoire CNAM, Metz, 1992).
- [56] Y. Rundstadler "Contribution à l'amélioration des performances d'un ellipsomètre à compensateur tournant" (Mémoire CNAM, Metz, 1994).
- [57] E. Rocca, "Contribution à l'étude de la passivation des alliages PbCa 0.1 décharge profonde des accumulateurs au plomb" (Rapport de D.E.A. Sciences et Génie des Matériaux, Université Henri Poincaré Nancy, 1995).
- [58] S. Webster, P.J. Mitchell et N.A. Hampson, *Surf. Tech.* 23, 105 (1984).
- [59] G. Archdale et J.A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.* 39, 357 (1972).
- [60] K. Murugan, G. Vanmathi et S.K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.* 142(6), 1770 (1995).
- [61] S.B. Hall et G.A. Wright, *Corros. Sci.* 31, 709 (1990).
- [62] N.A. Hampson et J.B. Lakeman, *J. Electroanal. Chem.* 107, 177 (1980).
- [63] F.E Varela, M.E. Vela, J.R. Vilche et A.J. Arvia, *Electrochim. Acta* 38, 1513 (1993).
- [64] Y. Yamamoto, K. Fumino, T. Ueda et M. Nambu, *Electrochim. Acta* 37, 2, 199 (1992).
- [65] Y. Yamamoto, M. Matsuoka, M. Kimoto, M. Uemura et C. Iwakura, *Electrochim. Acta* 41, 3, 439 (1996).

- [66] T. Laitinen, B. Monahov, K. Salmi et G. Sundholm, *Electrochim. Acta* 36, 5-6, 953 (1991).
- [67] P. Ruetschi et R.T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.* 111, 12, 1323 (1964).
- [68] H.G. Liljenvall, A.G. Mathewson, H.P. Myers, *Phil. Mag.*, 22, 243 (1970).
- [69] A.L. Golovashkin et G.P. Motulevich, *Soviet Physics JETP*, 30, 5, 881 (1968).
- [70] C. Rapin "Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre" (Thèse de l'Université Nancy1, 1994).
- [71] Calcott W.S., U.S. Pat. 1797401 (24 Mars 1931).
- [72] Proctor et Gamble, Ltd., Brit. Pat. 652,339 (Dec. 1947).
- [73] R. Walker, *J. Chem. Ed.*, 57, 789 (1980).
- [74] N.D. Hobbins et R.F. Roberts, *Surf. Tech.*, 9, 235, (1979).
- [75] V. Brusic, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Faufman, B.M. Rush et G.S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 8, (1991).
- [76] V. Brusic, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, et F.B. Faufman, *La revue de Métallurgie*, 12, 1631 (1993).
- [77] Henkel Kga, Offenlegungsschrift DE 2934461 A1 (1981).
- [78] K., Schultze J.W., Kessel K., Penninger J., *Corrosion Sci.*, 32, 2, 205 (1991).
- [79] C.Rapin, P. Steinmetz et J. Steinmetz, *La Revue de Métallurgie*, février, 281 (1996).
- [80] G.Y. Hefter, N.A. North, S.H. Tan, *Corrosion Engineering section*, 53, 8, 657 (1997).
- [81] C. Rapin, A. D'Huysser, J.-P. Labbe, L. Gengembre et P. Steinmetz, *La Revue de Métallurgie*, mai, 719 (1996).
- [82] I. Thormahlen, J. Straub et U. Grigull, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 4 (1985).
- [83] J.A. Allen, *Trans. Farad. Soc.* 48, 273 (1952)
- [84] D. Simon, M. Boualam, C. Perrin, *J. Chim. Phys.*, 88, 351, (1991).

- [85] A. Tidblad et J. Martensson, *Electrochimica Acta*, 42, 3, 389 (1997).
- [86] E.D. Palik (Ed.), *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, (1985).
- [87] D. Simon, M. Boualam, C. Perrin, *J. Chem. Phys.*, 88, 351, (1991).
- [88] *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press, (1990).
- [89] D. Landolt "Corrosion et chimie de surfaces des métaux" *Traité des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes

Résumé

Le travail effectué concerne la mise en place d'un couplage des techniques électrochimiques et ellipsométriques pour l'étude de la réactivité surfacique des matériaux. L'intérêt est l'acquisition d'informations au moyen de deux techniques totalement indépendantes mais simultanées.

Après avoir présenté le principe et les méthodes d'acquisition de la technique ellipsométrique, une première étape technologique a consisté en une adaptation des dispositifs électrochimiques et ellipsométriques in situ. L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surfaces indirecte, dont l'exploitation des résultats nécessite l'utilisation de modèles. Nous avons décrit les principaux modèles existants suivant l'état de surface analysé.

La première partie expérimentale concerne l'étude de la formation du sulfate de plomb sur électrode de plomb à potentiel imposé en milieu H_2SO_4 0,5M. Une étude préliminaire ex situ a permis d'évaluer la rugosité initiale introduite par le polissage mécanique des échantillons. La modélisation des résultats optiques a permis de proposer un mécanisme complexe de croissance de PbSO_4 , conduisant à une structure en double couche. Une première couche, formée de petits cristaux, se forme par nucléation et croissance 3D. Cette couche poreuse permet la diffusion des ions Pb^{2+} , conduisant à la formation par précipitation d'une couche externe constituée de gros cristaux (de l'ordre de 400 nm).

Dans la seconde partie, nous avons étudié la passivation du cuivre en milieu heptanoate de sodium. Nous avons suivi par ellipsométrie in situ la formation du film protecteur par oxydation intensiostatique. La voie électrochimique conduit en quelques minutes à la structuration d'un film en deux étapes. Son efficacité de protection est sensiblement équivalente à celle des films réalisés par voie chimique. Les propriétés optiques de la couche inhibitrice de corrosion ont pu être définies comme celles mesurées de pastilles de poudre d'un mélange heptanoate de cuivre/ hydroxyde cuivrique. Par mesure in situ, l'épaisseur de la couche passivante a été déterminée à 14 nm. Nous avons déterminé la cinétique de formation du film, qui met en évidence deux régimes de croissance.

mots clés : ellipsométrie in situ, oxydation électrochimique, passivation, heptanoate de cuivre, inhibition du cuivre, sulfate de plomb, système plomb/acide sulfurique.

Abstract

The ellipsometry is a non destructive optical method for surface analysis. The aim of this work was to apply the ellipsometry to the analysis of the film growth by electrochemical techniques.

After introducing the theoretical background of the ellipsometry, a first technological stage was consisted to a adaptation of electrochemical and optical devices. The ellipsometry is an indirect technique of surface analysis, whose exploitation of results is based on the utilization of models. We have described the main models following the state of analysed surface.

In the first experimental part, the process of lead sulphate film formation on Pb electrode in 0.5M H_2SO_4 by imposed constant potential was investigated by in-situ ellipsometric. The polishing quality of lead electrode surface was previously evaluated by spectroscopic ellipsometric measurements. The results of the present work confirm that the passive film have a two-layer lead sulphate structure. The growth mechanism of the inner layer is explained by a nucleation an three dimensional growth model. The inner layer appears to be porous and Pb^{2+} ions diffuse through this semi-impermeable barrier. As consequence, an outer layer of larger crystals was observed.

The second study was the inhibition of copper in a desaerated sodium heptanoate solution by electro-oxidation. R_p measurements were carried out to compare inhibition efficiency using this original method with that based on other usual chemical oxidation methods. In situ spectroscopic and kinetic ellipsometric measurements was performed to study the copper passivation mechanism. The copper inhibition is attributed to the formation of a protective layer composed of a mixture of copper II heptanoate and copper hydroxide. The thickness of the passive film was evaluated at 14 nm. Two growth rates were observed during the passivation process and a model of a duplex layer was proposed.

key words : in situ ellipsometry, electrochemical oxydation, passivation, copper II heptanoate, copper inhibition, lead sulphate, lead/sulphuric acid system.