



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>

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Electrochimie - Chimie des matériaux)

par

Marc ROMMELFANGEN

**ELABORATION ELECTROCHIMIQUE ET
CARACTERISATION ELLIPSOMETRIQUE
DE MATRICES D'ALUMINE.
APPLICATION A L'ELECTROFORMAGE
DE NANOFILS DE Bi_2Te_3**

Soutenue le 19 décembre 2000 devant la commission d'examen

Membres du jury

- Rapporteurs :** H. TERRYN, Professeur (Vrije Universiteit Brussel)
F. M. FERRIEU, Docteur ès Sciences (ST Microelectronics Grenoble)
J. C. CATONNE, Professeur (CNAM Paris)
- Examineurs :** J. STEINMETZ, Professeur (Université Nancy I)
L. JOHANN, Maître de Conférences (Université de Metz)
- Invité :** N. STEIN, Maître de Conférences (Université de Metz)
- Directeur de thèse :** J. M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20001375
Cote	S/M3 00/45
Loc	Magasin

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Electrochimie - Chimie des matériaux)

par

Marc ROMMELFANGEN

**ELABORATION ELECTROCHIMIQUE ET
CARACTERISATION ELLIPSOMETRIQUE
DE MATRICES D'ALUMINE.
APPLICATION A L'ELECTROFORMAGE
DE NANOFILS DE Bi_2Te_3**

Soutenue le 19 décembre 2000 devant la commission d'examen

Membres du jury

Rapporteurs : H. TERRYN, Professeur (Vrije Universiteit Brussel)
F. M. FERRIEU, Docteur ès Sciences (ST Microelectronics Grenoble)
J. C. CATONNE, Professeur (CNAM Paris)

Examineurs : J. STEINMETZ, Professeur (Université Nancy I)
L. JOHANN, Maître de Conférences (Université de Metz)

Invité : N. STEIN, Maître de Conférences (Université de Metz)

Directeur de thèse : J. M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)

Le travail présenté dans ce mémoire a été développé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux en étroite collaboration avec le Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean-Marie Lecuire, professeur à l'Université de Metz et directeur du LEM. Que lui soit ici présentée mon inestimable gratitude pour les multiples discussions sur d'encore plus multiples sujets que nous avons partagés.

Ce travail n'aurait pas pu être achevé sans la présence de Monsieur Luc Johann, Maître de conférence à l'Université de Metz et responsable de la partie ellipsométrique de ce mémoire. Je le remercie chaleureusement pour son apport éminemment cartésien.

Il m'apparaît également indispensable de souligner, encore une fois, l'apport essentiel de Monsieur Nicolas Stein, Maître de conférence à l'Université de Metz. J'ai eu la chance de profiter de son soutien permanent tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

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 Monsieur Catonne, professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris, Monsieur Ferrieu, docteur ès sciences de ST Microelectronics (Grenoble), et Monsieur Terryn, professeur de l'Université libre de Bruxelles (VUB), ont porté à ce sujet en acceptant d'être mes rapporteurs.

Au cours de ces années de recherche j'ai eu la chance de côtoyer moult gens qui sous divers aspects ont permis à cet aboutissement. Je les remercie tous.

Que mes parents trouvent ici toute ma reconnaissance pour m'avoir laissé libre de mes choix.

Enfin, je ne saurais m'es estimer, l'aide incessante de Peggy, mon épouse, qui a su souffler dans les voiles de mon envie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
CHAPITRE I – PRINCIPE DE FORMATION ET APPLICATIONS DE L'ALUMINE POREUSE	9
I. INTRODUCTION – LES NANOFILS	9
II. LES MATRICES	10
A. Membranes organiques	10
B. Membranes inorganiques	10
C. Conclusions	11
III. L'ALUMINE POREUSE	12
A. Principes de formation	12
1. Processus de formation et de croissance	12
2. Le rapport de Pilling-Bedworth	13
3. Migrations des ions Al^{3+} et O^{2-}	14
4. Rugosité de l'interface métal / oxyde	14
5. Formation de l'ion O^{2-}	15
6. Dissolution de l'alumine par le champ électrique	16
7. Origine de la structure poreuse en nid d'abeille	17
B. Grandeurs caractéristiques	18
1. Densité de pores – Diamètre de la cellule	19
2. Diamètre des pores	19
3. Epaisseur de la couche poreuse	20
4. Epaisseur de la couche barrière	20
C. Loi de croissance de la couche poreuse d'alumine	22
D. Electrolytes	23
1. Les différents électrolytes	23
2. Incorporation de l'anion de l'électrolyte	24
E. Substrat	25
1. Pureté	25
2. Préparation	26
F. Applications	27
1. Masque	28
2. Utilisation de l'alumine poreuse en tant que filtre	29
3. Synthèse de nanostructures	31
4. Autres applications	33

IV.CONCLUSION	35
BIBLIOGRAPHIE	36
CHAPITRE II – ELLIPSOMETRIE	43
I. INTRODUCTION	43
II. PRINCIPE	43
A. Polarisation de la lumière	43
B. Définition des angles ellipsométriques	45
C. Réflexion sur une surface plane	45
D. Exploitation	46
1. Réflexion sur un substrat	47
2. Réflexion sur une monocouche	47
3. Etude d'un système multicouche	48
4. La théorie du milieu effectif	50
5. Influence de la rugosité	53
6. Inversion des équations ellipsométriques	53
E. Couplage des techniques ellipsométriques et électrochimiques	53
1. Photosensibilité	53
2. Galvanoluminescence	54
3. Exemples de couplages	54
III. APPLICATIONS AU SUJET	55
A. Introduction	55
B. Modèle classique à deux couches	55
C. Modèles plus élaborés	57
1. Modèle à 4 couches	57
2. Modifications du modèle de Bruggeman	58
3. Approche anisotropique	59
D. Conclusions	60
IV.MONTAGES UTILISÉS	60
A. Mesures ex-situ	60
1. Description du montage	60
2. Détermination des angles ellipsométriques	62
3. Méthodes de mesures	62
B. Mesures in-situ	62

BIBLIOGRAPHIE	64
CHAPITRE III - CROISSANCE ET CARACTÉRISATIONS DE MEMBRANES D'ALUMINE	67
I. INTRODUCTION	67
II. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	68
A. Substrat	68
1. Nature des échantillons	68
2. Polissage	68
3. Conditions générales d'anodisation	68
B. Dispositif expérimental électrochimique	68
C. Traitement de l'échantillon anodisé	69
III. L'ANODISATION EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE	69
A. Etude électrochimique	69
B. Caractérisation ellipsométrique	70
1. Application du modèle à deux couches	70
2. Extension de l'étude à d'autres densités de courant	73
C. Application de modèles plus élaborés	74
1. Modèle à trois couches	75
2. Application d'un modèle à gradient de concentration	80
3. Conclusion sur les différents modèles	84
D. Caractérisation par microscopie	84
E. Cinétique de dissolution	88
1. Etude électrochimique	88
2. Suivi ellipsométrique in-situ	90
3. Conclusion et discussion	93
IV. ANODISATION EN MILIEU ACIDE PHOSPHORIQUE	94
A. Introduction	94
B. Etude électrochimique	94
C. Caractérisation ellipsométrique	95
D. Application de modèles plus élaborés	98
1. Modèle à trois couches	98
2. Modèle à gradient de concentration	102
3. Conclusion sur les différents modèles	104
E. Caractérisation par microscopie	105
F. Cinétique de dissolution	106
1. Etude électrochimique	106

2. Suivi ellipsométrique in-situ	107
G. Conclusion et discussion	111
H. Caractérisation par RX	111
V. CONCLUSION	112
BIBLIOGRAPHIE	114

CHAPITRE IV – ELECTROFORMAGE DE NANOFILS DE Bi_2Te_3 115

I. PRÉSENTATION DE Bi_2Te_3	115
A. Introduction	115
B. Préparation des solutions de dépôt	117
II. ETUDE ÉLECTROCHIMIQUE	118
A. Conditions expérimentales générales	118
B. Préparation de la membrane	118
1. Méthode d'anodisation et de dissolution	118
2. Etude du comportement de la membrane en milieu HNO_3 1M	118
C. Etude électrochimique analytique	119
1. Etude sur aluminium massif	119
2. Etude sur aluminium anodisé	121
III. SYNTHÈSE ÉLECTROCHIMIQUE DE NANOFILS	125
A. Voie potentiostatique	125
1. Introduction	125
2. Etude sur alumine poreuse	126
B. Voie intensiostatique	128
IV. CARACTÉRISATIONS	129
A. Préparation des membranes et méthode de synthèse	129
B. Radiocristallographie des rayons X	130
C. Microscopie électronique à balayage	130
V. SUIVI ELLIPSOMÉTRIQUE	132
A. Description du montage optique	132
B. Etude expérimentale	133
1. Simulation	133

Table des matières

2. Résultats expérimentaux	134
3. Conclusion	136
VI.CONCLUSION	137
BIBLIOGRAPHIE	138
CONCLUSION GÉNÉRALE	139
ANNEXE A	141

Introduction générale

Le laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université de Metz a acquis une expérience dans le domaine de la synthèse par voie électrochimique de matériaux développant des propriétés thermoélectriques. De nombreux matériaux (Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$, BiSb) ont été électroformés sous la forme de couches minces. Des études récentes ont montré que de tels matériaux élaborés sous forme de nanofils seraient susceptibles de développer de meilleures performances.

Ce mémoire de thèse s'inscrit dans une nouvelle voie de mise en forme de matériaux à dimensions réduites puisqu'il propose une méthode de synthèse par électrochimie de nanofils de Bi_2Te_3 . Pour cela, nous utilisons une matrice minérale : l'alumine poreuse.

L'anodisation de l'aluminium peut conduire, dans des conditions spécifiques, à la formation d'une couche poreuse d'alumine. Les propriétés physicochimiques de l'oxyde d'aluminium ainsi que la possibilité de contrôle des paramètres morphologiques rendent ce matériau extrêmement intéressant pour notre étude. Dans le premier chapitre, nous avons accompli un état de l'art concernant le processus de formation de l'alumine poreuse. Les facteurs expérimentaux de formation d'une couche d'alumine présentant une structure poreuse sont discutés. Nous présentons également une sélection d'applications technologiques obtenues par l'utilisation de la structure poreuse de l'alumine.

Nous avons collaboré avec le Groupe spectrométrie des interfaces du Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces de l'université de Metz afin de caractériser l'alumine par ellipsométrie spectroscopique. Le chapitre II rappelle le principe de cette technique de caractérisation indirecte et non destructive : elle nécessite donc l'élaboration de modèles adaptés aux couches d'alumine. Nous présentons les instruments utilisés ainsi que les apports du couplage électrochimie/ellipsométrie : des exemples issus de la bibliographie démontrent la pertinence de ce type de collaboration.

L'étude de la synthèse de membranes d'alumine poreuse est effectuée dans le chapitre III. Deux électrolytes, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, sont successivement utilisés. Une étude de caractérisation par ellipsométrie spectroscopique suivant les conditions expérimentales d'anodisation est accomplie. Les résultats obtenus par différents modèles physiques sont discutés. Le processus de dissolution par voie chimique de l'alumine est étudié par ellipsométrie spectroscopique in-situ.

L'électroformage de tellure de bismuth dans les pores d'alumine est étudié dans le chapitre IV. Une étude électrochimique nous permet de définir les conditions expérimentales optimales. Les synthèses de nanofils par voies potentiostatique et intentiostatique sont discutées. Enfin, nous présentons les résultats qualitatifs d'un suivi in-situ par ellipsométrie monochromatique des phénomènes interfaciaux lors du processus d'électroformation de nanofils.

Chapitre I – Principe de formation et applications de l'alumine poreuse

I. Introduction – Les nanofils

Les avancées techniques de cette fin de siècle dans le domaine de la miniaturisation ont permis l'obtention de matériaux de basse dimensionnalité. Des films de nombreux matériaux ont été fabriqués par de multiples techniques (évaporation sous vide, ablation laser, ...) avec une reproductibilité permettant des applications industrielles. En accord avec les théories, la structure bidimensionnelle des films minces permet le développement de propriétés physiques caractéristiques. Dès lors, il apparaît logique d'explorer la voie des composés à caractère unidimensionnels, les nanofils. On définit les nanofils comme des cylindres de diamètres inférieurs ou égaux à quelques dizaines de nanomètres et dont la longueur est très grande devant le diamètre.

Hicks et Dresselhaus¹ ont étudié théoriquement l'influence de l'anisotropie physique du matériau dans l'augmentation du pouvoir thermoélectrique. Les couches minces orientées cristallographiquement montrent une voie importante d'augmentation du pouvoir thermoélectrique. Le cas des nanofils² a également prouvé son intérêt dans cette voie. Les dimensions envisagées entraînent des propriétés électriques et magnétiques inédites.

De nombreuses études ont porté sur le phénomène de magnétorésistance géante décrit en 1988 par Baibich et al.³. L'intérêt technologique majeur de la magnétorésistance géante provient de la possibilité de détecter des champs magnétiques très faibles. Le phénomène de magnétorésistance géante fut observé dans des systèmes multicouches composés de fines couches de métal magnétique séparées par de fines couches de métal non magnétique. La magnétorésistance géante diminue très rapidement lorsque l'épaisseur des couches atteint quelques nanomètres. Dans le cas de nanofils formés de multicouches, la longueur caractéristique de la magnétorésistance est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres. Cette meilleure sensibilité magnétique permet la fabrication de pointes de lecture plus sensibles et l'accroissement du nombre de données enregistrées pour une même surface.

Les mesures de magnétorésistance sur des nanofils de bismuth² ont montré qu'une transition de semimétal à semiconducteur a lieu lorsque le diamètre passe de 100 à 65 nm. La possibilité de calibrer les diamètres des nanofils est donc un facteur essentiel.

Nous pouvons aussi évoquer la fabrication de nanotubes, structure géométrique hybride, qui peut à la fois être considérée comme monodimensionnelle et bidimensionnelle.

II. Les matrices

Les nanofils peuvent être obtenus par de nombreux procédés. Ainsi Wang et al.⁴ fabriquent des nanofils de PbSe en mélangeant Se en poudre, PbCl₂ et KBH₄. Ce mélange est placé en solution en milieu EDTA à 10°C pendant 4h. Lee et al.⁵ fabriquent des nanofils de Si par ablation laser de poudres en présence de catalyseurs.

Cependant, la nécessité de reproductibilité des structures attendues a entraîné l'utilisation de matrices. Ces matrices sont classées en deux types : les matrices organiques et les matrices inorganiques.

A. Membranes organiques

Les membranes organiques sont formées à partir de films de polymère (polycarbonate, PolyÉthylèneTéréphtalate, ...). Le film est bombardé par des ions accélérés dans un cyclotron. Ces ions produisent des impacts à la surface du film (la densité de traces est fonction de la vitesse de défilement du film polymère et de la densité d'ions, elle peut être contrôlée entre 10⁵ et 10¹⁰ cm⁻²). Le film irradié est alors placé dans un bain de soude qui permet de révéler les traces et conduit à la formation de pores dont le diamètre est fonction de la durée de l'attaque chimique (les diamètres accessibles sont compris entre 15nm et quelques microns)⁶.

La faible tenue en température de ce genre de matrice rend difficile tout traitement thermique sur les fils formés. De plus, le polymère n'est pas stable chimiquement au cours du temps. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont menées sur les membranes inorganiques plus inertes d'un point de vue physicochimique.

B. Membranes inorganiques

L'oxydation de certains métaux entraîne la formation d'une couche compacte isolante. Ces métaux, appelés métaux valves, sont l'aluminium (avec pour oxyde formé Al₂O₃), le titane (TiO₂), le tantale (Ta₂O₅), le niobium (Nb₂O₅) et le zirconium (ZrO₂). Par le choix du milieu oxydant et de conditions expérimentales spécifiques, il est possible de créer des

couches poreuses d'oxyde. Cette faculté est depuis longtemps utilisée pour la protection et la coloration de l'aluminium : un pigment est infiltré au sein de la membrane qui est ensuite colmatée par transformation de l'alumine en alumine hydratée par un traitement thermique dans l'eau. Des études ont été menées sur cette hydratation ^{7,8}.

Nous pouvons également citer les membranes de verre⁹. Le principe de fabrication est proche de celui utilisé pour la fabrication des fibres optiques. Deux verres différents sont réunis, un de ces verres étant soluble par attaque acide. La construction de la matrice commence par l'insertion d'un barreau cylindrique de verre, soluble dans l'acide, dans un tube de verre inerte. Le diamètre interne du tube est égal au diamètre externe du barreau inséré. Cet ensemble est alors porté à haute température sous vide afin d'obtenir un fin filament après étirement. Les filaments sont alors rassemblés en paquets et le traitement thermique recommencé jusqu'à l'obtention des diamètres et des densités de pores souhaités. Il est important de prendre en considération les éventuelles interdiffusions entre les deux types de verre à haute température. Ces interdiffusions peuvent mener à la formation d'une phase homogène. Une fois les dimensions atteintes, le verre est découpé suivant la direction perpendiculaire aux fibres et les surfaces sont alors polies. La dissolution est menée en milieu acide chlorhydrique, opération suivie de rinçages répétés. Par cette méthode, il est possible d'obtenir des membranes en nid d'abeille dont les pores atteignent des diamètres de 37nm pour une densité de $3 \cdot 10^{10}$ pores par cm^2 .

Enfin, l'anodisation du silicium en milieu acide fluorhydrique dans des conditions de potentiel adaptées, engendre la formation de silicium poreux^{10, 11}. Le silicium poreux trouve des applications dans de très nombreux domaines : guides d'onde, capteurs, etc ...

C. Conclusions

De nombreux matériaux offrent la possibilité d'obtention de structures poreuses. Cependants l'aluminium apparaît comme le métal le plus intéressant du fait de son abondance et de son faible coût.

III. L'alumine poreuse

A. Principes de formation

1. Processus de formation et de croissance

L'anodisation de l'aluminium, à densité de courant imposée et à potentiel imposé, mène à deux types de couches anodiques : les couches barrières et les couches poreuses¹².

Le processus de formation d'une couche barrière est relativement simple. Considérons une anodisation potentiostatique. Au départ, un fort courant est généré et l'oxyde se forme rapidement. A la suite de cette formation, le courant chute vers une faible valeur stable et la couche est complètement créée. L'épaisseur dépend de la différence de potentiel appliquée et ne peut être augmentée que par le changement du voltage.

L'apparition de la structure poreuse s'explique par le comportement initial de la couche barrière. La figure I-1 représente les différents stades menant à la formation de la structure poreuse¹³.

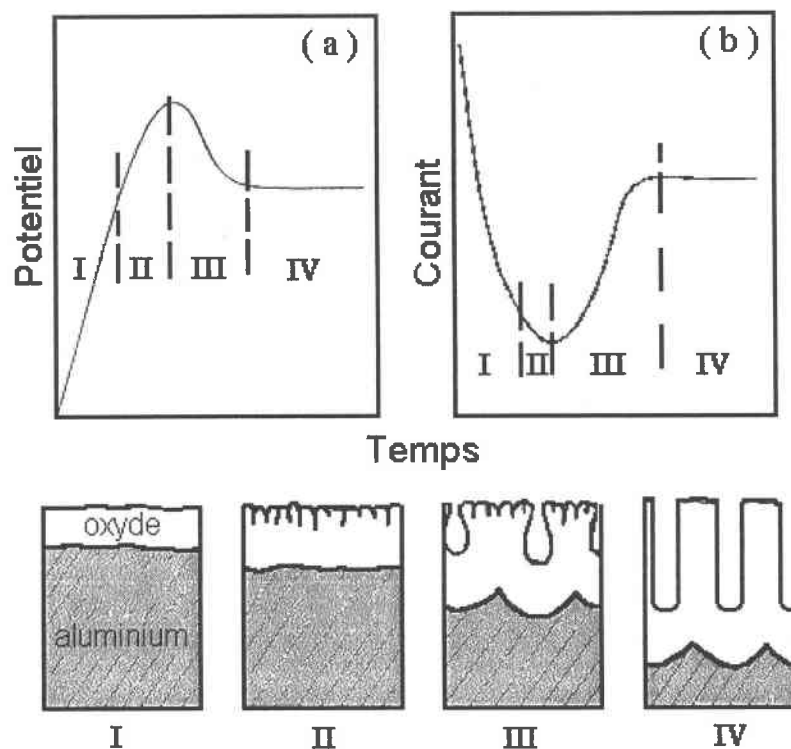


Figure I-1 : Dépendance entre l'évolution de la structure de l'alumine et le courant ou potentiel mesuré

Les couches anodiques formées sur l'aluminium en milieu neutre ont une épaisseur uniforme. Des différences d'épaisseur de l'oxyde ne se rencontrent que dans des régions présentant des défauts surfaciques initiaux. Ainsi la croissance de l'oxyde entraîne un aplanissement des interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte. A l'inverse, pendant l'anodisation de l'aluminium à densité de courant constante en milieu acide, la couche barrière d'oxyde initiale est toujours accompagnée par l'apparition locale de régions plus épaisses au-dessus des irrégularités surfaciques préexistantes du métal. Cet épaissement se prononce de manière de plus en plus marqué pendant que la différence de potentiel augmente, jusqu'à ce que la croissance de la couche poreuse se développe.

Le processus de croissance a été étudié et l'expression suivante

$$i = A * \exp\left(\frac{B * V}{d}\right)$$

i : densité de courant (A/m^2),

V : différence de potentiel à travers l'oxyde (V),

d : épaisseur de la couche barrière (m),

A et B : constantes fonctions de la température

représente la cinétique de croissance de l'oxyde¹⁴. Lorsque le régime de croissance stable est établi (figure I-1-IV), le courant i et la différence de potentiel V sont constants. La répartition du courant est alors uniforme. L'application de cette relation montre que les régions épaisses sont des anomalies qui devraient rapidement disparaître avec la concentration du courant autour des zones plus fines de l'oxyde.

2. Le rapport de Pilling-Bedworth

La comparaison des rendements faradiques permet de mieux appréhender les différences de croissance entre les couches poreuses et les couches barrières. Le rendement faradique au cours de la croissance de couches poreuses est nettement inférieur à 100%. Le calcul du rapport de Pilling-Bedworth pendant la phase de croissance initiale

$$R = \frac{M * d}{a * m * D}$$

M : la masse molaire de l'oxyde formé (g/mol),

D : la densité de l'oxyde formé (g/cm^3),

m : la masse atomique du métal (g/mol),

d : la densité du métal (g/cm³),

a : coefficient stœchiométrique du métal dans l'oxyde

nous donne une indication importante quant à la stabilité de la couche d'oxyde formée. Ce rapport représente le volume d'oxyde formé sur le volume de métal consommé.

$R > 1$: l'oxyde formé est suffisamment dense pour couvrir le métal.

$R < 1$: l'oxyde formé ne parvient pas à couvrir le métal.

Shimizu et al.¹⁴ ont montré que ce rapport est inférieur à 1 pendant les premiers instants de l'anodisation. L'oxyde formé devient instable et par voie de conséquence les régions plus épaisses décrites ci avant apparaissent.

3. Migrations des ions Al³⁺ et O²⁻

Des travaux effectués sur les couches barrières ont montré que les ions O²⁻ et Al³⁺ sont mobiles à travers la couche barrière d'oxyde formée¹⁴. La formation de l'oxyde se produit simultanément aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte. Dans les conditions de croissance de couche poreuse, les ions O²⁻ migrent à travers la couche d'oxyde et font croître la couche à l'interface métal/oxyde. A l'interface oxyde/électrolyte, les ions Al³⁺ ne contribuent pas à la croissance de l'oxyde. Ils passent en solution, soit par dissolution induite par le champ^{15,16}, soit par éjection directe dans l'électrolyte, ou soit, plus vraisemblablement, par une combinaison des deux phénomènes. L'absence de nouvel oxyde à l'interface oxyde/électrolyte a une conséquence importante dans la phase initiale de croissance. La cinétique de croissance de l'oxyde demande une épaisseur constante dans la direction perpendiculaire à l'interface oxyde/électrolyte. La géométrie locale de l'interface métal/oxyde est alors dépendante de la géométrie correspondante de l'interface oxyde/électrolyte.

4. Rugosité de l'interface métal / oxyde

Les différences d'épaisseurs d'oxyde formé entre diverses régions entraînent des tensions mécaniques qui causent des craquements locaux dans l'oxyde (figure I-2a). Les craquements locaux sont attendus plus particulièrement aux endroits où des irrégularités surfaciques préexistent. Ces craquements sont rapidement réparés par de hautes densités de courants locales et par des hausses locales de température induites (figure I-2b). Ces réparations mènent à l'épaississement local de la couche d'oxyde. Ces épaississements provoquent une redistribution et une concentration du courant vers les régions de plus faibles

épaisseurs entre les protubérances. Les surfaces locales de l'oxyde dans ces régions fines montrent maintenant des courbures hémisphériques (figure I-2c). Comme la différence de potentiel augmente et la couche barrière s'épaissit, les protubérances deviennent plus grandes et s'épaississent, toujours en raison des craquements inhérents à ces régions. Cet épaissement continu provoque une augmentation du rayon de courbure des zones fines, d'où une augmentation du champ dans ces zones. Finalement, le champ entre les protubérances atteint un niveau tel que l'épaississement de la couche à l'interface métal/oxyde par la migration des anions O^{2-} est compensé par la dissolution induite par le champ.

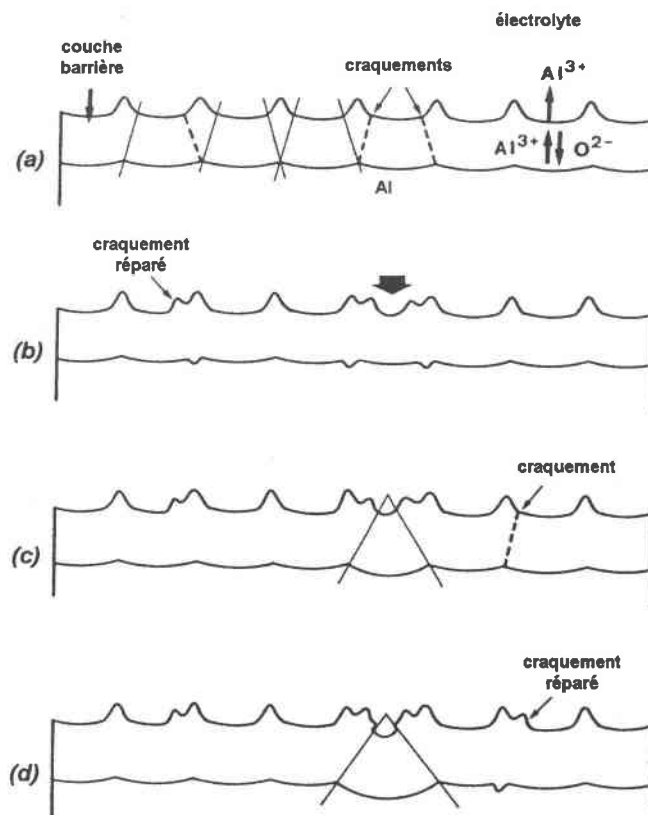
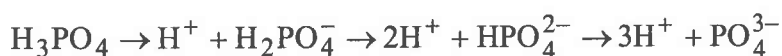


Figure I-2 : Stades successifs conduisant à la formation de pores

5. Formation de l'ion O^{2-}

Les ions O^{2-} et OH^- proviennent de l'eau ou dans certains cas de l'anion associé à l'acide. Des traces d'eau sont souvent nécessaires pour anodiser en milieu non aqueux. L'anodisation de l'aluminium ne se produit que dans des électrolytes acides comportant des anions divalents ou trivalents. Ces acides peuvent former plus d'un anion par les pertes successives de leurs protons.



Les ions divalents ou trivalents sont adsorbés plus fortement à la surface de l'alumine que les ions monovalents, adsorption renforcée par les champs électriques forts. Les molécules d'eau s'adsorbent également à la surface dans de pareilles conditions, les oxygènes chargés négativement proches de la surface. Examinons par exemple le cas de l'acide sulfurique (figure I-3). La figure représente la possibilité de formation de liaisons hydrogènes entre les atomes d'hydrogène d'une molécule d'eau et les atomes d'oxygène des oxyanions. Ces liaisons hydrogènes externes affaiblissent la liaison hydrogène interne de la molécule d'eau. Cet affaiblissement, couplé à l'action du champ, favorise la formation de l'ion O^{2-} ou de l'ion OH^- .

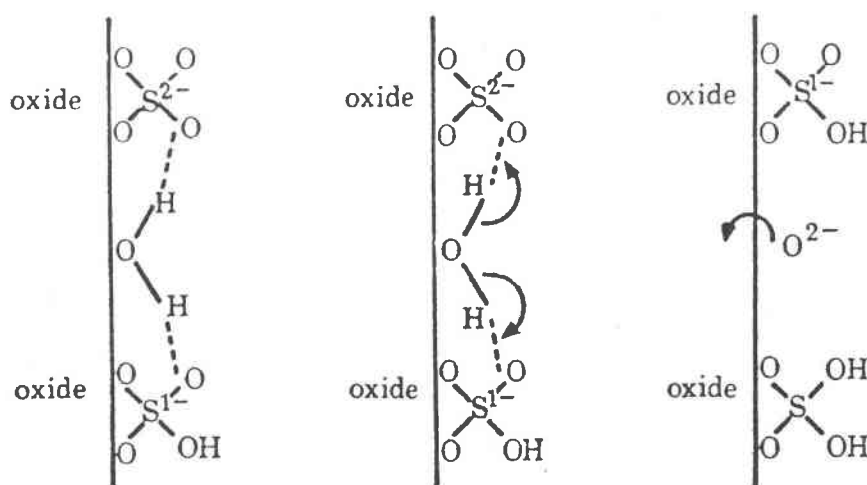


Figure I-3: Principe de formation de l'anion O^{2-} présent dans l'oxyde Al_2O_3

6. Dissolution de l'alumine par le champ électrique

Nous avons vu que le champ électrique joue un rôle important dans la formation des pores. Précisons le processus de dissolution induite par ce champ électrique. L'alumine est principalement de nature ionique. Sa dissolution est donc provoquée par la rupture des liaisons Al-O dans le réseau, rupture dont les produits sont $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et probablement H_2O . Tout facteur affaiblissant la liaison Al-O facilite le processus de dissolution en diminuant l'énergie d'activation effective de dissolution. Deux facteurs apparaissent évident ici, les liaisons hydrogènes des régions externes de la couche barrière et le champ électrique à travers

l'interface oxyde/électrolyte à la base des pores. Ce sont les ions OH^- momentanément captifs dans le réseau qui vont le plus contribuer à cette liaison hydrogène, avant de se décomposer en O^{2-} et H^+ et de migrer. La figure I-4a montre l'oxyde, représenté schématiquement dans une structure NaCl pour des raisons de simplicité. L'application du champ polarise les liaisons dans l'oxyde (figure I-4b). Aux environs de la surface, les liaisons Al-O gagnent en longueur car les ions O^{2-} sont attirés à l'intérieur de l'oxyde et les ions Al^{3+} vers l'électrolyte (figure I-4c). La solvation des ions Al^{3+} par les molécules d'eau et l'enlèvement des ions O^{2-} par les protons sont facilités (figure I-4d).

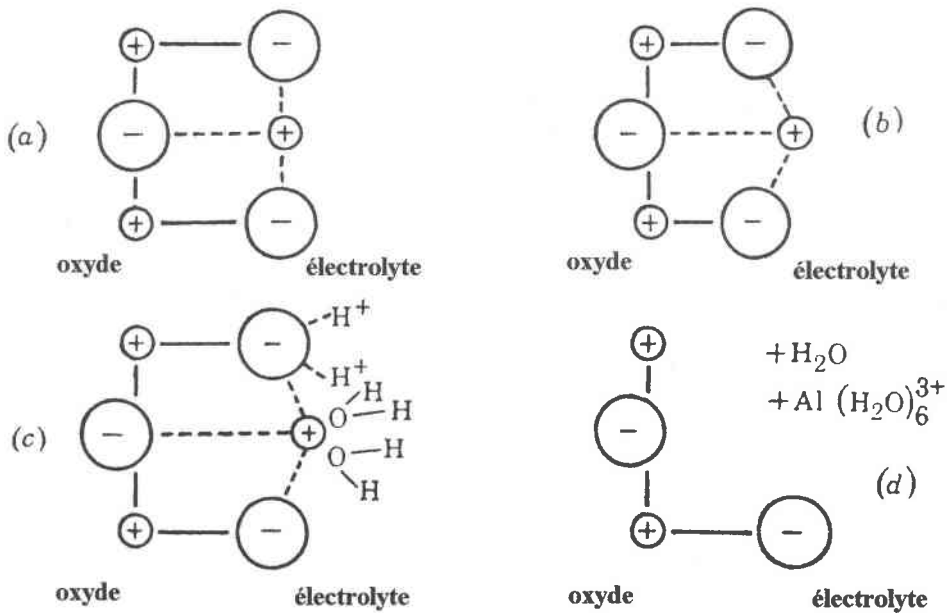


Figure I-4 : Principe de dissolution induite par le champ électrique

7. Origine de la structure poreuse en nid d'abeille

En considérant la formation de l'oxyde et sa dissolution simultanée, il est possible de déterminer la forme finale de la couche. Considérons un point singulier. Lorsque la dissolution commence à ce point, l'épaisseur de la couche est réduite et le courant se concentre en ce point. Cette focalisation du courant entraîne une élévation de la température de l'électrolyte, élévation favorisant la dissolution. Ce mécanisme devrait permettre la croissance perpétuelle du pore. Pourtant d'autres facteurs interviennent et stoppent ce processus ou entraînent la formation d'autres pores.

Du fait de l'attaque ponctuelle, le courant crée un champ sphérique autour de ce point. Ce champ délimite la cellule, représentation géométrique de l'ensemble pore + parois. La

généralisation de la formation de cellules en de multiples points entraîne une structure compacte et optimale : la structure en nid d'abeille. Chaque cellule est alors inscrite dans un hexagone et contient en son centre un pore de forme cylindrique dont la base est de forme sphérique.

L'obtention de la structure en nid d'abeille n'est pas immédiate. Les conditions entraînant la formation de couches poreuses sont nombreuses. Cependant, elles ne mènent pas toutes à la formation de couches hexagonales compactes. Des auteurs se sont attachés à définir les conditions optimales^{17, 18}. L'anodisation est accomplie à différence de potentiel constante. Le substrat doit être sans défaut, de haute pureté et approcher le plan moléculaire. Un traitement thermique permet d'éliminer le stress mécanique du substrat. La solution électrolytique est constamment renouvelée et maintenue à une température stricte.

B. Grandeurs caractéristiques

La structure de la couche poreuse d'alumine peut être caractérisée par quatre grandeurs :

- La densité de pores
- Le diamètre de la cellule
- L'épaisseur de la couche barrière
- L'épaisseur de la couche poreuse

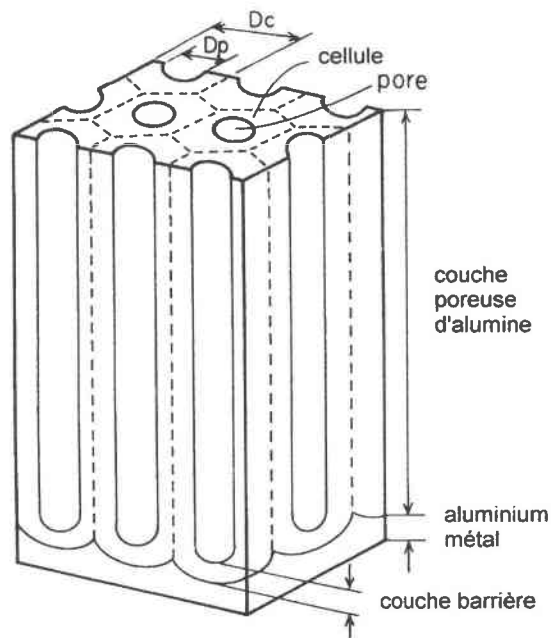


Figure I-5 : Coupe de la structure hexagonale compacte de l'alumine poreuse

L'utilisation de la technique ellipsométrique comme outil de caractérisation de ces grandeurs sera discutée dans le chapitre II.

1. Densité de pores – Diamètre de la cellule

La densité de pores de l'alumine poreuse peut atteindre 10^{11} pores par cm^2 . O'Sullivan et al.¹⁵ montrent que la taille des cellules augmente avec le voltage, ce qui implique une baisse de la densité de pores. Cette grandeur est mesurée par microscopie électronique. L'image de la surface n'est pas systématiquement représentative. La surface de la membrane présente un aspect rugueux : il est le témoin de la formation initiale. Li et al.¹⁹ soulignent la nécessité d'observer la base des pores pour apercevoir la structure hexagonale. Afin d'accéder à la visualisation du fond de la membrane, deux étapes sont requises. Dans un premier temps, le substrat aluminium est éliminé, soit par amalgamation à partir d'une solution saturée de HgCl_2 , soit par dissolution chimique dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% en masse contenant $5 \cdot 10^{-2}$ M de CuCl_2 . Dans un second temps, la couche barrière est dissoute par immersion dans une solution d'acide phosphorique. On obtient une membrane ouverte de part et d'autre. Cette technique est utilisée pour la fabrication des membranes d'alumine commerciales.

Une méthode alternative existe. Elle consiste à dissoudre complètement l'alumine en milieu acide. Le substrat présente un relief correspondant à l'empreinte des fonds des pores. En mesurant les distances entre chaque centre de cratère, on détermine la distance interpore et donc le diamètre de la cellule. La microscopie à force atomique est ici bien adaptée, les rugosités surfaciques de la membrane étant éliminées.

2. Diamètre des pores

Cette grandeur est mesurée par microscopie électronique à balayage ou à transmission. Les diamètres typiques varient de 5 à 200 nm. Les diamètres des pores de membranes commerciales ont été caractérisés pour chaque face. Hernandez et al.²⁰ appliquent un traitement informatique sur les images électroniques de membranes commerciales. Leurs résultats tendent à prouver la non cylindricité de ces membranes. Des études ont démontré la formation de pores de forme conique (figure I-6). Huang et al.²¹ effectuent une mesure des pores par porosimétrie mercurique. Ils déduisent également une forme conique, le diamètre étant estimé à 3 nm à la base et à 7 nm à la surface.

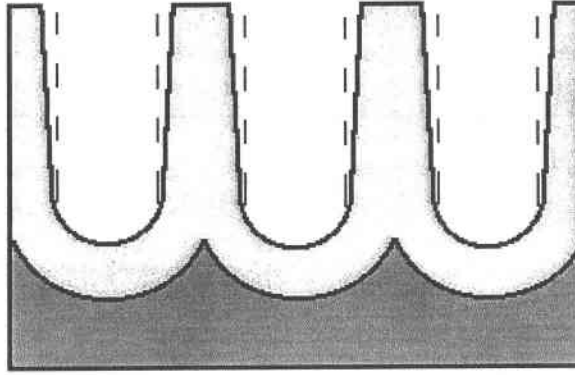


Figure I-6 : Représentation de la forme conique des pores

3. Epaisseur de la couche poreuse

Les épaisseurs typiques varient entre 10 et 100 μm . Elles sont mesurées par profilométrie ou par microscopie électronique à balayage ou à transmission de la section de la membrane. Connaissant la porosité, il est également possible de mesurer cette grandeur. On fait pénétrer du mercure à l'intérieur des pores et on mesure la masse correspondante²¹.

4. Epaisseur de la couche barrière

a) Détermination de l'épaisseur

Cette grandeur est la plus difficile à quantifier. Pour y accéder, la membrane est découpée perpendiculairement à l'axe de croissance par ultramicrotomie. Elle est ensuite mesurée par microscopie électronique à balayage ou à transmission.

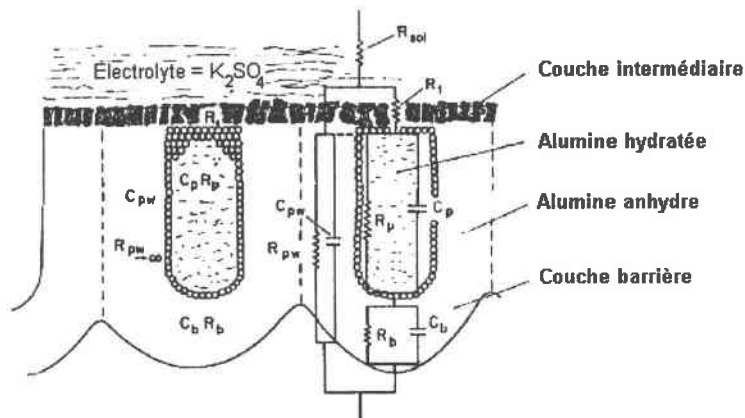


Figure I-7 : Circuit équivalent de la structure poreuse

La spectroscopie d'impédance électrochimique peut être utilisée pour caractériser la couche barrière. Elle permet d'accéder à son épaisseur et à ses constantes diélectriques. La couche poreuse ne peut pas être mise en évidence par cette technique²², l'électrolyte présent dans les pores entraînant un 'court circuit'. Gonzales et al.²³ proposent un circuit équivalent dans le cas de pores bouchés (figure I-7).

b) Méthodes de réduction de la couche barrière

Du fait du caractère isolant de l'alumine, une épaisseur trop importante de la couche barrière empêche les processus d'électrodéposition de se développer. Il faut alors diminuer l'épaisseur de cette couche barrière. Deux techniques principales sont appliquées.

La première technique est une dissolution chimique. La membrane est laissée au contact d'un milieu corrosif. L'attaque se déroule sur l'ensemble des surfaces d'alumine en contact avec l'électrolyte. Cette attaque amoindrit la couche barrière mais augmente également le diamètre des pores.

La seconde est dénommée Voltage Reduce Sequence (VRS). Furneaux et al.²⁴ rappellent ce principe énoncé par O'Sullivan. Il permet l'amoindrissement de l'épaisseur de la couche barrière en diminuant progressivement la différence de potentiel imposée. Ils notent qu'un brusque décrétement entraîne une diminution localisée, et non une diminution globale dans chaque pore. Aussi de faibles pas de décrétement sont effectués.

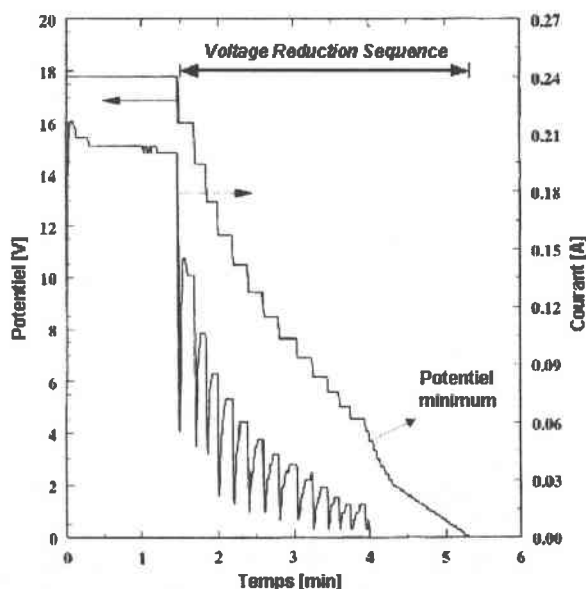


Figure 8 : Suivi des signaux électrochimiques au cours du Voltage Reduce Sequence

Shawaqfeh et Baltus²⁵ emploient cette méthode. Après avoir anodisé à densité de courant constante, ils travaillent à différence de potentiel constante, cette ddp étant la dernière mesurée pendant le processus intentiostatique. Ensuite, ils effectuent une diminution égale à 10% de la ddp imposée, cette diminution étant opérée après stabilisation de la ddp (figure I-8).

C. Loi de croissance de la couche poreuse d'alumine

Les nombreux travaux de Paternaraki ont permis l'établissement de lois globales régissant la croissance de l'alumine poreuse en milieu acide sulfurique. Elles s'appuient sur la comparaison des différences de masses avant et après anodisation. Les anodisations sont menées en mode intentiostatique. En appliquant la loi de Faraday²⁶ et en formulant l'approximation que la dissolution ne se passe qu'à l'intérieur des pores et non à la surface, on peut calculer la masse d'alumine dissoute.

Shawaqfeh et Baltus²⁵ donnent une synthèse de cette théorie :

$$h = k \cdot t \quad (1)$$

L'épaisseur globale $h(\text{cm})$ de la couche d'alumine varie linéairement avec le temps $t(\text{s})$, $k(\text{cm.s}^{-1})$ étant le taux de croissance fonction de l'électrolyte et des conditions d'anodisations.

$$n = n_0 \cdot i^{-\alpha} \quad (2)$$

n est la densité de pores (cm^{-2}), i la densité de courant (mA/cm^2), n_0 et α des constantes fonction uniquement de la température.

En considérant la formation d'une couche non poreuse, on peut calculer la masse d'oxyde formé (g)

$$m_t = \eta \times \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times A_t \times i \times t}{6F} \quad (3)$$

où $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est la masse molaire de l'alumine (g.mol^{-1}), A_t l'aire totale anodisée (cm^2), F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$) et η le rendement coulométrique (%). η est indépendant de la densité de courant et du temps d'anodisation. Par exemple, en milieu acide phosphorique, η est égal à 43%, 75% et 83% pour des températures respectivement de 20, 25 et 30°C.

La masse m_p du film d'alumine poreuse est reliée à la masse d'aluminium consommée

$$m_p = (m_{Al})_\eta + m_f - m_i \quad (4)$$

où m_i et m_f sont les masses de l'échantillon anodisé avant et après anodisation, $(m_{Al})_\eta$ la masse d'aluminium convertie en alumine calculée par

$$(m_{Al})_\eta = \eta \times \frac{2M_{Al} \times A_t \times i \times t}{6F} \quad (5)$$

L'équation (4) prend en compte la masse d'oxygène incorporée dans l'alumine.

La différence entre m_i et m_p est la masse d'oxyde dissout. Cette différence est en relation avec l'aire A_p de la base des pores par la relation

$$\frac{A_p}{A_t} = \frac{m_t - m_p}{m_t} \quad (6)$$

donnant la porosité, la couche poreuse étant tenue comme largement supérieure à la couche barrière. Paternarakis et Moussoutzanis²⁷ donnent une autre expression de la porosité en milieu acide sulfurique. Elle est une fonction de second ordre du temps

$$\frac{A_p}{A_t} = \frac{\pi}{4} (\beta_0 + \beta_1 t + \beta_2 t^2) \quad (7)$$

où les coefficients β sont dépendants de la température et de la densité de courant.

D. Electrolytes

1. Les différents électrolytes

Les électrolytes généralement utilisés pour l'obtention de matrices poreuses sont l'acide sulfurique, l'acide oxalique, l'acide phosphorique, l'acide citrique et l'acide chromique. Ce dernier est abandonné pour des raisons de toxicité. L'acide phosphorique est l'électrolyte le plus couramment employé. L'imposition de fortes tensions entraîne un courant relativement faible et une élévation de la température modérée. Il est intéressant de noter que ces électrolytes sont polyprotiques.

Comparant les anodisations en milieu phosphorique, chromique et sulfurique, Pavlovic et al.²⁸ déduisent la plus grande porosité induite par l'acide phosphorique. Alors que les deux autres électrolytes induisent une structure hexagonale, l'acide phosphorique induit une structure moins géométrique. Des vues en coupe conduisent aux conclusions suivantes :

Diamètre des pores : $d(\text{H}_3\text{PO}_4) > d(\text{H}_2\text{CrO}_4) > d(\text{H}_2\text{SO}_4)$

Epaisseur des parois : $d(\text{H}_2\text{CrO}_4) > d(\text{H}_2\text{SO}_4) > d(\text{H}_3\text{PO}_4)$

Densité de pores : $n(\text{H}_2\text{SO}_4) > n(\text{H}_2\text{CrO}_4) > n(\text{H}_3\text{PO}_4)$

Il a été noté une élévation de la température à la base des pores. L'agitation permet une répartition homogène de l'électrolyte et ainsi de maintenir une température égale en tout point de la solution. En outre, Paternarakis et al.²⁹ ont montré que l'agitation entraîne une masse plus grande d'alumine formée et une plus faible porosité de la couche poreuse.

Récemment, il a été reporté la croissance de structure en nid d'abeille d'alumine en utilisant un électrolyte organique non aqueux³⁰. Le solvant est un mélange de γ -butyrolactone et d'éthylène glycol. La solution est l'acide dodécanedioïque de concentration 0,16 M. Les différences de potentiel appliquées sont de 300 à 600 V. L'aluminium n'étant pas soluble dans ce milieu, il précipite sous la forme de carboxylate d'aluminium à l'intérieur des pores. Le film anodique formé est un composite engageant l'oxyde et le solvant. Ses constantes diélectriques sont inférieures à celles de l'alumine.

2. Incorporation de l'anion de l'électrolyte

L'action dissolvante ne se passe pas sans incorporation de l'anion dans la couche d'alumine formée (figure I-9). Thompson et Wood³¹ classent les différents électrolytes en fonction de leur pouvoir de contamination (tableau I-1) :

$$R = \frac{\text{Epaisseur de la couche pure d'alumine}}{\text{Epaisseur de la couche d'alumine contaminée par l'anion}}$$

Electrolyte	R
Sulfurique	0,05
Oxalique	0,1
Phosphorique	0,5
Chromique	∞

Tableau I-1 : Pouvoir de contamination R de l'alumine en fonction de l'électrolyte

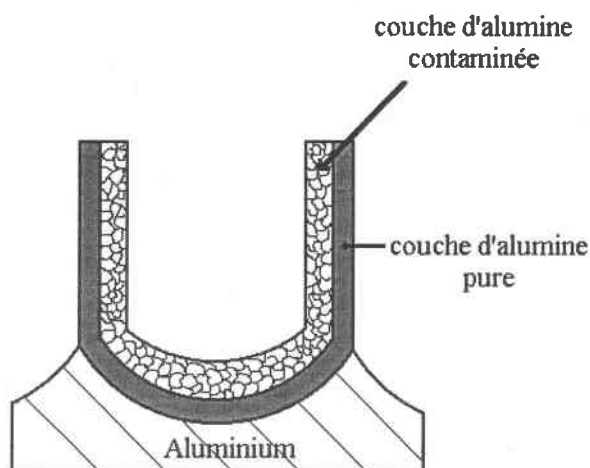


Figure I-9 : Représentation de la couche d'alumine contaminée par l'anion de l'électrolyte

Il apparaît ainsi que l'anion sulfate est fortement incorporé dans l'alumine formée alors que l'ion chromate ne l'est pas du tout.

Patermarakis et al.³² se sont intéressés à l'incorporation de l'électrolyte (H_2SO_4) dans la couche poreuse. Ils ont utilisé la réaction de décomposition du méthanol à haute température, qui en présence de sulfate se déshydrate. Ils ont, en outre, étudié la concentration de l'électrolyte à l'intérieur des pores pendant l'anodisation³³. La concentration augmente linéairement vers la base du pore.

E. Substrat

1. Pureté

Les impuretés sont susceptibles de passer dans la couche oxydée. La structure de la membrane est très fortement dépendante de la pureté de l'aluminium métal de départ. En effet, les impuretés entraînent des défauts dans la structure poreuse idéale.

Nous pouvons souligner les très nombreuses études sur la croissance et la caractérisation des couches d'alumine non poreuses. Menées par l'équipe de corrosion de l'université de Manchester, elles s'attachent à déterminer le rôle des impuretés du substrat, leur migration à travers la couche barrière, le rôle de l'électrolyte et son incorporation³⁴. Ce groupe de recherche montre l'efficacité de la technique *Glow Discharge Optical Emitter Spectroscopy* pour la détermination des incorporations dans la couche d'alumine^{35, 36}.

2. Préparation

La préparation du substrat s'avère essentielle du fait des dimensions nanométriques de la structure fabriquée. Des sections d'alumine (10 nm³⁷, 50 nm) obtenues par ultramicrotomie sont observées. La porosité se développe à partir des défauts initiaux en accord avec les principes énoncés.

La plupart des auteurs emploient un électropolissage afin de supprimer la rugosité résiduelle. Il est intéressant de noter la possibilité d'obtention de surfaces organisées après électropolissage du substrat. Ainsi Konovalov et al.³⁸ définissent des gammes de potentiels entraînant des arrangements géométriques lors de l'électropolissage de l'aluminium.

Cependant, Zwilling et al.³⁹ remarquent un effet néfaste de cette opération, jugée trop agressive.

Des études ont porté sur la formation de défauts dans la structure poreuse. Ces défauts, en partant d'aluminium de haute pureté, sont associés à la dissolution non uniforme de la couche barrière. Cette cause de défaut ne semble pas être mise en jeu lors d'anodisation en milieux oxalique ou sulfurique. Les études concernant les défauts propres à la couche barrière ont été entreprises afin de comprendre l'instabilité électrique de la couche diélectrique⁴⁰. Ces défauts sont constitués de vides et d'oxydes cristallins issus de la contraction du film à la suite de la transformation de l'oxyde, de la phase amorphe vers la phase cristallisée. Les oxydes ou hydroxydes initiaux du substrat sont suggérés comme sites de nucléation. Dans le cas des couches barrières, les défauts peuvent être attribués à l'état initial de la surface métallique. Thompson et al.⁴⁰ ont observé les défauts de la couche barrière obtenue en milieu pentaborate de sodium. Ils montrent que ces défauts (73~200 nm) peuvent être diminués par électropolissage. Dans le cas de couches poreuses, les défauts ne peuvent être attribués à la surface du matériau, la croissance ayant lieu aux deux interfaces (substrat/oxyde et oxyde/électrolyte).

Outre l'électropolissage du substrat, d'autres techniques favorisent la croissance d'une couche poreuse en nid d'abeille. Ces deux techniques partent du même constat initial. Lors de l'anodisation, le substrat développe une géométrie périodique de concavités. Plus l'anodisation se prolonge, meilleure est la définition de cette périodicité.

Des auteurs ont proposé une formation d'alumine poreuse en trois étapes. En premier lieu, l'aluminium est anodisé dans les conditions requises pendant une durée pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines d'heures (Figure I-10b). En deuxième lieu, la couche d'alumine

formée est dissoute. Le substrat aluminium est alors préformé (Figure I-10c). Dans un troisième temps, l'anodisation est réitérée dans les mêmes conditions. La géométrie de la couche alors obtenue est nettement plus régulière (Figure I-10d).

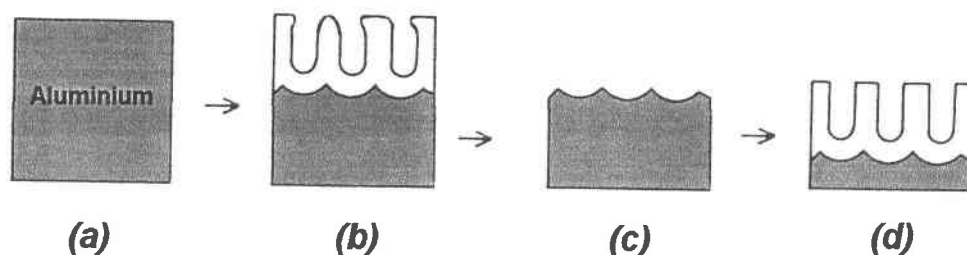


Figure I-10 : Principe de la méthode de double anodisation

Les concavités peuvent être générées mécaniquement. Un moule de SiC est gravé par lithographie à faisceau d'électrons (Figure I-11a). Ce moule est un arrangement hexagonal compact de convexités. L'aluminium et le moule sont placés sous une presse (Figure I-11b), l'aluminium ressortant prétexturé (Figure I-11c). Les régions concaves formées deviennent les bases des pores. Les conditions électrochimiques appliquées se doivent de concorder avec les distances interpores définies mécaniquement. Cette méthode est limitée par la précision du faisceau d'électrons.

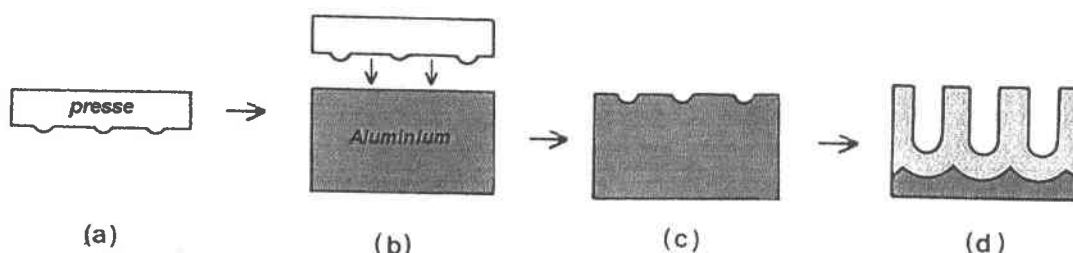


Figure I-11 : Principe d'obtention d'une matrice par précontrainte du substrat

F. Applications

Dans cette partie, nous allons présenter diverses applications issues de l'utilisation de l'alumine poreuse. Hulteen et Martin⁴¹ proposent un état de l'art quant à l'utilisation des membranes, qu'elles soient minérales ou polymériques.

Il est avancé par Li et al.¹⁹ que la formation d'une structure hexagonale compacte parfaite permettra le stockage de 645 gigabits de données par cm^2 alors que la limite technologique par voie de lithographie est évaluée à 258 gigabits par cm^2 .

Vorobyova et al.⁴² utilisent un système en trois couches (figure I-12).

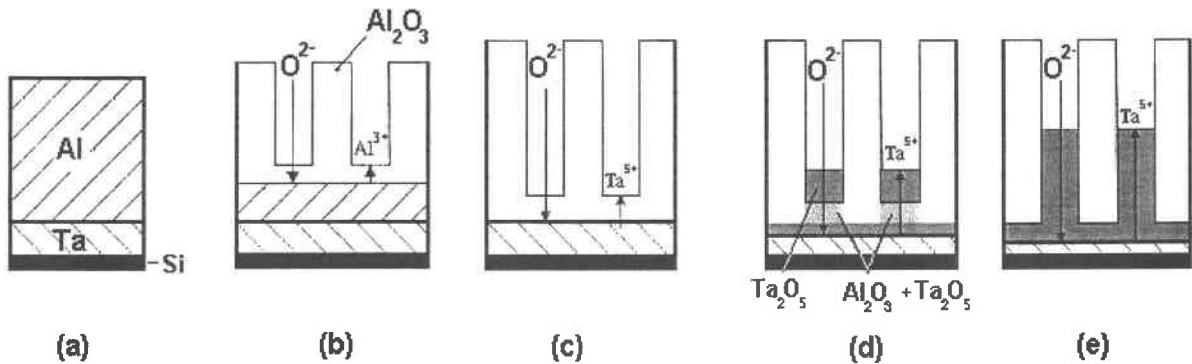


Figure I-12 : Croissance de nanostructures d'oxyde de tantale

Sur un substrat de silicium, ils évaporent une couche de tantale puis une couche d'aluminium (figure I-12a). En anodisant, ils créent la structure poreuse de l'alumine (figure I-12b). Une fois que le fond des pores atteint la couche de tantale, les pores se remplissent d'oxyde de tantale (Ta_2O_5) (figure I-12d). Après dissolution de l'alumine, subsiste une structure de nanofils d'oxyde de tantale sur le substrat de silicium qui peut être utilisée pour fabriquer des structures émettrices de lumière.

1. Masque

Le professeur Masuda et son équipe⁴³ ont développé le concept de réplique issue de la géométrie particulière des membranes d'alumine. De par son état minéral, il est possible d'utiliser la structure poreuse comme moule et par là même de fabriquer toute sorte de matériaux.

On dépose un catalyseur à la surface de la membrane (figure I-13a). Ce catalyseur est le matériau final attendu. Un monomère (méthylméthacrylate) est injecté à l'intérieur des pores de la membrane d'alumine. Il est polymérisé in-situ (figure I-13b). L'alumine et l'aluminium du substrat sont éliminés. Il subsiste l'image inverse de la membrane d'alumine, image formée du polymère (figure I-13c). Le catalyseur initialement déposé se trouve au pied des cylindres de polymère. Le dépôt final débute alors au contact du catalyseur et se propage

jusqu'à l'immersion complète des cylindres (figure I-13d). Le polymère est finalement éliminé par action de l'acétone (figure I-13f).

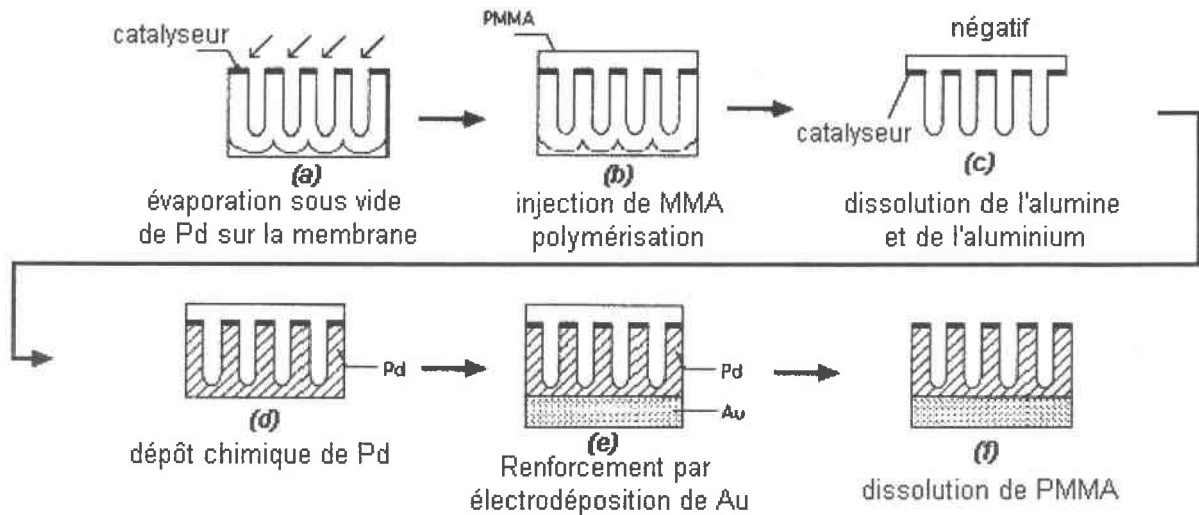


Figure I-13 : Méthode de réplique de la structure poreuse

Par cette méthode, des films poreux sont synthétisés^{44,45}. À partir de ces films, des électrodes sont fabriquées : électrodes de platine⁴⁶, électrodes de palladium⁴⁷, électrodes de diamant dopé au bore⁴⁸. En arrêtant le dépôt du matériau avant qu'il n'atteigne le sommet des cylindres, on obtient un ensemble régulier d'îlots⁴⁹.

2. Utilisation de l'alumine poreuse en tant que filtre

Des études ont porté sur l'utilisation de membranes d'alumine en tant que membranes catalytiques^{50, 51}. Cependant les recherches s'orientent plus volontiers vers l'élaboration de membranes à partir de poudres, les pores ainsi créés ayant des diamètres de l'ordre du nanomètre. Itoh et al.⁵² forment une membrane poreuse en partant d'un tube d'aluminium. Ce tube subit une anodisation interne (figure I-14a). Le substrat aluminium est ensuite enlevé sur la face externe du tube (figure I-14b) et la couche barrière dissoute (figure I-14c). Ce tube poreux a une épaisseur de parois de 35 à 40 μm et des pores de diamètres compris entre 20 et 50 nm. Il démontre une perméabilité sélective pour des gaz inorganiques.

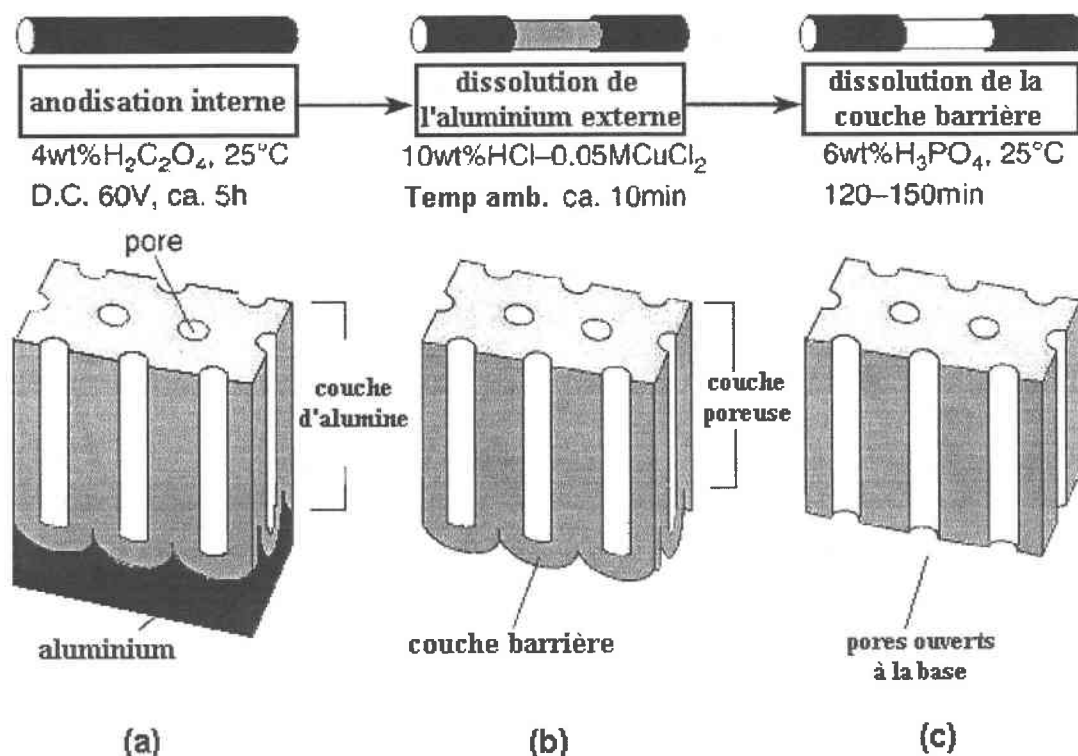


Figure I-14 : Principe de formation d'un tube poreux par anodisation interne

Hoyer et al.⁵³ préparent une membrane dont les pores disposent de diamètres différents. Une première anodisation (figure I-15b) est suivie d'un élargissement des pores (figure I-15c), puis l'anodisation reprend (figure I-15d). Cette membrane est envisagée dans les systèmes de filtration.

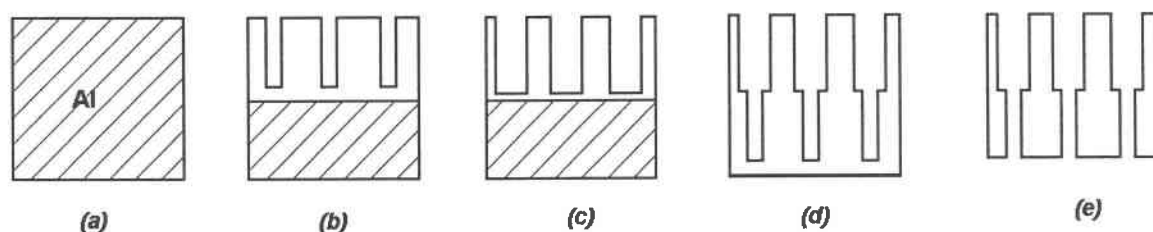


Figure I-15 : Principe de formation d'une membrane à double diamètre

3. Synthèse de nanostructures

a) Synthèse de nanotubes

En utilisant une solution supersaturée de TiF_4 , Imai et al⁵⁴ ont formé des nanotubes de TiO_2 à partir d'une membrane commerciale. Le dépôt se formant sur les parois, il est possible de contrôler le diamètre intérieur des nanotubes et d'arriver jusqu'à la fabrication de nanofils. Le substrat alumine est éliminé par immersion dans l'ammoniaque ($\text{pH}=12$) pendant plusieurs jours. Les applications visées sont la catalyse (photocatalyse) et la filtration.

De très nombreuses études ont porté sur la synthèse de nanotubes de carbone⁵⁵. Découverts par Iijima en 1991⁵⁶, ces nanostructures peuvent être réalisées par *arc discharge* ou ablation laser. De nombreuses applications sont envisagées, notamment des émetteurs d'électron, sondes pour microscopie électronique à balayage et sondes électrochimiques. Les nanotubes de carbone peuvent être obtenus par différentes voies : décomposition thermique catalytique d'éthylène par le cobalt préalablement électrodéposé au fond des pores, 'electron cyclotron resonance chemical vapor deposition' à partir de gaz précurseurs, acétylène et argon.

Shelimov et Moskovits⁵⁷ fabriquent des nanotubes de BN par décomposition thermique à 750°C de 2,4,6-trichloroborazine. Des nanotubes à multiples parois sont préparés (C/BN/C). Ces nanotubes de BN peuvent être remplis de Cu par électrodéposition.

b) Synthèse de nanofils

Routkevitch et al⁵⁸ proposent une synthèse de l'art et une prospective enthousiasmante de l'emploi des membranes d'alumine comme matrice pour la synthèse de nanofils.

i. Méthodes physiques

Dresselhaus et al.^{59, 60} ont fabriqué des nanofils de bismuth en vue d'étudier leurs propriétés thermoélectriques⁶¹. La technique de fabrication de ces fils se base sur le faible point de fusion du bismuth. Une membrane d'alumine recouverte d'une plaque de graphite ferme une enceinte où est placé le bismuth métal (figure I-16). L'ensemble du système est sous vide. L'enceinte est lentement montée en température, le bismuth s'évapore et pénètre la membrane. Au contact de la plaque de graphite, le bismuth se condense. Le remplissage des pores se termine lorsque des gouttes de bismuth apparaissent à la base de la membrane.

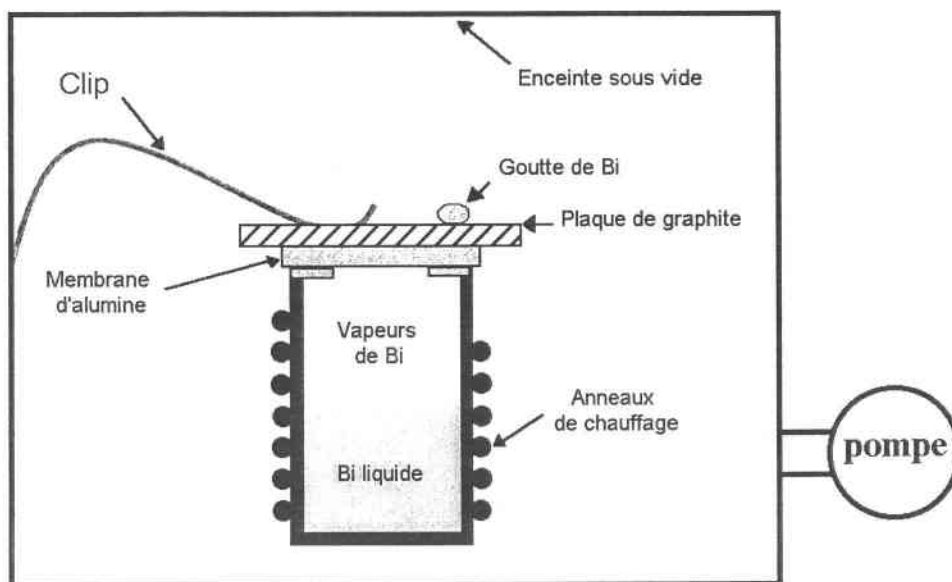


Figure I-16 : Schéma de la chambre d'injection

Ces fils ont des diamètres de 10 à 120 nm pour une densité de pores de 7.10^{10} fils/cm². Les propriétés de magnéto-transport ont été évaluées⁶² et les fils présentent, pour les diamètres inférieurs à la centaine de nanomètre, des transitions quantiques semimétal-semiconducteur intéressantes. Les nanofils obtenus sont des monocristaux⁶³. L'observation des fils par microscopie électronique à balayage est effectuée après dissolution de la membrane par H_3PO_4 et H_2CrO_4 , électrolytes qui n'affectent pas les fils de bismuth.

Cheng et al.⁶⁴ fabriquent des nanofils monocristallins de GaN. Ces nanofils sont obtenus par réaction de vapeurs de Ga_2O dans une atmosphère constante d'ammoniaque à 1000°C en présence de catalyseurs d'indium.

ii. Par électrochimie

De très nombreuses études portent sur la synthèse de nanofils d'alliages magnétiques développant des propriétés de magnéto-résistance géante. Les éléments magnétiques étudiés sont le cobalt, le fer et le nickel et des éléments non magnétiques tels que le cuivre et l'argent. L'influence de la structure cristallographique⁶⁵ des nanofils est mise en évidence. Les traitements thermiques, rendus possibles par la tenue en température de l'alumine, entraînent un accroissement de la magnéto-résistance géante.

Sapp et al.⁶⁶ ont démontré la faisabilité du processus d'électrodéposition de Bi_2Te_3 dans une membrane d'alumine. Cette matrice minérale d'origine commerciale a été métallisée

et les conditions électrochimiques de synthèse sont directement issues des recherches menées au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux⁶⁷.

Routkevitch et al.⁶⁸ ont électrodéposé du CdS, de diamètres de 9 à 35 nm, à partir de CdCl_2 et de soufre élémentaire dissous en milieu DiMéthylSulfOxyde. Ils notent, en outre, la difficulté d'électrodeposer dans des pores de diamètres très faibles, les défauts ayant une influence défavorable dans le processus. Une étude théorique de diffraction X montre la difficulté de l'analyse de nanofils insérés dans la matrice.

AlMawlawi et al.⁶⁹ ont électrodéposé des nanoparticules de fer dans l'optique d'en étudier leur coercitivité. Le milieu de dépôt est le suivant : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 120g/l, acide borique 45g/l et acide ascorbique 1g/l (pH=3.0).

4. Autres applications

Les propriétés électriques de l'aluminium anodisé varient avec l'humidité relative de l'atmosphère. En contrôlant les dimensions de la couche poreuse, il est possible de définir des domaines de sensibilité de détection⁷⁰.

La périodicité bidimensionnelle de la membrane d'alumine peut être mise à profit pour la fabrication de cristaux photoniques⁷¹ (figure I-17).

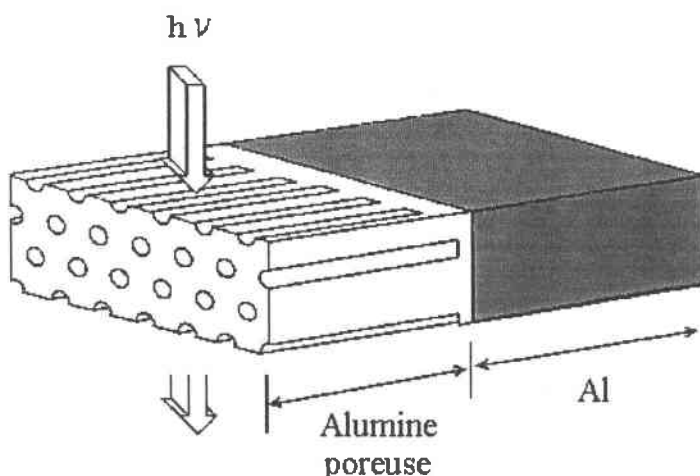


Figure I-17 : Utilisation de l'alumine poreuse en tant que cristal photonique

Les cristaux photoniques sont des systèmes où une structure périodique diélectrique est capable d'inhiber l'émission spontanée et de focaliser fortement la lumière dans une

certaine gamme de fréquence. L'alumine peut être considérée comme un arrangement spatial périodique de différents indices de réfraction. Une telle structure présente une bande d'arrêt dans ses propriétés de transmission électromagnétiques. Des applications potentielles apparaissent dans le domaine optoélectronique.

L'alumine est utilisée dans la conversion photothermique de l'énergie solaire⁷². Afin d'améliorer le rendement, du nickel est incorporé dans les pores par électrodéposition en milieu sulfate de nickel. Les investigations électrochimiques concernant les conditions de déposition montrent un seuil en mode potentiostatique. En deçà d'une valeur de potentiel, le dépôt de nickel ne se forme pas. Il est montré que l'optimisation de ce rendement ne nécessite pas un remplissage complet des pores.

La haute densité de pores offerte par l'alumine poreuse est également envisagée dans le domaine de l'affichage en remplacement des écrans à cristaux liquides. Holland et al.⁷³ proposent le procédé de fabrication décrit dans la figure I-18.

La membrane est métallisée puis remplie de nickel (figure I-18-1). Un électropolissage assisté par ordinateur diminue la longueur des fils de nickel d'une longueur approximativement égale à deux fois le diamètre des pores (figure I-18-2). Une couche (Ni ou Nb) est évaporée à la surface, un traitement chimique permettant d'éliminer les résidus déposés sur les parois des pores (figure I-18-3). La membrane est ensuite plongée dans KOH, ce qui entraîne un élargissement des parois d'alumine (figure I-18-4). Du molybdène est déposé sur la membrane et forme des cônes sur les fils de nickel (figure I-18-5).

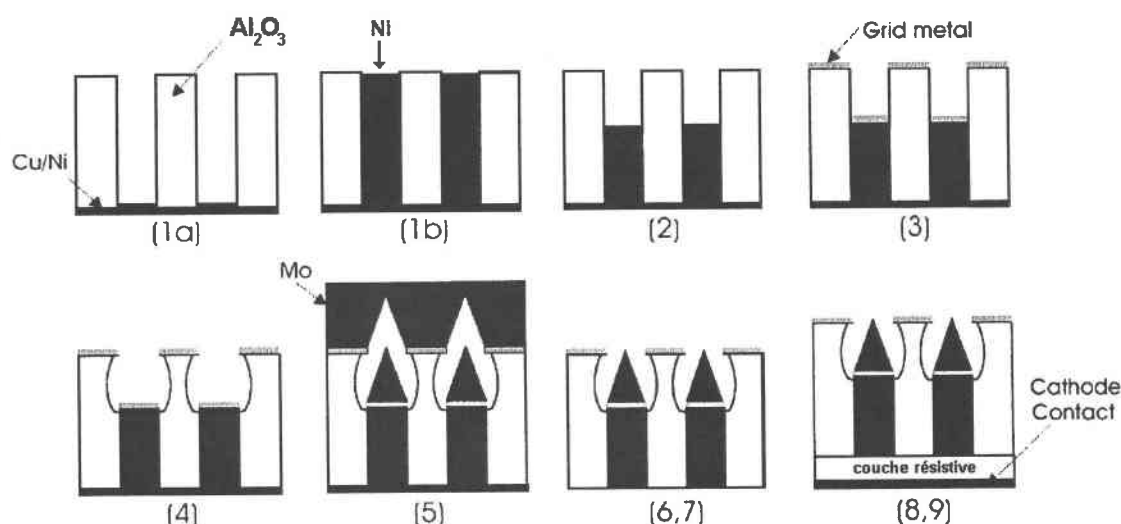


Figure I-18 : Utilisation de l'alumine dans la fabrication d'écrans

Bibliographie

- ¹ HICKS L. D., DRESSELHAUS Mildred S., Physical Review B - Vol. 47, No. 19 - pp. 12727-12731, (1993), Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.
- ² HEREMANS J., TRUSH C. M., LIN Yu-Ming, CRONIN S., ZHANG Zhibo, Physical Review B - Vol. 61, No. 4 - pp. 2921-2930, (2000), Bismuth nanowire arrays: Synthesis and galvanomagnetic properties.
- ³ BAIBICH M. N., BROTO J. M., FERT A., NGUYEN VAN DAU F., PETROFF F., Physical Review Letters, Vol. 61, p 2472, (1988)
- ⁴ WANG W., GENG Y., QIAN Y., JI M., LIU X., Advanced Materials - Vol. 10, No. 17 - pp. 1479-1481, (1998).
- ⁵ LEE S. T., WANG N., LEE C. S., Materials Science & Engineering A - Vol. 286 - pp. 16-23, (2000), Semiconductor nanowires: synthesis, structure and properties.
- ⁶ DUBOIS S., DUVAIL J. L., PIRAUX L., L'Actualité chimique - No. 4 - pp. 42-49, (2000).
- ⁷ PATERMARAKIS G., PAPANDREADIS N., Electrochimica Acta - Vol. 38, No. 10 - pp. 1413-1420, (1993).
- ⁸ LOPEZ V., OTERO E., BAUTISTA A., GONZALEZ J. A., Surface and Coatings Technology - Vol. 124 - pp. 76-84, (2000), Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths.
- ⁹ TONUCCI R. J., JUSTUS B. L., CAMPILLO A. J., FORD C. E., Science - Vol. 258 - pp. 783-785, (1992).
- ¹⁰ NAKAGAWA T., SUGIYAMA H., KOSHIDA N., Japanese Journal of Applied Physics - Vol. 37, No. 12 - pp. 7186-7189, (1998), Fabrication of periodic Si nanostructure by controlled anodization.
- ¹¹ BISI, O., OSSICINI Stefano, PAVESI L., Surface Science Reports, Vol 38, pp. 1-126, (2000), Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics
- ¹² KELLER F., HUNTER M. S., ROBINSON D. L., Journal of the Electrochemical Society - Vol. 100, No. 9 - pp. 411-419, (1953), Structural features of oxide coatings on aluminum.
- ¹³ PARKHUTIK V. P., SHERSHULSKY V. I., Journal of Physics. D, Applied physics - No. 25 - pp. 1258-1263, (1992), Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium.

- ¹⁴ SHIMIZU K., KOBAYASHI K., THOMPSON G. E., WOOD G. C., *Philosophical Magazine A* - Vol. 66, No. 4 - pp. 643-652, (1992), Development of porous anodic films on aluminium.
- ¹⁵ O'SULLIVAN J. P., WOOD G. C., *Proceedings of the Royal Society of London A* - Vol. 317 - pp. 551-543, (1970), The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium.
- ¹⁶ THOMPSON G. E., FURNEAUX R. C., WOOD G. C., RICHARDSON J. A., GOODE J. S., *Nature* - Vol. 272 - pp. 433-435, (1978), Nucleation and growth of porous anodic films on aluminum.
- ¹⁷ MASUDA H., HASEGWA F., *Journal of the Electrochemical Society* - Vol. 144, No. 5 - pp. 127-130, (1997), Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution,
- ¹⁸ MASUDA H., YADA K., OSAKA A., *Japanese Journal of Applied Physics* - Vol. 37, No. 11 - pp. 1340-1342, (1998), Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution,
- ¹⁹ LI A. P., MULLER F., BIRNER A., NIELSCH K., GOSELE U., *Advanced Materials* - Vol. 11, No. 6 - pp. 483-487, (1999), Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina.
- ²⁰ HERNANDEZ A., CALVO J. I., PRADANOS P., RODRIGUEZ M. L., De SAJA J. A., *Journal of Membrane Science* - Vol. 137 - pp. 89-97, (1997), Surface structure of microporous membranes by computerized SEM image analysis applied to anopore filters.
- ²¹ HUANG L-F., SAITO M., MIYAGI M., WADA K., *Applied Optics* - Vol. 32, No. 12 - pp. 2039-2044, (1993), Graded index profile of anodic alumina films that is induced by conical pores.
- ²² DE LAET J., TERRY H., VEREECKEN J., *Electrochimica Acta* - Vol. 41, No. 7 - pp. 1155-1161, (1996), The use of impedance spectroscopy and optical reflection spectroscopy to study modified aluminium surfaces.
- ²³ GONZALEZ J. A., LOPEZ V., BAUTISTA A., OTERO E., NOVOA X. R., *Journal of Applied Electrochemistry* - Vol. 29 - pp. 229-238, (1999), Characterization of porous aluminium oxide films from a.c. impedance measurements.
- ²⁴ FURNEAUX R. C., RIGBY W. R., DAVIDSON A. P., *Nature* - Vol. 337 - pp. 147-149, (1989), The formation of controlled-porosity membranes from anodically aluminium.

- ²⁵ SHAWAQFEH A. T., BALTUS R. E., *Journal of Membrane Science* - Vol. 157 - pp. 147-158, (1999), Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes.
- ²⁶ PATERMARAKIS G., TZOUVELEKIS D., *Electrochimica Acta* - Vol. 39, No. 16 - pp. 2419-2429, (1994), Development of a strict kinetic model for the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium.
- ²⁷ PATERMARAKIS G., MOUSSOUTZANIS K., *Electrochimica Acta* - Vol. 40, No. 6 - pp. 699-708, (1995), Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium.
- ²⁸ PAVLOVIC T., IGNATIEV A., *Thin Solid Films* - Vol. 138 - pp. 97-109, (1986), Optical and microstructural properties of anodically oxidized aluminum.
- ²⁹ PATERMARAKIS G., *Electrochimica Acta* - Vol. 41, No. 16 - pp. 2601-2611, (1996), Transformation of the overall strict kinetic model governing the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium to a form applicable to the non-stirred bath film growth.
- ³⁰ LIU K., ALWITT R. S., SHIMIZU K., *Journal of the Electrochemical Society* - Vol. 147 - pp. 1382-1387, (2000), Cellular porous anodic alumina grown in neutral organic electrolyte - I. Structure, composition, and properties of the films.
- ³¹ THOMPSON G. E., WOOD G. C., *Nature* - Vol. 290 - pp. 230-232, (1981), Porous anodic film formation on aluminium.
- ³² PATERMARAKIS G., MOUSSOUTZANIS K., NIKOPOULOS Nikolaos, *Journal of Solid State Electrochemistry* - No. 3 - pp. 193-204, (1999), Investigation of the incorporation of electrolyte anions in porous anodic Al₂O₃ films by employing a suitable probe catalytic reaction.
- ³³ PATERMARAKIS G., *Journal of Electroanalytical Chemistry* - No. 447 - pp. 25-41, (1998), Development of a theory for the determination of the composition of the anodizing solution inside the pores during the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium by a transport phenomenon analysis.
- ³⁴ WOOD G. C., SKELDON P., THOMPSON G. E., SHIMIZU K., *Journal of the Electrochemical Society* - Vol. 143, No. 1 - pp. 74-83, (1996), A model for the incorporation of electrolyte species into anodic alumina.
- ³⁵ SHIMIZU K., BROWN G. M., HABAZAKI H., KOBAYASHI K., SKELDON P., *Surface And Interface Analysis* - No. 27 - pp. 24-28, (1999), Glow discharge optical emission spectrometry (GDOES) depth profiling analysis of anodic alumina film - a depth resolution

study.

³⁶ SHIMIZU K., BROWN G. M., HABAZAKI H., KOBAYASHI K., SKELDON P., *Electrochimica Acta* - Vol. 44, No. 13 - pp. 2297-2306, (1999), Impurity distributions in barrier anodic films on aluminium: a GDOES depth profiling study.

³⁷ SHIMIZU K., KOBAYASHI K., THOMPSON G. E., WOOD G. C., *Philosophical Magazine A* - Vol. 66, No. 4 - pp. 643-652, (1992), Development of porous anodic films on aluminium.

³⁸ KONOVALOV V. V., ZANGARI G., METZGER R. M., *Chemistry of Materials* - (1999), Highly ordered nanotopographies an electropolished aluminum single crystals.

³⁹ ZWILLING V., DARQUE-CERETTI E., BOUTRY-FORVEILLE A., DAVID D., PERRIN M. Y., *Surface And Interface Analysis* - Vol. 27 - pp. 629-637, (1999), Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy.

⁴⁰ THOMPSON G. E., SHIMIZU K., WOOD G. C., *Nature* - Vol. 286 - pp. 471-472, (1980), Observation of flaws in anodic films on aluminium.

⁴¹ HULTEEN J. C., MARTIN C. R., *Journal of Materials Chemistry* - Vol. 7, No. 7 - pp. 1075-1087, (1997), A general template-based method for the preparation of nanomaterials.

⁴² VOROBYOVA A. I., OUTKINA E. A., *Thin Solid Films* - Vol. 324 - pp. 1-10, (1998), Study of pillar microstructure formation with anodic oxides.

⁴³ MASUDA H., FUKUDA K., *Science* - Vol. 268 - pp. 1466-1468, (1995), Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina.

⁴⁴ MASUDA H., TANAKA H., BABA N., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* - Vol. 66 - pp. 305-311, (1993), Preparation of microporous gold films by two-step replicating process using anodic alumina as template.

⁴⁵ MASUDA H., NISHIO K., BABA N., *Japanese Journal of Applied Physics* - Vol. 31 - pp. 1775-1777, (1992), Fabrication of porous TiO₂ films using two-step replication of microstructure of anodic alumina.

⁴⁶ OHMORI T., KIMURA T., MASUDA H., *Journal of the Electrochemical Society* - Vol. 144, No. 4 - pp. 1286-1288, (1997), Impedance measurements of a platinum cylindrical porous electrode replicated from anodic porous alumina.

⁴⁷ MASUDA H., FUKUDA K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* - No. 473 - pp. 240-244, (1999), Change of hole size of Pd hole-array electrodes in a controlled fashion by cathodic polarization in acidic electrolyte.

- ⁴⁸ RAO T. N., FUJISHIMA A., *Diamond and Related Materials* - Vol. 9 - pp. 384-389, (2000), Recent advances in electrochemistry of diamond.
- ⁴⁹ MASUDA H., SATOH M., *Japanese Journal of Applied Physics* - Vol. 35 - pp. 126-129, (1996), Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask.
- ⁵⁰ CORONAS J., SANTAMARIA J., *Catalysis Today* - Vol. 51 - pp. 377-389, (1999), Catalytic reactors based on porous ceramic membranes.
- ⁵¹ PATERMARAKIS G., MOUSSOUTZANIS K., CHANDRINOS J., *Applied Catalysis A* - No. 180 - pp. 345-358, (1999), Preparation of ultra-active alumina of designed porous structure by successive hydrothermal and thermal treatments of porous anodic Al₂O₃ films.
- ⁵² ITOH N., KATO K., TSUJI T., HONGO M., *Journal of Membrane Science* - Vol. 117 - pp. 189-196, (1996), Preparation of a tubular anodic aluminum oxide membrane.
- ITOH N., TOMURA N., TSUJI T., HONGO M., *Microporous and Mesoporous Materials* - Vol. 39 - pp. 103-111, (2000), Deposition of palladium inside straight mesopores of anodic alumina tube and its hydrogen permeability.
- ⁵³ HOYER P., NISHIO K., MASUDA H., *Thin Solid Films* - Vol. 286 - pp. 88-91, (1996), Preparation of regularly structured porous metal membranes with two different hole diameters at the two sides.
- ⁵⁴ IMAI H., TAKEI Y., SHIMIZU K., MATSUDA M., HIRASHIMA H., *Journal of Materials Chemistry* - Vol. 9, No. 12 - pp. 2971-2972, (1999), Direct preparation of anatase TiO₂ nanotubes in porous alumina membranes.
- ⁵⁵ TSAI S. H., CHIANG F. K., TSAI T. G., SHIEU F. S., SHIH H. C., *Thin Solid Films* - Vol. 366 - pp. 11-15, (2000), Synthesis and characterization of the aligned hydrogenated amorphous carbon nanotubes by electron cyclotron resonance excitation.
- ⁵⁶ IIJIMA S., *Nature*, Vol. 354, No. 56, (1991)
- ⁵⁷ SHELIMOV K. B., MOSKOVITS M., *Chemistry of Materials* - Vol. 12 - pp. 250-254, (1999), Composite Nanostructures Based on Template-Grown Boron Nitride Nanotubules.
- ⁵⁸ ROUTKEVITCH D., TAGER A. A., HARUYAMA J., ALMAWLAWI D., MOSKOVITS M., *IEEE Transactions on electron devices* - Vol. 43, No. 10 - pp. 1646-1657, (1996), Non lithographic nanowire arrays : fabrication, physics, and device applications.
- ⁵⁹ DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S., ZHANG Z., YING J. Y., CHEN G., 17th International Conference on Thermoelectrics (1998) - pp. 43-46, (1998), Modeling thermoelectric behavior in Bi nanowires.

- ⁶⁰ ZHANG Z., YING J. Y., DRESSELHAUS G., *Journal of Materials Research* - Vol. 13, No. 7 - pp. 1745-1748, (1998), Bismuth quantum-wire arrays fabricated by a vacuum melting and pressure injection process.
- ⁶¹ SUN X., ZHANG Z., DRESSELHAUS M. S., *Applied Physics Letters* - Vol. 74, No. 26 - pp. 4005-4007, (1999), Theoretical modeling of thermoelectricity in Bi nanowires.
- ⁶² ZHANG Z., SUN X., DRESSELHAUS M. S., YING J. Y., HEREMANS J., *Applied Physics Letters* - Vol. 73, No. 11 - pp. 1589-1591, (1998), Magnetotransport investigations of ultrafine single-crystalline bismuth nanowire arrays.
- ⁶³ ZHANG Z., GEKHTMAN D., DRESSELHAUS M. S., YING J. Y., *Chemistry of Materials* - Vol. 11, No. 7 - pp. 1659-1665, (1999), Processing and characterization of single-crystalline ultrafine bismuth nanowires.
- ⁶⁴ CHENG G. S., CHEN S. H., ZHU X. G., MAO Y. Q., ZHANG L. D., *Materials Science & Engineering A* - Vol. 286 - pp. 165-168, (2000), Highly ordered nanostructures of single crystalline GaN nanowires in anodic alumina membranes.
- ⁶⁵ SCHWARZACHER W., KASYUTICH O. I., EVANS P. R., DARBYSHIRE M.G., YI Ge, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* - No. 198 - pp. 185-190, (1999), Metal nanostructures prepared by template electrodeposition.
- ⁶⁶ SAPP S. A., LAKSHMI B. B., MARTIN C. R., *Advanced Materials* - Vol. 11, No. 5 - pp. 402-404, (1999), Template synthesis of bismuth telluride nanowires.
- ⁶⁷ MAGRI Pierre, BOULANGER Clotilde, LECUIRE Jean Marie, *Journal of Materials Chemistry* - Vol. 6, No. 5 - pp. 773-779, (1996), Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films.
- ⁶⁸ ROUTKEVITCH, BIGIONI, MOSKOVITS, XU, *Journal of Physical Chemistry* - Vol. 100, No. 33 - pp. 14037-14047, (1998), Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays anodic aluminium oxide templates
- ⁶⁹ ALMAWLAWI D., LIU C. Z., MOSKOVITS M., *Journal of Materials Research* - Vol. 9, No. 4 - pp. 1014-1018, (1994), Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates.
- ⁷⁰ ERCOLI C., MURRI R., PINTO N., ANCHISINI R., SBERVEGLIERI G., *Il Nuovo Cimento* - Vol. 20, No. 11 - pp. 1745-1759, (1998), Connection between physical response of porous alumina sensors and their morphology.
- ⁷¹ MASUDA H., OHYA H., ASOH H., NAKAO M., NOHTOMI M., *Japanese Journal of Applied Physics* - Vol. 38, No. 12 - pp. 1403-1405, (1999), Photonic crystal using anodic porous alumina.

⁷² SALMI , BONINO J-P., BES R. S., Journal of Materials Science - Vol. 35, No. 6 - pp. 1-5, (2000), Nickel pigmented anodized aluminium as solar selective absorbers.

⁷³ HOLLAND K., LI Y., ABBOTT P., WILSHAW P. R., Displays - Vol. 21 - pp. 99-104, (2000), Large area gridded field emitter arrays using anodised aluminium.

Chapitre II – Ellipsométrie

I. Introduction

La théorie de l'ellipsométrie a été formulée par Paul Drude en 1887. En effectuant des études sur des cristaux de Sb_2O_3 , il se rendit compte que la polarisation de la lumière réfléchie par ces cristaux changeait au cours du temps après clivage. Ce changement fut attribué à la formation d'une couche contaminante d'oxyde, contamination non homogène. Il établit alors la théorie exacte de l'ellipsométrie généralisée de matériaux absorbants recouverts de films inhomogènes¹.

II. Principe

L'ellipsométrie est une technique d'analyse de surface indirecte. Des modèles représentant la surface étudiée sont donc nécessaires pour obtenir les grandeurs physiques. Cette technique s'appuie sur le changement de polarisation d'une onde lumineuse après réflexion sur le matériau étudié.

A. Polarisation de la lumière

Une onde électromagnétique se propageant dans un milieu peut être représentée sous une forme vectorielle ou sous une forme scalaire. Cependant, certains cas, comme la description des propriétés optiques de cristaux anisotropes ou la réflexion à incidence oblique sur un dioptré séparant deux milieux isotropes ayant des indices de réfraction différents, imposent l'utilisation de la forme vectorielle de la lumière.

D'après la théorie électromagnétique de Maxwell, nous pouvons représenter la lumière sous la forme de deux vecteurs perpendiculaires entre eux et vibrant à la même fréquence perpendiculaire à l'axe de propagation : le vecteur champ électrique $\vec{E}$ et le vecteur champ magnétique $\vec{H}$. La force exercée par $\vec{E}$ étant prépondérante dans l'interaction lumière/matière, l'étude de la polarisation de la lumière est la description temporelle du vecteur $\vec{E}$ en tout point de l'espace.

Considérons une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ se propageant suivant l'axe Oz. Dans un système d'axes orthogonaux, le vecteur champ électrique est décrit par l'équation :

$$\vec{E}(x,y,z,t) = E_x \vec{x} + E_y \vec{y}$$

où

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

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

$$E_z = 0$$

avec

A_x et A_y sont les amplitudes des vibrations

$\omega = 2\pi\nu$ est la fréquence angulaire

δ_x et δ_y sont des constantes

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

φ_x et φ_y sont les phases des vibrations.

Le vecteur champ électrique peut également être formulé sous sa forme complexe :

$$\vec{E}_c = \vec{x} A_x e^{i(\omega t + \varphi_x)} + \vec{y} A_y e^{i(\omega t + \varphi_y)}$$

$$\vec{E}_c = \left(\vec{x} A_x e^{i\varphi_x} + \vec{y} A_y e^{i\varphi_y} \right) e^{i(\omega t)}$$

$$\vec{E}_c = \vec{E}_{0c} e^{i(\omega t)}$$

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

Notons φ le déphasage entre les deux vibrations des composantes du champ électrique.

Si φ est quelconque, la lumière est polarisée elliptiquement. Deux cas remarquables sont :

$\varphi_x = \varphi_y (\pm \pi)$: la lumière est polarisée linéairement

$\varphi = \pm \frac{1}{2} \pi$ et $A_x = A_y$: la lumière est polarisée circulairement.

B. Définition des angles ellipsométriques

Considérons la réflexion d'une onde sur une surface. Le champ électrique associé peut être décrit par le vecteur parallèle au plan d'incidence et par le vecteur normal au plan d'incidence.

Soient r_s et r_p les coefficients respectifs de réflexion de la surface pour les directions perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.

Le rapport de ces deux coefficients mène à la relation :

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

avec $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$, rapport des amplitudes,

et $\Delta = \delta_p - \delta_s$, différence des changements de phases provoqués par la réflexion.

Les angles Ψ et Δ caractéristiques de la surface étudiée, sont appelés angles ou paramètres ellipsométriques. Ils sont fonction de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde et des indices de réfraction et d'absorption de l'échantillon et du milieu ambiant.

Nous allons maintenant étudier le cas simple de la réflexion sur une surface plane.

C. Réflexion sur une surface plane

Considérons deux milieux homogènes a et b séparés par une surface plane. Une onde plane monochromatique rencontre cette surface sous une incidence θ_a (figure II-1).

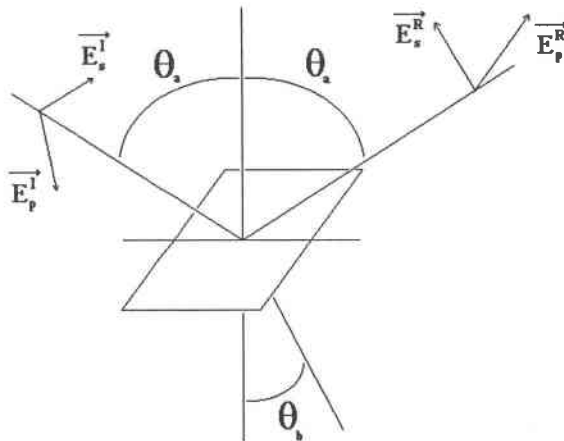


Figure II-1 : réflexion sur une surface plane

En appliquant la loi de Descartes, on a :

$$N_a \sin \theta_a = N_b \sin \theta_b$$

Avec N indice de réfraction complexe défini par $N=n-ik$, où n est l'indice de réfraction et k l'indice d'absorption.

Décomposons le vecteur champ électrique suivant les directions parallèles, $\vec{E}_p$, et perpendiculaires, $\vec{E}_s$, au plan d'incidence. Nous pouvons établir les équations de Fresnel en appliquant les conditions aux limites pour les équations de Maxwell et pour la conservation de l'énergie :

$$r_p = \frac{E_p^R}{E_p^I} = \frac{N_b \cos \theta_a - N_a \cos \theta_b}{N_b \cos \theta_a + N_a \cos \theta_b} = \frac{\tan(\theta_b - \theta_a)}{\tan(\theta_b + \theta_a)}$$

$$r_s = \frac{E_s^R}{E_s^I} = \frac{N_a \cos \theta_a - N_b \cos \theta_b}{N_a \cos \theta_a + N_b \cos \theta_b} = \frac{\sin(\theta_a - \theta_b)}{\tan(\theta_a + \theta_b)}$$

et

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

où r_p est le coefficient de réflexion de la surface pour une direction parallèle au plan d'incidence

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

où r_s est le coefficient de réflexion de la surface pour une direction parallèle au plan d'incidence.

D. Exploitation

Nous allons étudier différents cas de réflexion. Les paramètres ellipsométriques obtenus amènent à la détermination de paramètres physiques soit d'une manière analytique, soit par inversion des équations ellipsométriques.

1. Réflexion sur un substrat

Un substrat est défini comme un matériau massif dont la surface ne présente ni rugosité, ni film superficiel. La mesure des paramètres ellipsométriques après réflexion sur un substrat permet l'obtention de ses constantes optiques.

On obtient la relation suivante :

$$\frac{N_1}{n_0} = \sin \theta \sqrt{1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \theta}$$

avec

N_1 indice de réfraction complexe du substrat ;

n_0 indice de réfraction du milieu où est effectuée la mesure, généralement le vide ($n_0=1$) ;

θ angle d'incidence.

2. Réflexion sur une monocouche

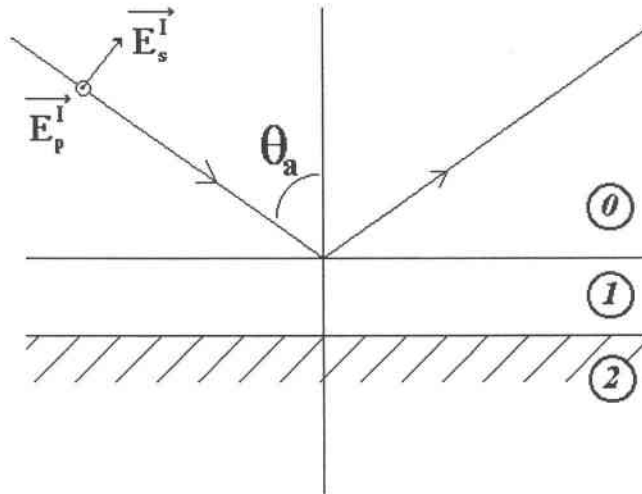


Figure II-2 : Réflexion sur un système monocouche

Considérons un substrat d'indice n_2 , recouvert d'une couche d'indice n_1 . La réflexion d'une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ peut être décrite par les réflexions aux interfaces respectives : l'interface milieu ambiant / couche et l'interface couche / substrat.

En appliquant la loi de Descartes à ce système

$$N_0 \sin \theta_0 = N_1 \sin \theta_1 = N_2 \sin \theta_2$$

et en considérant les coefficients de réflexion relatifs à chaque interface, on obtient

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p} + r_{12p}X}{1 + r_{01p}r_{12p}X} \times \frac{1 + r_{01s}r_{12s}X}{r_{01s} + r_{12s}X}$$

avec

$$X = e^{\frac{-4id\pi \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta}}{\lambda}}$$

Les paramètres Ψ et Δ rendent donc possible le calcul de l'épaisseur de cette couche. Il suffit de connaître les différentes constantes optiques des différents constituants.

3. Etude d'un système multicouche

L'extension du système monocouche au système multicouche doit prendre en compte les réflexions multiples aux différentes interfaces² (figure II-3).

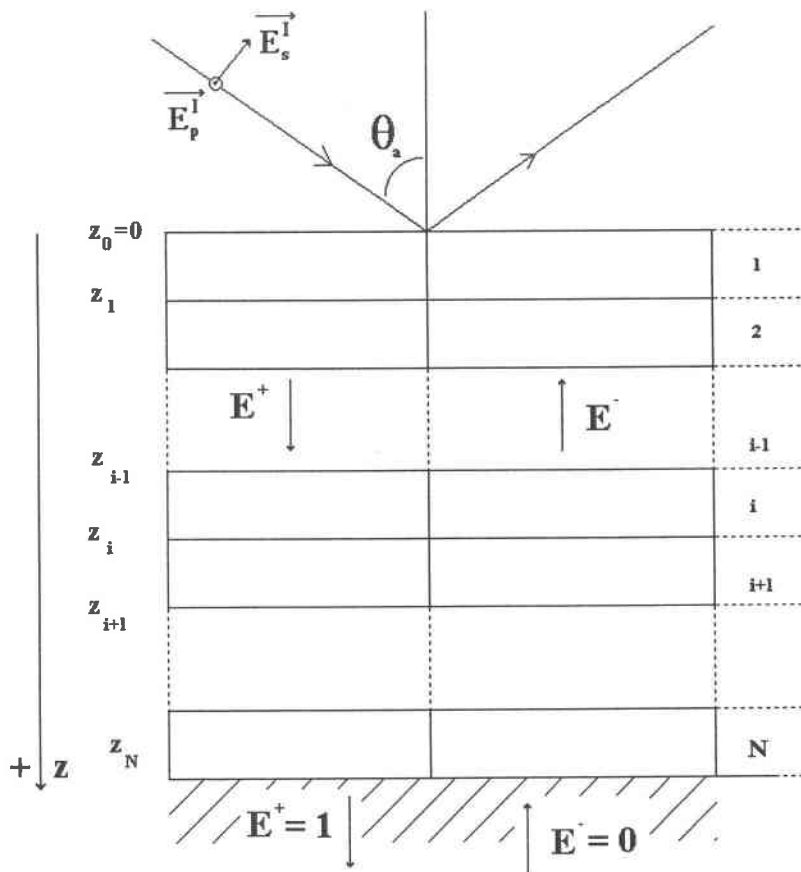


Figure II-3 : Réflexion sur un système multicouches

Considérons une onde se propageant à travers un système multicouche. Soit E^+ et E^- les amplitudes de champ de l'onde dans le sens positif et négatif de propagation respectivement. A la profondeur z , le champ est représenté par le vecteur :

$$\begin{bmatrix} E^+ \\ E^- \end{bmatrix}$$

La continuité du champ à l'interface séparant les couches i et $i+1$ est :

$$\begin{bmatrix} E^+(z_i^-) \\ E^-(z_i^-) \end{bmatrix} = I_i \begin{bmatrix} E^+(z_i^+) \\ E^-(z_i^+) \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{i,i+1}} \begin{bmatrix} 1 & r_{i,i+1} \\ r_{i,i+1} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E^+(z_i^+) \\ E^-(z_i^+) \end{bmatrix}$$

avec

$E(z_i^-)$ champ électrique dans la couche i à l'interface avec la couche $i+1$;

$E(z_i^+)$ champ électrique dans la couche $i+1$ à l'interface avec la couche i ;

$r_{i,i+1}$ et $t_{i,i+1}$ coefficients de réflexion et de transmission à l'interface entre les couches i et $i+1$.

La propagation à travers une couche est représentée par une matrice de transfert telle que :

$$\begin{bmatrix} E^+(z_{i-1}^+) \\ E^-(z_{i-1}^+) \end{bmatrix} = L_i \begin{bmatrix} E^+(z_i^+) \\ E^-(z_i^+) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{j\beta_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\beta_i} \end{bmatrix} I_i \begin{bmatrix} E^+(z_i^+) \\ E^-(z_i^+) \end{bmatrix}$$

avec

$$\beta_i = \frac{2\pi}{\lambda} d_i n_i \cos \theta_i$$

L'angle θ_i est déduit de la relation de Snell-Descartes. A la surface, l'expression des amplitudes des champs est exprimée par une formule itérative :

$$\begin{bmatrix} E^+(z_0^+) \\ E^-(z_0^+) \end{bmatrix} = I_0 L_i I_i \dots I_{N-1} L_N \begin{bmatrix} E^+(z_N^+) \\ E^-(z_N^+) \end{bmatrix}$$

A l'interface entre le substrat et la couche N on a $E^+ = 1$ et $E^- = 0$.

Les coefficients de réflexion sont obtenus alors par les rapports :

$$r_p = \frac{E_p^-(z_0^-)}{E_p^+(z_0^-)}$$

$$r_s = \frac{E_s^-(z_0^-)}{E_s^+(z_0^-)}$$

4. La théorie du milieu effectif

La théorie du milieu effectif (Effective Medium Approximation) permet de décrire un milieu à plusieurs constituants en fonction des constantes diélectriques et des fractions volumiques respectives. Elle repose sur le fait que les propriétés diélectriques, au niveau macroscopique, d'un matériau massif sont liées à sa structure microscopique. Ainsi des inhomogénéités avec des dimensions comprises entre 1 et 1000 nm telles que des joints de grains, des changements de composition, des transformations de phases cristallines peuvent affecter la réponse diélectrique du matériau même si celui-ci apparaît homogène à l'échelle macroscopique. Ce problème est couramment rencontré dans l'étude optique de films ^{3,4}.

Il existe de nombreux modèles de milieux effectifs qui s'appliquent à des types spécifiques de microstructures. Nous ne donnons ici que les modèles les plus importants.

En général, les théories des milieux effectifs sont développées dans la limite quasi-stationnaire, c'est-à-dire qu'elles reposent sur l'hypothèse que les inhomogénéités dans le matériau sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente. Une approximation commune est que les inhomogénéités n'excèdent pas $0,1\lambda$, avec λ la longueur d'onde du faisceau lumineux ⁴.

Considérons le mélange de deux matériaux a et b inclus dans une matrice hôte et dont les fonctions diélectriques sont connues. La fonction diélectrique du mélange est déduite de la relation de Maxwell-Garnett ⁴ :

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_h)}{(\varepsilon + K\varepsilon_h)} = f_a \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon_h)}{(\varepsilon_a + K\varepsilon_h)} + f_b \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_h)}{(\varepsilon_b + K\varepsilon_h)}$$

avec

- ε_h , ε_a , ε_b et ε permittivités diélectriques du milieu hôte, des milieux a et b et du mélange respectivement

- f_a et f_b sont les fractions volumiques respectives des matériaux a et b dans le mélange.
- K est le paramètre d'écran (screening parameter), il est relié au facteur de dépolarisation q par la relation suivante ^{5,6,7} :

$$q = 1 / (1 + K)$$

Dans notre étude, l'effet de l'anisotropie dans les couches étant considéré comme négligeable et les particules constituant le milieu hôte comme géométriquement sphériques, le facteur de dépolarisation est ainsi fixé à $q = 1/3$ (c-à-d, $K=2$).

Le choix du milieu hôte conduit à trois modèles

- $\epsilon_h = \epsilon_a$ ou $\epsilon_h = \epsilon_b$: un des deux matériaux est le milieu hôte, le second est considéré comme formant des inclusions (figure II-5) : c'est l'approximation de Maxwell-Garnett⁸ (MG). On parle alors de microstruture de type cermet (matériau composite métal-céramique).

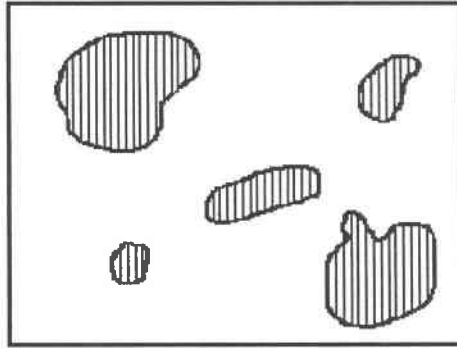


Figure II-4 : Structure de type cermet

- $\epsilon_h = 1$: le milieu hôte est le vide. Cela correspond à l'approximation de Lorentz-Lorenz (LL)⁹ pour un mélange d'atomes a et b dans une structure cristalline. Dans les cas où f_a et f_b sont comparables, le milieu hôte ne peut être clairement identifié comme étant a ou b .

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} = f_a \frac{(\epsilon_a - 1)}{(\epsilon_a + 2)} + f_b \frac{(\epsilon_b - 1)}{(\epsilon_b + 2)}$$

- $\epsilon_h = \epsilon$: le milieu hôte est constitué du mélange homogène de particules sphériques de chacun des matériaux (figure II-4).

$$0 = f_a \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon)}{(\varepsilon_a + 2\varepsilon)} + f_b \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon)}{(\varepsilon_b + 2\varepsilon)}$$

Cette approximation du milieu effectif introduite par Bruggeman¹⁰ décrit un mélange dans lequel tous les espaces interstitiels sont remplis, c'est – à dire qu'il n'y a aucun espace libre. Il existe un grand nombre d'expressions similaires¹⁰ qui s'appliquent à des morphologies microstructurales différentes, telles qu'un mélange de particules lamellaires ou cylindriques, et à différents types de mélanges (mélange homogène de particules).

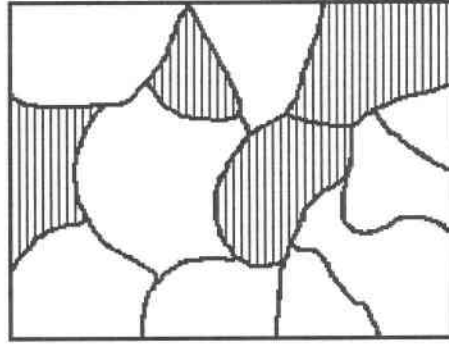


Figure II-5 : Structure en agrégat

- Des tentatives ont été réalisées pour étendre le domaine de validité du modèle de Bruggeman au-delà de la limite statique. Il faut pour cela inclure l'effet de diffusion de particules sphériques qui a lieu dans le cas où le diamètre des sphères augmenterait par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Ainsi Stroud et Pan¹¹ ont appliqué la théorie de Mie à l'approximation conventionnelle du milieu effectif. Cette nouvelle approche est appelée 'dynamic effective medium approximation' (DEMA). En simplifiant très grossièrement cette théorie, nous pouvons obtenir l'expression suivante pour un mélange de particules sphériques de même rayon R :

$$0 = \left\{ f_a \frac{(\varepsilon_a - \varepsilon)}{(\varepsilon_a + 2\varepsilon)} + \gamma(\varepsilon_a - \varepsilon) \right\} + \left\{ f_b \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon)}{(\varepsilon_b + 2\varepsilon)} + \gamma(\varepsilon_b - \varepsilon) \right\}$$

où $\gamma = \frac{\omega^2 R^2}{30c^2}$ avec ω la pulsation de l'onde électromagnétique et c la vitesse de la lumière. D'après Aspnes⁴, cette approximation DEMA permet d'étendre les dimensions des inhomogénéités jusqu'à $0,3\lambda$.

5. Influence de la rugosité

L'établissement des équations menant aux paramètres ellipsométriques se fait par l'application des équations de Fresnel. Ces équations demandent une interface rigoureusement plane entre le milieu ambiant et le matériau étudié. L'importance de la rugosité est donc une source significative d'erreur.

Elle peut être appréhendée par ellipsométrie dans le cas où la rugosité est microscopique, c'est-à-dire lorsqu'elle est très inférieure à la longueur d'onde incidente. Dans ce cas la surface rugueuse est modélisée par un film mince dont les propriétés optiques sont intermédiaires entre le matériau et le milieu ambiant. Aspnes et al.¹² ont montré que l'approximation de Bruggeman est alors la mieux adaptée pour décrire la rugosité.

6. Inversion des équations ellipsométriques

L'exploitation des résultats ellipsométriques se fait par l'établissement d'un modèle physique. A l'exception d'un substrat ou de l'épaisseur d'une monocouche, les paramètres physiques de ce modèle ne peuvent être obtenus par calcul littéral. Les différents paramètres du modèle sont calculés en minimisant par ajustement la fonction écart χ^2 (appelée parfois critère de qualité) entre la théorie et l'expérimentation¹³. Lorsque les quantités mesurées sont les grandeurs Ψ et Δ , cette fonction est définie par :

$$\chi^2 = \frac{1}{2n - m - 1} \sum_{i=1}^n \left[\left(\Psi_i^c - \Psi_i^e \right)^2 + \left(\Delta_i^c - \Delta_i^e \right)^2 \right]$$

où n est le nombre de mesures et m le nombre de paramètres. Les indices c et e indiquent respectivement les valeurs expérimentales et théoriques de la $i^{\text{ème}}$ mesure.

E. Couplage des techniques ellipsométriques et électrochimiques

Les processus électrochimiques se situent aux interfaces matériau / électrolyte. L'étude de ces phénomènes de surfaces peut faire appel à l'ellipsométrie, la technique permettant une analyse in-situ. Des restrictions s'imposent cependant.

1. Photosensibilité

La réaction électrochimique peut être sensible à la lumière : on parle de photosensibilité. Dans ce cas, il existe une perturbation induite par la mesure ellipsométrique.

2. Galvanoluminescence

Certains processus électrochimiques entraînent l'émission de lumière : on parle de galvanoluminescence ou d'électroluminescence. L'anodisation de l'aluminium conduit au phénomène de galvanoluminescence. Belca et al.¹⁴ ont anodisé l'aluminium en milieu oxalique à densité de courant imposée. Ils montrent que le phénomène de galvanoluminescence est en corrélation avec la densité de courant appliquée.

D'après nos investigations bibliographiques, aucun suivi in-situ de croissance de l'alumine n'a été mené par ellipsométrie. Nous ne pouvons néanmoins pas conclure que le faisceau réfléchi est influencé par le phénomène de galvanoluminescence.

3. Exemples de couplages

L'ellipsométrie est utilisée comme outil de compréhension des premiers stades de la croissance lors de formation de couches par électrochimie. Xia et Birss¹⁵ couplent des mesures ellipsométriques monochromatiques et des voltammétries cycliques pour étudier la croissance et la réduction de films d'oxyde de platine en milieu hydroxyde de sodium. L'analyse des résultats permet de différencier deux formes distinctes d'oxyde, PtO et PtO₂. Zerbino et al.^{16, 17, 18} étudient la formation de films d'oxyde sur le cuivre en milieu faiblement basique (tampon borax, pH=9). Cette étude a permis de différencier les influences respectives de l'oxygène, de l'ozone et de l'addition de benzotriazol.

Huang et al.¹⁹ ont effectué un comparatif entre l'ellipsométrie spectroscopique et les mesures électrochimiques. Cette étude a mis en confrontation les analyses quantitatives de solutions contenant l'ion Ag⁺. La mesure électrochimique est menée par redissolution anodique. L'ellipsométrie est utilisée pour déterminer l'épaisseur de la couche d'argent électrodéposée à l'électrode. Les auteurs obtiennent une meilleure sensibilité en utilisant le paramètre $V_{op} = f(E)$ plutôt que $i = f(E)$, V_{op} (exprimé en degré par Volt) étant défini par la relation :

$$V_{op} = \sqrt{\frac{x \left(\frac{d\Delta}{dt} \right)^2 + y \left(\frac{d\Psi}{dt} \right)^2}{x + y}}$$

avec $d\Delta/dt$ et $d\Psi/dt$ les variations des angles ellipsométriques au cours de la réaction et x et y les coefficients pondérateurs.

Les processus d'électrodéposition sont également étudiés par ellipsométrie. Hilfiker et al.²⁰ ont électroformé des films métalliques de nickel en mode galvanostatique. Les suivis

ellipsométriques spectroscopiques in-situ sont effectués en temps réel et conduisent à la détermination des constantes optiques et à la vitesse de croissance des films de nickel. Ohtsuka et Komori²¹ ont étudié les premiers instants d'électrodéposition d'un alliage Zn-Ni dans un électrolyte contenant du zinc et du nickel. L'ellipsométrie montre un dépôt préférentiel de Zn aux instant initiaux.

Enfin, Stein et al. ont étudié l'électroformation de films de sulfate de plomb en milieu acide sulfurique²² ainsi que la passivation du cuivre en milieu heptanoate de sodium²³.

III. Applications au sujet

A. Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes études ayant été menées sur l'anodisation de l'aluminium au moyen de la technique ellipsométrique. Ces recherches peuvent être réparties suivant le modèle physique appliqué au cours de la modélisation.

B. Modèle classique à deux couches

La structure idéale de l'alumine poreuse conduit à l'établissement d'un modèle à deux couches. Le substrat est l'aluminium. La première couche est un mélange d'alumine et d'aluminium. Cette composition prend en compte la couche barrière et les concavités dues aux hémisphères des base de chaque pore. La seconde couche est constituée d'un mélange alumine et vide. Ce modèle comprend donc quatre variables :

- l'épaisseur de la couche poreuse ;
- la fraction de vide dans la couche poreuse ;
- l'épaisseur de la couche barrière ;
- la fraction d'alumine dans la couche barrière.

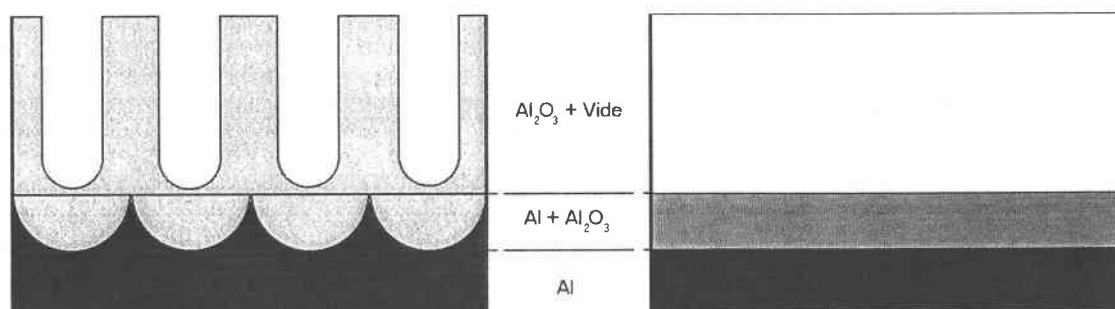


Figure II-6 : Représentation du modèle à deux couches

L'application idéale du processus de croissance de l'alumine poreuse doit mener aux résultats suivants : lors de la phase d'initiation, la première couche évolue en épaisseur et en composition. Une fois le régime de croissance stationnaire atteint, cette première couche demeure inchangée. La seconde couche n'évolue que dans son épaisseur.

L'aluminium est un matériau de construction recherché pour ses propriétés mécaniques. Des processus chimiques sont appliqués à la couche d'alumine native afin d'augmenter sa résistance à la corrosion. La surface du métal est mise en contact avec un électrolyte qui, par réaction chimique, va remplacer la couche d'alumine par un revêtement protecteur. De Laet et al^{24, 25} utilisent l'ellipsométrie spectroscopique comme technique de caractérisation. L'électrolyte employé est un mélange d'acide phosphorique, d'acide chromique et d'acide fluorhydrique. La réaction chimique s'effectue à 60°C. Des investigations par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie des électrons Auger sont menées en vue de confirmer les résultats obtenus. L'exploitation des résultats mène à l'établissement d'un modèle à deux couches. La couche supérieure est un film de phosphate de chrome. Les constantes optiques de ce film n'étant pas connues en fonction de la longueur d'onde, une relation de dispersion de Forouhi-Bloomer est établie. La couche inférieure est introduite pour prendre en compte la rugosité de l'aluminium métal. Elle est constituée du mélange aluminium / phosphate de chrome.

La croissance de l'alumine poreuse en milieu sulfurique a été étudiée. Schnyder et Kötzt²⁶ ont mené cette étude par ellipsométrie spectroscopique. Ils caractérisent la couche d'alumine par spectroscopie des photons X. Ce travail se place dans le cadre de la compréhension des processus de formation et de corrosion de l'oxyde d'aluminium dans les batteries air / aluminium. Les anodisations sont accomplies en mode galvanostatique. Les analyses XPS révèlent que la couche barrière et la couche poreuse sont constituées d'alumine

γ . Le film poreux contient de faibles quantités de soufre originaires de l'anion sulfate de l'électrolyte. Les modélisations ellipsométriques montrent que la couche poreuse croît linéairement en fonction du temps. La vitesse de croissance est dépendante de la densité de courant appliquée. Le rapport épaisseur sur charge n'est pas dépendant de la densité de courant. L'ellipsométrie montre également une augmentation de la porosité avec le temps. Les auteurs ont également étudié la dissolution chimique de la couche poreuse. Ils observent une augmentation linéaire de la porosité. L'épaisseur de la couche poreuse reste constante jusqu'au point où elle chute brutalement. Cependant, ils n'ont pas étudié la variation des paramètres de la couche barrière

De Laet et al.²⁷ ont étudié par ellipsométrie spectroscopique la croissance de l'alumine lors de l'anodisation en milieu acide sulfurique 20% à 0.21 mA/cm². L'application d'un modèle physique à deux couches est corroborée par les mesures de microscopie électronique à transmission. Ces auteurs ont proposé d'étudier la croissance de l'alumine en milieu acide phosphorique 0.4M à 3.5 mA/cm² pour des températures de 15, 25 et 35°C. L'application de ce modèle à deux couches aux croissances en milieu phosphorique ne permet pas une modélisation de ces nouvelles structures. Il est donc nécessaire de l'adapter.

C. Modèles plus élaborés

1. Modèle à 4 couches

A la température de 15°C, l'épaisseur de la couche barrière est nettement supérieure à celle obtenue en milieu sulfurique (135nm et 14,5nm). Les diamètres des pores après anodisation dans l'acide sulfurique sont de 15nm, en milieu phosphorique entre 100 et 170nm. Les diamètres des pores étant plus grands et la base des pores ayant une forme hémisphérique, la couche barrière montre une rugosité plus importante en milieu phosphorique qu'en milieu sulfurique. Cette rugosité est incluse dans le modèle en partageant la couche barrière en plusieurs sous-couches. Ces couches, constituées d'un mélange Aluminium / Alumine, présentent un gradient de concentration : la fraction d'aluminium décroît en fonction de l'éloignement au substrat.

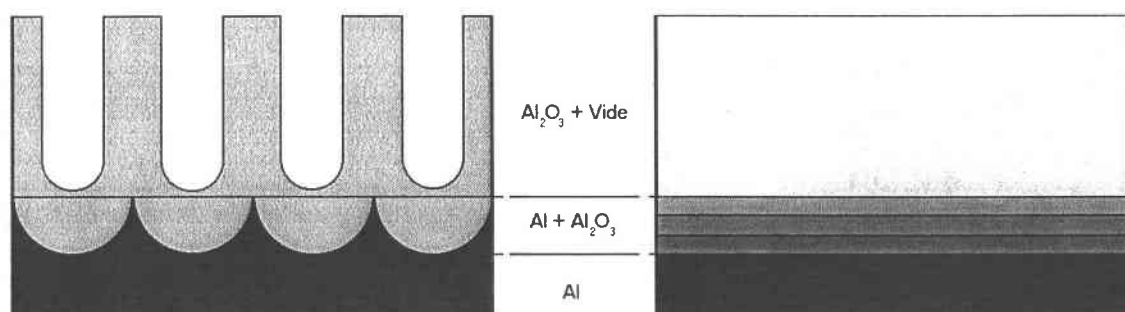


Figure II-7 : Représentation du modèle à 3 couches

A la température de 25°C, la densité de pores est supérieure et les pores ont des diamètres de 100nm. Ces données relevées par microscopie indiquent que la rugosité de la couche barrière est diminuée. L'application du nouveau modèle optique ne correspond pas aux mesures effectuées. Les auteurs se proposent de prendre en compte la géométrie de la couche poreuse avec un modèle plus approprié.

L'anodisation en milieu sulfurique développe des pores dont les diamètres sont très inférieurs devant la longueur d'onde incidente utilisée. Cette constatation permet de considérer la couche poreuse comme un milieu optique isotrope et homogène. En milieu phosphorique, les diamètres des pores deviennent grands devant la longueur d'onde incidente. Pour construire un modèle spécifique à cette géométrie particulière, deux voies sont alors étudiées.

2. Modifications du modèle de Bruggeman

Le modèle de Bruggeman usuel est un mélange de constituants sphériques de dimensions très inférieures devant la longueur d'onde incidente.

Le remplacement des particules sphériques par des particules cylindriques, déjà effectué par Bruggeman, n'améliore pas la modélisation. Les auteurs proposent une explication de ce manque de sensibilité. Les deux milieux, l'alumine et le vide, sont transparents. Des différences de modélisations sont plus aisément visibles lors de mélange de matériaux absorbants.

La seconde voie étudiée est la prise en compte des dimensions des inhomogénéités devant la longueur d'onde incidente. Les auteurs ont appliqué un modèle existant. Ce modèle comprend l'effet de dispersion dû aux dimensions des inhomogénéités. Cependant, ce modèle n'apporte pas d'amélioration notable. La transparence des milieux est mise en cause.

3. Approche anisotrope

Une approche anisotrope a été étudiée. Elle se base sur les considérations géométriques suivantes. Un repère est établi de telle sorte que son axe z soit parallèle à la direction de croissance de l'alumine (figure II-8)

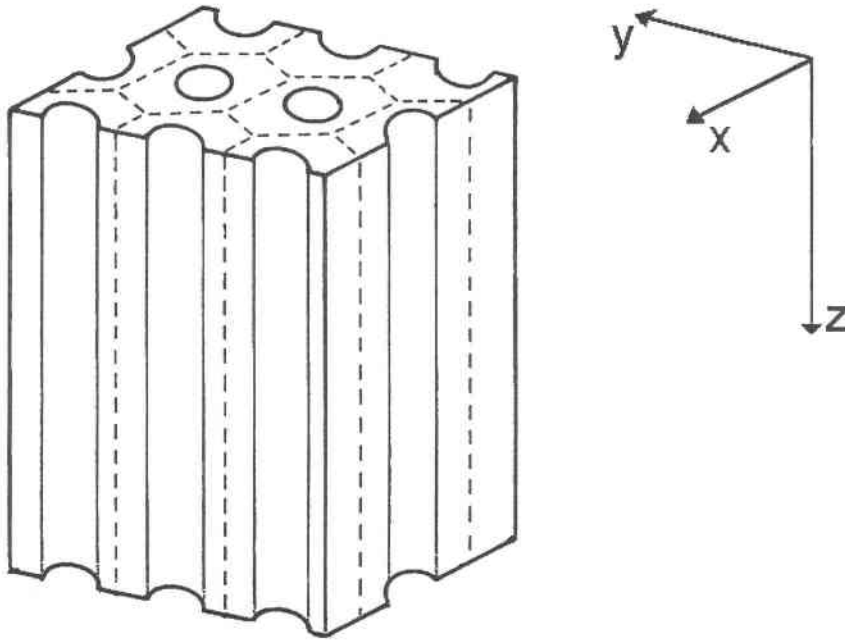


Figure II-8 : Approche anisotrope de la structure de l'alumine poreuse

Un observateur placé au sein de la membrane voit deux symétries très différentes : le plan parallèle à la surface et l'axe z . La couche poreuse est considérée comme anisotrope avec un axe optique perpendiculaire à la surface. Deux fonctions diélectriques apparaissent : une parallèle à l'axe z et l'autre parallèle au plan xy . Cette couche anisotrope est caractérisée par deux indices complexes de réfraction, perpendiculaire et parallèle à la surface. Les auteurs calculent ces indices en autorisant deux fractions de vide, l'une dans le plan xy et l'autre dans la direction z . En utilisant cette simplification, les fractions de vide de la couche poreuse servent de paramètres dans la détermination des constantes optiques de la couche d'oxyde, indépendamment dans les deux directions, normale et parallèle. La moyenne de ces deux fractions de vide est choisie par les auteurs comme la fraction de vide finale de la couche poreuse. En comparant l'application de ce modèle avec l'application du modèle isotrope, les auteurs montrent que les grandeurs de la couche poreuse sont pratiquement inchangées. La différence majeure réside dans la structure de la couche barrière. Alors que

dans le modèle isotrope une sous-couche est constituée de 100% d'alumine, le modèle anisotrope retient une faible fraction d'aluminium dans cette même sous-couche.

La couche d'alumine formée à 35°C montre des pores dont le diamètre est de 50 nm. Elle est caractérisée par ellipsométrie spectroscopique à différents angles d'incidence. Ces pores de diamètres plus faibles laissent à penser que le modèle isotropique pourrait s'appliquer. Quel que soit le modèle appliqué, les résultats de modélisation ne sont pas satisfaisants.

D. Conclusions

Des différentes études ellipsométriques réalisées sur des membranes d'alumine poreuse, il ressort qu'il n'existe pas un modèle physique unique décrivant l'interface aluminium / alumine. Suivant les conditions expérimentales, des modèles plus ou moins complexes ont été proposés par les auteurs. Dans le cadre de ce mémoire, différentes structures de la couche d'alumine seront ainsi proposées afin d'en obtenir une représentation la plus fidèle à la réalité physique. Cependant, la couche barrière peut être difficilement caractérisée par d'autres techniques complémentaires. Aussi, il convient de prendre avec précaution les résultats obtenus par ellipsométrie décrivant cette couche barrière.

IV. Montages utilisés

L'ensemble de nos études par ellipsométrie a été effectuée au sein du groupe de spectrométrie des interfaces du Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces sous la direction de Monsieur Luc Johann.

A. Mesures ex-situ

1. Description du montage

La figure II-9 représente le montage optique de l'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant à trois éléments^{28, 29} utilisé pour l'ensemble des mesures ellipsométriques spectroscopiques. Le développement de ce montage a donné lieu à deux mémoires d'ingénieur CNAM en instrumentation scientifique^{30, 31}.

La source lumineuse est une lampe Xénon. Cette lampe est retenue pour sa grande étendue spectrale (0.3µm à 1µm) et sa forte luminance. Une lentille permet l'établissement d'un faisceau parallèle.

Ce faisceau traverse un premier polariseur. Ce polariseur est fixe et engendre une polarisation linéaire du faisceau incident. La polarisation éventuelle de la source est ainsi éliminée.

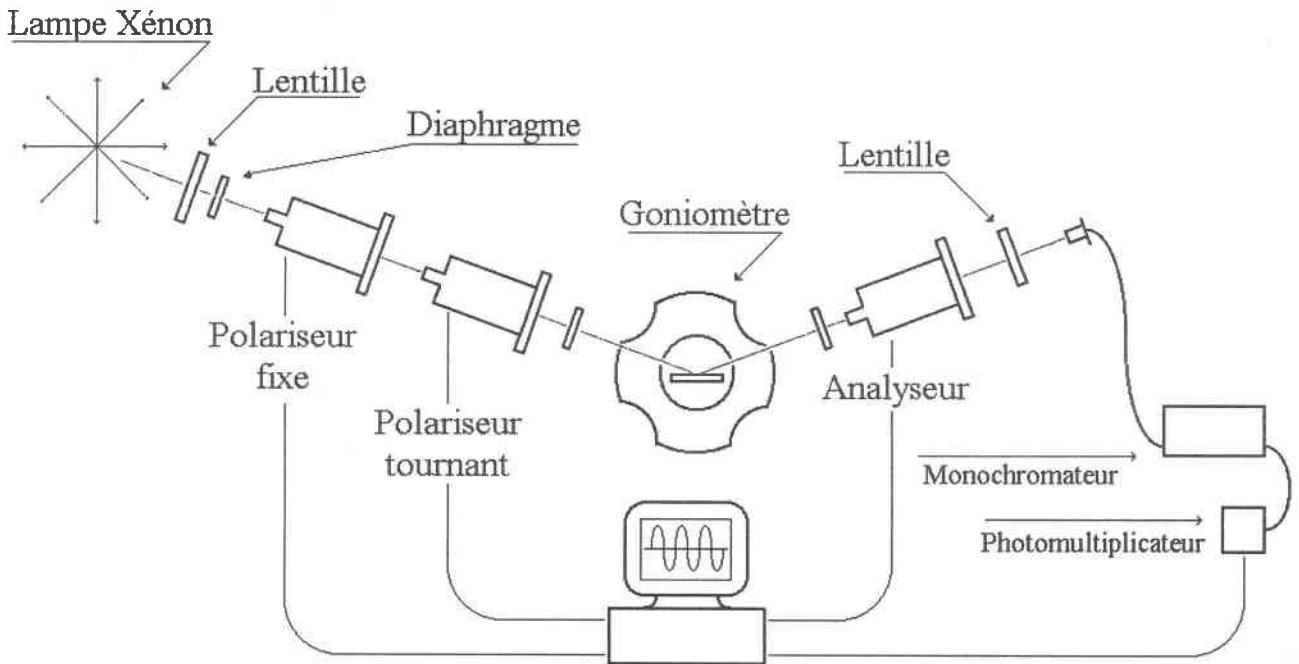


Figure II-9 : Schéma du montage de l'ellipsomètre spectroscopique

Le faisceau traverse ensuite un polariseur tournant où son flux est modulé. Ce moteur pas à pas possède une fréquence de rotation de 10 Hz.

Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse un dernier polariseur, dénommé analyseur. A sa sortie une fibre optique l'amène jusqu'à un double monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Le photomultiplicateur est formé de plusieurs dynodes qui transforment les photons en signal électrique. Ce signal est ensuite traité à travers huit compteurs.

Le principal inconvénient de ce montage est le temps d'acquisition. L'utilisation d'un monochromateur à prisme et réseau entraîne un temps de mesure de plusieurs minutes pour le domaine spectral du visible suivant la précision voulue. Les mesures effectuées sur des systèmes non stables au cours du temps peuvent devenir problématiques voire non valables.

Les trois polariseurs et le monochromateur de ce montage sont commandés par un ordinateur. Le logiciel d'acquisition ainsi que la procédure de calibrage³¹ ont été écrits au laboratoire.

2. Détermination des angles ellipsométriques

Les valeurs de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ sont obtenues à partir des sommes comptabilisées dans chaque compteur en appliquant la méthode de Hadamard (Annexe A).

La mesure de $\cos(\Delta)$ et non de Δ présente deux inconvénients :

- Δ n'est connu qu'à π près
- la mesure précise de Δ pour certains échantillons pour lesquels $\cos(\Delta)$ est très proche de ± 1 est délicate puisque l'expression différentielle prédit une erreur importante

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

3. Méthodes de mesures

Lors de la mesure des paramètres ellipsométriques, il convient de tenir compte des erreurs systématiques. On classe ces erreurs en deux types :

- les erreurs induites par les éléments optiques : erreurs d'ellipticité, influence des fenêtres, etc...
- les erreurs induites par un mauvais calibrage : erreurs d'azimuth, polariseur et analyseur.

En effectuant une mesure en double zone, il est possible de minimiser ces erreurs^{32, 31, 33}. Cette technique consiste à mesurer les paramètres ellipsométriques pour deux positions symétriques de l'analyseur par rapport au plan d'incidence. Dans notre étude, nous nous sommes placé à $\pm 45^\circ$.

B. Mesures in-situ

Les mesures ellipsométriques spectroscopiques in-situ sont menées en utilisant une cellule électrochimique spécifique (figure II-10). Cette cellule a été élaborée dans le cadre de la thèse de Nicolas Stein portant sur la mise en place du couplage des techniques ellipsométriques et électrochimiques³⁴. L'angle d'incidence utilisé est de 50° . Fabriquée dans un matériau inerte chimiquement (Poly Ethylène Ethyl Keton), elle est munie de deux hublots en silice permettant l'entrée et la sortie du faisceau lumineux. Ces fenêtres sont fixées au moyen de trois vis qui permettent une orientation perpendiculaires des faces des fenêtres par rapport au plan d'incidence. Le positionnement de ces fenêtres est effectué grâce à un faisceau

laser. Ce positionnement est essentiel puisqu'il est source d'erreur systématiques. De plus ce réglage est délicat car la silice peut développer, sous contrainte mécanique, une biréfringence nuisible à la validité des mesures.

L'échantillon d'aluminium fait office d'électrode de travail. La surface en contact avec l'électrolyte est de $3,2\text{cm}^2$. Une contre-électrode en carbone vitreux sous forme de disque, de surface identique à la surface de travail, est placée en vis à vis de l'électrode de travail. L'électrode de référence est une électrode à calomel à KCl saturé munie d'un pont salin. Ce pont salin est nécessaire pour éviter la diffusion en solution d'ions Cl^- , ces ions étant réactifs avec l'alumine³⁵.

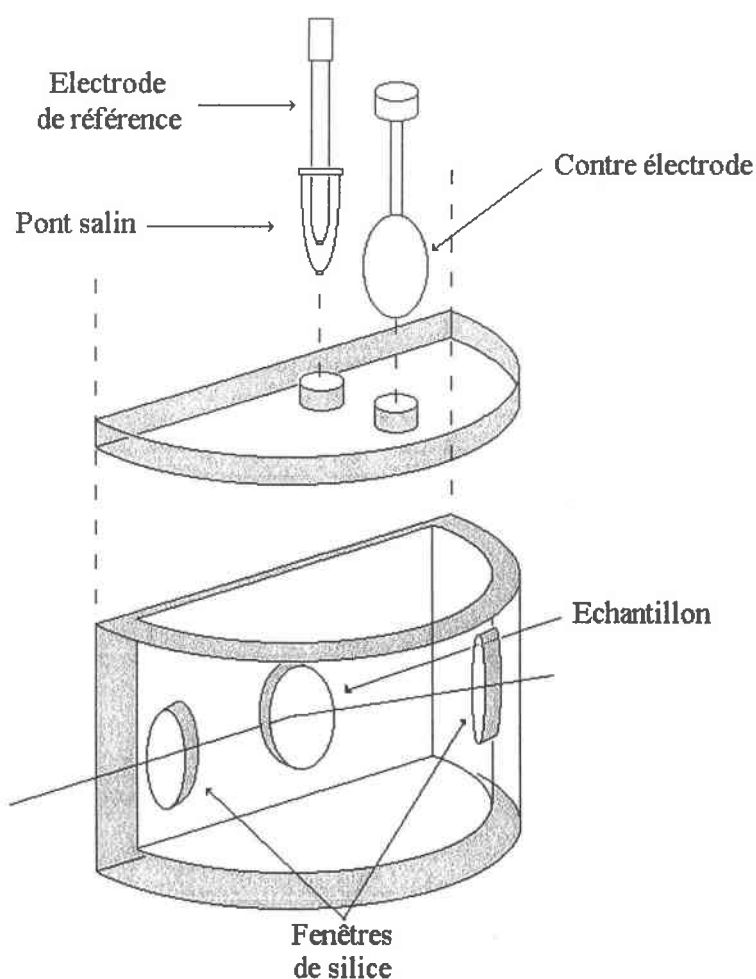


Figure II-10 : Schéma de la cellule électrochimique

Bibliographie

- ¹ VEDAM K., Thin Solid Films - Vol. 313 - pp. 1-9, (1998), Spectroscopic ellipsometry : a historical overview
- ² <http://www.sopra-sa.com>
- ³ DE LAET J., Thèse de doctorat en sciences appliquées de l'Université de Bruxelles (VUB) (1995), Characterization of modified aluminium surfaces by means of optical reflection techniques
- ⁴ ASPNES D.E., Thin Solid Films, 289, 249 (1982)
- ⁵ D.E. ASPNES, Phys. Rev. B., 33, 677-682 (1986), Analysis of cermet films with large metal packing fractions.
- ⁶ S. LEE, J. HONG, S.G. OH, Thin Solid Films, 341, 37-41 (1999), "In situ ellipsometry studies of temperature-dependent Au thin-film growth".
- ⁷ H. FUJIWARA, J. KOH, P.I. ROVIRA AND R.W. COLLINS, Phys. Rev. B., 61, 10832-10844 (2000), "Assessment of effective-medium theories in the analysis of nucleation and microscopic surface roughness evolution for semiconductor thin films".
- ⁸ GARNETT J. C. M., Philos. Trans. Roy. Soc. (London), 203, 385, (1904) ; A205, 237, (1906)
- ⁹ LORENTZ H. A., Teubner Cambridge, Massachussetts, second edition, (1913), Theory of electrons ; LORENZ L., Ann. Phys. Chem. (Leipzig), 11, 70, (1880).
- ¹⁰ BRUGGEMAN D. G. A., Ann. Phys. (Leipzig), 24, 636, (1935).
- ¹¹ STROUD D., PAN F.P., Physical Review B, 17, 4, 1602 (1978).
- ¹² ASPNES D. E., THEETEN J. B., HOTTIER F., Physical review B, Vol. 20, No . 8, p. 3292, (1979).
- ¹³ EN NACIRI A., Thèse de doctorat de l'Université de Metz (1999), Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de milieux anisotropes. Application à l'étude des propriétés optiques de l'iodure mercurique.
- ¹⁴ BELCA I., KASALICA B., ZEKOVIC Lj., JOVANIC B., VASILIC R., Electrochimica Acta - Vol. 45, No. 8 - pp. 993-996, (1999), The galvanoluminescence spectra of porous oxide layers formed by aluminum anodization in oxalic acid.
- ¹⁵ XIA S. J., BIRSS V. I., Electrochimica Acta - Vol. 45 - pp. 3659-3673, (2000), In situ mass and ellipsometric study of hydrous oxide film growth on Pt in alkaline solutions.

- ¹⁶ ZERBINO J. O., DE MELE M. F. L., Journal of Applied Electrochemistry - Vol. 27, No. 3 - pp. 335-344, (1997), Electrochemical and ellipsometric study of the oxide films formed on copper in borax solution - Part I : Effect of oxygen.
- ¹⁷ DE MELE M. F. L., VIERA M. R., ZERBINO J. O., Journal of Applied Electrochemistry - Vol. 27, No. 4 - pp. 396-403, (1997), Electrochemical and ellipsometric study of the oxide films formed on copper in borax solution - Part I : Effect of ozone.
- ¹⁸ ZERBINO J. O., Electrochimica Acta - Vol. 45 - pp. 819-825, (1999), Ellipsometric and photocurrent characterization of oxide films formed on copper in borax solution with and without benzotriazol.
- ¹⁹ HUANG Li-Feng, ZHANG Zhibo, CHEN G., XIE S. F., YANG Y.R., Thin Solid Films - Vol. 314 - pp. 781-784, (1998), A study of quantitative electrochemical analysis through a spectroellipsometric technique with a new function.
- ²⁰ HILFIKER James N., THOMPSON Daniel W., HALE Jeffrey S., WOOLLAM John A., Thin Solid Films - Vol. 270 - pp. 73-77, (1995), In-situ ellipsometric characterization of the electrodeposition of metal films.
- ²¹ OHTSUKA Toshiaki, KOMORI Akira, Electrochimica Acta - Vol. 43, No. 21 - pp. 3269-3276, (1998), Study of initial layer formation of Zn-Ni alloy electrodeposition by in situ ellipsometry.
- ²² STEIN N., ROCCA E., KLEIM R., LECUIRE J. M., McRAE E., Electrochimica Acta - Vol. 44 - pp. 445-454, (1998), In-situ ellipsometric study of lead sulfate film electroformation on lead in a sulfuric acid solution.
- ²³ STEIN N., JOHANN L., RAPIN C., LECUIRE J. M., Electrochimica Acta - Vol. 43 - pp. 3227-3234, (1998), In-situ ellipsometric study of copper passivation by copper heptanoate through electrochemical oxidation.
- ²⁴ DE LAET J., VANHELLEMONT J., TERRY H., VEREECKEN J., Thin Solid Films - Vol. 233 - pp. 58-62, (1993), Characterization of different conversion coatings on aluminium with spectroscopic ellipsometry.
- ²⁵ SCHRAM T., DE LAET J., TERRY H., Thin Solid Films - Vol. 314 - pp. 727-731, (1998), Non-destructive optical characterisation of chromium conversion layers on aluminium.
- ²⁶ SCHNYDER B., KOTZ R., Journal of Electroanalytical Chemistry - No. 339 - pp. 167-185, (1992), Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid.

- ²⁷ DE LAET J., TERRY H., VEREECKEN J., Thin Solid Films - Vol. 320 - pp. 241-252, (1998), Development of an optical model for steady state porous anodic films on aluminium formed in phosphoric acid.
- ²⁸ STOBIE R. W., RAO B., DIGNAM M. J., Journal of the Optical Society of America, Vol. 65 - p. 25, (1975)
- ²⁹ FERRIEU F., LECAT J. H., Thin Solid Films, Vol 164 – p 43, (1988)
- ³⁰ PAWLOWSKI A., Mémoire CNAM, Metz, (1995), Contribution à l'étude d'un ellipsomètre spectroscopique : mise en œuvre , programme d'exploitation, calibrage, erreurs aléatoires, système optique.
- ³¹ BERTUCCI, S., Mémoire CNAM, Metz, (1995), Contribution à l'étude d'un ellipsomètre spectroscopique : mise en œuvre , programme d'exploitation, calibrage, erreurs aléatoires, détection.
- ³² NICOLAS N., Mémoire CNAM, Metz, (1994), Contribution à la détermination des erreurs systématiques d'ellipsomètres à éléments tournants.
- ³³ BERTUCCI S., PAWLOWSKI A., NICOLAS N., JOHANN L., EL GHEMMAZ A., STEIN N., KLEIM R., Thin Solid Films – Vol. 313 – p73-78, (1998), systematic errors in fixed polarizer, rotating polarizer, sample, fixed analyzer spectroscopic ellipsometry.
- ³⁴ STEIN N., Doctorat de l'Université de Metz, (1997).
- ³⁵ LEE Woo-Jin, PYUN Su-II, Electrochimica Acta - Vol. 44, No. 23 - pp. 4041-4049, (1999), Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution.

Chapitre III – Croissance et caractérisation de membranes d'alumine

I. Introduction

L'électroformage de nanofils nécessite la parfaite connaissance des membranes utilisées. Dans cette partie, nous allons nous attacher à caractériser les structures et les cinétiques de croissance de différentes membranes d'alumine poreuse. Les paramètres morphologiques sont déterminés par deux techniques. La microscopie électronique à balayage nous permet de déterminer les diamètres de pores ainsi que les densités de pores. L'ellipsométrie spectroscopique est utilisée pour déterminer les épaisseurs des couches barrières et poreuses. Nous accédons également à la composition de ces deux couches et notamment à la fraction de vide de la couche poreuse.

Les acides sulfuriques et phosphoriques ont été choisis comme électrolytes pour l'anodisation. L'acide sulfurique permet l'obtention de pores de diamètres inférieurs à ceux obtenus par l'utilisation de l'acide phosphorique (cf Chapitre I). Les couches d'alumine poreuse issues de cet acide ont déjà été étudiées^{1, 2, 3, 4} par ellipsométrie spectroscopique, ce qui nous permettra d'effectuer des comparaisons en utilisant différents modèles.

Dans la perspective de réaliser des nanofils de tellure de bismuth par électroformage dans cette matrice, la présence d'une couche barrière représente un inconvénient pour au moins deux raisons :

- Cette couche isolante empêche un contact électrique direct entre les nanofils électroformés et le substrat aluminium. Ceci ne permet pas alors une caractérisation ultérieure des propriétés de transport des dépôts.
- Lors du processus de dépôt électrochimique (électrolyte acide), la réduction des protons en H_2 induit un éclatement du film anodique. Ce phénomène ne se produit pas en absence de couche barrière.

Une étape de réduction de cette couche barrière apparaît donc nécessaire. Pour cela, nous avons choisi d'effectuer une dissolution partielle de couche d'oxyde par voie chimique. Cette dissolution doit théoriquement agrandir les pores mais aussi de réduire la couche barrière d'alumine. Des études ellipsométriques in-situ nous permettent de modéliser le processus de dissolution de la couche d'alumine.

II. Conditions expérimentales

A. Substrat

1. Nature des échantillons

L'aluminium employé provient de l'entreprise Pechiney High Purity. Il est certifié de pureté 99.999%. Acquis sous forme de lingot, nous en avons extrait des plaques de 2.5cm par 2.5cm et d'épaisseur 1cm. Il est essentiel de remarquer que les échantillons ne présentent pas d'orientation cristallographique spécifique.

2. Polissage

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les imperfections surfaciques de l'aluminium ont une grande importance dans la phase d'initiation de la croissance de l'alumine. Il est donc primordial de préparer des échantillons dont la surface présente une rugosité minimale. Les échantillons sont polis au papier SiC jusqu'à une granulométrie de 2400. L'étape suivante est un polissage au diamant 3 μ m puis 1 μ m. Le polissage final est effectué par polissage par OPS, suspension aqueuse de SiO₂, de granulométrie 40nm. Un rinçage final à l'eau est nécessaire pour éliminer les résidus de SiO₂. Les échantillons sèchent à température ambiante.

3. Conditions générales d'anodisation

Les synthèses sont effectuées à température ambiante et sans aucune agitation. Durant chaque anodisation et quelque soit l'électrolyte utilisé, aucune variation significative de la température de l'électrolyte n'a été observée.

Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 70ml et la surface active est de 3,2cm².

B. Dispositif expérimental électrochimique

Le montage est constitué de l'électrode de travail (aluminium) et d'une contre-électrode de graphite. Pour des raisons de reproductibilité, les anodisations sont accomplies directement dans la cellule destinée aux mesures ellipsométriques in-situ.

Le galvanostat utilisé est de marque Autolab. Ses gammes d'utilisation sont de +/-1nA à +/-1A et de +/-1 μ V à 10V. Un pont diviseur de tension spécialement adapté permet la mesure de tension jusqu'à 100V en mode galvanostatique.

C. Traitement de l'échantillon anodisé

Dès l'oxydation terminée, l'échantillon est sorti du montage. Il est immédiatement rincé abondamment à l'eau bidistillée puis demeure 1h dans l'eau. Cette opération est nécessaire afin d'éliminer, par diffusion naturelle, l'acide restant dans les pores.

La période de lavage passée, l'échantillon est séché sous un jet d'air froid. La température de ce jet ne doit pas atteindre une température trop élevée auquel cas elle entraînerait la formation d'alumine hydratée qui colmaterait les pores.

III. Anodisation en milieu acide sulfurique

A. Etude électrochimique

L'acide sulfurique employé est de titre 2M. Nous nous sommes attachés à définir une plage de valeur de courant susceptible d'entraîner la formation d'une membrane. La figure III-2 représente l'évolution de ΔE entre l'électrode de travail et la contre électrode au cours du temps en fonction de la densité de courant appliquée.

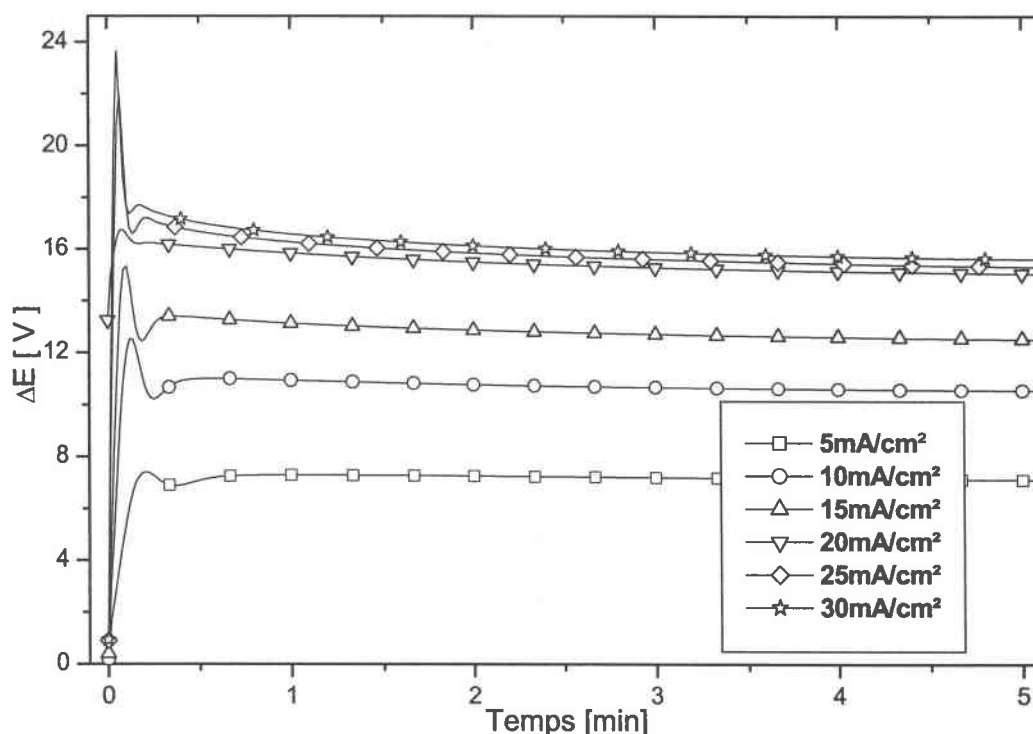


Figure III-1 : Variation de ΔE en fonction de la densité de courant appliquée lors de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_2SO_4 2M

Nous pouvons observer que le courant mesuré atteint une limite vers 16V lorsque le régime de croissance stationnaire est atteint. Pour les trois premières valeurs de densité de courant, l'échantillon anodisé présente une irisation à la lumière. Cette irisation est

caractéristique d'une surface poreuse qui diffracte le spectre de la lumière visible. A partir de 20mA/cm^2 , les surfaces oxydées apparaissent brillantes mais rugueuses, signe probablement du phénomène d'électropolissage.

B. Caractérisation ellipsométrique

Nous avons effectué des mesures spectroscopiques sur des échantillons anodisés à 10mA/cm^2 pendant des temps croissants. Cette étude nous permet de définir, après modélisation, les cinétiques de croissances relatives aux deux couches. La modélisation s'est appuyée sur un système idéal à deux couches (cf chapitre II). Les constantes optiques de l'aluminium et de l'alumine sont issues du Handbook of optical constants of solids, Academic Press, (1985).

1. Application du modèle à deux couches

Les figures III-2 et III-3 représentent respectivement les spectres de $\cos(\Delta)$ et de $\tan(\Psi)$. Les mesures expérimentales sont représentées sous forme de points alors que la modélisation est représentée par une ligne pleine. Le spectre de $\cos(\Delta)$ peut être assimilé à signal pseudo sinusoïdal dont la fréquence augmente avec la durée d'anodisation.

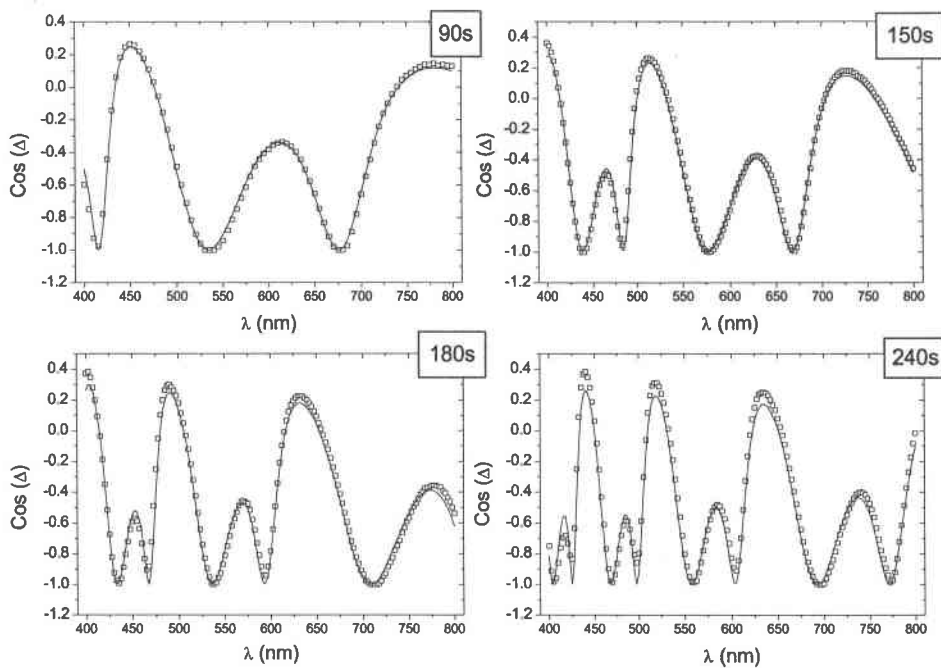


Figure III-2 : Représentation des simulations de $\cos(\Delta)$ par le modèles à 2 couches après différents temps d'anodisation de l'aluminium en milieu H_2SO_4 2M pour $j=10\text{mA/cm}^2$

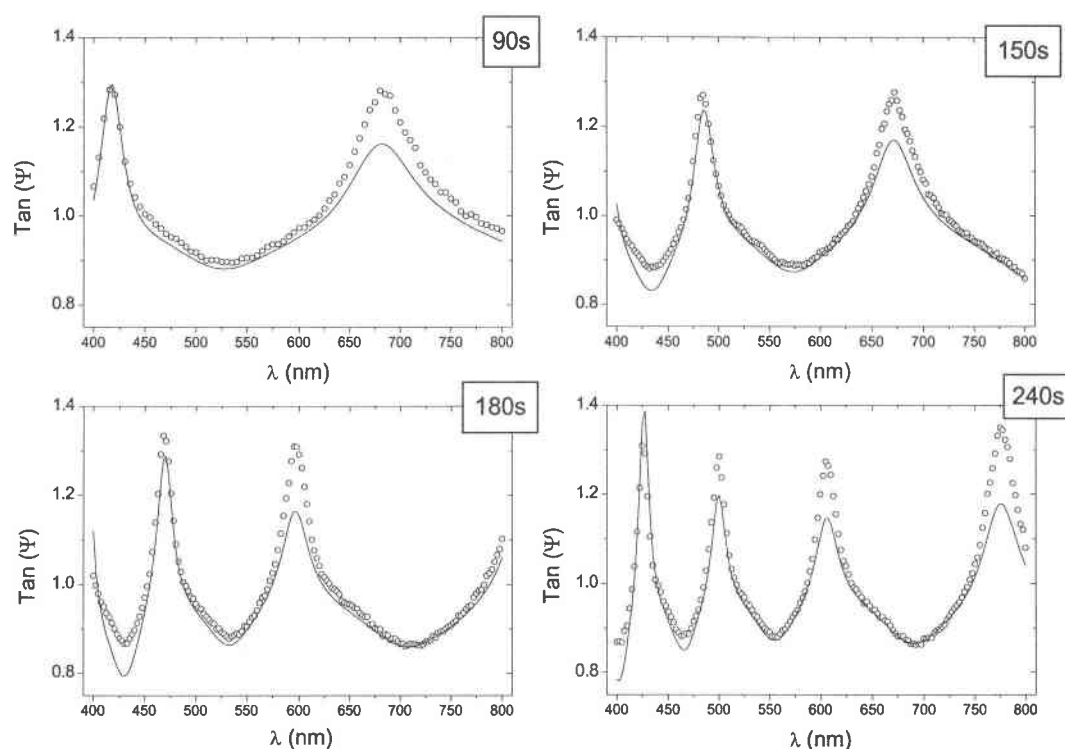


Figure III-3 : Représentation des simulations de $\tan(\Psi)$ par le modèles à 2 couches après différents temps d'anodisation de l'aluminium en milieu H_2SO_4 2M pour $j=10\text{mA/cm}^2$

L'augmentation des minima et maxima expérimentaux entraîne une difficulté de modélisation. En effet, les bornes fixées au départ du processus de minimalisation doivent être déjà proches du résultat final afin d'empêcher toute divergence. On remarque que la modélisation de spectres de $\tan(\Psi)$ est problématique aux différents extrema. Cette difficulté provoque une augmentation de χ^2 proportionnelle au nombre d'extrema.

Les figures III-4 et III-5 représentent les évolutions des paramètres de la couche barrière et de la couche poreuse au cours du temps calculés à partir de ce modèle à deux couches. La modélisation de la couche barrière permet de constater une stabilisation des paramètres après environ 150s d'anodisation. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, le processus d'anodisation peut être scindé en deux parties. La première partie correspond à la phase d'initiation des pores (cf figure I-1). La modélisation ellipsométrique révèle une disparité des paramètres. Ce n'est que dans la seconde partie, lorsque le potentiel mesuré est un signal quasi-constant, que les paramètres se stabilisent. La couche barrière est alors établie. Son épaisseur est de 30nm et sa composition de 95% d'alumine pour 5% d'aluminium en volume.

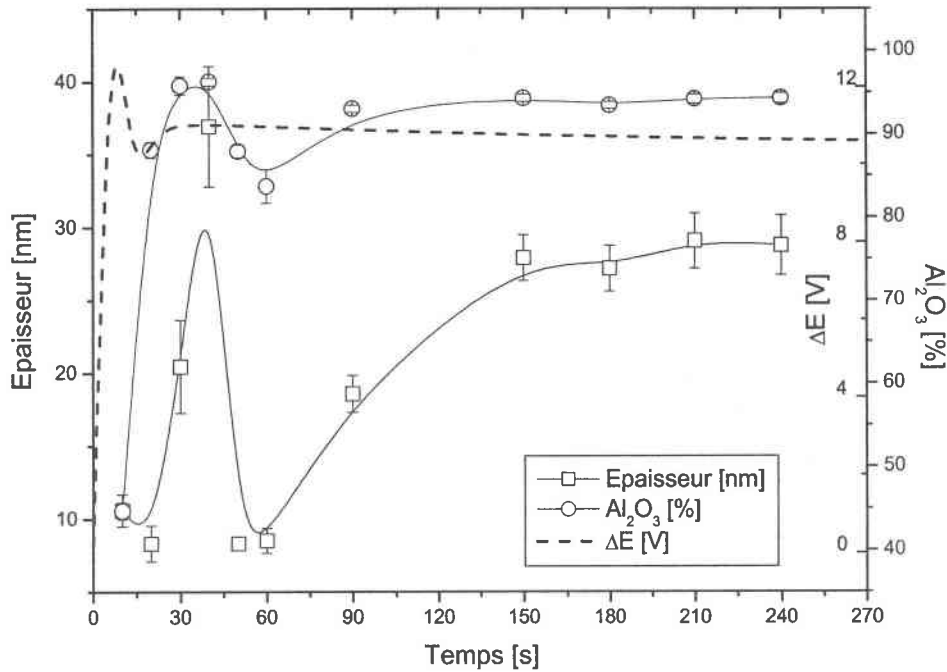


Figure III-4 : Evolution des paramètres de la couche barrière au cours de l'anodisation de l'aluminium dans H₂SO₄ 2M pour j=10mA/cm²

L'évolution de l'épaisseur de la couche poreuse au cours du temps est une augmentation linéaire et régulière. La modélisation de la porosité montre le phénomène d'initiation déjà évoqué pour la couche barrière. La baisse régulière de la fraction d'alumine montre une croissance conique des pores, évolution déjà évoquée dans le chapitre I.

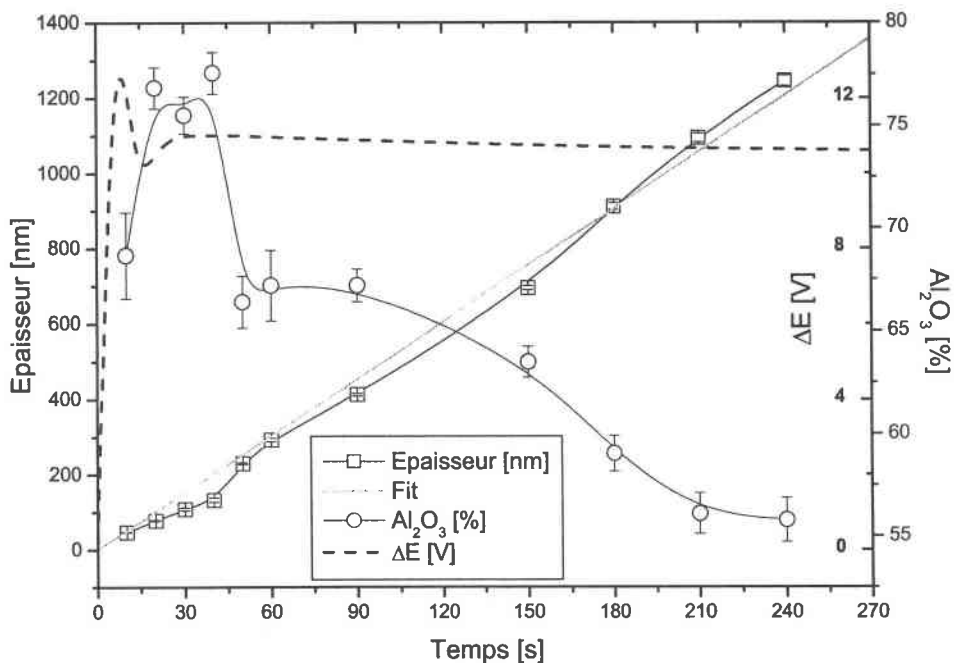


Figure III-5 : Evolution des paramètres de la couche poreuse au cours de l'anodisation de l'aluminium à 10mA/cm² dans H₂SO₄ 2M

2. Extension de l'étude à d'autres densités de courant

Notre étude cinétique a été élargie à d'autres densités de courant : 5 et 15mA/cm². Les résultats obtenus sont comparés dans les figures III-6 et III-7 avec ceux obtenus à 10mA/cm².

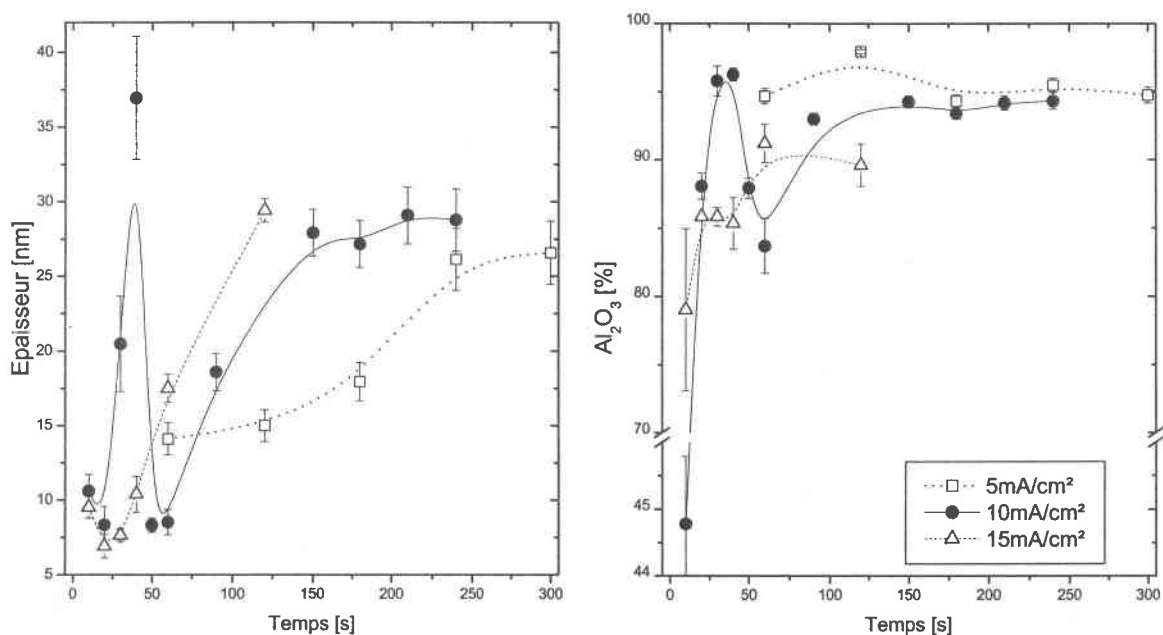


Figure III-6 : Paramètres de la couche barrière après anodisation de l'aluminium à $j=5, 10$ et 15mA/cm^2 en milieu H_2SO_4 2M

Rappelons que les cellules définissant la structure poreuse ont des bases hémisphériques. L'augmentation des diamètres de cellules entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche barrière et conjointement une augmentation de la fraction d'aluminium dans la couche barrière. Ces considérations géométriques sont validées par les résultats obtenus sur la couche barrière (figure III-6).

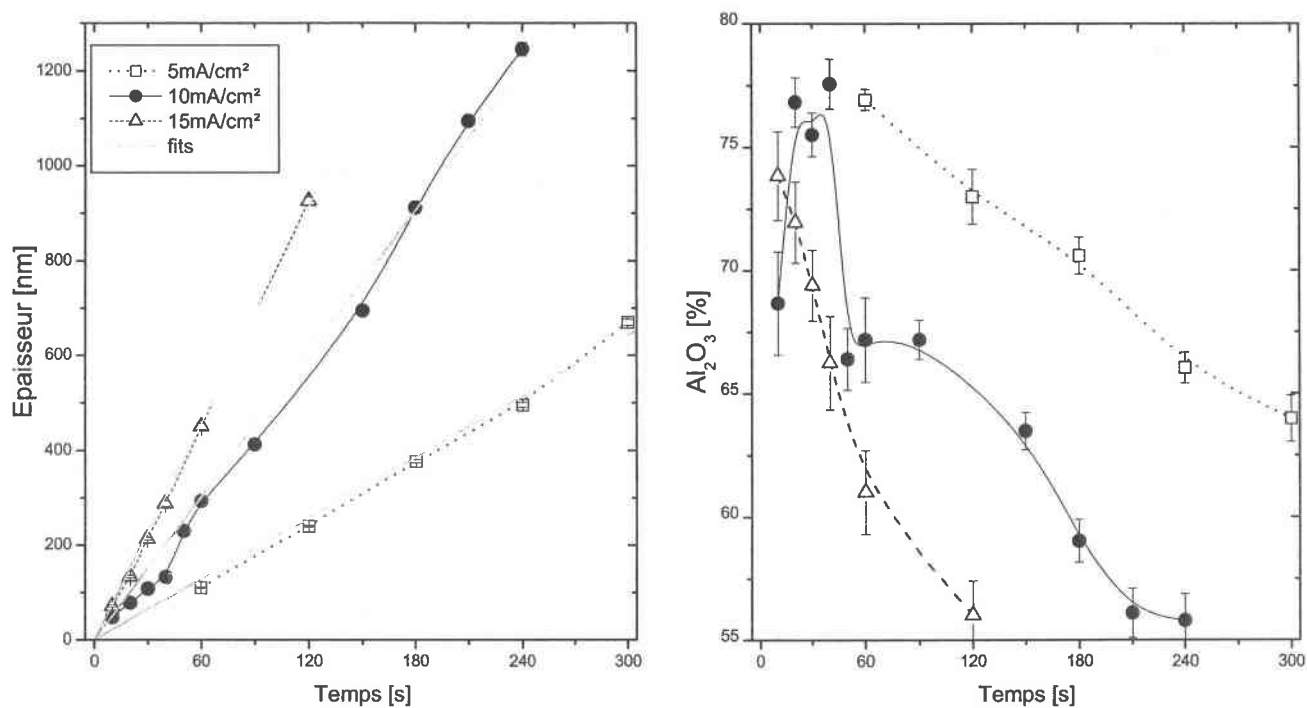


Figure III-7 : Paramètres de la couche poreuse après anodisations de l'aluminium à $j=5, 10$ et 15mA/cm^2 dans H_2SO_4 2M

La vitesse de croissance de la couche poreuse est fonction de la densité de courant appliquée. Cette croissance linéaire est accompagnée dans chaque cas d'une augmentation de la porosité. La vitesse d'augmentation de la porosité est directement proportionnelle à la densité de courant appliquée. Cette corrélation démontre bien que la dissolution de l'alumine au sein des pores est un phénomène assisté par le champ électrique et non purement chimique.

Densité de courant appliquée [mA/cm^2]	5	10	15
Taux de croissance de la couche poreuse [nm/min]	130	290	460

Tableau III-1 : Cinétiques de croissance de l'épaisseur de la couche poreuse dans H_2SO_4 2M

C. Application de modèles plus élaborés

Nous allons maintenant appliquer d'autres modèles concernant les anodisations dans H_2SO_4 2M à 10mA/cm^2 . Effectivement, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le modèle à deux couches reflète une structure idéale de l'alumine poreuse. Les structures de nos

couches ne peuvent que s’approcher de cette représentation idéale. Aussi nous avons appliqué des modèles plus sophistiqués afin de refléter au mieux la structure du film d'alumine.

1. Modèle à trois couches

Le changement par rapport au modèle à deux couches se situe au niveau de la couche barrière. Une couche pure d'alumine est intercalée entre la couche poreuse et la couche barrière. Ce modèle ajoute donc la détermination de l'épaisseur de la couche pure d'alumine en plus des autres inconnues.

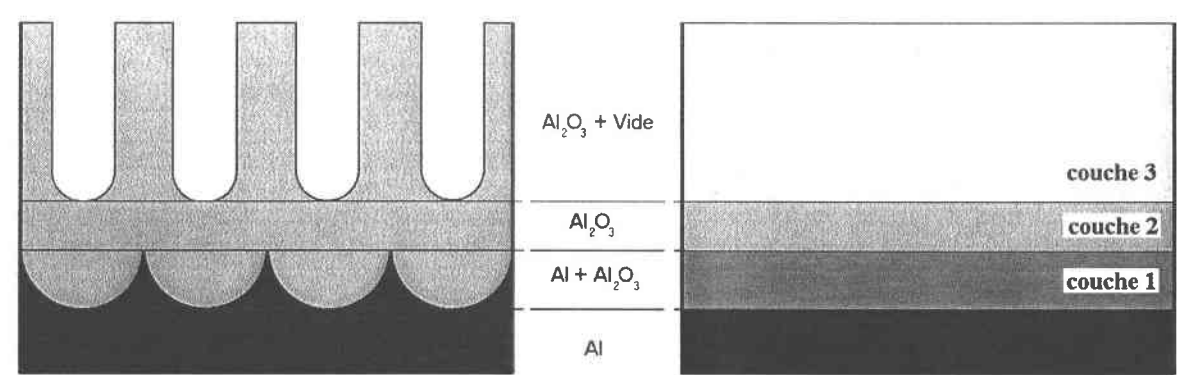


Figure III-8 : Représentation du modèle à trois couches

a) Résultats

Comme l’indique le tableau III-2, l’utilisation du modèle à trois couches entraîne une diminution de la valeur du paramètre de minimalisation, ce paramètre étant normalisé.

Durée d’anodisation [s]	χ^2 - modèle à deux couches	χ^2 - modèle à trois couches
90	13,05	8,00
120	3,73	1,16
150	10,69	6,89
180	20,46	15,60
210	27,46	18,46
240	39,83	23,97

Tableau III-2 : Comparaison des coefficients de minimalisation en fonction du modèle

Cependant cette diminution doit être considérée avec précaution. Les figures III-9 et III-11 représentent les courbes des simulations effectuées avec les deux modèles et sont confrontées avec les points expérimentaux. On peut noter que les modélisation de $\cos(\Delta)$ présentent des différences négligeables

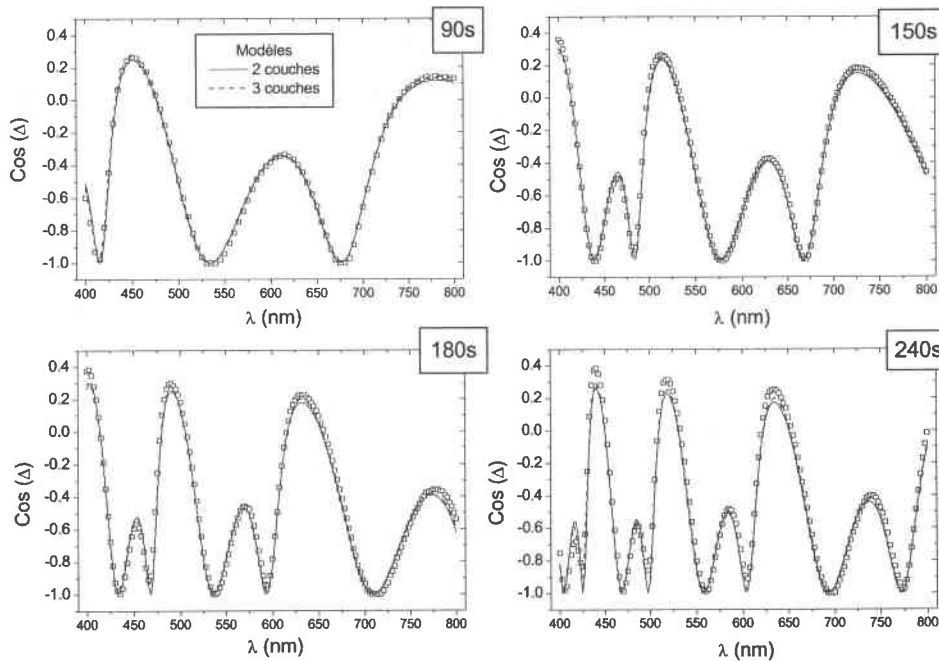


Figure III-9 : Représentation des simulations de $\cos(\Delta)$ par les modèles à 2 et 3couches après différents temps d'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M

La différence obtenue sur le paramètre de minimalisation est notable sur la représentation de $\tan(\Psi)$. Nous pouvons diviser l'allure des spectres de ce paramètre en deux zones A et B (figure III-10).

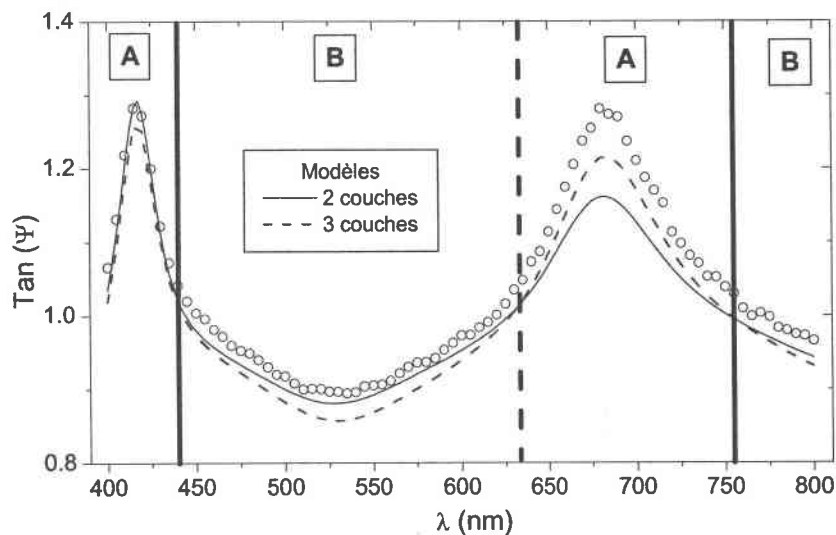


Figure III-10 : Définition des zones du spectre du paramètre $\tan(\Psi)$

Dans la zone A, le modèle à trois couche apparaît comme le plus satisfaisant, se rapprochant mieux des points expérimentaux. Cette meilleure corrélation n'est pas transposée dans la zone B, la courbe de simulation du modèle à trois couches passant sous la courbe de simulation du modèle idéal à deux couches.

La différence obtenue sur le facteur de minimalisation est due au grand écart entre la courbe de simulation du modèle à deux couches et les points expérimentaux en zone A. Cette différence est diminuée par l'application du modèle à trois couches et n'est pas entièrement compensée par les écarts de simulation observés en zone B. Ce modèle n'est donc pas forcément meilleur que le précédent.

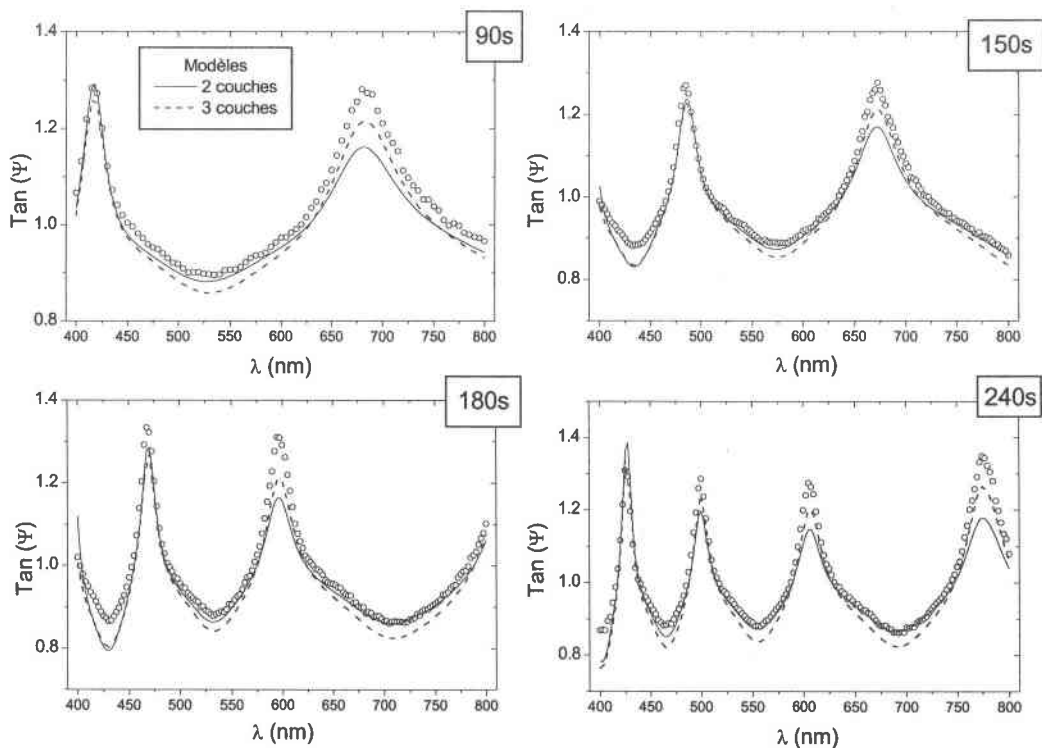


Figure III-11: Représentation des simulations de $\tan(\Psi)$ par les modèles à 2 et 3 couches après différents temps d'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M

L'évolution des paramètres morphologiques de la couche 1 du modèle à trois couches est représentée dans la figure III-12. Cette couche montre une fraction stable d'alumine de l'ordre de 32%.

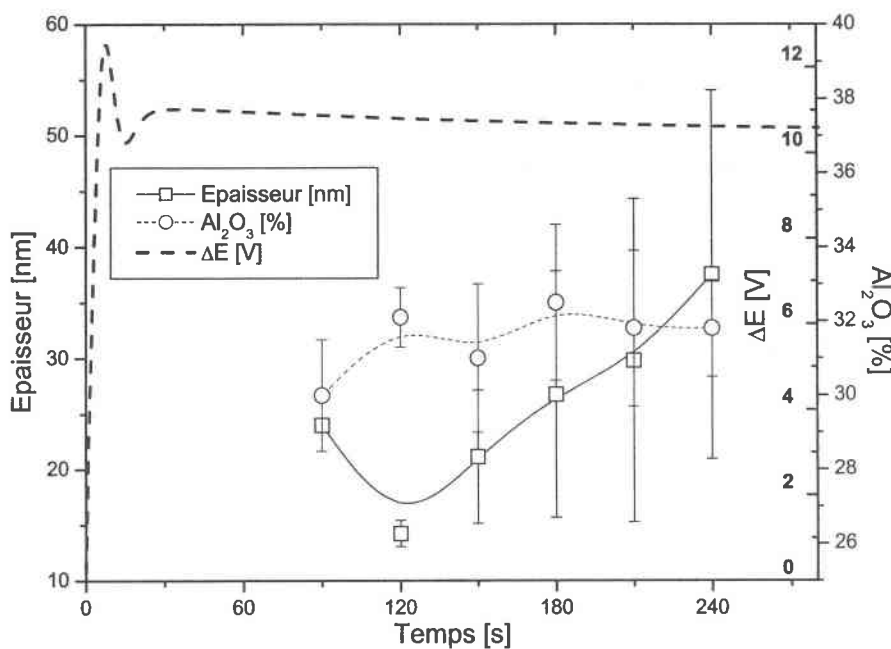


Figure III-12: Evolution des paramètres de la couche 1 au cours de l'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ dans H_2SO_4 2M en appliquant le modèle à trois couches

L'évolution de la couche d'alumine pure du modèle à trois couches (couche 2) est exprimée dans la figure III-13. L'épaisseur, qui est la seule variable, augmente jusqu'à atteindre une valeur d'environ 32nm au bout de 150s d'anodisation. Nous retrouvons donc la phase d'initiation déjà remarquée lors de l'application du modèle à deux couches.

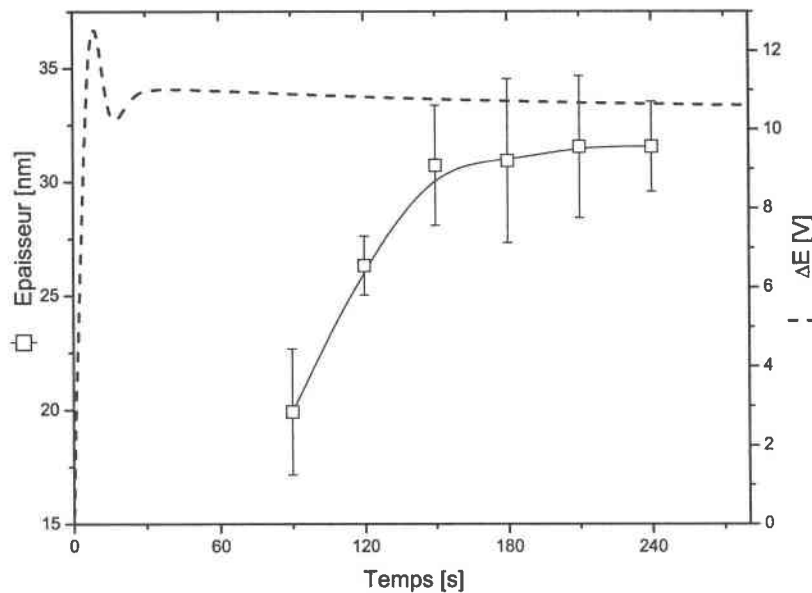


Figure III-13: Evolution des paramètres de la couche 2 au cours de l'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ dans H_2SO_4 2M en appliquant le modèle à trois couches

Les paramètres de la couche poreuse (figure III-14) sont comparés à ceux du modèle à deux couches. Les allures sont identiques et les différences de valeurs sont dans les domaines d'incertitudes.

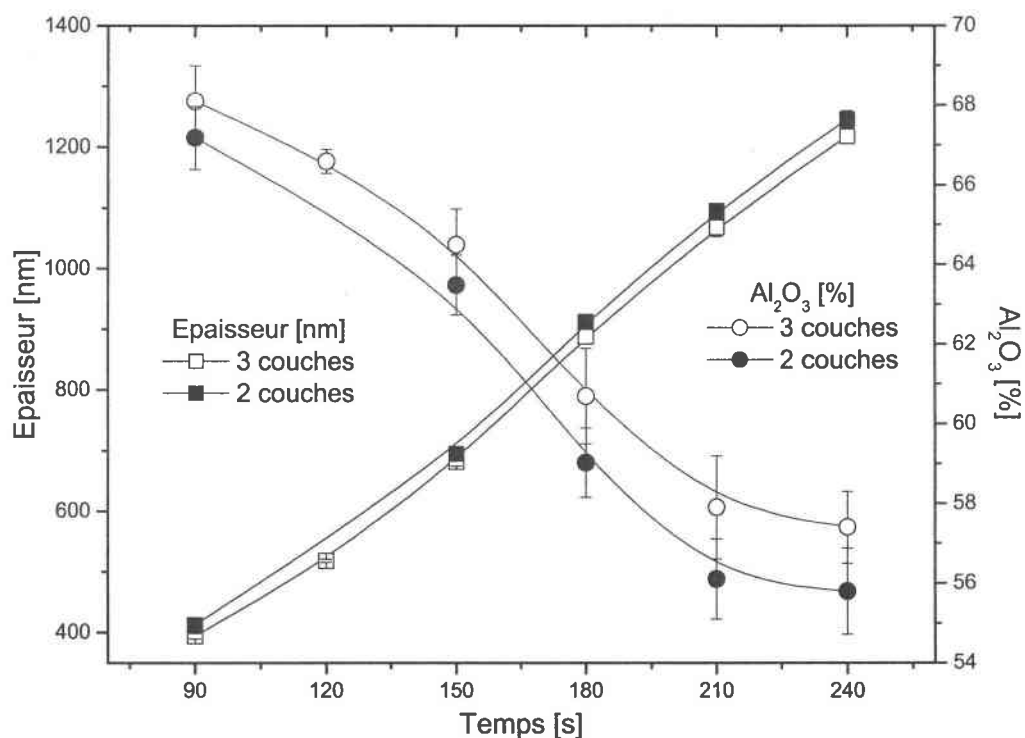


Figure III-14: Evolution des paramètres de la couche poreuse au cours de l'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M en appliquant le modèle à trois couches

b) Conclusions et discussion

L'utilisation d'un modèle à trois couches appelle deux conclusions. La structure poreuse et son évolution ne sont pas modifiées par l'application de ce modèle. La scission de la couche barrière en deux couches distinctes entraîne une augmentation globale de son épaisseur (figure III-15).

Les comparaisons des allures des spectres théoriques ne nous permettent pas de rejeter un des deux modèles. Le seul moyen pour valider un de ces deux modèles serait d'effectuer une coupe de la membrane afin de mesurer l'épaisseur effective de la couche barrière.

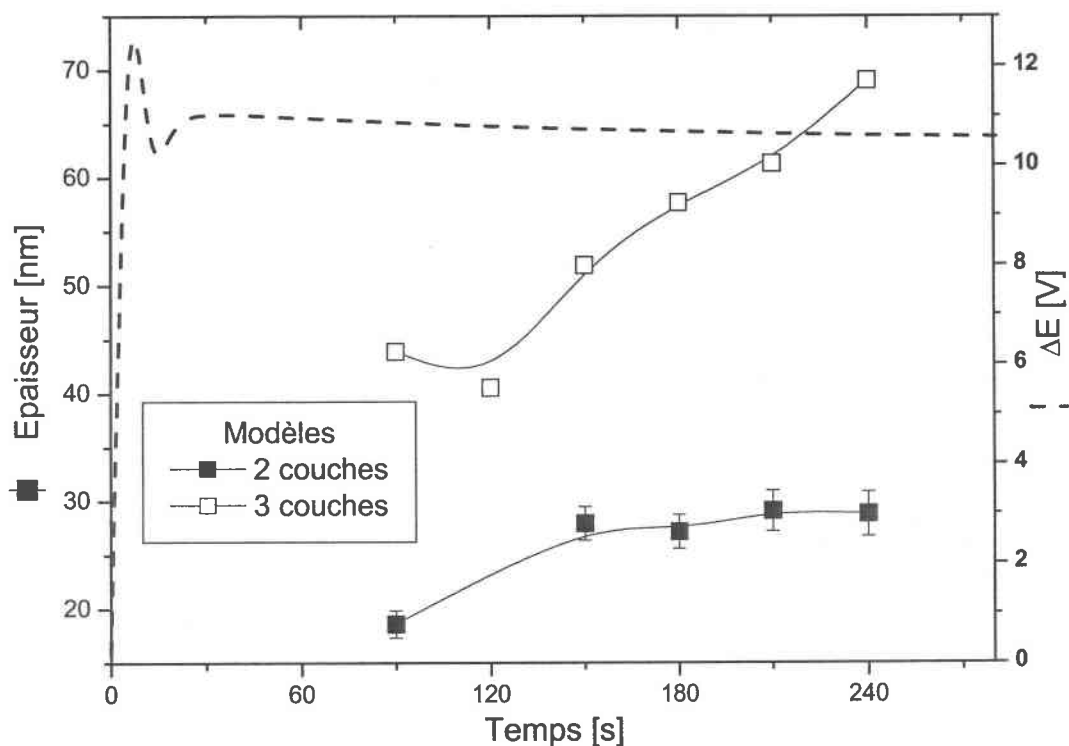


Figure III-15 : Comparaison de l'épaisseur des couches barrières au cours de l'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M suivant le modèle appliqué

2. Application d'un modèle à gradient de concentration

Nous allons maintenant étudier l'application d'un modèle à gradient de concentration. Il tient compte de la géométrie de l'interface aluminium-alumine, où l'aluminium est sous forme hémisphérique (cf. figure III-8). Ce modèle est un modèle à deux couches où la couche barrière est considérée comme ayant une concentration variant linéairement de 100% d'aluminium vers 100% d'alumine (cf chapitre II, figure II-6).

a) Résultats

Le tableau III-3 établit un comparatif des fonctions écarts entre le modèle idéal à deux couches et le modèle à gradient de concentration. La valeur du χ^2 relatif au modèle à gradient de concentration est systématiquement plus élevée.

Durée d'anodisation [s]	χ^2 - modèle à deux couches	χ^2 - modèle à gradient
90	13,05	32,4
120	3,73	23,2
150	10,69	56,7
180	20,46	77,4
210	27,46	87,6
240	39,83	103,8

Tableau III-3 : Comparaison des χ^2 en fonction du modèle appliqué

Etudions les courbes des modélisations issues du modèle à gradient de concentration. Les spectres calculés de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ sont comparés à ceux obtenus par les deux modèles précédents (figures III-16 et III-18).

Nous pouvons à nouveau observer la faible différence sur la représentation de $\cos(\Delta)$.

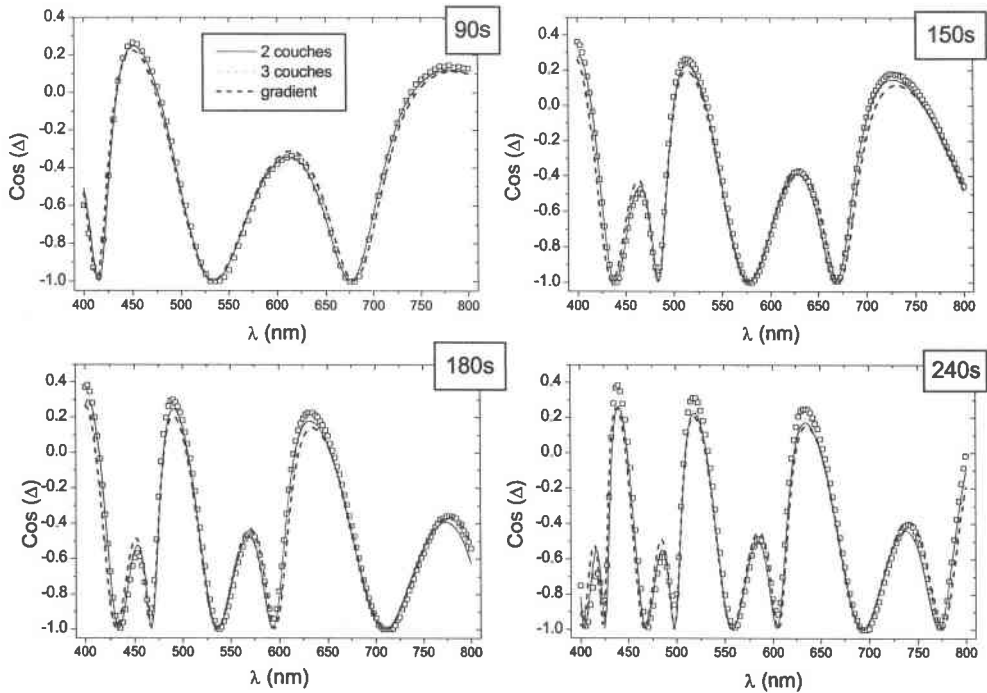


Figure III-16 : Représentation des simulations de $\cos(\Delta)$ à différents temps d'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M par les modèles à 2 couches, 3 couches et gradient de concentration

Les spectres de $\tan(\Psi)$ expliquent les différences notées sur les coefficients de minimalisation. On remarque que les zones A sont mieux modélisées par le modèle à gradient

de concentration, alors que les zones B sont nettement défavorisées (figures III-17). Dans ce cas, nous pouvons donc imputer la diminution importante du coefficient de corrélation à la zone B.

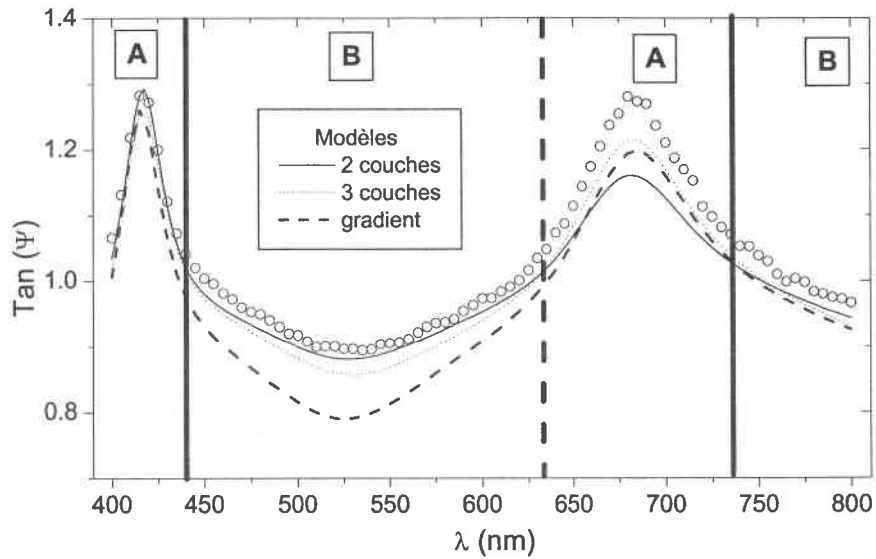


Figure III-17 : Délimitation des zones sur $\tan(\Psi)$

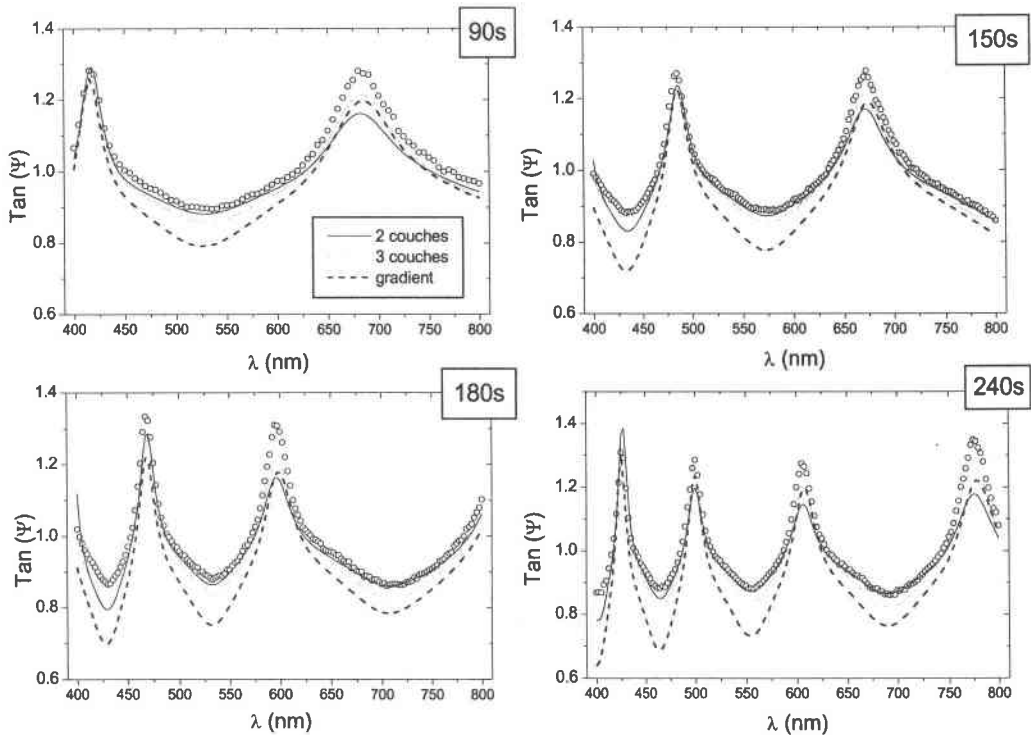


Figure III-18 : Représentation des simulations de $\tan(\Psi)$ à différents temps d'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M par les modèles à 2 couches, 3 couches et gradient de concentration

L'évolution de la couche barrière (figure III-19) montre une augmentation linéaire de l'épaisseur.

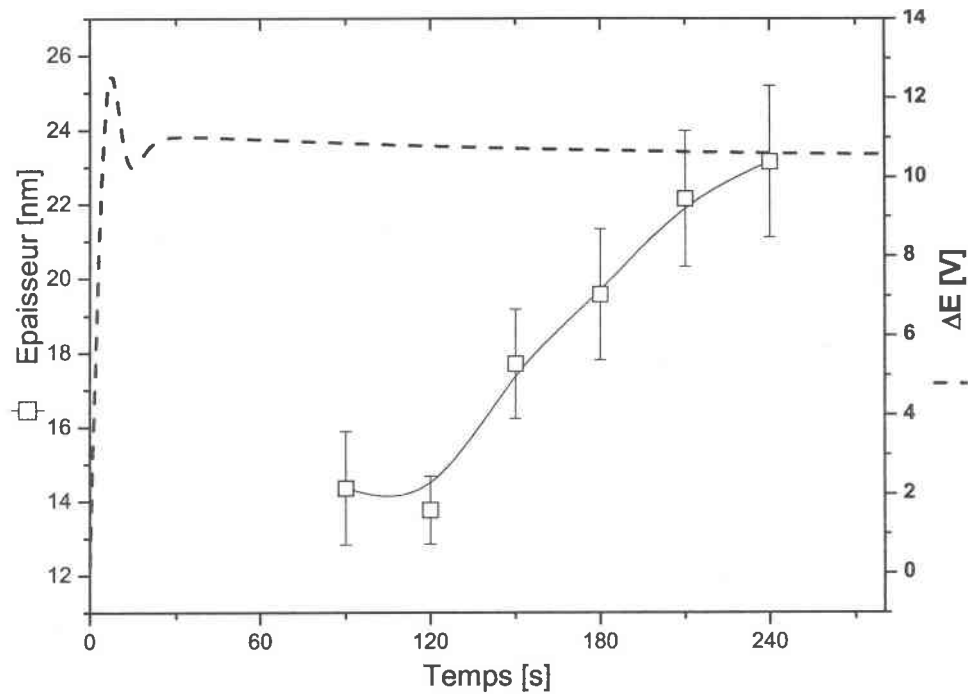


Figure III-19 : Evolution des paramètres de la couche barrière au cours de l'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M en appliquant le modèle à gradient de concentration

D'une manière similaire à la comparaison des modèles à deux et trois couches, la structure poreuse apparaît inchangée.

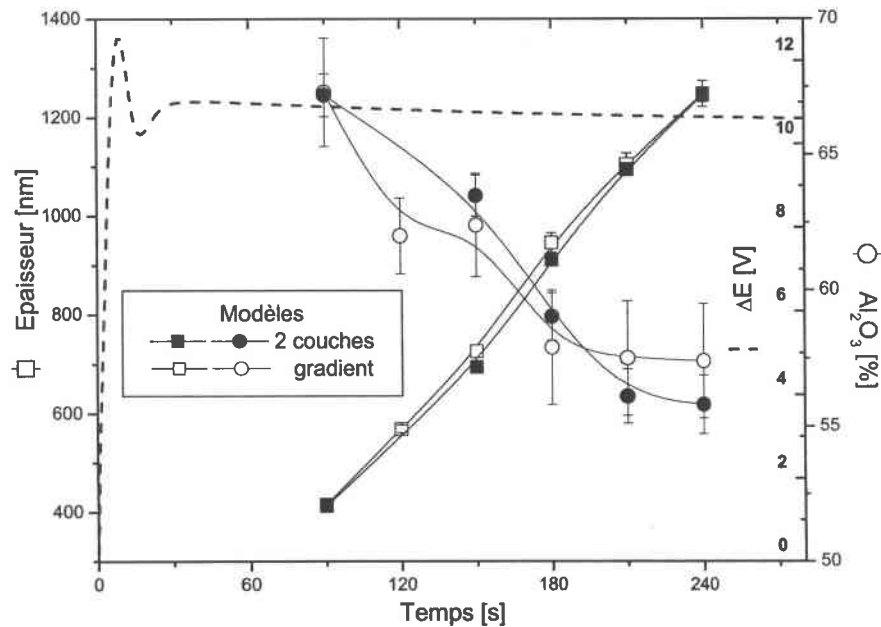


Figure III-20 : Evolution des paramètres de la couche poreuse au cours de l'anodisation de l'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ dans H_2SO_4 2M en appliquant le modèle à gradient de concentration

b) Conclusions et discussions

Ce modèle est basé sur un gradient linéaire de concentration repose sur une structure théoriquement plus proche de l'interface analysée que les deux modèles précédents. Il semble pourtant donner un moins bon ajustement des spectres expérimentaux au vu des valeurs de χ^2 obtenues. Seule une partie du domaine spectral est mieux corrélée par les courbes simulées. Cela peut s'expliquer par deux hypothèses :

- La structure de la couche barrière est encore plus complexe que celle envisagée.
- La morphologie de la membrane synthétisée n'est pas régulière. Les mesures ellipsométriques sont donc des moyennes des paramètres étudiés.

3. Conclusion sur les différents modèles

Les différents modèles convergent tous vers une description analogue de l'évolution de la couche poreuse. Quelle que soit la structure de la couche barrière envisagée, les résultats montrent qu'au cours de l'anodisation :

- L'épaisseur de la couche poreuse augmente linéairement.
- La fraction de vide augmente ce qui démontre la forme conique des pores formés.

La description de la couche barrière est plus discutable puisque les modèles à deux et trois couches semblent convenir pour une simulation correcte des spectres expérimentaux. Lorsque la phase d'initiation des pores est terminée, l'épaisseur de la couche barrière est alors estimée respectivement à 30 et 60nm environ. Le modèle plus précis à gradient de concentration semble devoir être à rejeter du fait du caractère irrégulier de l'interface aluminium / alumine.

D. Caractérisation par microscopie

Une série d'analyses par microscopie électronique à balayage à haute résolution a été réalisé au laboratoire de chimie du Solide et inorganique moléculaire de l'Université de Rennes 1 sous la direction de madame Guilloux-Viry. Les échantillons analysés ont été anodisé en milieu H_2SO_4 2M durant 15 minutes en mode intentiostatique à $5\text{mA}/\text{cm}^2$ et $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

Dans chaque cas, l'organisation des pores semblent régulières (figures III-21, III-22 et III-24). Les résultats sont regroupés dans le tableau V-4 :

	Diamètre des pores	Densité	% Vide
5mA/cm ²	≈ 15nm	≈ 1,2.10 ¹¹ /cm ²	≈ 32
10mA/cm ²	≈ 20nm	≈ 0,8.10 ¹¹ /cm ²	≈ 32

Tableau V-4 : Paramètres morphologiques de la couche poreuse estimés par microscopie électronique à balayage à haute résolution

Nous confirmons par ces mesures que l’augmentation de la densité de courant appliqué entraîne une augmentation du diamètre des pores. Ce fait est en accord avec le principe que la dissolution de la couche poreuse est induite par le champ électrique.

Sur chacun des échantillons, des images avec et sans métallisation ont pu être réalisées. En comparant les photos III-22 et III-23 ainsi que III-24 et III-25, nous pouvons voir sans ambiguïté que la métallisation entraîne un bouchage plus ou moins complet de certains pores. Ainsi après l’opération de métallisation, il apparaît ainsi que le diamètre moyen diminue globalement avec une valeur de seulement 10nm.

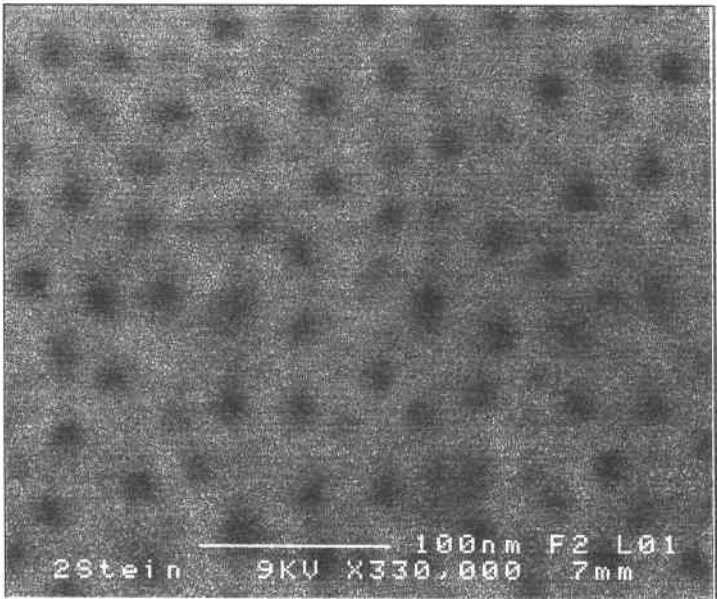


Figure III-21 : image MEB obtenu sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15min en milieu H₂SO₄ 2M à 10mA/cm² et non métallisé.

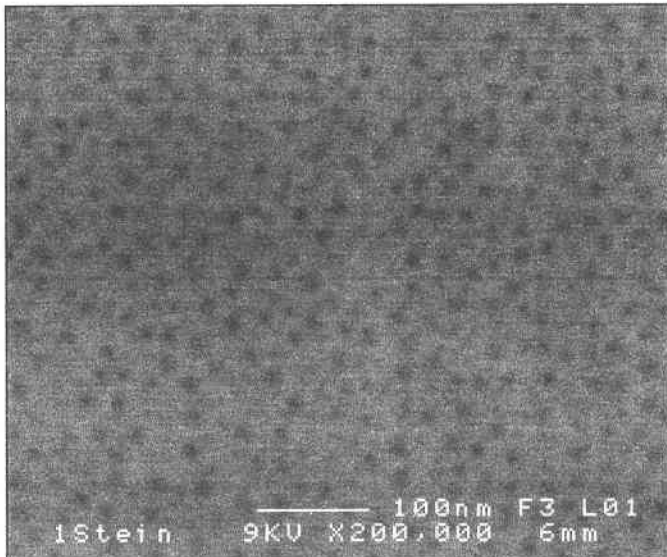


Figure III-22 : image MEB obtenue sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15 min en milieu H_2SO_4 2M à $5\text{mA}/\text{cm}^2$ et non métallisé.

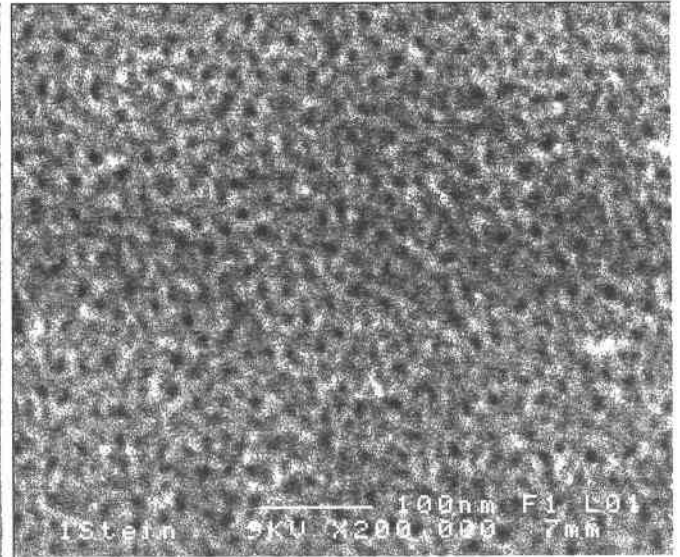


Figure III-23 : image MEB obtenue sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15 min en milieu H_2SO_4 2M à $5\text{mA}/\text{cm}^2$ et métallisé.

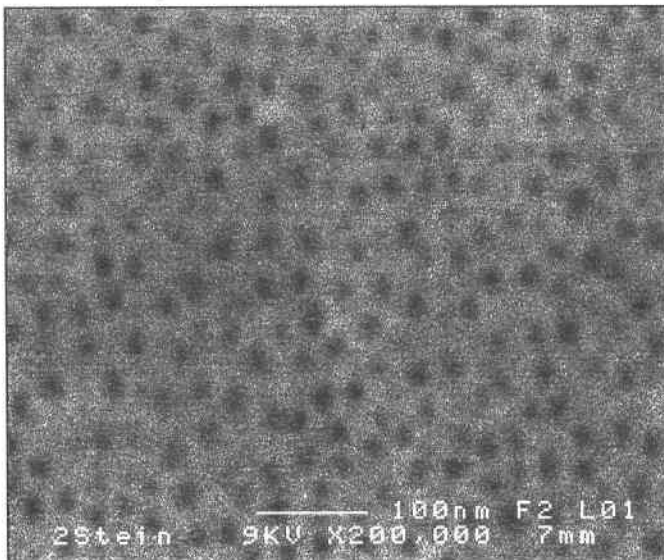


Figure III-24 : image MEB obtenue sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15 min en milieu H_2SO_4 2M à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ et non métallisé.

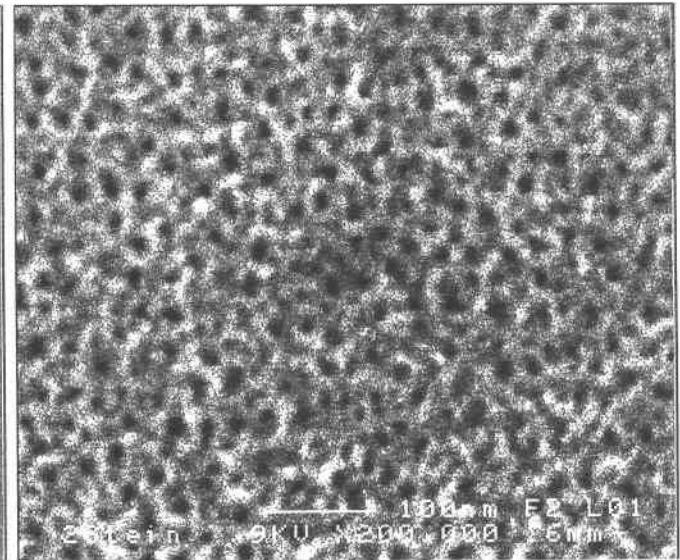


Figure III-25: image MEB obtenue sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15 min en milieu H_2SO_4 2M à $10\text{mA}/\text{cm}^2$ et métallisé.

Des images ont été acquises en inclinant les échantillons non métallisés (photos V-26 et V-27). Le relief de la surface a pu être mis en évidence montrant une rugosité à la surface de la couche poreuse. Cette observation apparaît encore plus nettement sur les échantillons métallisés qui permettent de s'affranchir des effets de charge (photos V-23 et V-25).

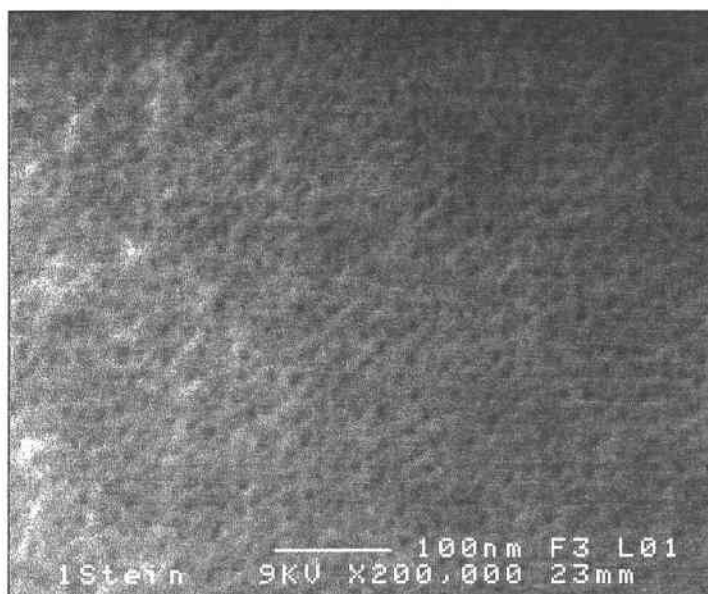


Figure V-26 : image MEB obtenue sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15 min en milieu H₂SO₄ 2M à 5mA/cm², non métallisé et incliné

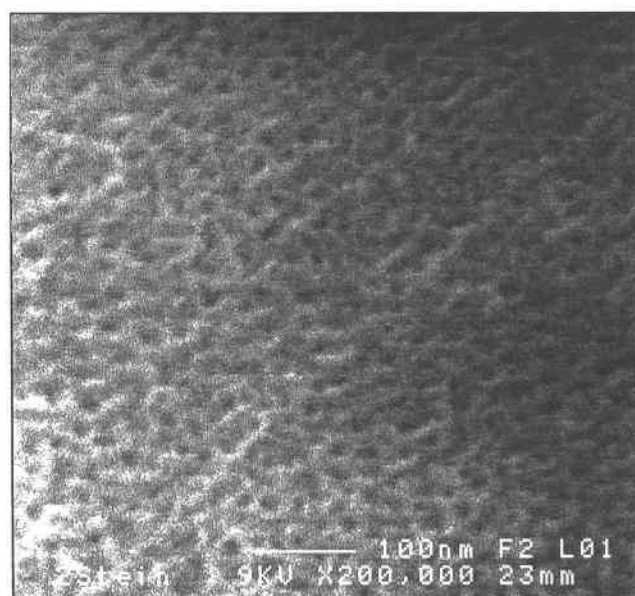


Figure V-27 : image MEB obtenue sur un échantillon d'aluminium anodisé durant 15 min en milieu H₂SO₄ 2M à 10mA/cm², non métallisé et incliné

E. Cinétique de dissolution

Afin de diminuer la couche barrière, le mode de dissolution choisi est de type chimique. Les échantillons préparés sont immergés dans l'acide phosphorique de concentration 0,1M. Le suivi du potentiel de circuit ouvert indique le temps nécessaire à la dissolution de la membrane. Le contrôle de cette cinétique de dissolution permet la détermination de la durée optimale à laquelle la couche barrière est amoindrie sans qu'il y ait destruction de la structure poreuse.

1. Etude électrochimique

a) Conditions expérimentales

Nous anodisons des pièces d'aluminium à $j=10\text{mA/cm}^2$ pendant des durées différentes. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau permutée puis séchés. L'électrolyte dissolvant (H_3PO_4 0,1M) est infiltré dans la membrane par ultrasons durant quelques minutes. L'échantillon est maintenu dans cet électrolyte à température ambiante dans la cellule ellipsométrique. Nous enregistrons alors l'évolution du potentiel de l'électrode d'aluminium anodisé par rapport à une électrode de référence (ECS) au cours de la dissolution.

b) Résultats

La figure III-28 représente les cinétiques de dissolution de membranes d'alumine poreuse obtenues. Le processus de dissolution peut être décrit en deux phases. Pendant la première phase, le potentiel libre augmente jusqu'à atteindre un maximum. L'épaisseur de la couche barrière diminue mais les parois des pores, bien qu'également diminuées, sont encore présentes. Nous observons ensuite une chute de potentiel qui correspond à la destruction totale de la membrane par l'action dissolvante de l'électrolyte.

De plus, nous pouvons constater que les durées d'anodisation, et donc les épaisseurs de couche poreuse, sont corrélées avec les temps de dissolution (chute de potentiel) des membranes.

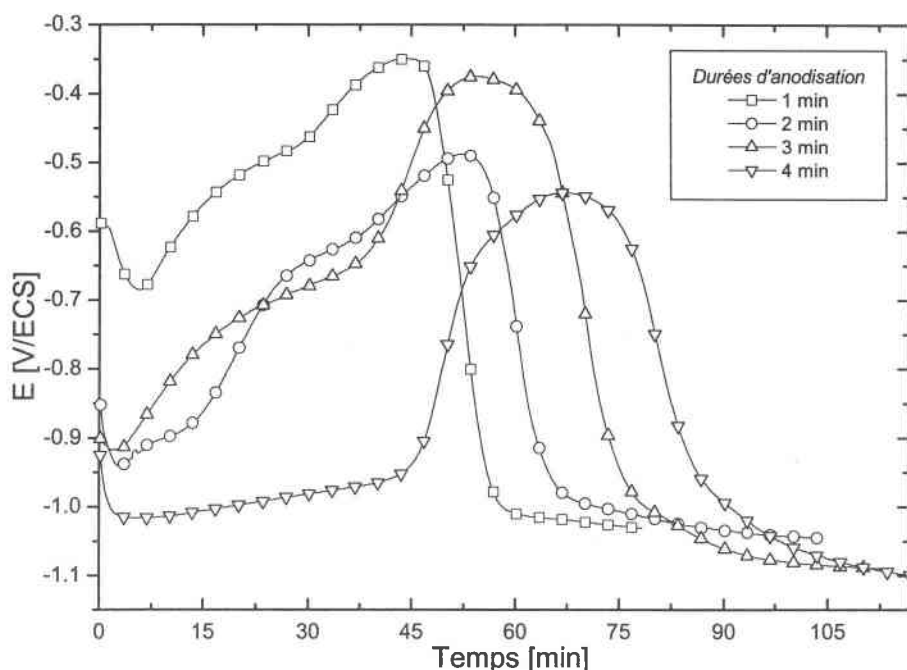


Figure III-28 : Suivi en fonction du temps du potentiel de circuit ouvert d'échantillons anodisés dans H_2SO_4 2M à $j=10\text{mA/cm}^2$ lors de la dissolution dans H_3PO_4 0,1M

c) Discussion

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer l'évolution du potentiel au cours de la dissolution :

- Ce potentiel de circuit ouvert peut correspondre à celui d'un potentiel mixte gouverné par le pH de la solution. Or nous pouvons admettre la réaction de dissolution suivante :



L'apparition des anions PO_4^{3-} entraînent ainsi une augmentation locale du pH à l'intérieur des pores où la concentration de ces anions augmente au cours de la dissolution. Le potentiel mixte évoluerait alors selon cette variation locale du pH.

- D'après les travaux de Thompson et Wood⁵ l'anion PO_4^{3-} a un fort pouvoir contaminant de la membrane d'alumine. Ce phénomène pourrait provoquer la mise en place d'un potentiel de membrane dépendant des ions PO_4^{3-} . Ainsi, au cours de la dissolution, la concentration de PO_4^{3-} augmente ce qui induirait l'évolution constatée du potentiel. Après la dissolution totale de la membrane, le potentiel mesuré correspond en toute vraisemblance au potentiel de corrosion classique qui

s'établit entre les systèmes redox $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ et H^+/H_2 d'où le constat d'une chute brusque de potentiel puis la stabilisation de l'interface Al^0 , H_3PO_4 .

2. Suivi ellipsométrique in-situ

a) Conditions expérimentales

Nous appliquons le même mode opératoire que dans l'étude électrochimique précédente (cfl)) concernant l'anodisation et la dissolution. Seulement nous anodisons uniquement des pièces d'aluminium à $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 3 minutes. De plus la surface de l'échantillon devant être placé dans le plan normal au plan d'incidence, il n'est ici pas possible d'effectuer une infiltration de l'acide dissolvant dans la matrice poreuse par ultrasons.

Les suivis ont été menés sous une incidence de 50° . L'influence de cet angle sur les mesures des paramètres ellipsométriques est discutée dans l'annexe B.

Les temps d'acquisitions de spectres ellipsométriques étant de 10 minutes pour un spectre s'étendant de 0.4 à 0.8 μm avec un pas de 10nm, nous avons restreint la plage de longueur d'onde balayée à 0.5-0.7 μm . Une étude nous a montré que cette limitation ne provoquait qu'une perte de précision non significative sur les paramètres mesurés (tableau III-5). Il faut de plus insister que, du fait de la durée d'acquisition des spectres ellipsométriques, les mesures obtenues sont des moyennes.

	χ^2	Couche barrière		Couche poreuse	
		Epaisseur [nm]	Al_2O_3 [%]	Epaisseur [nm]	Al_2O_3 [%]
400 à 800nm	3,96	$27,4 \pm 3,6$	$94,0 \pm 1$	$935,8 \pm 34,7$	$55,0 \pm 4,5$
400 à 600nm	3,30	$28,4 \pm 2,7$	$94,1 \pm 1$	$1054,6 \pm 37,7$	$41,0 \pm 3,8$
500 à 700nm	3,16	$26,6 \pm 6,6$	$91,2 \pm 2,2$	$854,6 \pm 32,8$	$66,6 \pm 5,2$
600 à 800nm	0,98	$39,7 \pm 6,3$	$92,6 \pm 1,4$	$818,1 \pm 19,3$	$70,0 \pm 3,7$

Tableau III-5 : Choix du domaine spectral lors de l'acquisition des spectres ellipsométriques in-situ au cours de la dissolution dans H_2SO_4 2M

b) Exploitation des spectres ellipsométriques : Modèle à deux couches

La figure III-29 représente l'évolution des paramètres de la couche barrière au cours de la dissolution. On note une stabilité de son épaisseur pendant 25 min, puis une diminution progressive. Cette diminution est couplée avec l'augmentation du potentiel mixte enregistré. Le potentiel final atteint, la modélisation montre une couche barrière de faible épaisseur.

Les modélisations de la couche poreuse sont montrées dans la figure III-30. Dans la phase précédant la chute de potentiel, la porosité augmente linéairement alors que l'épaisseur de la membrane ne diminue que faiblement. Il apparaît donc que la dissolution se produit sur l'ensemble des surfaces de la structure poreuse. Une dissolution de quelques nanomètres ne va que peu changer l'épaisseur de la couche poreuse. Les diamètres de pores vont par contre considérablement augmenter, d'où la hausse de la porosité.

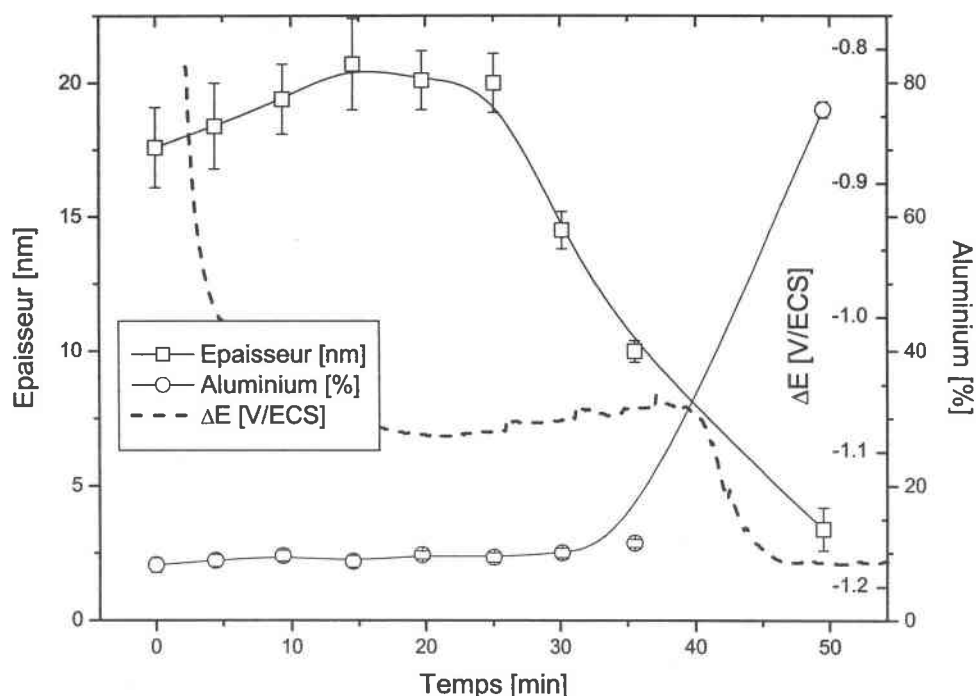


Figure III-29 : Evolution des paramètres de la couche barrière d'échantillons anodisés (H_2SO_4 2M ; $j=10\text{mA/cm}^2$; $t=180\text{s}$) au cours de la dissolution dans H_3PO_4 0,1M en appliquant le modèle à deux couches

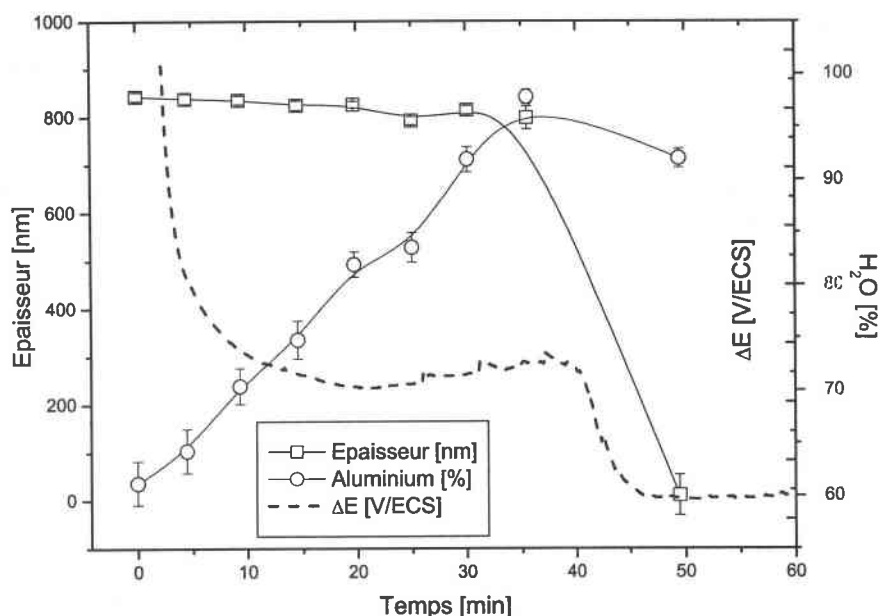


Figure III-30 : Evolution en appliquant le modèle à deux couches des paramètres de la couche poreuse d'échantillons anodisés (H₂SO₄ 2M ; j=10mA/cm² ; t=180s) au cours de la dissolution dans H₃PO₄ 0,1M au cours de la dissolution

c) Exploitation des spectres ellipsométriques : Modèle à trois couches

Nous avons appliqué le modèle à trois couches afin d'avoir une connaissance plus fine de l'évolution de la couche barrière (figure III-31).

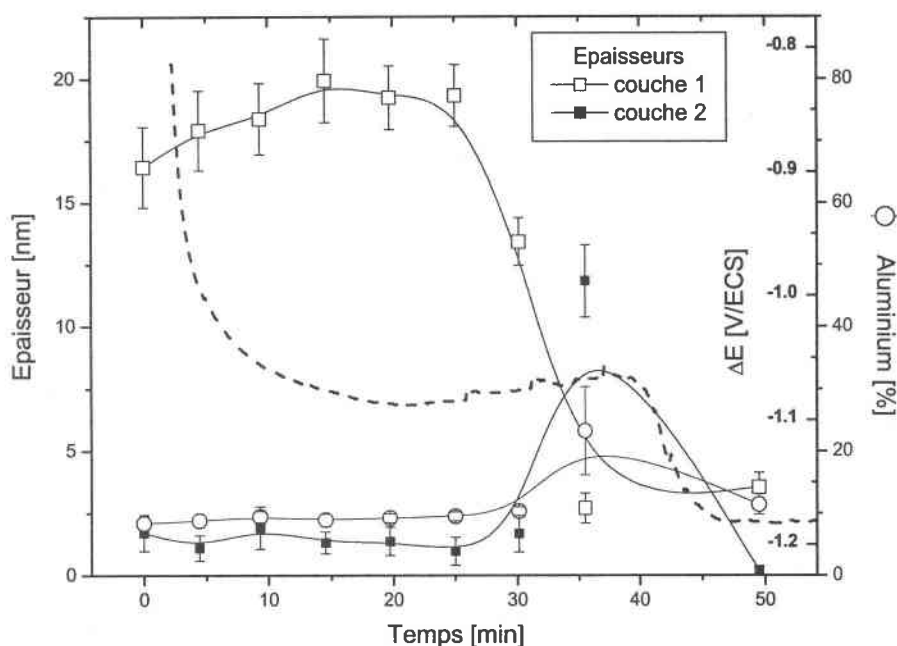


Figure III-31 : Evolution en appliquant le modèle à trois couches des paramètres des couches 1 et 2 d'échantillons anodisés (H₂SO₄ 2M ; j=10mA/cm² ; t=180s) au cours de la dissolution dans H₃PO₄ 0,1M

Les épaisseurs modélisées de la couche 2 montrent qu'elles sont nettement moins élevées que celles modélisées auparavant. Ce déficit peut être expliqué par la restriction de la gamme de longueur d'onde utilisée ou par l'incidence employée.

Bien que la couche 2 soit intercalée entre la couche 1 et la couche poreuse, la modélisation de cette couche ne laisse pas apparaître une évolution similaire à la couche 1.

Dans la figure III-32 nous avons représenté les évolutions des couches poreuses obtenues par l'utilisation des modèles à deux couches et à trois couches. Nous pouvons observer que les deux évolutions sont identiques tant au niveau des épaisseurs qu'au niveau des compositions.

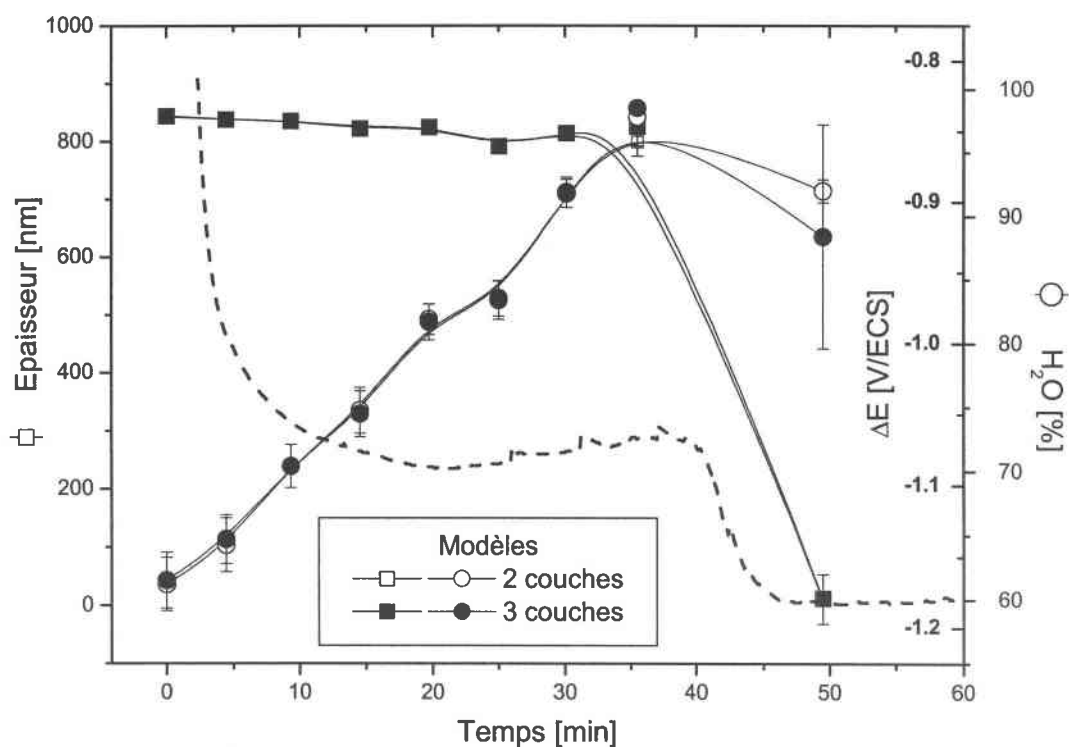


Figure III-32 : Evolution en appliquant le modèle à trois couches des paramètres de la couche poreuse d'échantillons anodisés (H_2SO_4 2M ; $j=10\text{mA/cm}^2$; $t=180\text{s}$) au cours de la dissolution dans H_3PO_4 0,1M

3. Conclusion et discussion

L'ellipsométrie apparaît comme un outil performant de caractérisation de l'alumine poreuse issue de l'anodisation en milieu sulfurique. Les suivis de dissolution in-situ nous ont permis de déterminer les cinétiques de dissolution des différentes couches de la structure poreuse. Schnyder et al.² ont décrit par ellipsométrie spectroscopique la cinétique de

dissolution de la couche supérieure du modèle. Nous ajoutons ici la description du comportement de la couche barrière. Cette étude ellipsométrique de dissolution nous a effectivement prouvé qu'il est possible d'amoindrir la couche barrière sans détruire la structure colonnaire de la couche poreuse.

IV. Anodisation en milieu acide phosphorique

A. Introduction

Nous allons maintenant étudier les cinétiques de croissance de l'alumine poreuse issues de l'anodisation en milieu phosphorique. L'électrolyte employé est de titre 0,4M, cette concentration étant la plus couramment étudiée dans la littérature ^{6, 7}. Les conditions expérimentales sont définies au début de ce chapitre (cf II).

B. Etude électrochimique

La figure III-33 représente les suivis des différences de potentiel au cours du temps en fonction de la densité de courant appliquée. La courbe à 5mA/cm² est tronquée par la limitation de mesure à 100V de notre appareillage.

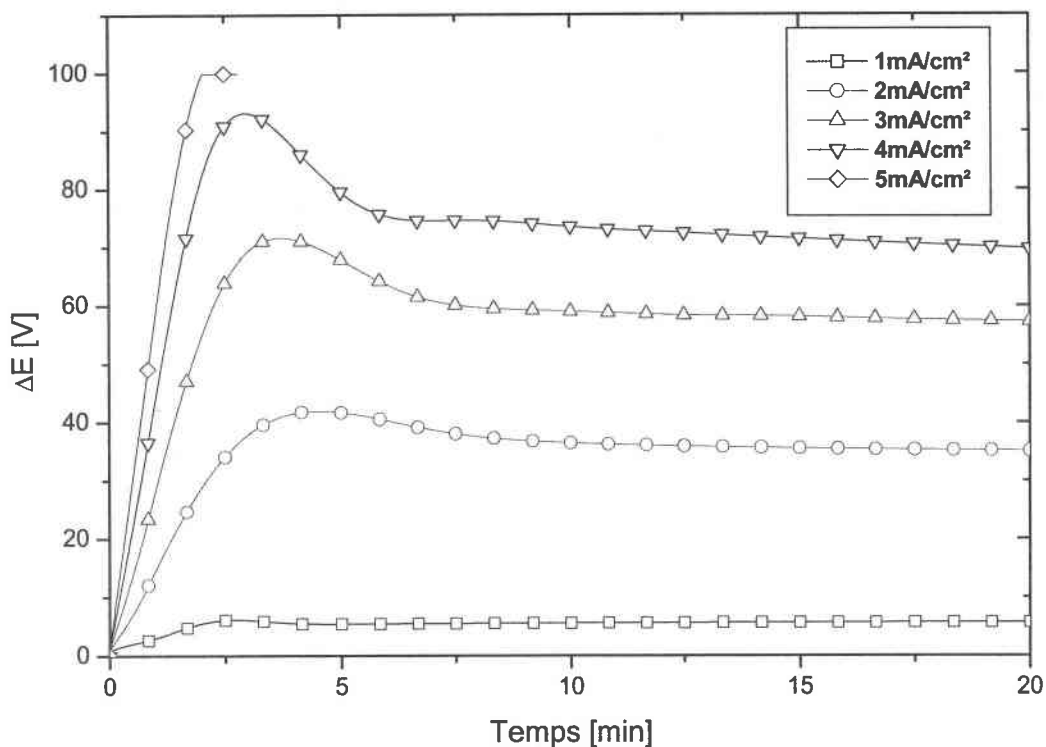


Figure III-33 : Variation de ΔE en fonction de la densité de courant appliquée lors de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M

En nous référant aux courbes d'anodisation en milieu sulfurique 2M, nous pouvons remarquer que la phase d'initiation de la structure poreuse est plus lente : l'établissement du

palier de potentiel indiquant le régime de croissance stationnaire se produit après une durée estimée à environ 10min, contre 2,5 min dans le cas de l'acide sulfurique. En outre, les différences de potentiel mesurées sont beaucoup plus élevées.

C. Caractérisation ellipsométrique

Notre étude ellipsométrique s'est portée sur l'anodisation à $2\text{mA}/\text{cm}^2$ pour des durées d'anodisation de 10, 15, 20 et 25min.

Etudions d'abord les mesures ellipsométriques par l'application du modèle à deux couches idéales (cf chapitre II). Les figures III-34 et III-35 représentent les spectres respectifs de $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$. Nous pouvons remarquer que la modélisation du paramètre $\cos(\Delta)$ est moins aisée que dans le cas de l'utilisation de l'acide sulfurique.

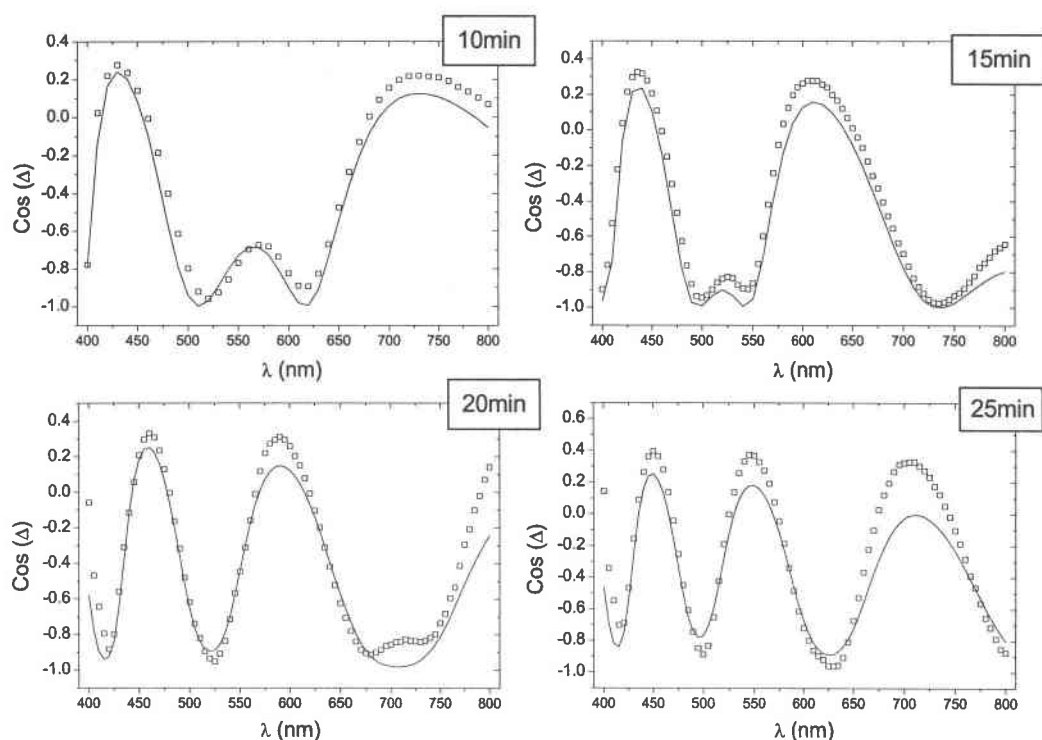


Figure III-34 : Représentation des simulations de $\cos(\Delta)$ par le modèle à 2 couches après différents temps d'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$

Cette difficulté de modélisation est également visible dans le cas de la représentation du paramètre $\tan(\Psi)$.

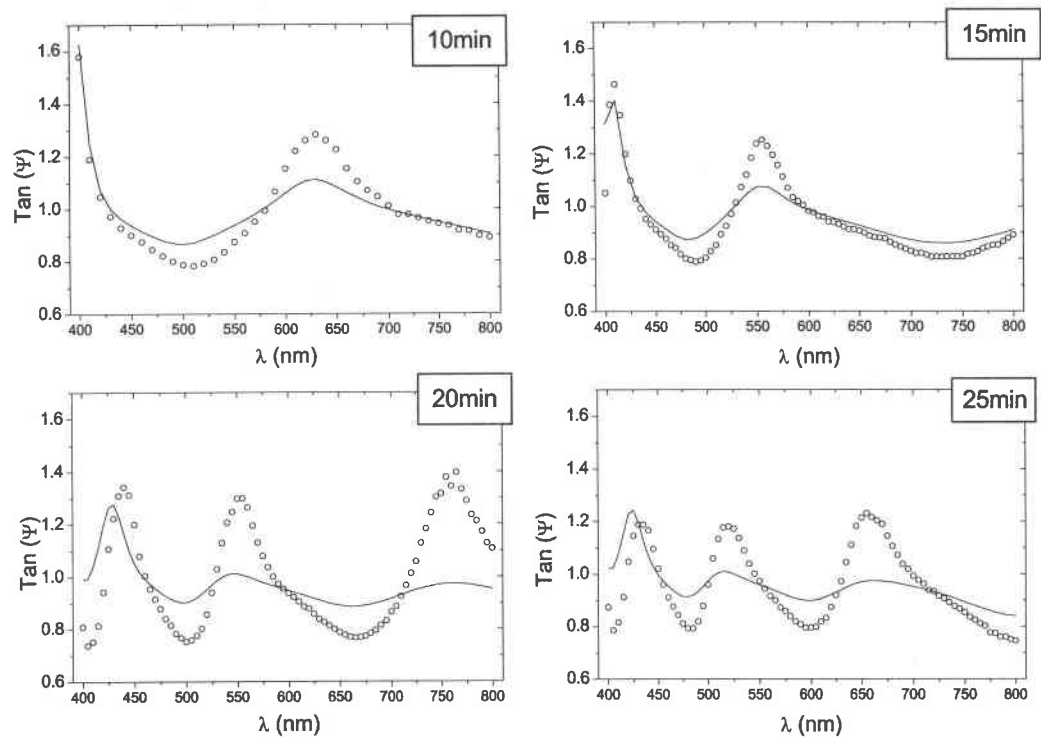


Figure III-35 : Représentation des simulations de $\tan(\Psi)$ par le modèle à 2 couches après différents temps d'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$

L'évolution des paramètres de la couche barrière au cours de l'anodisation à $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$ (cf figure III-36) nous montre une épaisseur et une composition quasi constantes.

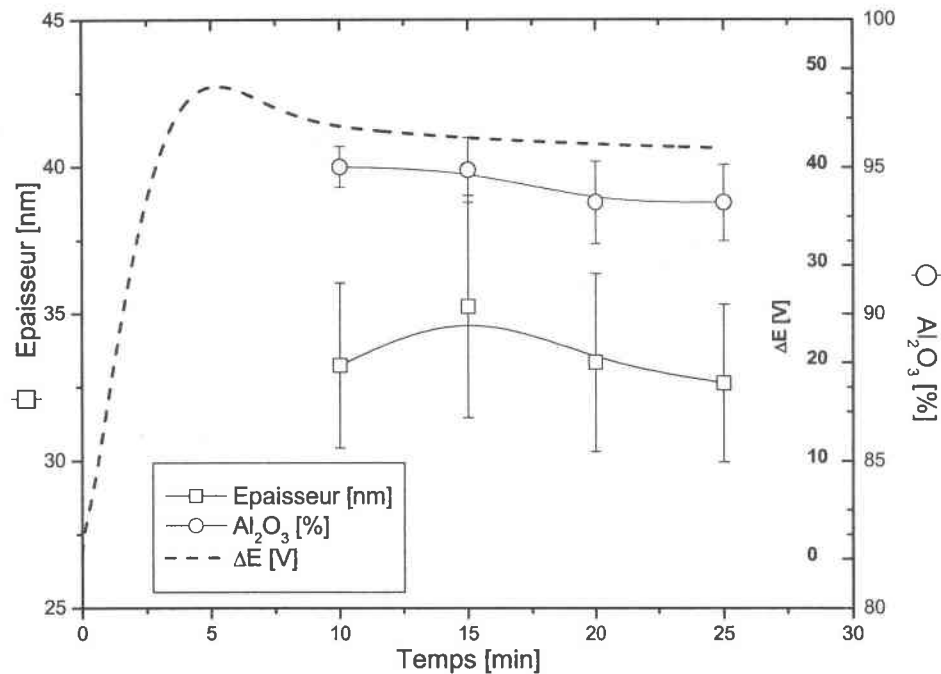


Figure III-36 : Evolution des paramètres de la couche barrière au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$ en appliquant le modèle à deux couches

La composition est de l'ordre de 93% d'alumine pour 7% d'aluminium, ce qui se rapproche de la composition des couches barrières issues de l'anodisation en milieu sulfurique (95% et 5%). Notre étude bibliographique nous a montré que l'anodisation de l'aluminium en milieu acide phosphorique provoque la formation de cellules plus grandes qu'en milieu acide sulfurique. Cette augmentation de dimension doit entraîner une plus grande rugosité de la couche barrière et donc une épaisseur sensiblement différente. L'augmentation calculée n'est que de 10%. Il semble donc que dans nos conditions expérimentales les diamètres des pores ne sont pas si éloignés.

Le modèle utilisé conduit à l'évolution des paramètres morphologiques de la couche poreuse représentée dans la figure III-37. La porosité estimée décroît au cours du temps et est supérieure à celle estimée lors de l'étude en milieu acide sulfurique. Nous retrouvons par contre une augmentation linéaire de cette couche au cours de l'anodisation.

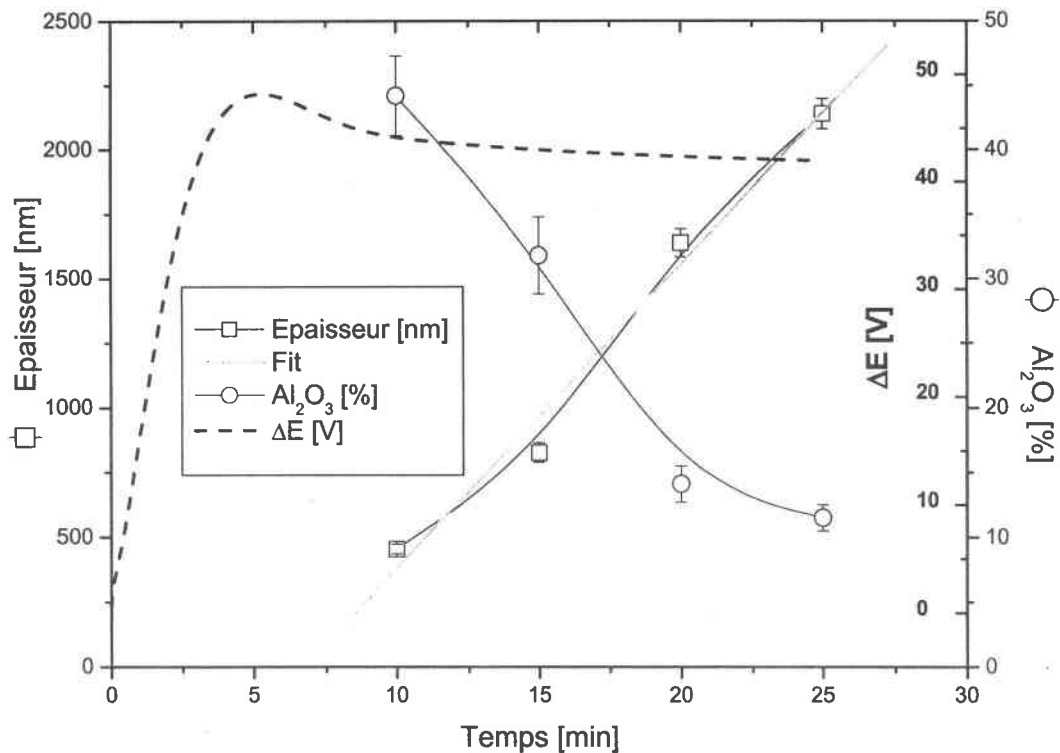


Figure III-37 : Evolution des paramètres de la couche poreuse au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA/cm}^2$ en appliquant le modèle à deux couches

D. Application de modèles plus élaborés

Le modèle à deux couches donnant des simulations peu correctes des spectres expérimentaux, nous avons introduit des modèles plus élaborés de la couche barrière. Cette approche a été initiée par les études de De Laet et al.⁸, déjà mentionnées au chapitre II, portant sur l'anodisation en milieu phosphorique 0,4M.

1. Modèle à trois couches

Il s'agit du modèle explicité dans la figure III-8.

a) Résultats

Les fonctions écarts sont indiquées dans le tableau III-6 et sont confrontées à celles obtenues par le modèle à deux couches.

Durée d'anodisation [min]	χ^2 - modèle à deux couches	χ^2 - modèle à trois couches
10	72,2	30,9
15	88	46,7
20	258,6	205,8
25	240,1	156,4

Tableau III-6 : Comparaison des fonctions écarts en fonction du modèle utilisé

On remarque que l'augmentation du χ^2 n'est pas régulière au cours de l'anodisation, l'augmentation étant brusque lors de l'anodisation de 20min. Le modèle s'écarte donc des valeurs expérimentales pour une durée d'anodisation de 20min.

L'étude de la modélisation des paramètres $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ (figures III-38 et III-39) nous montre une meilleure corrélation du modèle à trois couches comme indiqué par les fonctions écarts.

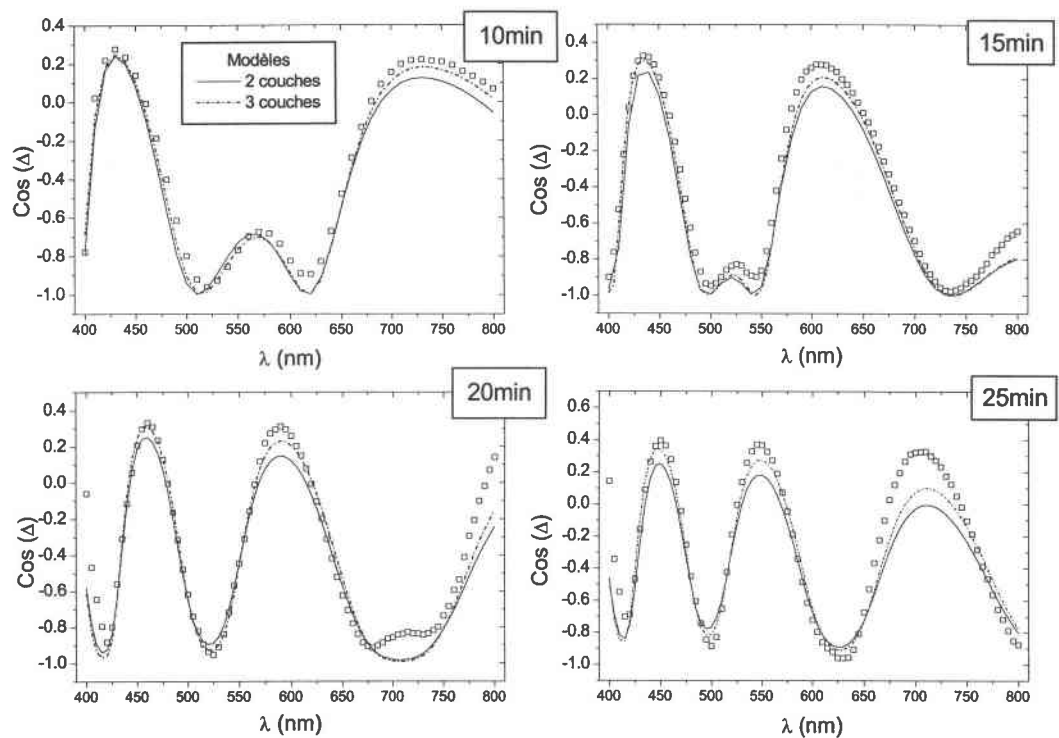


Figure III-38 : Représentation des simulations de $\cos(\Delta)$ par les modèles à 2 et 3 couches au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA/cm}^2$

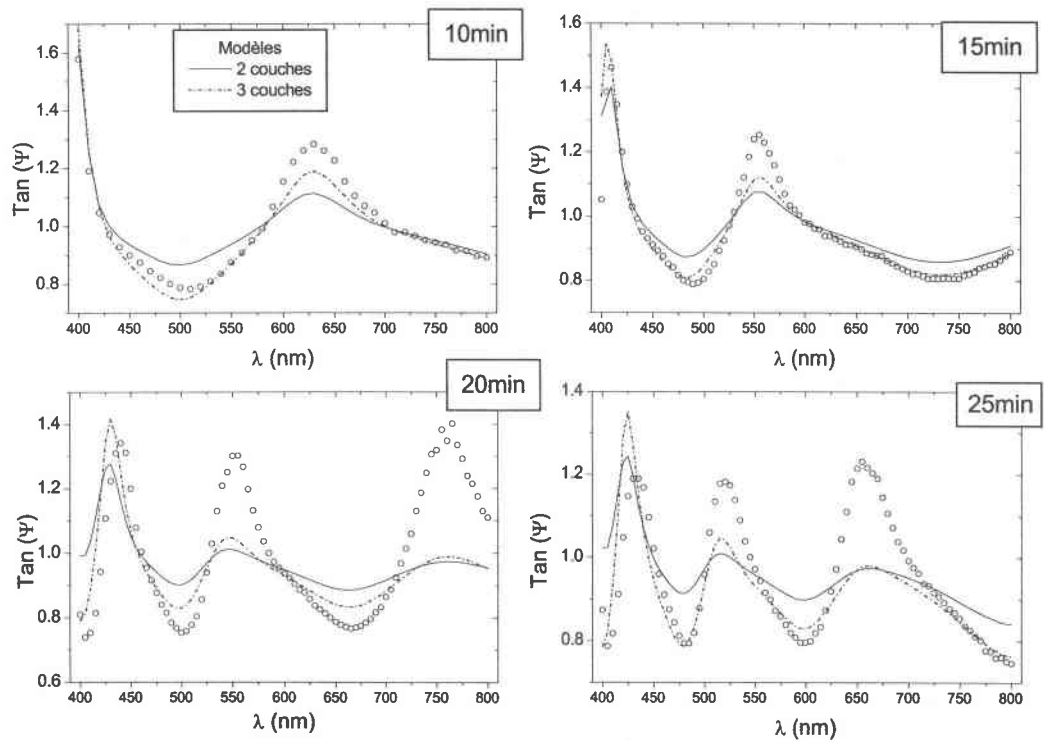


Figure III-39 : Représentation des simulations de $\tan(\Psi)$ par les modèles à 2 et 3 couches au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA/cm}^2$

La sommation des deux couches formant l'ensemble de la couche barrière entraîne une épaisseur totale d'environ 70nm (figures III-40 et III-41) contre 35nm lors de l'utilisation du modèle à deux couches. Nous retrouvons ainsi la différence d'épaisseur déjà estimée lors de l'étude en milieu sulfurique. La fraction d'alumine de la couche 1 est évaluée à 40% contre 32% lors de l'étude en milieu sulfurique.

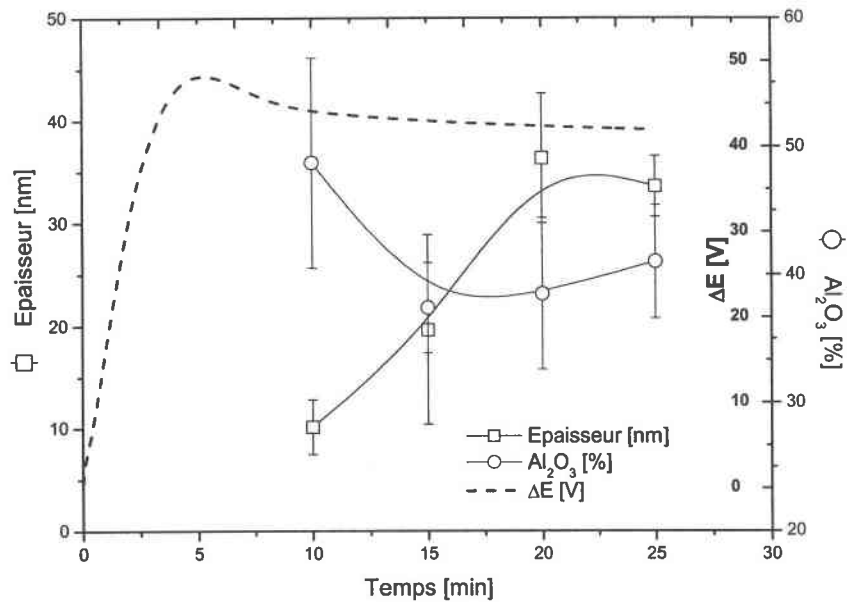


Figure III-40 : Evolution des paramètres de la couche barrière en appliquant le modèle à trois couches au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H₃PO₄ 0,4M pour j=2mA/cm²

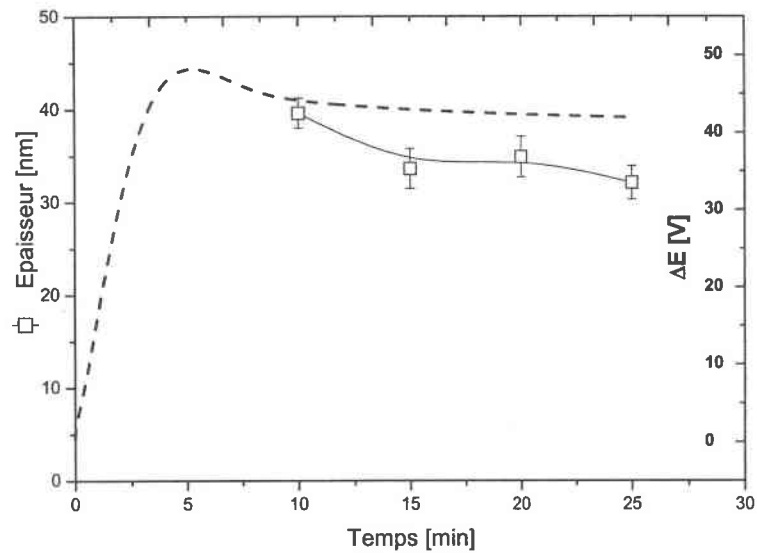


Figure III-41 : Evolution des paramètres de la couche d'alumine pure du modèle à trois couches au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H₃PO₄ 0,4M pour j=2mA/cm²

La modélisation de la couche poreuse par ce modèle est faiblement modifiée, l'épaisseur estimée étant moindre et la fraction d'alumine légèrement supérieure (figure III-42).

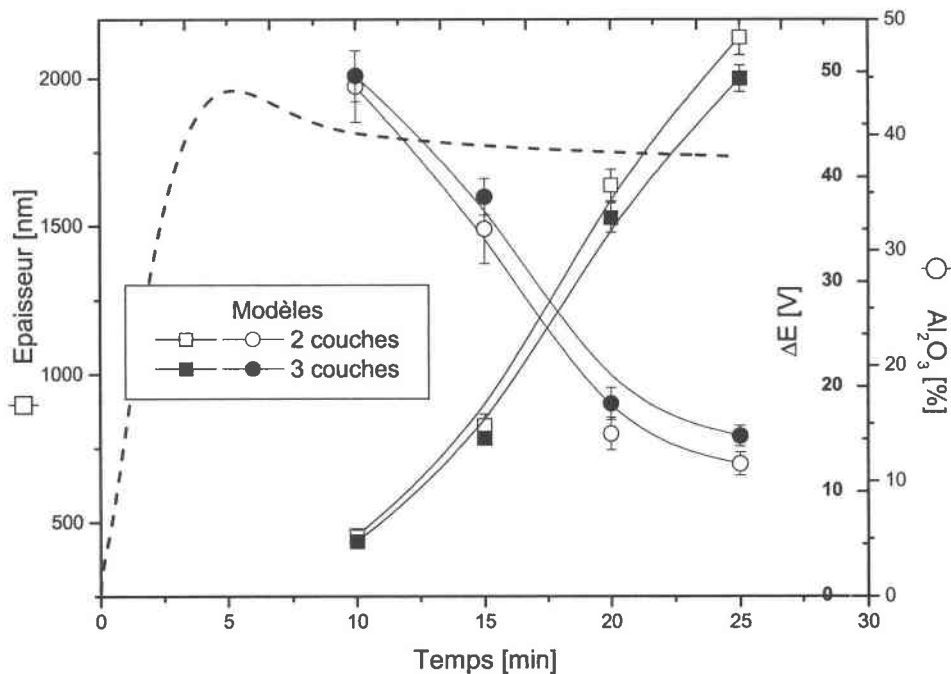


Figure III-42 : Evolution des paramètres de la couche poreuse en appliquant le modèle à 2 couches au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$

b) Conclusions et discussion

Les simulations obtenues par les deux modèles montrent que l'insertion d'une couche pure d'alumine entre la couche barrière et la couche poreuse améliore sensiblement les fonctions écarts. Il apparaît ainsi que le modèle à trois couches semble donner une meilleure description de la membrane.

Comme dans le cas de l'acide sulfurique, les deux modèles donnent une évolution similaire des paramètres de la couche poreuse. Nous voyons ainsi que l'épaisseur augmente linéairement ainsi que la fraction de vide au cours de l'anodisation.

Nous allons maintenant étudier le dernier modèle qui tient compte de la géométrie normalement hémisphérique du substrat aluminium.



2. Modèle à gradient de concentration

a) Résultats

Les fonctions écarts sont indiquées dans le tableau III-7 et sont confrontées à celles obtenues par le modèle à deux couches.

Durée d'anodisation [min]	χ^2 - modèle à deux couches	χ^2 - modèle à gradient
10	72,2	215
15	88	182,6
20	258,6	456
25	240,1	440

Tableau III-7 : Comparaison des fonctions écarts en fonction du modèle

Les χ^2 calculés semblent montrer que ce modèle n'est pas adapté, puisque leurs valeurs comparées à celles obtenues avec le modèle à deux couches sont largement supérieures.

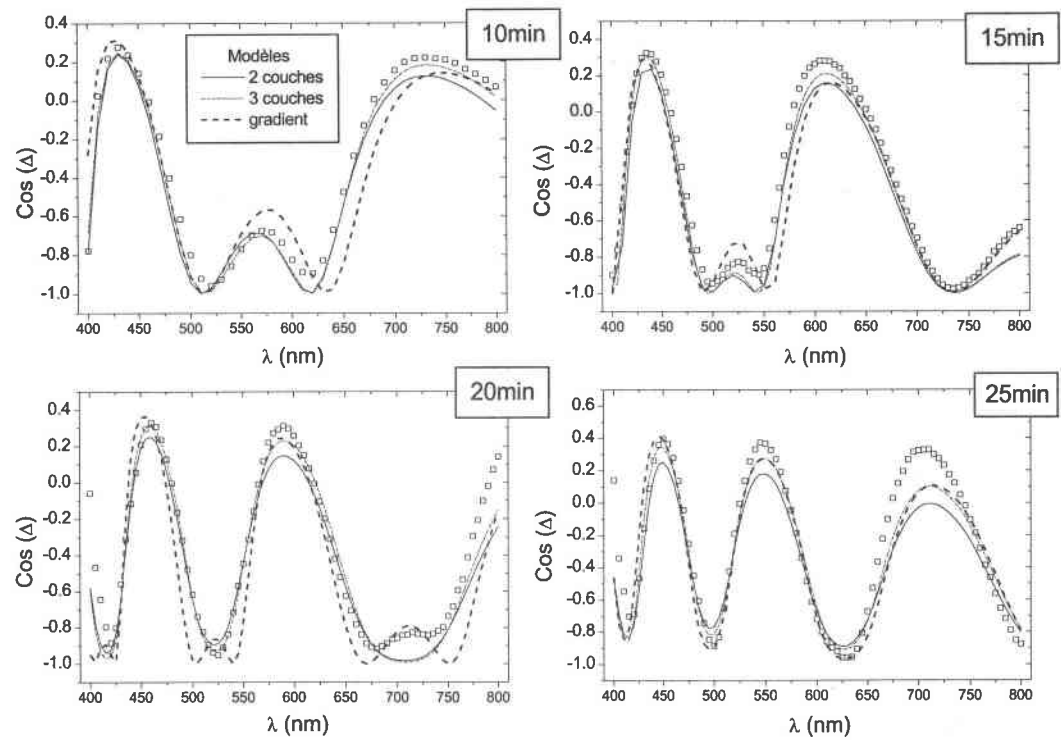


Figure III-43 : Représentation des simulations de $\cos(\Delta)$ par les modèles à 2 couches, 3 couches et gradient de concentration au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA/cm}^2$

L'étude des spectres des paramètres $\cos(\Delta)$ et $\tan(\Psi)$ (figures III-43 et III-44) montre que cette augmentation provient majoritairement de $\tan(\Psi)$. La courbe calculée révèle une allure analogue à l'expérimentale, mais sensiblement décalée vers des valeurs inférieures.

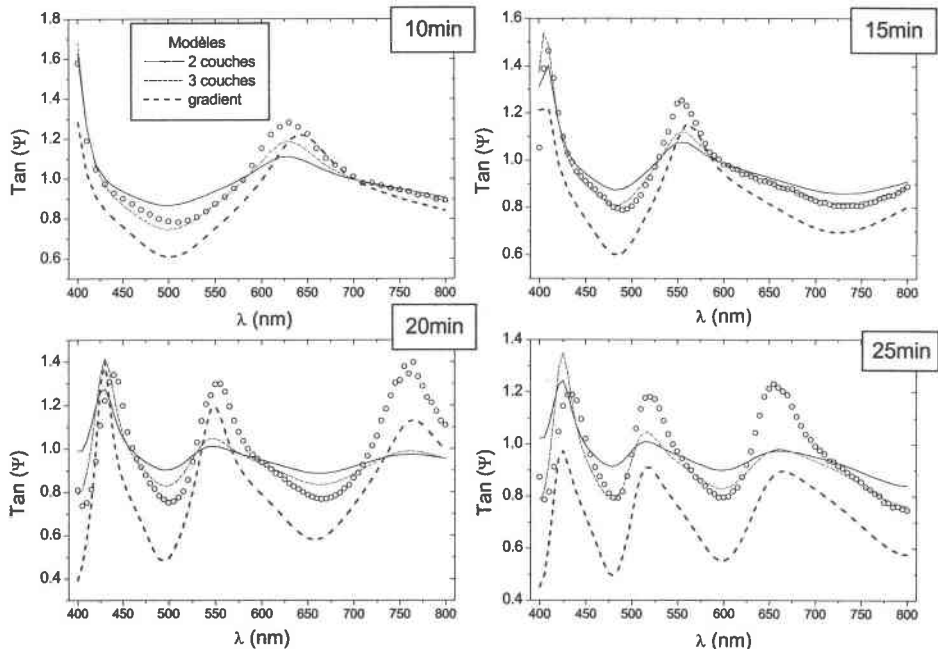


Figure III-44 : Représentation des simulations de $\tan(\Psi)$ par les modèles à 2 couches, 3 couches et gradient de concentration au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA/cm}^2$

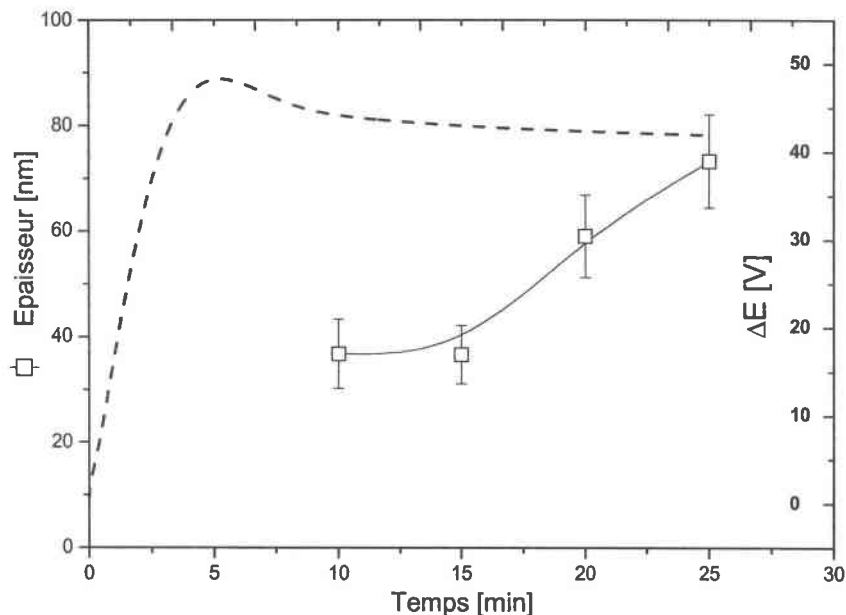


Figure III-45 : évolution de l'épaisseur de la couche barrière au cours de l'anodisation en appliquant le modèle à gradient de concentration de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA/cm}^2$

L'épaisseur de la couche barrière calculée par ce modèle est grande et croissante (figure III-45). Nous pensons que les valeurs obtenues à 20 et 25 minutes ne sont plus valables, l'épaisseur de la couche barrière devant être constante.

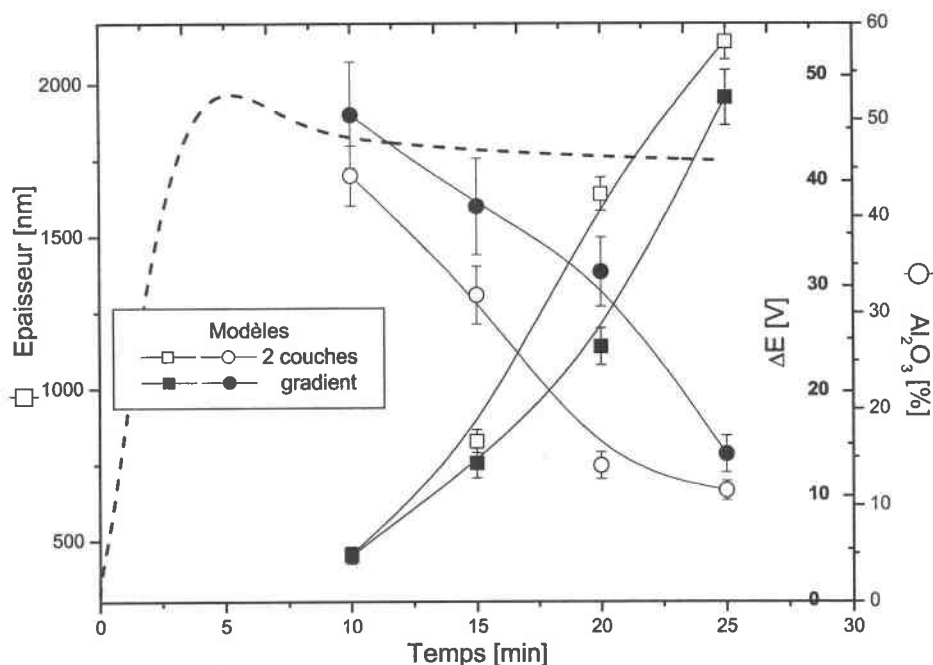


Figure III-46 : Evolution des paramètres de la couche poreuse en appliquant le modèle à gradient de concentration au cours de l'anodisation de l'aluminium en milieu H_3PO_4 0,4M pour $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$

Les paramètres morphologiques de la couche poreuse (figure III-46) sont analogues à ceux obtenus par l'application du modèle à deux couches. Il semble donc que les différences observées sur χ^2 sont principalement dues à la structure de la couche barrière.

3. Conclusion sur les différents modèles

Comme dans le cas de l'acide sulfurique, les trois modèles donnent une description similaire de l'évolution de la couche poreuse. Cette évolution est comparable à celle observée en milieu acide sulfurique. La fraction de vide, bien que certainement surestimée par cette technique, est par contre supérieure à celle observée en milieu acide sulfurique, ce qui tend à montrer un diamètre supérieur des pores.

Le modèle à gradient de concentration ne semble pas adapté à ces conditions expérimentales. Cela peut être lié à la membrane qui a une morphologie non régulière.

E. Caractérisation par microscopie

Une caractérisation par microscopie électronique à balayage, réalisée au service commun de microanalyse de l'UMR-CNRS 75-55 de l'Université de Nancy I, s'est portée sur des échantillons anodisés à $2\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 15min. Ces échantillons ont été métallisés à l'or pour éviter des effets de charge trop importants. Les pores ont des diamètres de l'ordre de 40nm pour un diamètre de cellule de 60nm. La densité de pore estimée est de $2,5 \cdot 10^{10}$ pores par cm^2 . La figure III-47a représente la vue de la surface de la membrane. La figure III-47b est une coupe obtenue après fracturation de la membrane.

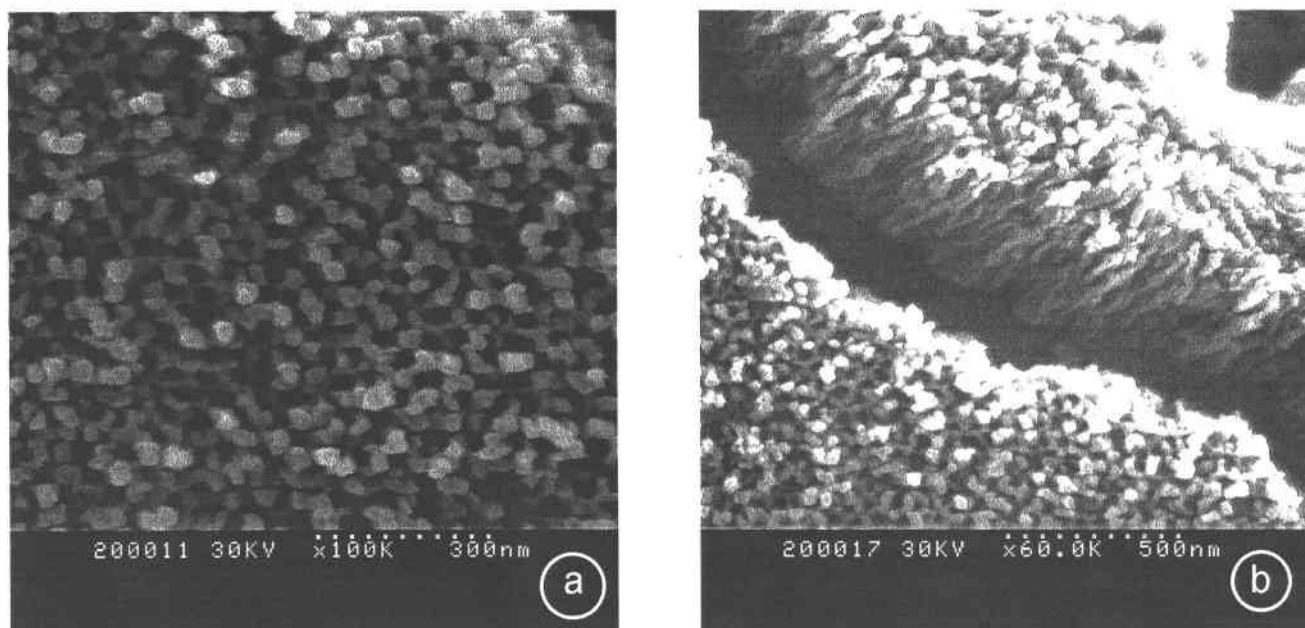


Figure III-47 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage d'une membrane métallisée, anodisée à $2\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 15min dans H_3PO_4 0,4M

Nous pouvons évaluer une fraction de vide surfacique de 60%. Cette valeur est à comparer à celle obtenue par notre étude ellipsométrique (70%). La différence entre ces deux résultats est à mettre en relation avec l'étude réalisée en milieu acide sulfurique concernant l'influence de la métallisation. Ainsi, les diamètres des pores, et donc la fraction de vide, obtenus par microscopie électronique à balayage apparaissent proches.

F. Cinétique de dissolution

Afin de diminuer la couche barrière, nous effectuons une dissolution par voie chimique, comme dans le cas de l'anodisation en milieu acide sulfurique. De plus, nous enregistrons également le potentiel de l'électrode à circuit ouvert lors de cette opération de dissolution.

1. Etude électrochimique

a) Conditions expérimentales

Nous anodisons des pièces d'aluminium à $j=2\text{mA/cm}^2$ pendant des durées différentes dans H_3PO_4 0,4M. Contrairement à l'étude de la dissolution des membranes issues de l'anodisation en milieu acide sulfurique, nous n'avons pas ici à changer la nature d'électrolyte. Aussi nous avons anodisé l'aluminium et étudié la dissolution de l'alumine formée dans le même électrolyte, c'est-à-dire H_3PO_4 0,4M.

L'échantillon est maintenu dans cet électrolyte à température ambiante dans la cellule ellipsométrique. Nous enregistrons alors l'évolution du potentiel de l'électrode d'aluminium anodisé par rapport à une électrode de référence (ECS) au cours de la dissolution.

b) Résultats et discussions

En comparant les allures de ces courbes (figure III-48) avec celles obtenues en milieu sulfurique, nous pouvons remarquer deux différences.

- Nous ne retrouvons plus de remontée de potentiel. Cette absence peut être expliquée par l'augmentation des diamètres des pores. Ceux-ci étant plus grands qu'en milieu acide sulfurique, il n'y a pas d'augmentation d'anions PO_4^{3-} à l'intérieur de ces pores.
- Le temps de dissolution est plus long.

Remarque : Une remontée de potentiel apparaît après la dissolution complète de la membrane. Ce phénomène reste pour l'instant inexpliqué.

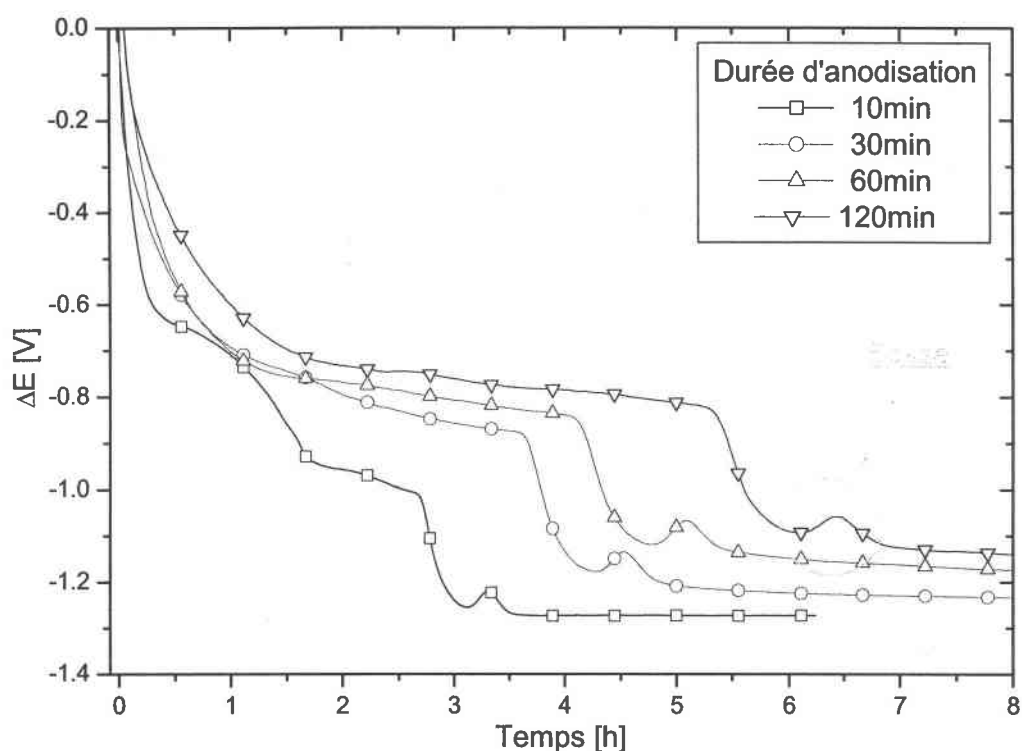


Figure III-48 : Suivi en fonction du temps du potentiel de circuit ouvert d'échantillons anodisés dans H_3PO_4 0,4M à $j=2mA/cm^2$ lors de la dissolution dans le même électrolyte H_3PO_4 0,1M

2. Suivi ellipsométrique in-situ

a) Conditions expérimentales

Nous avons effectué un suivi de dissolution chimique par ellipsométrie spectroscopique in-situ. L'électrolyte dissolvant choisi est l'acide phosphorique de concentration 2M car l'utilisation d'une concentration de 0,4M entraîne des durées de dissolution très longs (plusieurs heures). Les dissolutions ont été menées sur des échantillons anodisés à $2mA/cm^2$ pendant 15minutes. Cette condition d'anodisation a été retenue car nous pensons que les modélisations sont encore satisfaisantes pour cette durée d'anodisation.

La durée totale de dissolution étant supérieure à deux heures, nous avons pu ici effectuer des spectres sur l'ensemble des longueurs d'ondes du visible, 400 à 800nm, avec des pas de 10nm. Les constantes optiques de l'électrolyte dissolvant sont tenues comme égales à celles de l'eau, l'électrolyte étant suffisamment dilué.

a) Exploitation des spectres ellipsométriques : modèle à deux couches.

La figure III-49 représente l'évolution des paramètres morphologiques de la couche barrière.

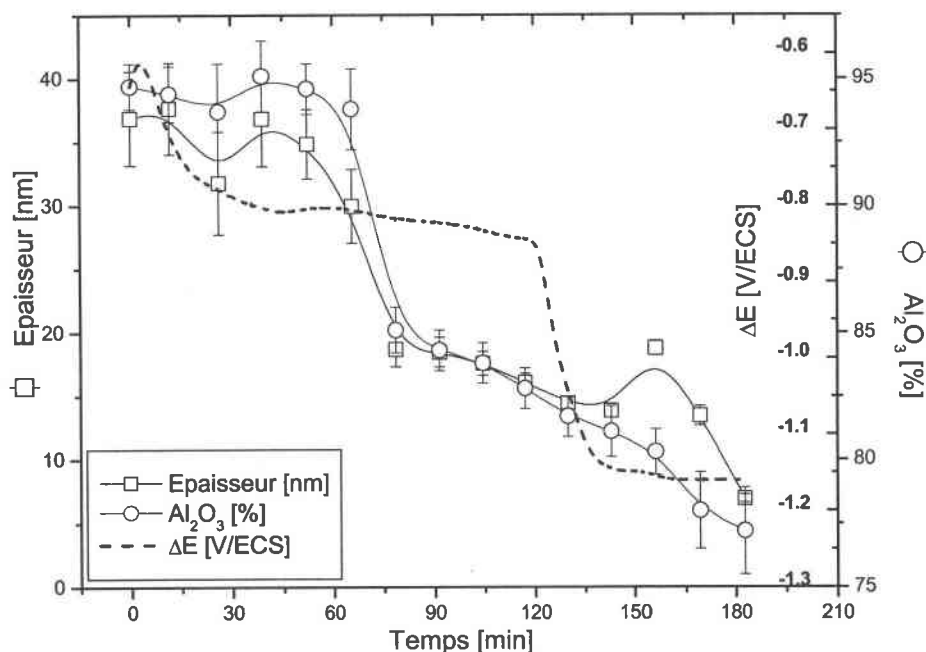


Figure III-49 : Evolution de la couche barrière d'échantillons anodisés (H_3PO_4 0,4M, $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=900\text{s}$) au cours de la dissolution dans H_3PO_4 2M en appliquant le modèle à deux couches

On note une diminution brutale de l'épaisseur au bout de 60min, ce qui semble attester de l'effet voulu. Cependant la composition de la couche barrière n'est pas constante au cours de l'expérience, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus lors de l'étude de dissolution de la membrane issue de l'acide sulfurique.

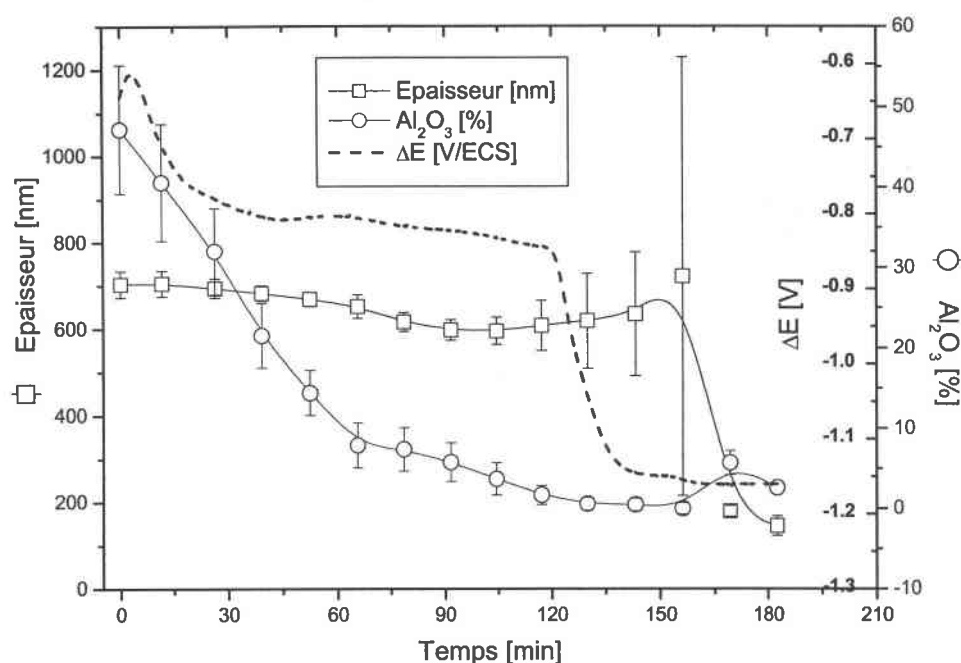


Figure III-50 : Evolution des paramètres de la couche poreuse d'échantillons anodisés (H_3PO_4 0,4M, $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=900\text{s}$) au cours de la dissolution dans H_3PO_4 2M en appliquant le modèle à deux couches

De plus, les paramètres de la couche poreuse (figure III-50) nous indiquent une nouvelle fois la problématique posée par ce modèle.

La fraction de vide augmente rapidement et se rapproche de 100% à mi chemin du processus de dissolution. Or nous savons que cette valeur ne peut être approchée qu'aux derniers instants précédents la chute de potentiel. C'est donc bien l'augmentation des diamètres de pores qui, se rapprochant des longueurs d'onde incidentes, met à défaut le modèle appliqué.

b) Modèle à trois couches

L'application du modèle à trois couches permet de discerner nettement les évolutions des deux couches formant la couche barrière (figure III-51). La couche 1 apparaît comme constante en épaisseur et en composition tout au long du processus de dissolution. La couche 2 décroît en épaisseur au fil du processus. Cette diminution est en opposition avec celle modélisée lors du processus de dissolution de membrane issue de l'acide sulfurique.

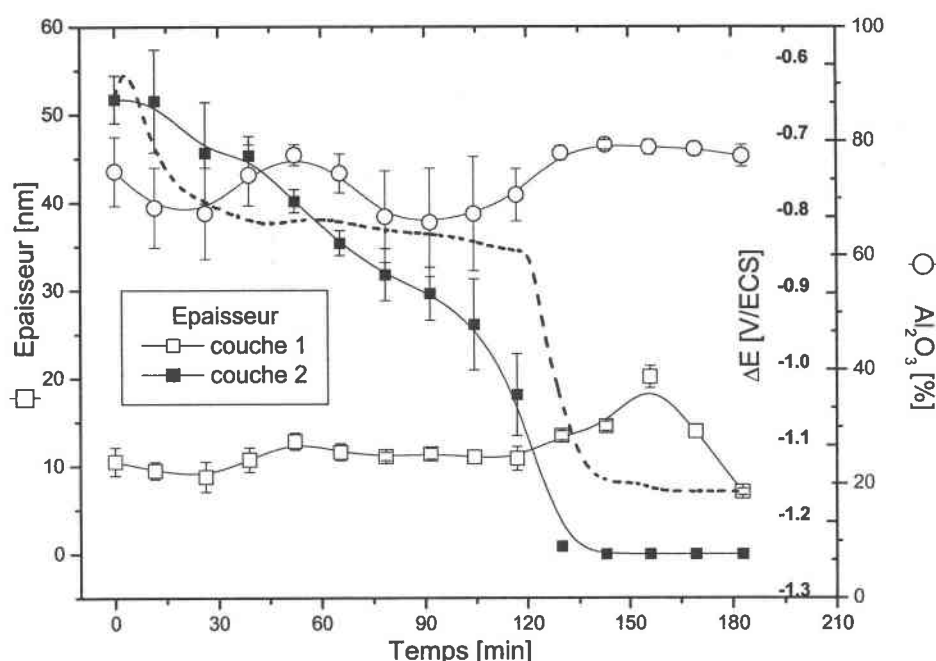


Figure III-51 : Evolution des paramètres des couches 1 et 2 d'échantillons anodisés (H_3PO_4 0,4M, $j=2\text{mA/cm}^2$, $t=900\text{s}$) au cours de la dissolution dans H_3PO_4 2M en appliquant le modèle à trois couches

L'évolution de l'épaisseur de la couche poreuse obtenue par le modèle à trois couches se rapproche de celle obtenue en milieu sulfurique. Néanmoins, la fraction de vide est à nouveau élevée.

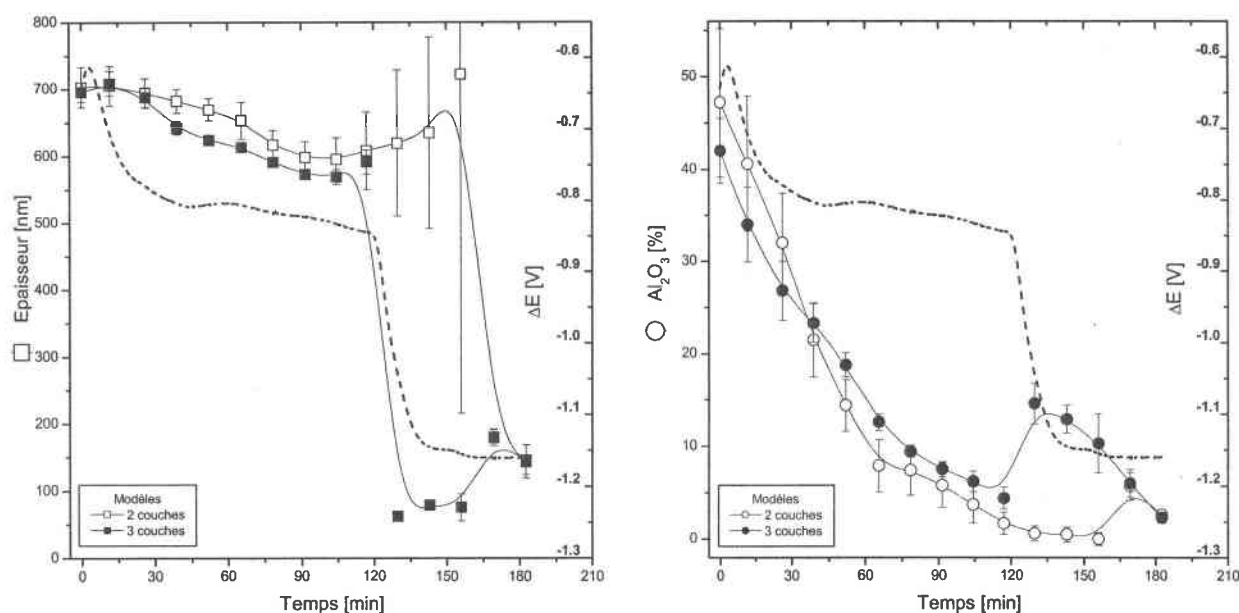


Figure III-52 : Evolution des paramètres de la couche poreuse d'échantillons anodisés (H_3PO_4 0,4M, $j=2\text{mA/cm}^2$, $t=900\text{s}$) au cours de la dissolution dans H_3PO_4 2M en appliquant le modèle à trois couches à deux couches

G. Conclusion et discussion

L'anodisation de l'aluminium en milieu acide phosphorique 0,4M conduit à la formation d'une couche d'alumine poreuse dont les diamètres paraissent supérieurs à ceux engendrés en milieu acide sulfurique, conformément à la littérature.

Nous avons proposé plusieurs modèles pour décrire la membrane d'alumine par ellipsométrie spectroscopique. D'une manière globale, ces modèles simulent moins parfaitement les spectres obtenus qu'en milieu acide sulfurique. Cet écart plus important entre spectres expérimentaux et théoriques peut s'expliquer par le diamètre plus importants des pores. La rugosité présente à la surface de la membrane et mise en évidence par microscopie électronique à balayage ne peut être responsable des écarts observés. Nous avons en effet constaté que l'ajout d'une surcouche rugueuse ne change pas de manière significative les spectres calculés. Dans ce cas bien précis, la technique ellipsométrique semble en effet insensible à la rugosité du fait du caractère transparent de l'alumine. Malgré ces résultats de modélisation, nous avons tout de même pu obtenir de nombreuses informations sur les films anodiques.

L'ensemble de ces modèles montrent qu'au cours de l'anodisation, l'épaisseur de la couche poreuse augmente linéairement. De plus, nous observons une augmentation de la fraction de vide, démontrant la forme conique des pores comme en milieu acide sulfurique.

Le modèle qui semble décrire le mieux la couche barrière correspond au modèle 3 couches où une couche d'alumine d'environ 35nm est intercalée entre une couche rugueuse aluminium/alumine d'épaisseur 30nm et la couche poreuse. Nous voyons ainsi durant la dissolution que cette couche d'alumine diminue progressivement contrairement à la couche aluminium/alumine qui reste stable. C'est certainement cette couche d'alumine qui permet ou non, suivant son épaisseur, des processus d'électroformage ultérieurs.

H. Caractérisation par RX

Cette technique est utilisée afin de caractériser la structure cristallographique de la couche d'alumine formée. Différentes membranes ont été formées en milieu acide phosphorique 0,4M avec de durées d'anodisation croissantes. La figure III-47 représente les diffractogrammes obtenus.

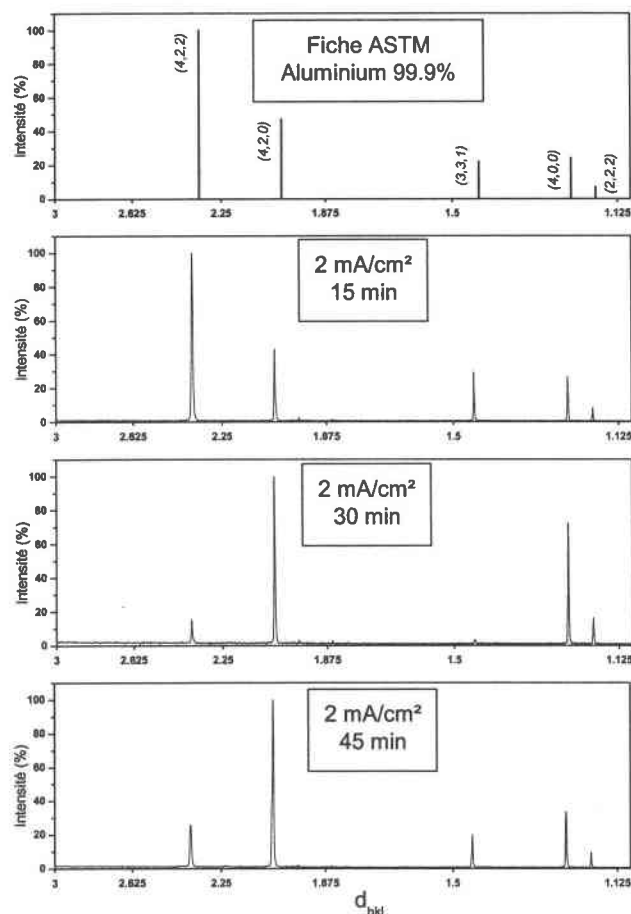


Figure III-53 : Diffractogrammes de membranes d'épaisseurs différentes (anodisation dans H_3PO_4 0,4M)

Quelle que soit la durée d'anodisation, les raies obtenues sont celles du substrat. En outre les intensités mesurées montrent les différences d'orientation cristallographique des substrats utilisés et ne peuvent en aucune façon renseigner sur la couche d'alumine formée. Cette constatation est en accord avec l'étude menée par Paternarakis et al⁹.

V. Conclusion

Nous avons mis au point différents protocoles de synthèse de membranes d'alumine dont les paramètres ont pu être contrôlés par ellipsométrie spectroscopique et microscopie électronique à balayage.

La technique ellipsométrique apparaît bien adaptée à la caractérisation des couches poreuses d'alumine. Elle a permis de décrire la structure et les cinétiques de croissance des couches d'alumine en milieu acide sulfurique et phosphorique. En particulier, la couche

barrière a pu être parfaitement décrite, permettant ainsi de la contrôler et donc de rendre possible le processus d'électroformage à l'intérieur de cette matrice. Pour cela une technique de dissolution chimique a été mise au point. Par suivi ellipsométrique in situ et électrochimique, nous avons pu observer l'augmentation du diamètre des pores ainsi que la diminution de la couche barrière.

Bibliographie

-
- ¹ KOTZ R., SCHNYDER B., BARBERO C., *Thin Solid Films* - Vol. 233 - pp. 63-68, (1993), Anodic oxidation of aluminum in sulphuric acid monitored by ex-situ and in-situ spectroscopic ellipsometry.
- ² SCHNYDER B., KOTZ R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* - No. 339 - pp. 167-185, (1992), Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid.
- ³ DE LAET J., TERRYHYN H., VEREECKEN J., *Electrochimica Acta* - Vol. 41, No. 7 - pp. 1155-1161, (1996), The use of impedance spectroscopy and optical reflection spectroscopy to study modified aluminium surfaces.
- ⁴ DE LAET J., VANHELLEMONT J., TERRYHYN H., VEREECKEN J., *Thin Solid Films* - Vol. 233 - pp. 58-62, (1993), Characterization of different conversion coatings on aluminium with spectroscopic ellipsometry.
- ⁵ THOMPSON G. E., WOOD G. C., *Nature* - Vol. 290 - pp. 230-232, (1981), Porous anodic film formation on aluminium.
- ⁶ O'SULLIVAN J. P., WOOD G. C., *Proceedings of the Royal Society of London A* - Vol. 317 - pp. 551-543, (1970), The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium.
- ⁷ SHAWAQFEH A. T., BALTUS R. E., *Journal of the Electrochemical Society* - Vol. 145, No. 8 - pp. 2699-2706, (1998), Growth kinetics and morphology of porous anodic alumina films formed using phosphoric acid.
- ⁸ DE LAET J., TERRYHYN H., VEREECKEN J., *Thin Solid Films*, 320, 241 (1998)
- ⁹ PATERMARAKIS G., KERASSOVITOU P., *Electrochimica Acta* - Vol. 37, No. 1 - pp. 125-137, (1992), Study on the mechanism of oxide hydration and oxide pore closure during hydrothermal treatment of porous anodic Al₂O₃ films.

Chapitre IV – Electroformage de nanofils de Bi_2Te_3

I. Présentation de Bi_2Te_3

A. Introduction

Le tellure de bismuth est connu principalement comme matériau thermoélectrique¹. Jusqu'au début des années 1990, la synthèse de ce semiconducteur était menée par des méthodes physiques, notamment par l'équipe des Professeurs Scherrer de l'école des mines de Nancy². Une collaboration s'est nouée entre cette équipe et le laboratoire d'électrochimie des matériaux afin de procéder à la synthèse de Bi_2Te_3 par électrochimie, méthode d'élaboration susceptible de s'ouvrir à des applications industrielles. Cette collaboration a débouché sur la synthèse de ce matériau^{3,4} et d'autres composés tout aussi valorisables tels que $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ ⁵.

On parle d'effet thermoélectrique lorsque se produit une conversion d'énergie électrique en énergie thermique ou le processus inverse. Les effets thermoélectriques sont :

↳ L'effet Seebeck ou pouvoir thermoélectrique

Cet effet consiste en l'apparition d'une force électromotrice V dans le circuit ouvert lorsque les jonctions sont à des températures différentes ($T_1 \neq T_2$). Le coefficient différentiel de Seebeck α_{ab} , entre les éléments a et b est défini par :

$$\alpha_{ab} = \frac{V}{T_1 - T_2}$$

↳ L'effet Peltier

Cet effet, utilisé en réfrigération thermoélectrique, consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur Q , lors du passage d'un courant électrique d'intensité I à travers les jonctions initialement isothermes ($T_1 = T_2$). Le coefficient de Peltier π_{ab} est défini par :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I}$$

↳ L'effet Thompson

Cet effet consiste en un dégagement ou une absorption de chaleur q qui se produit quand un courant électrique I circule dans un conducteur en présence d'un gradient de

température ($T_1 \neq T_2$). Le coefficient de Thomson β peut être défini pour chaque conducteur comme :

$$\beta = \frac{1}{I} \frac{dq}{dx} \left[\frac{dT}{dx} \right]^{-1}$$

On caractérise l'efficacité d'un matériau thermoélectrique par son facteur de mérite :

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \times \lambda}$$

avec

α : coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique ($\mu\text{V.K}^{-1}$)

ρ : résistivité électrique ($\mu\Omega.\text{m}$)

λ : conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

La figure IV-1 représente l'évolution du facteur de mérite en fonction de la concentration de porteurs. Il apparaît que les semiconducteurs sont les matériaux qui développent les meilleures propriétés thermoélectriques.

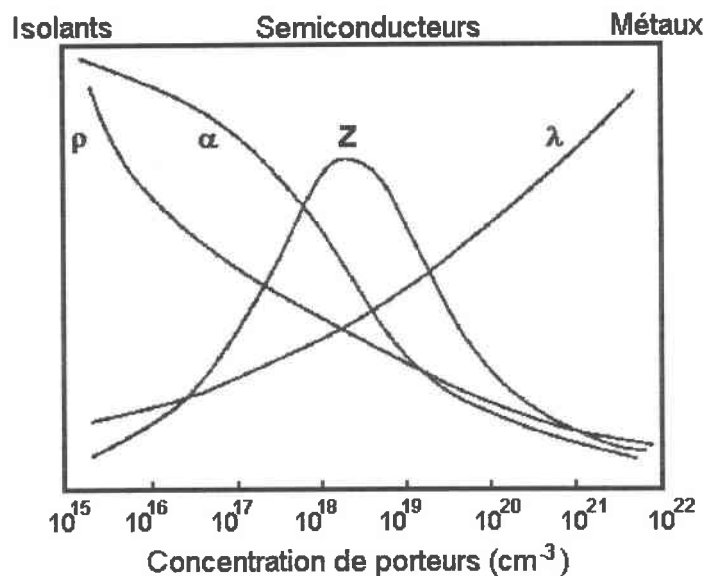


Figure IV-1 : Evolution du facteur de mérite en fonction de la concentration de porteurs

Le produit ZT est plus couramment utilisé pour caractériser les performances thermoélectriques d'un matériau. La figure IV-2 représente les gammes de température

optimales pour l'utilisation de différents matériaux thermoélectriques. Le tellure de bismuth apparaît comme particulièrement adapté aux températures ambiantes.

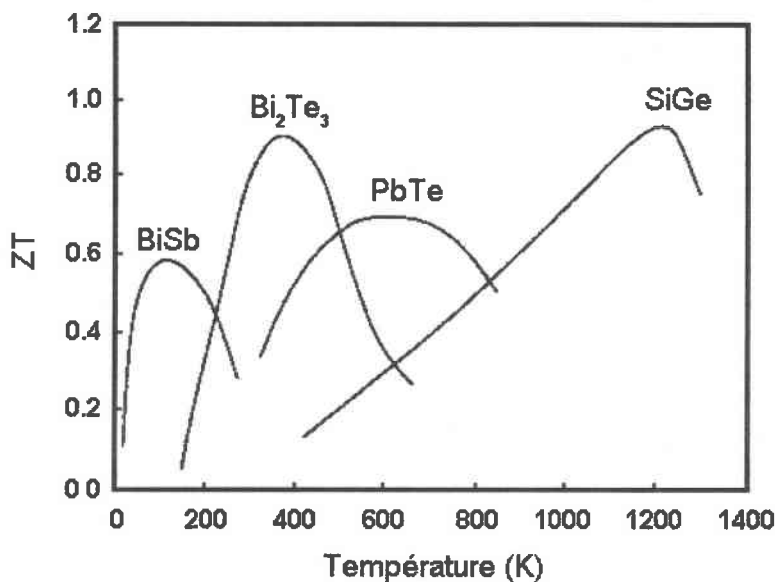


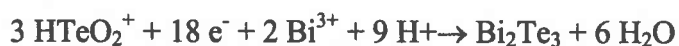
Figure IV-2 : Domaines de température d'application de matériaux thermoélectriques

B. Préparation des solutions de dépôt

Le diagramme d'équilibre E-pH en milieu aqueux nous impose de travailler en milieu acide ($\text{pH} < 2$), le cation Bi^{3+} étant obtenu par dissolution en milieu acide, HNO_3 1M, de Bismuth métal de pureté 99,9999%.

Le Tellure est, quant à lui, obtenu par dissolution de Tellure élémentaire Te^0 en milieu nitrique, suivie d'un chauffage modéré, pour éliminer les oxydes d'azote. La solution obtenue est une solution de Tellure IV qui, dans ces conditions d'acidité, se trouve sous la forme HTeO_2^+ .

La solution électrolytique de tellure de bismuth est de composition stœchiométrique, à savoir $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en Bi^{3+} et $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en Te^{+IV} en milieu acide nitrique HNO_3 1M. La formation de l'électrodépôt est due au développement de la réaction électrochimique :



II. Etude électrochimique

A. Conditions expérimentales générales

L'ensemble de notre étude a été effectué dans la cellule ellipsométrique avec un équipement en tout point identique à celui utilisé lors de la phase d'anodisation (cf II, chapitre III). Les expérimentations ont été menées à température ambiante et sans convection.

B. Préparation de la membrane

1. Méthode d'anodisation et de dissolution

Nous avons retenu le protocole d'anodisation en milieu acide phosphorique du chapitre III. Les conditions expérimentales sont identiques à celles du paragraphe II de ce chapitre. Les échantillons sont anodisés à $2\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 15min en milieu H_3PO_4 0,4M..

Afin de diminuer la couche barrière, une dissolution partielle de la couche d'oxyde est ensuite effectuée pendant 60 minutes en milieu H_3PO_4 2M, conformément à l'étude cinétique de dissolution (partie F du chapitre III).

2. Etude du comportement de la membrane en milieu HNO_3 1M

La formation des nanofils implique la présence de la solution de dépôt à l'intérieur des pores. Les dimensions réduites des pores imposent une étape de pénétration de la solution. Cette étape est menée par diffusion naturelle. La membrane est synthétisée dans les conditions électrochimiques définies dans le paragraphe précédent. Elle subit un rinçage à l'eau bidistillée, puis est immergée dans une solution d'acide nitrique de concentration 1M. Cette immersion place la membrane dans des conditions de pH aptes à recevoir la solution de dépôt. Nous avons étudié le comportement de la membrane en milieu nitrique 1M. La figure IV-3 nous indique la cinétique de dissolution de l'alumine dans cet acide. Il apparaît que le processus de dissolution est nettement plus long dans ce milieu qu'en milieu acide phosphorique. Nous pouvons ainsi estimer que l'immersion pendant 30 min ne change pas de manière significative les caractéristiques géométriques de la membrane.

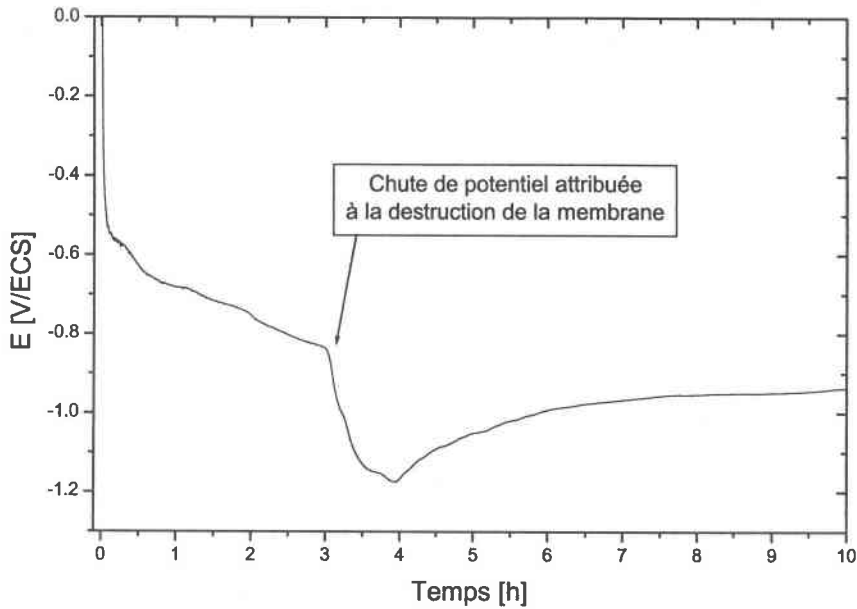


Figure IV-3 : Suivi du potentiel de circuit ouvert en milieu HNO_3 1M d'un échantillon d'aluminium anodisé en milieu H_3PO_4 0,4M ($j=2\text{mA/cm}^2$, $t=15\text{min}$)

C. Etude électrochimique analytique

1. Etude sur aluminium massif

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au comportement électrochimique du substrat aluminium dans nos différents électrolytes. Cette étude doit nous permettre de discerner la réactivité de l'aluminium par rapport à celle de l'alumine.

a) Etude en milieu HNO_3 1M

Un échantillon poli d'aluminium est immergé dans une solution d'hydroxyde de sodium 2M pendant 15 secondes. Ce traitement est pratiqué afin d'éliminer au maximum la couche native d'alumine formée au contact de l'air. Cette couche ne peut cependant pas être totalement éliminée car l'oxydation atmosphérique est extrêmement rapide.

Notre échantillon est placé dans le montage et une exploration voltampérométrique est accomplie en milieu HNO_3 1M. Une attente préalable de 20min est observée avant de balayer de -1 V/ECS à $+1 \text{ V/ECS}$ pendant 3 cycles avec une vitesse de 6 mV/s (figure IV-4).

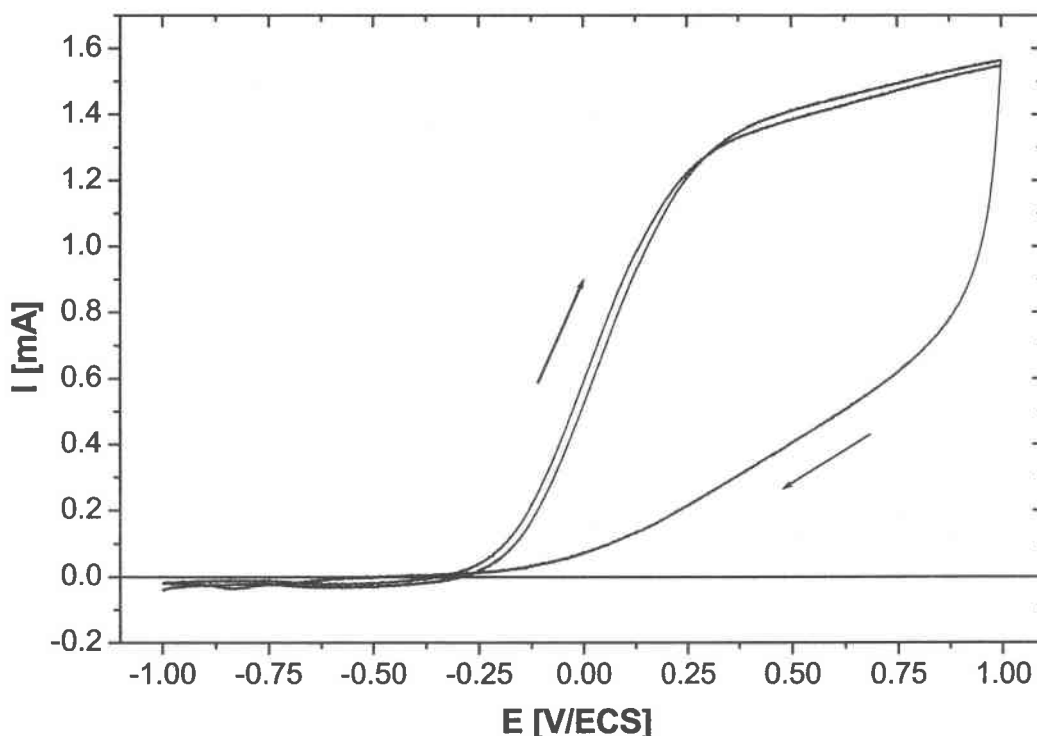


Figure IV-4 : Courbe $i = f(E)$ sur Al^0 en milieu HNO_3 1M

On observe une augmentation du courant anodique vers -250mV/ECS que nous pouvons attribuer à l'oxydation du substrat. L'aluminium se révèle donc réactif en milieu acide nitrique.

b) Etude dans la solution de dépôt

Une étude similaire a été menée dans la solution de synthèse de composition suivante $|\text{Bi}^{3+}| = 2.10^{-3}\text{M}$; $|\text{Te}^{+IV}| = 3.10^{-3}\text{M}$; $|\text{HNO}_3| = 1\text{M}$. Sur la figure IV-5, on note l'apparition d'une vague de réduction à 0 V/ECS que nous pouvons attribuer à la formation de Bi_2Te_3 , cette vague étant de plus en plus marquée au cours des cycles. Cependant, l'exploration vers les potentiels oxydants ne montre pas une oxydation de produit mais l'oxydation de l'aluminium. Le signal d'oxydation de Bi_2Te_3 semble être masqué par l'oxydation du substrat.

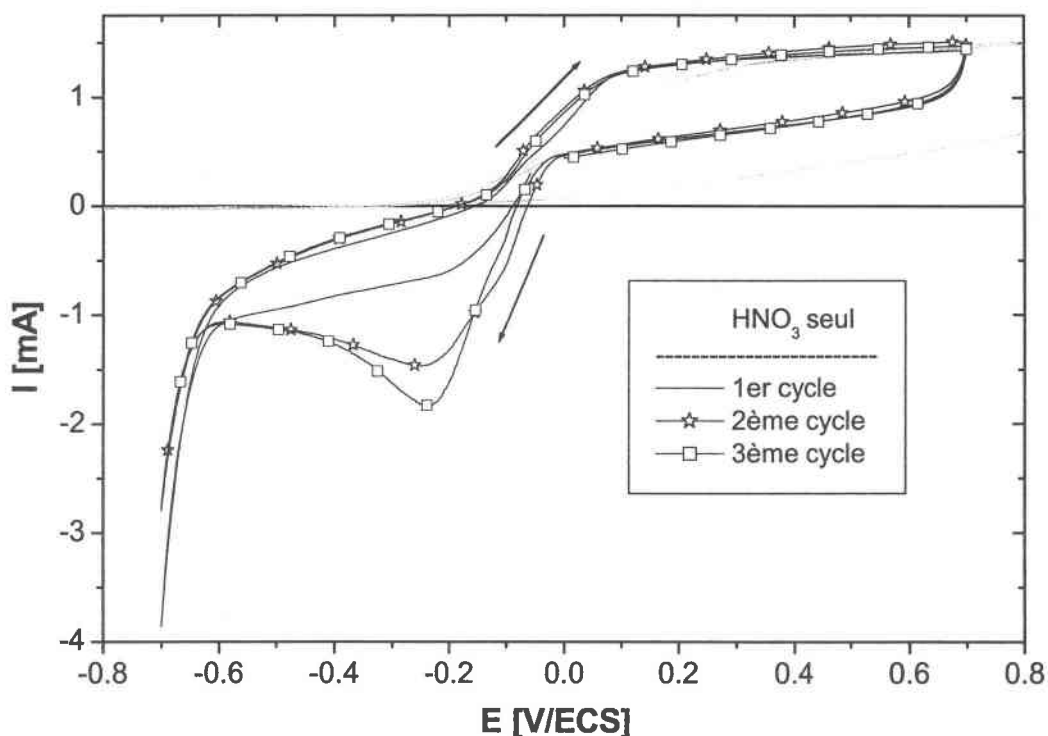


Figure IV-5 : Courbe $i = f(E)$ sur Al^0 dans l'électrolyte $|\text{Bi}^{3+}| = 2.10^{-3}\text{M}$; $|\text{Te}^{+IV}| = 3.10^{-3}\text{M}$; $|\text{HNO}_3| = 1\text{M}$

L'étude du comportement électrochimique de l'aluminium montre donc la grande réactivité de ce matériau en milieu acide nitrique.

2. Etude sur aluminium anodisé

Tous les échantillons ont subi une anodisation dont les conditions sont définies dans la partie B/ préparation de la membrane.

a) Etude en milieu HNO_3 1M

Un échantillon est rincé abondamment à l'eau puis plongé en milieu nitrique HNO_3 1M. Une étude voltampérométrique est menée (figure IV-6).

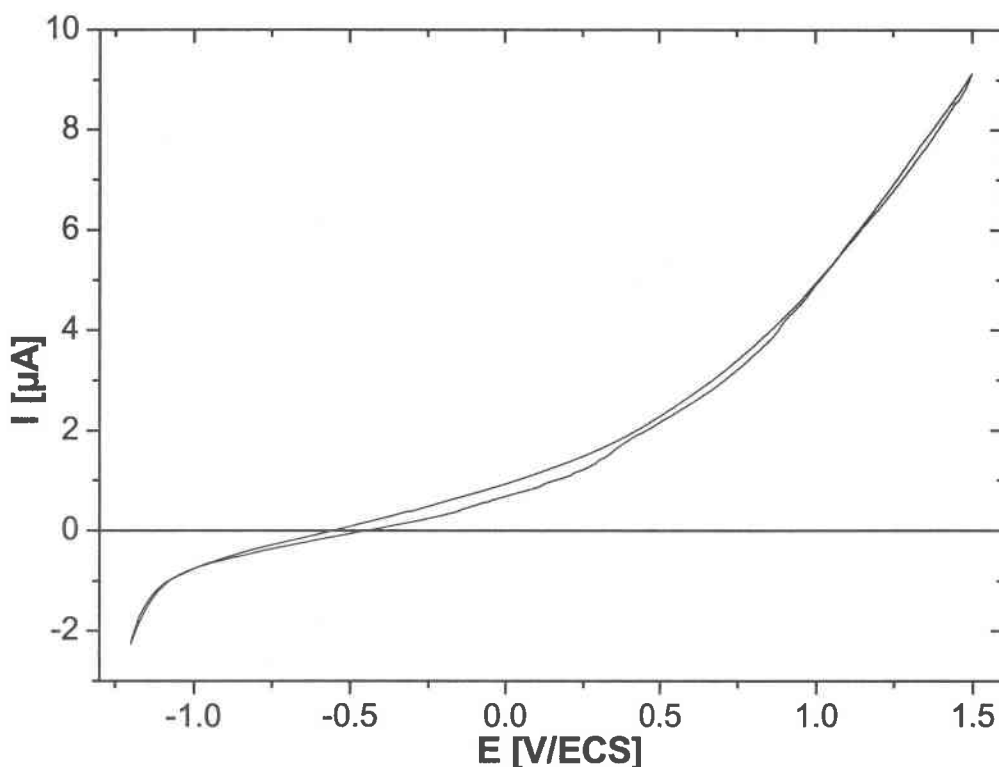


Figure IV-6 : Courbe $i = f(E)$ en milieu HNO_3 1M sur échantillon d'aluminium anodisé (H_3PO_4 0,4M $j=2\text{mA/cm}^2$, $t=15\text{min}$) et ayant subi une dissolution partielle

En nous référant à la figure IV-4, nous pouvons remarquer que les courants mesurés sont nettement inférieurs (quelques μA). L'alumine se révèle nettement moins réactive en milieu HNO_3 1M.

Nous avons choisi d'étudier séparément les comportements électrochimiques de solutions contenant le bismuth et le tellure séparément.

b) Etude dans une solution de bismuth

Après préparation de la membrane (cf partie B/), l'échantillon subit un rinçage dans de l'eau bidistillée pendant une durée d'une demi-heure.. Une fois le rinçage effectué, la membrane est mise en contact avec HNO_3 1M pendant une durée à nouveau égale à une demi-heure.

La solution contenant le bismuth est de titre 2.10^{-3}M en milieu nitrique 1M. La figure IV-8 représente la courbe $i = f(E)$ obtenue. Nous avons, en outre, inséré le résultat de la même étude mais pratiquée sur électrode de Pt. L'exploration débute à 0mV/ECS vers -700mV/ECS. Une vague de réduction apparaît à -400mV/ECS : il s'agit de l'électroréduction de Bi^{3+} en bismuth métal à l'électrode de travail. Le balayage retour définit un potentiel de demi vague égal à 50 mV/ECS. La réoxydation du bismuth électrodéposé développe un pic dont le

potentiel est centré aux alentours de -25mV/ECS . Ce potentiel est directement lié à la quantité de matière déposée dans l'alumine.

On peut remarquer que la courbe obtenue est analogue à celle obtenue sur platine.

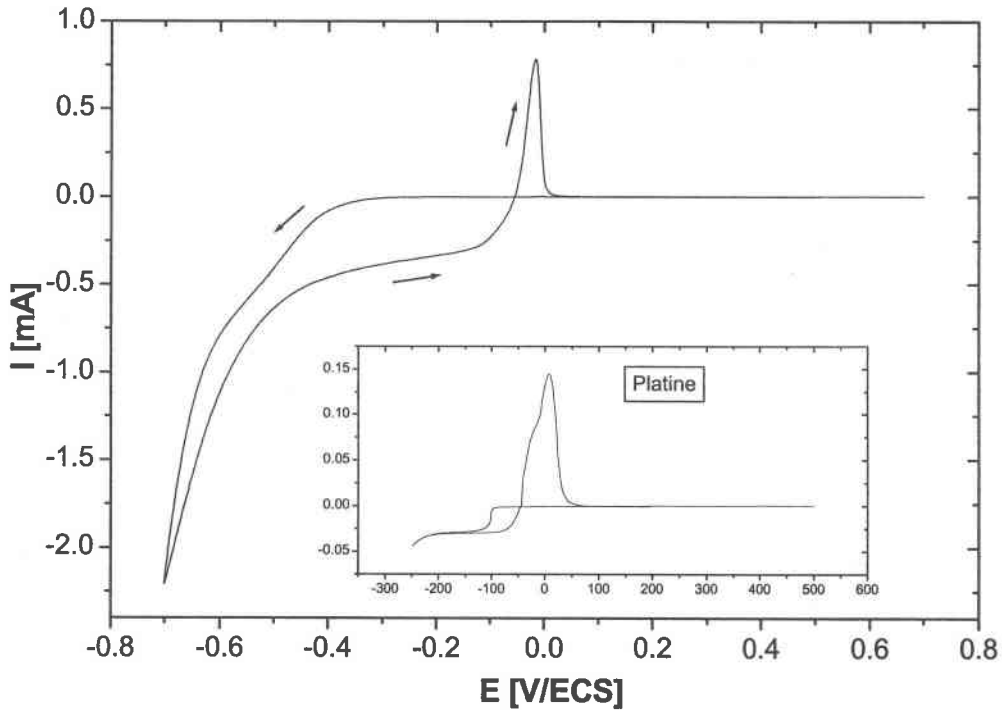


Figure IV-7 : Courbe $i = f(E)$ sur Al_2O_3 en milieu $\text{Bi}^{3+} 10^{-3}\text{M}$, $\text{HNO}_3 1\text{M}$ sur échantillon d'aluminium anodisé ($\text{H}_3\text{PO}_4 0,4\text{M}$ $j=2\text{mA/cm}^2$, $t=15\text{min}$) et ayant subi une dissolution partielle

c) Etude dans une solution de tellure

A partir d'une membrane préparée dans les mêmes conditions que précédemment (cf b)), nous avons étudié le comportement électrochimique d'une solution de tellure de titre $3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en milieu nitrique $\text{HNO}_3 1\text{M}$ (figure IV-8).

L'exploration anodique montre la présence d'une demi-vague de réduction à -400mV/ECS , demi-vague associée à la réduction de Te^{IV} en tellure métal Te^0 . La demi-vague produite par le balayage retour se situe à 100mV/ECS alors que le pic produit par la réoxydation du tellure électrodéposé débute vers 350mV/ECS .

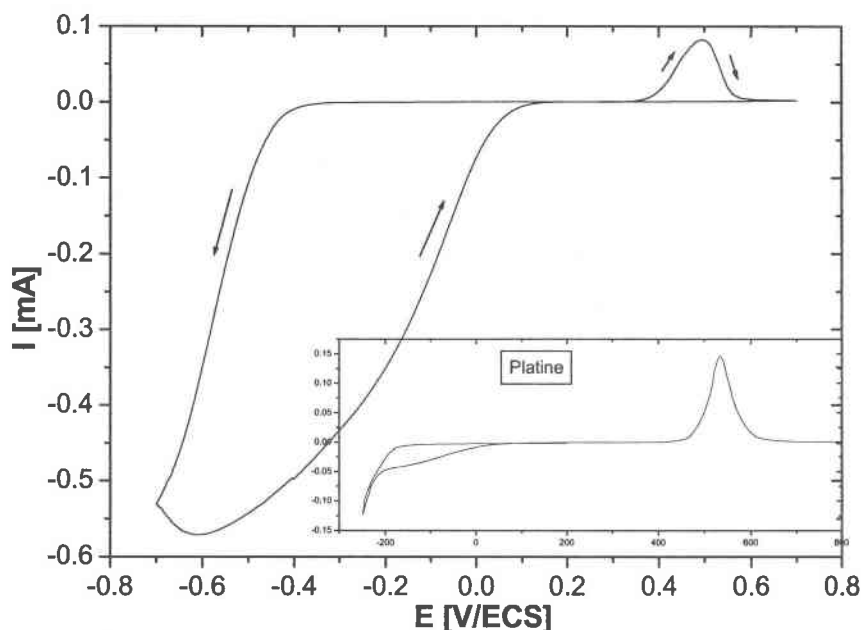


Figure IV-8 : Courbe $i = f(E)$ en milieu $\text{Te}^{\text{IV}} 3.10^{-3}\text{M}$, $\text{HNO}_3 1\text{M}$ sur échantillon d'aluminium anodisé ($\text{H}_3\text{PO}_4 0,4\text{M}$ $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=15\text{min}$) et ayant subi une dissolution partielle

d) Etude dans la solution de dépôt

L'étude électrochimique dans l'électrolyte de synthèse de composition $\text{Bi}^{3+}=2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+\text{IV}}=3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3=1\text{M}$ est conforme aux études effectuées dans les mêmes conditions sur platine (figure IV-9).

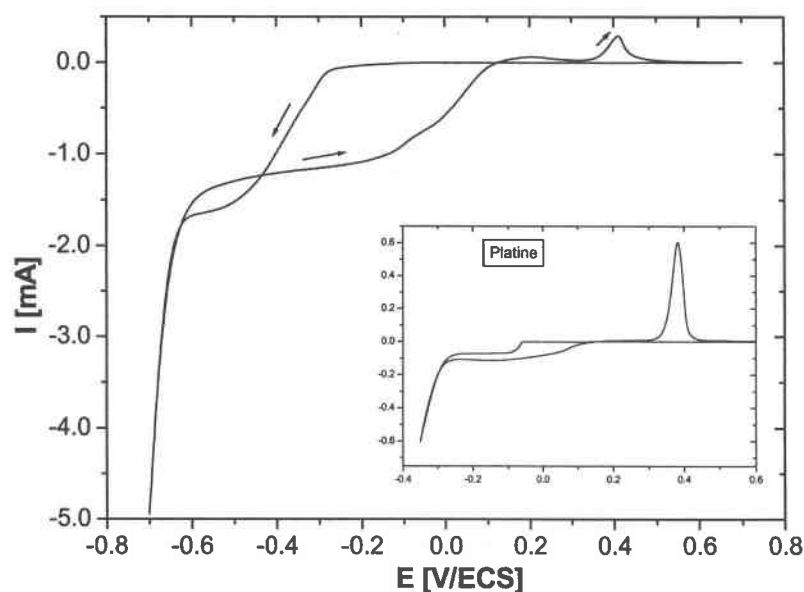


Figure IV-9 : Courbe $i = f(E)$ dans l'électrolyte ($\text{Bi}^{3+}=2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+\text{IV}}=3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3=1\text{M}$) sur échantillon d'aluminium anodisé ($\text{H}_3\text{PO}_4 0,4\text{M}$ $j=2\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=15\text{min}$) et ayant subi une dissolution partielle

e) Bilan de l'étude analytique

L'étude analytique nous a montré que l'alumine issue de l'anodisation est un substrat adapté à une étude analytique. En effet, la couche d'alumine électroformée empêche l'oxydation d'aluminium. Les positions des signaux relatifs à Bi, Te et Bi_2Te_3 sont conformes aux données obtenues sur électrode de platine.

III. Synthèse électrochimique de nanofils

La solution de synthèse choisie est identique à celle utilisée lors de l'étude analytique pour obtenir le composé Bi_2Te_3 ⁶ ($\text{Bi}^{3+}=2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+IV}=3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3=1\text{M}$).

La membrane d'alumine est issue des conditions d'anodisation et de dissolution en milieu acide phosphorique (cf II partie B). Elle a été totalement caractérisée par ellipsométrie spectroscopique dans le chapitre III. Nous pouvons donc estimer la quantité de coulomb nécessaire au remplissage des pores.

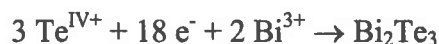
Pour une membrane formée en milieu H_3PO_4 0,4M à 2mA/cm² pendant 15 minutes, suivie d'une dissolution chimique en milieu H_3PO_4 2M pendant 1h, les caractéristiques de la couche poreuse ont été déterminées dans le chapitre III et sont

$$\hookrightarrow \text{Epaisseur} = 600\text{nm} \quad (v = 1,92 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3)$$

$$\hookrightarrow \text{Porosité} = 90\%$$

Partant d'une surface de travail égale à 3,2 cm², le volume de l'ensemble des pores à remplir est de $1,728 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$.

Partant de l'équation électrochimique de formation du tellure de bismuth



nous pouvons déduire que le remplissage de l'ensemble des pores nécessite 2,9 coulombs pour une telle membrane.

A. Voie potentiostatique

1. Introduction

Des études ayant porté sur la synthèse de nanofils de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ par réduction à potentiel imposé dans des membranes organiques métallisées à l'argent⁷ ont permis la distinction de deux phases lors du processus (figure IV-10). Lors de la première phase le courant est stable

et correspond à la croissance des fils au sein de la membrane. Lors de la seconde phase le courant augmente, ce qui correspond à la croissance tridimensionnelle du matériau électrodéposé.

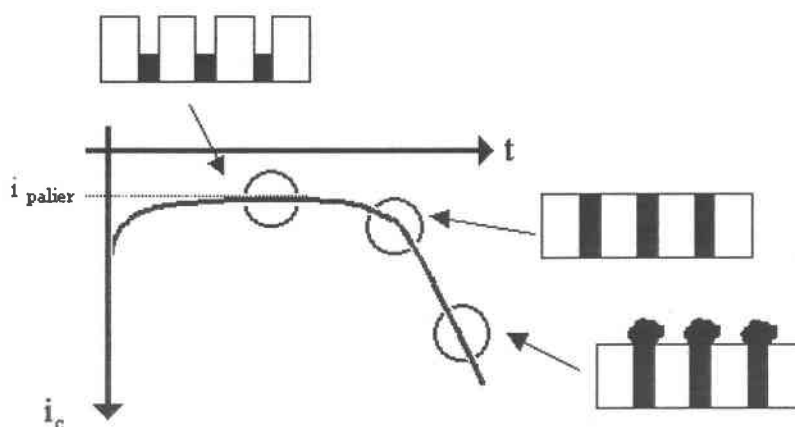


Figure IV-10 : Evolution du courant au cours de la synthèse de nanofils d'alliages $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ à potentiel imposé dans une membrane organique métallisée

2. Etude sur alumine poreuse

Le potentiel d'électroformage a été choisi en accord avec l'étude analytique menée dans l'électrolyte de synthèse. Ce potentiel est de -600mV/ECS et se situe sur le palier de diffusion.

Nous avons effectué des électrodépositions sur des membranes de porosités différentes. Ces différences de porosité ont été obtenues en faisant varier la durée de dissolution chimique.

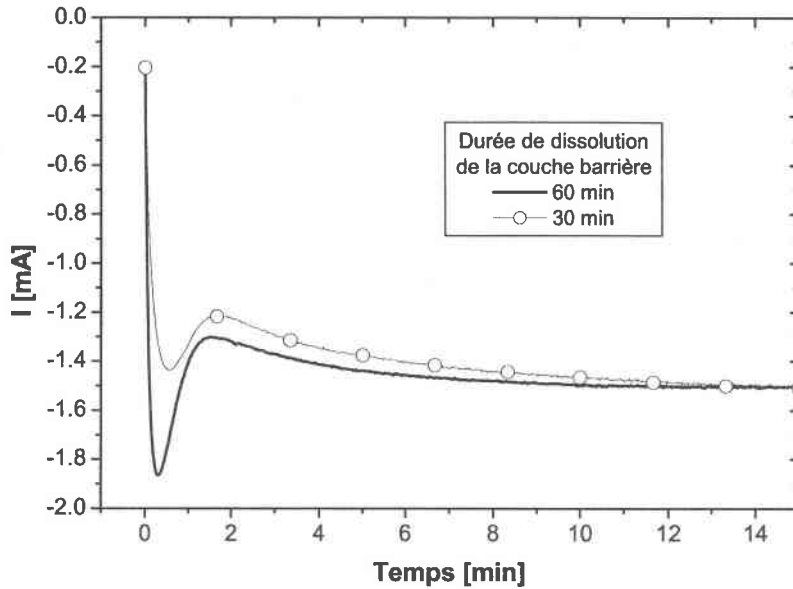


Figure IV-11 : Evolution du courant au cours du dépôt potentiostatique ($E=-600\text{mV/ECS}$) de nanofils Bi_2Te_3 dans une membrane d'alumine

Nous pouvons remarquer que les allures que nous obtenons ne correspondent pas à l'allure théorique donnée dans la figure IV-10. Cependant, au bout de 5 minutes d'électroformage, la surface de notre échantillon est recouverte d'un film. Nous pouvons donc penser que les pores sont remplis au bout de 2 minutes (figure IV-11).

Les courbes obtenues permettent d'observer l'augmentation de porosité. Plus la porosité de la membrane est élevée, plus la quantité de coulombs est importante. Ces résultats tendent à prouver que le processus d'électroformage se produit au sein des pores et non uniquement en surface.

Cependant, le tableau IV-1 nous montre que la quantité de charge passée n'est pas suffisante pour former des nanofils dans l'ensemble des pores. En effet, au bout de 2 minutes, le rapport coulométrique nous prouve que l'ensemble des pores n'est pas rempli.

Durée de dissolution [min]	quantité de coulombs [C]		
	Théorique	2 min	30 min
30	2,42	0,15	2,63
60	2.90	0.18	2.66

Tableau IV-1 : rendement de remplissage au cours du dépôt potentiostatique ($E=-600\text{mV/ECS}$) de nanofils Bi_2Te_3 dans une membrane d'alumine

Le faible rendement constaté peut être le résultat de deux phénomènes

- La solution de synthèse n'a pas pénétré l'ensemble des pores ;
- L'épaisseur de la couche barrière n'est pas suffisamment réduite.

B. Voie intentiostatique

La figure IV-12 présente les évolutions des valeurs de potentiels pour deux courants imposés : $i=-1\text{mA}$ et $i=-10\text{mA}$ ($S=3,2\text{cm}^2$). On remarque que les courbes de suivis n'ont pas une allure semblable. Ainsi, l'imposition de -10mA conduit à l'obtention d'une courbe dont l'allure se rapproche de celles obtenues en mode potentiostatique alors que l'imposition d'un courant de -1mA conduit à des valeurs de potentiels ne correspondant pas aux valeurs envisagées lors de l'étude analytique.

De plus, l'étude de la surface des échantillons après dépôt montre une grande différence. Les deux surfaces sont recouvertes d'un dépôt pulvérulent noirâtre mais, après rinçage, la membrane soumise au dépôt à -10mA est d'apparence grise, teinte attribuée au remplissage des pores par notre matériau, alors que la membrane soumise au dépôt à -1mA reprend son apparence initiale. La valeur de -1mA apparaît donc insuffisante pour procéder à la formation de Bi_2Te_3 à l'intérieur des pores.

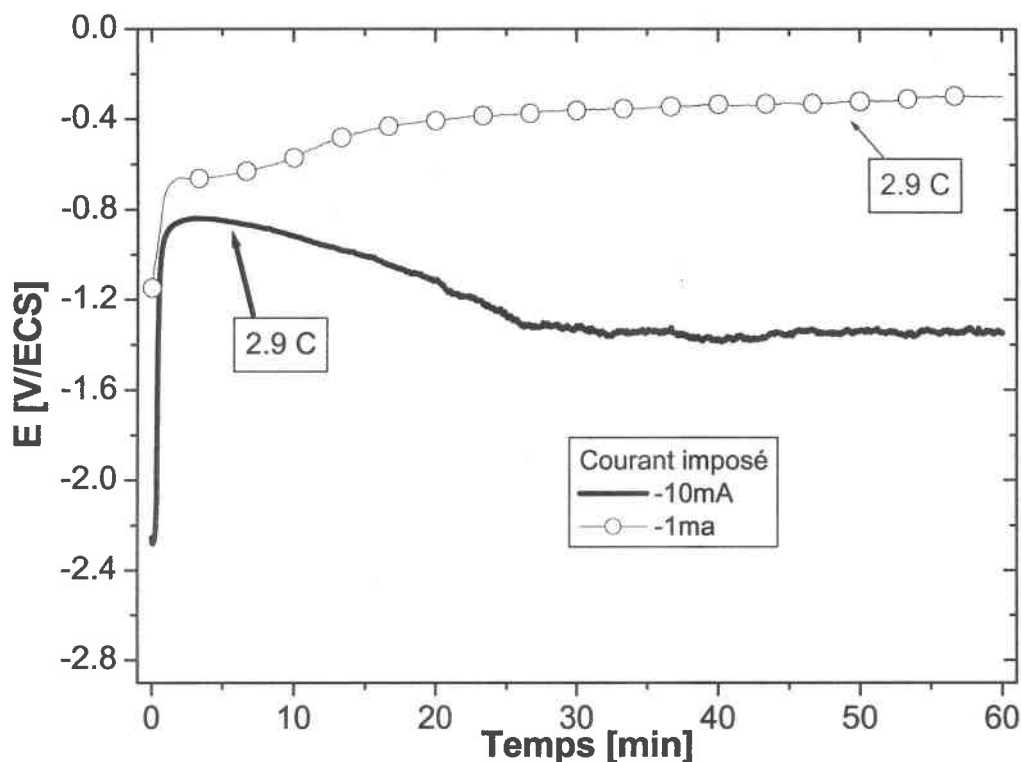


Figure IV-12 : Suivi du potentiel au cours du dépôt intentiostatique de nanofils Bi_2Te_3 dans une membrane d'alumine

IV. Caractérisations

A. Préparation des membranes et méthode de synthèse

Concernant la préparation des membranes, nous avons conservé le mode opératoire décrit dans la partie II, soit :

- Les échantillons sont anodisés à $2\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 15min en milieu H_3PO_4 0,4M..
- Afin de diminuer la couche barrière, une dissolution partielle de la couche d'oxyde est ensuite effectuée pendant 60 minutes en milieu H_3PO_4 2M, conformément à l'étude cinétique de dissolution.

La méthode de synthèse retenue est la voie potentiostatique ($E = -600\text{mV}/\text{ECS}$) dans l'électrolyte $\text{Bi}^{3+} = 2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+IV} = 3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3 = 1\text{M}$.

B. Radiocristallographie des rayons X

Nous avons effectué un contrôle radiocristallographique sur les membranes où nous avons électrodéposé Bi_2Te_3 en mode potentiostatique (figure IV-13). Nous pouvons remarquer la présence de la raie la plus intense de Bi_2Te_3 . La faible intensité du pic témoigne du peu de matière électroformé au sein de la membrane, ce qui confirme l'étude coulométrique.

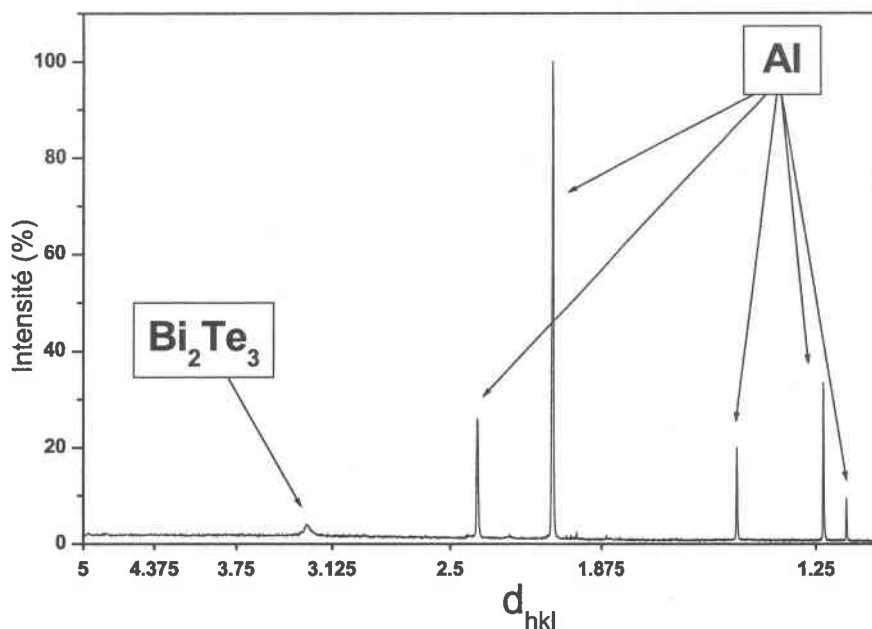


Figure IV-13 : Diffractogramme de l'alumine après électroformage de Bi_2Te_3 en mode potentiostatique

C. Microscopie électronique à balayage

Les figures IV-14 et IV-15 sont des images obtenues par microscopie électronique à balayage après dépôt. Elles ont été obtenues en attaquant partiellement la couche d'alumine poreuse par une solution diluée de soude. Cependant, cette dissolution s'avère dangereuse car si elle est menée jusqu'à la destruction totale de la couche d'alumine, les nanofils s'évacuent lors du rinçage.

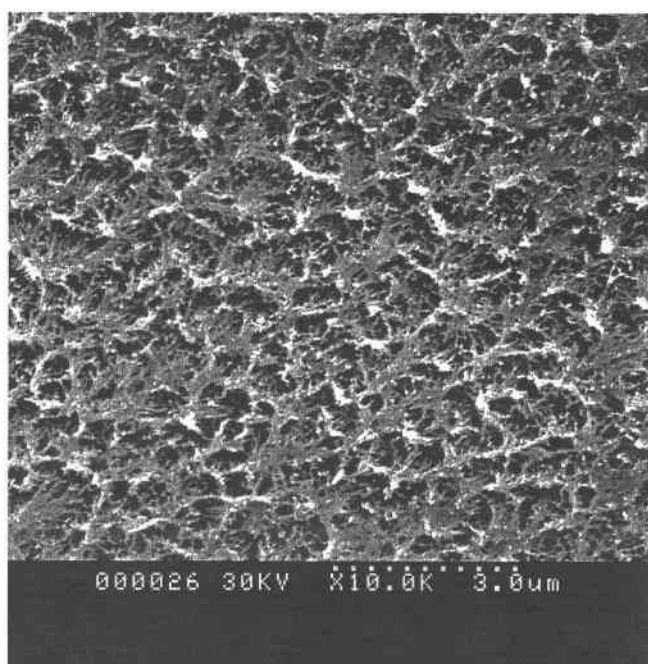


Figure IV-14 : Image de microscopie électronique à balayage de nanofils Bi_2Te_3 libérés de l'alumine poreuse

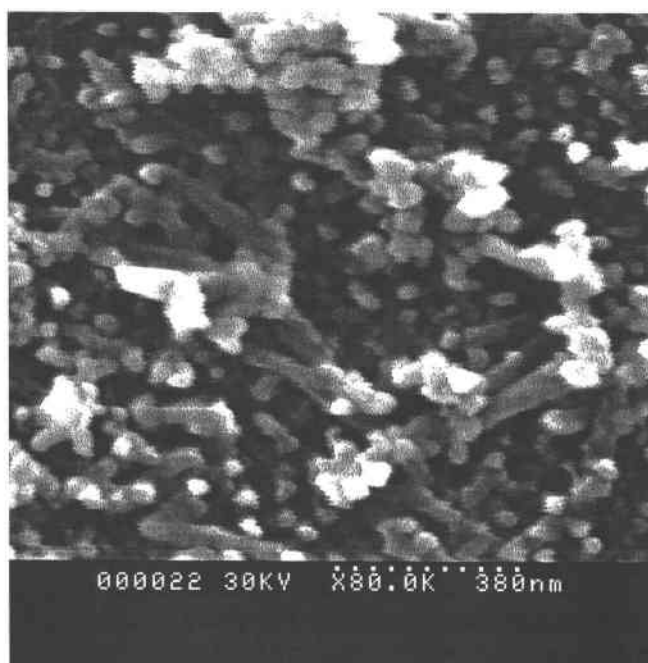


Figure IV-15 : Image de microscopie électronique à balayage de nanofils Bi_2Te_3 libérés de l'alumine poreuse

V. Suivi ellipsométrique

Dans l'optique de mieux comprendre le processus de croissance des nanofils de tellure de bismuth au sein de la matrice poreuse d'alumine, nous avons effectué des suivis de dépôts par ellipsométrie monochromatique in-situ. Cet appareillage a été choisi car il nous permet d'effectuer des mesures en temps réel par un temps d'acquisition suffisamment faible (2 à 3s).

A. Description du montage optique

Le montage utilisé, un ellipsomètre à compensateur tournant, est décrit dans la figure IV-16. Développé en collaboration avec la société SOFIE, des modifications apportées par le laboratoire ont permis d'améliorer la précision des mesures^{8,9,10}.

Un laser He-Ne procure un faisceau lumineux de longueur d'onde 632,8nm. Ce faisceau traverse un polariseur, puis un compensateur tournant et se réfléchit sur l'échantillon placé dans la cellule ellipsométrique. Le faisceau réfléchi passe alors dans un analyseur avant d'atteindre une photodiode. L'ensemble des éléments optiques est commandé par informatique et le logiciel de mesure permet l'obtention directe des paramètres ellipsométriques Ψ et Δ .

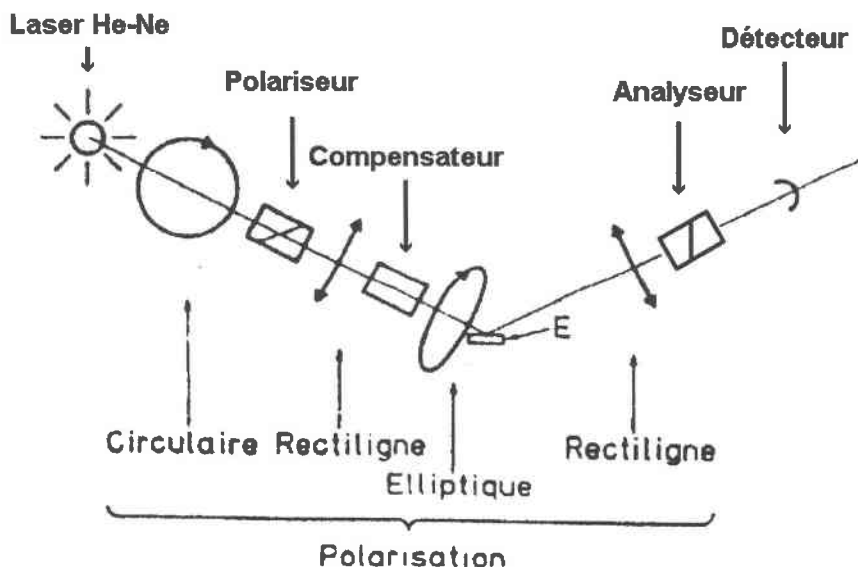


Figure IV-16 : Schéma du montage ellipsométrique monochromatique

B. Etude expérimentale

1. Simulation

Les suivis ellipsométriques pratiqués se sont portés sur l'électroformage de Bi_2Te_3 en mode potentiostatique. Les conditions électrochimiques et la nature de la membrane sont identiques à l'étude menée plus haut (cf IV A)).

Une simulation du remplissage des pores par Bi_2Te_3 a été effectuée. La figure IV-19 décrit l'évolution du couple (Ψ, Δ) en fonction de la fraction de Bi_2Te_3 dans la couche poreuse, les constantes optiques de Bi_2Te_3 provenant de films obtenus par MOCVD¹¹. Le modèle appliqué est un modèle à trois couches et il utilise les caractéristiques morphologiques décrites dans la figure IV-18. Ces caractéristiques sont celles obtenues dans le chapitre III après modélisation d'une couche d'alumine anodisée à $2\text{mA}/\text{cm}^2$ pendant 15min en milieu H_3PO_4 0.4M et ayant subie une dissolution chimique pendant 60min.

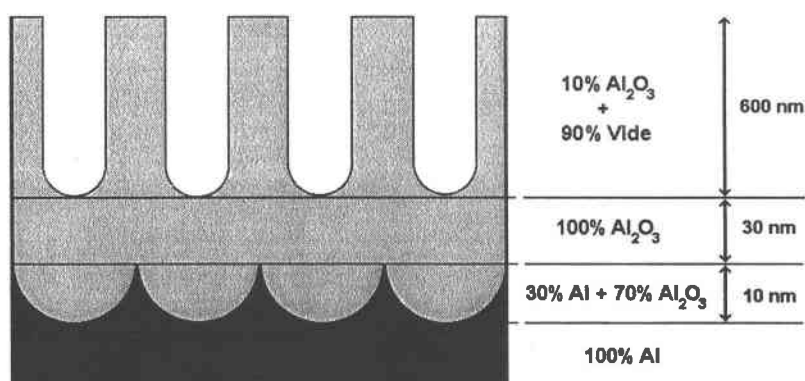


Figure IV-17 : Morphologie de la structure du film d'alumine utilisé

La figure IV-18 montre que le remplissage des pores de l'alumine par Bi_2Te_3 conduit à de grandes variations de Ψ et Δ . En outre, le paramètre Δ atteint une valeur minimale quand 22% de la porosité est remplie par Bi_2Te_3 , alors que le paramètre Ψ atteint une valeur minimale pour un taux de remplissage de 28%.

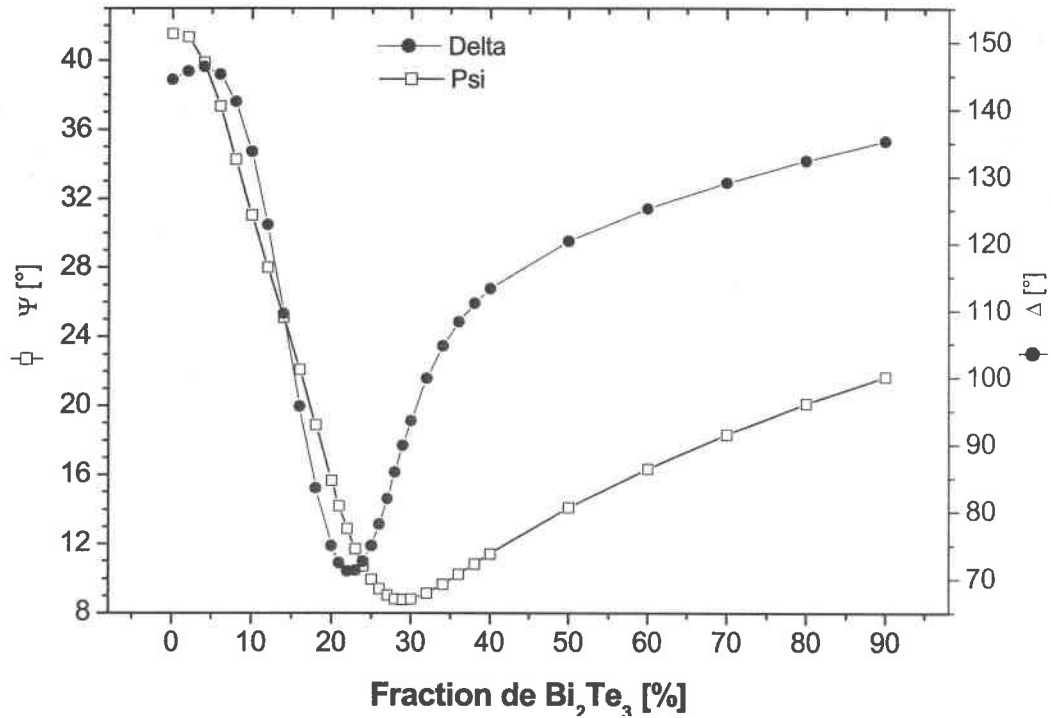


Figure IV-18 : Simulation de l'évolution de Ψ et Δ au cours du remplissage des pores par Bi_2Te_3

2. Résultats expérimentaux

Le suivi en temps réel a abouti à l'obtention de trois types de courbes. Pendant les dix premières minutes de chaque expérience, nous mesurons Ψ et Δ sans imposer de potentiel. Les paramètres ellipsométriques ainsi obtenus permettent de suivre l'évolution de la membrane en circuit ouvert. Passé ce délai, nous imposons -600mV/ECS . Nous pouvons alors observer l'évolution des paramètres ellipsométriques et donc l'évolution de l'interface optique considérée.

Sur la figure IV-19 nous pouvons voir que l'application du potentiel d'électroformage entraîne une réponse en courant conforme à notre étude précédente. Toutefois, les paramètres ellipsométriques ne subissent aucune variation significative ce qui atteste d'une absence de dépôt. Il apparaît alors difficile de se baser sur l'allure de la courbe $i = f(t)$ pour confirmer l'électroformage de notre matériau.

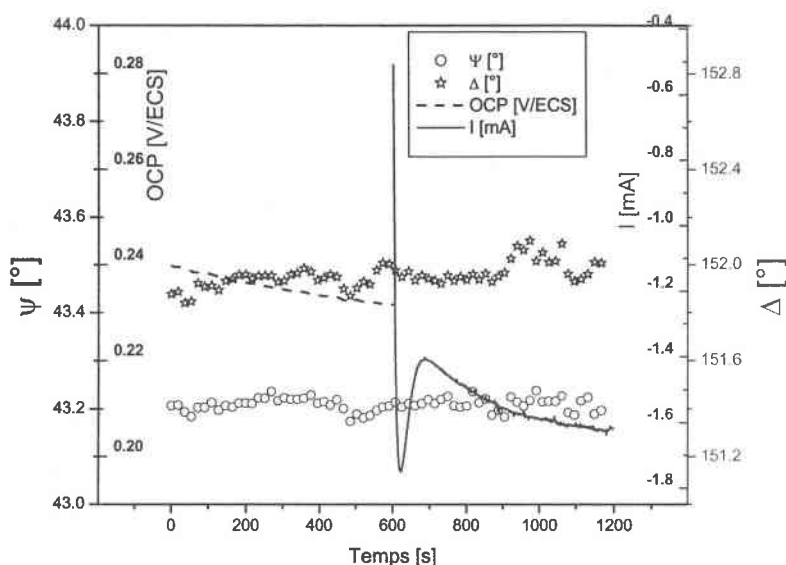


Figure IV-19 : Suivi de Δ et Ψ au cours d'un dépôt à potentiel imposé ($E=-600\text{mV/ECS}$; électrolyte $\text{Bi}^{3+}=2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+IV}=3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3=1\text{M}$) dans une membrane d'alumine

Une autre tentative a abouti aux courbes présentées dans la figure IV-20. On observe une diminution manifeste des valeurs de Ψ et Δ après application du potentiel d'électroformage. Ce brusque changement peut être attribué à la formation rapide d'un film surfacique de Bi_2Te_3 .

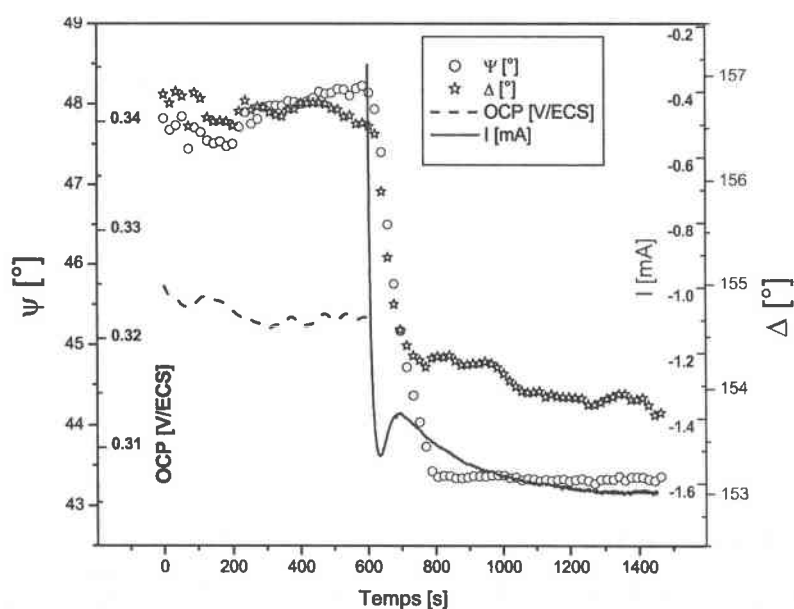


Figure IV-20 : Suivi de Δ et Ψ au cours d'un dépôt à potentiel imposé ($E=-600\text{mV/ECS}$; électrolyte $\text{Bi}^{3+}=2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+IV}=3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3=1\text{M}$) dans une membrane d'alumine

Les évolutions des paramètres ellipsométriques de la figure IV-21 sont celles qui se rapprochent le plus de notre simulation. On peut observer une variation des paramètres avant

même l'application du potentiel d'électroformage. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un dépôt chimique. Ce fait nous permet donc confirmer la diminution de l'épaisseur de la couche barrière suite au traitement de dissolution partielle. L'application du potentiel de synthèse conduit à un résultat similaire. Cependant, il faut remarquer que les variations de Δ et Ψ ont ici une plus faible amplitude de variation. Cette différence peut être imputée à la nature du matériau électroformé et donc aux constantes optiques retenues lors de la simulation.

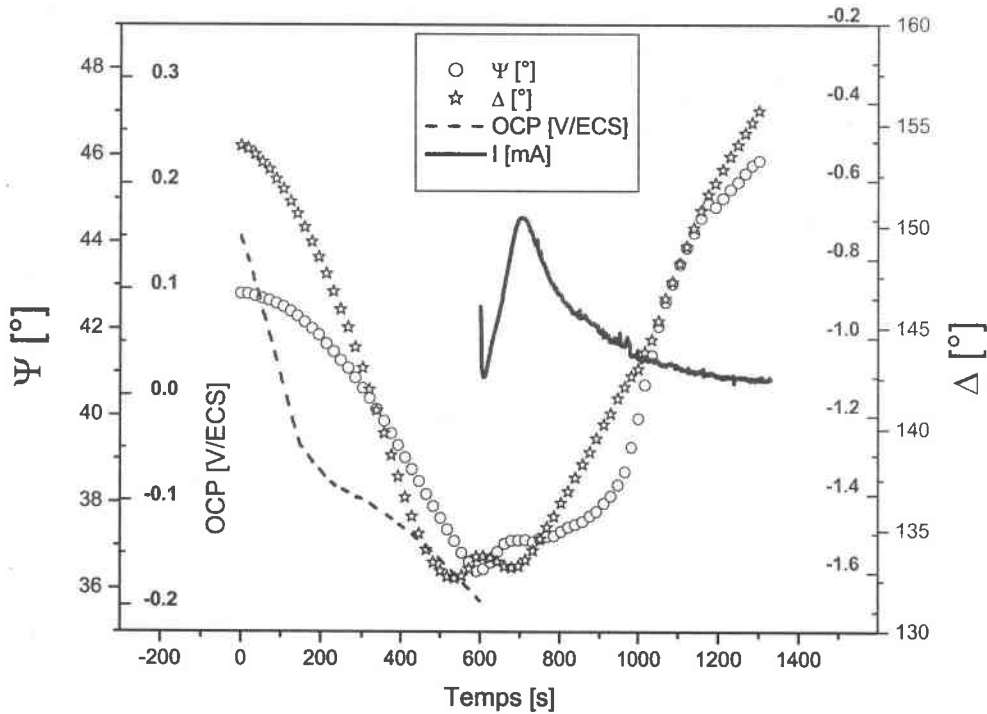


Figure IV-21 : Suivi de Δ et Ψ au cours d'un dépôt à potentiel imposé ($E = -600\text{mV/ECS}$; électrolyte $\text{Bi}^{3+} = 2.10^{-3}\text{M}$; $\text{Te}^{+IV} = 3.10^{-3}\text{M}$; $\text{HNO}_3 = 1\text{M}$) dans une membrane d'alumine.

3. Conclusion

Le suivi in-situ du processus d'électroformage à potentiel imposé de nanofils dans les membranes d'alumine par ellipsométrie monochromatique nous a permis d'obtenir des informations supplémentaires par rapport aux courbes électrochimiques ampérométriques. Nous avons ainsi pu observer l'initiation, par réaction chimique, de la formation de nanofils de Bi_2Te_3 . De plus les résultats obtenus semblent montrer que le remplissage ne se produit pas systématiquement.

La technique ellipsométrique apparaît ainsi comme un outil particulièrement adapté pour une meilleure compréhension des phénomènes électrochimiques.

VI. Conclusion

L'étude analytique électrochimique nous a montré que les échantillons d'aluminium anodisé et après destruction de la couche barrière d'alumine par dissolution chimique permettent de réaliser des électrodépôts de Bi_2Te_3 au sein de la membrane. Grâce à cette étude préalable, nous avons pu définir des conditions de synthèse potentiostatique conduisant à la formation de nanofils observés par MEB et par diffraction des rayons X.

Le suivi in situ par ellipsométrie monochromatique nous a permis de contrôler le processus d'électroformage. Ainsi il semble que malgré des allures de courbes $i = f(t)$ similaires, les dépôts ne conduisent pas systématiquement à la synthèse de nanofils. Cela peut s'expliquer soit par une réduction non uniforme de la couche barrière soit par un problème de remplissage de pores. Par contre, l'évolution des paramètres ellipsométriques lors d'une électroformage convenable permet de suivre le processus électrochimique de synthèse des nanofils.

Bibliographie

- ¹ IOFFE A. F., Info Search, London, 1957, Semiconductors thermoelements and thermoelectric cooling.
- ² FLEURIAL J. P., Thèse de l'I.N.P.L., Nancy, 1998.
- ³ MAGRI P., Thèse de l'Université de Metz, 1994.
- ⁴ MICHEL S., DEA de l'Université de Metz, 2000.
- ⁵ ROMMELFANGEN M., DEA de l'Université de Metz, 1995.
- ⁶ P. MAGRI, C. BOULANGER, J.M. LECUIRE, Journal of Materials chemistry, 6, 5, p 773-779, (1996), Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films
- ⁷ WHITNEY T. M., JIANG J. S., SEARSON P. C., CHIEN C. L., Science - Vol. 261 - pp. 1316-1319, (1993), Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires.
- ⁸ GIADER A., Mémoire CNAM, Metz, 1992, Contribution à l'amélioration d'un ellipsomètre à élément tournant.
- ⁹ KUNTZLER L., Mémoire CNAM, Metz, 1992, Contribution à l'amélioration d'un ellipsomètre à élément tournant.
- ¹⁰ RUNDSTADLER Y., Mémoire CNAM, Metz, 1994, Contribution à l'amélioration d'un ellipsomètre à élément tournant.
- ¹¹ CUI H., BHAT, I. B., VENKATASUBRAMANIAN R., J. Electron. Mater., Vol. 28, No 10, (1999), Optical constants of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 measured using spectroscopic ellipsometry.

Conclusion générale

Le travail s'inscrit dans le thème général du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux concernant l'élaboration et la mise en forme de matériaux à propriétés valorisables. Les recherches actuelles se portent sur les composés développant des propriétés thermoélectriques. En vue de l'élaboration de nanofils de tellure de bismuth, le recours à des structures poreuses est nécessaire. Parmi celles-ci, les films d'alumine résultant de l'anodisation de l'aluminium peuvent offrir un support à ce projet. Les résultats d'une recherche sur la formation d'alumine poreuse et sur l'aptitude de la matrice à accueillir des électrodépôts font l'objet de ce mémoire.

La nécessité de connaître, contrôler et optimiser les processus d'élaboration des matrices et des nanofils a orienté notre action vers l'exploitation des techniques ellipsométriques et leur couplage avec les expérimentations électrochimiques pour une caractérisation fine des matériaux poreux et des processus de formation.

Nous avons tout d'abord étudié les différentes conditions de synthèses de matrices par anodisation d'aluminium de pureté 99,999%. La caractérisation de ces couches a été réalisée par ellipsométrie spectroscopique ce qui a permis une description précise de l'interface substrat-film.

Nous montrons ainsi que l'anodisation en milieu acide sulfurique 2M entraîne la formation d'une structure poreuse possédant une forte densité de pores et des diamètres de pores inférieurs à 10nm. La modélisation des paramètres ellipsométriques de telles couches peut être effectuée par l'utilisation de deux modèles, modèles différenciés par la présence ou non d'une couche d'alumine pure dans la couche barrière. Dans les deux cas, nous avons évalué une loi de croissance de la couche d'alumine poreuse de 130 nm/min à 460 nm/min suivant la densité de courant utilisée. Nous montrons que la fraction de vide augmente au cours du temps impliquant ainsi la formation de pores coniques. L'épaisseur de la couche barrière est évaluée à 30 et 60nm suivant le modèle appliqué pendant le régime de croissance stationnaire.

Les mêmes modèles ont été utilisés pour interpréter les couches d'alumine formées en milieu acide phosphorique de titre 0,4M. Dans ce cas, la couche poreuse est décrite et un régime de croissance de 70 nm/min est obtenu. L'évolution de la fraction de vide conduit à nouveau à mettre en évidence une géométrie conique des pores. Cette fraction de vide plus

importante que dans le cas de l'acide sulfurique induit des diamètres de pores plus importants, ce qui est confirmé par microscopie électronique à balayage. L'épaisseur de la couche barrière est de l'ordre de 35nm.

Par l'utilisation de l'ellipsométrie spectroscopique, la couche barrière est parfaitement définie. La nature isolante de cette couche d'alumine pose problème lors du processus d'électroformation. C'est pourquoi, nous avons mis au point un mode opératoire de dissolution chimique de cette couche. Nous avons montré, en suivant in-situ par ellipsométrie spectroscopique, la diminution de l'épaisseur de la couche barrière sans destruction de la structure colonnaire de l'alumine. Cette opération entraîne une augmentation de la porosité du fait de l'agrandissement des diamètres de pores.

Enfin, la possibilité de procéder à l'électroformation de nanofils de tellure de bismuth a été établie. Les conditions expérimentales de dépôt ont été définies. Les caractérisations, qu'elles soient par microscopie électronique ou par radiocristallographie des rayons X, montrent la formation de nanofils de Bi_2Te_3 à l'intérieur des pores de l'alumine poreuse. Cependant, les rendements coulométriques laissent apparaître un remplissage incomplet des pores.

Une étude qualitative in-situ des phénomènes interfaciaux par ellipsométrie monochromatique lors de synthèse potentiostatique a été menée. Ces mesures se sont avérées particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent un contrôle du processus d'électroformation des nanofils. Ces résultats ont ainsi montré qu'outre l'épaisseur de la couche barrière, la réussite de la synthèse passe par une maîtrise efficace du remplissage des pores par l'électrolyte.

Il apparaît que l'utilisation d'un ellipsomètre spectroscopique en temps réel, permettrait d'accéder à une meilleure compréhension des nombreux phénomènes électrochimiques mis en jeu (anodisation, dissolution, électroformation). Ce travail ouvre de très nombreuses voies d'investigation dans le domaine de l'élaboration électrochimique de matériaux à basse dimensionnalité.

ANNEXE A

Influence de l'angle d'incidence

Nous avons effectué une simulation d'une membrane d'alumine dont les paramètres morphologiques sont donnés dans la figure A-1. Le modèle employé est le modèle à deux couches.

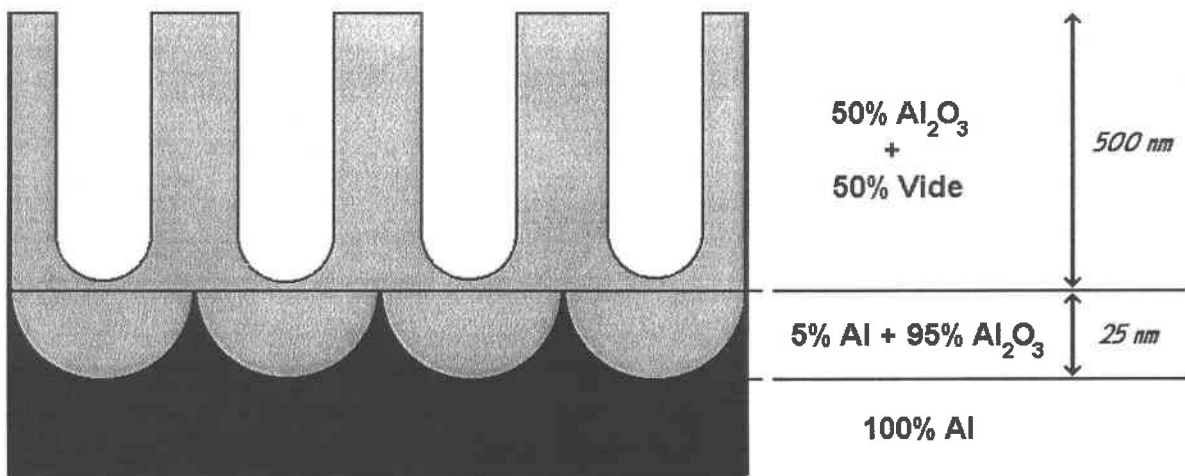


Figure A-1 : Paramètres morphologiques utilisés pour la simulation

En faisant varier l'angle d'incidence nous pouvons obtenir l'évolution des paramètres ellipsométriques.

Les allures de ces spectres nous montrent que la diminution de l'angle d'incidence entraîne une perte d'informations. En effet, pour un angle d'incidence de 70° les valeurs de $\text{Cos}(\Delta)$ s'étalent sur 1.2 unités alors que pour un angle de 50° d'incidence la variation de $\text{Cos}(\Delta)$ ne s'étale que sur 0.3 unités (figure A-2). Cette constatation peut également être pratiquée sur les variations de $\text{Tan}(\Psi)$ (figure A-3).

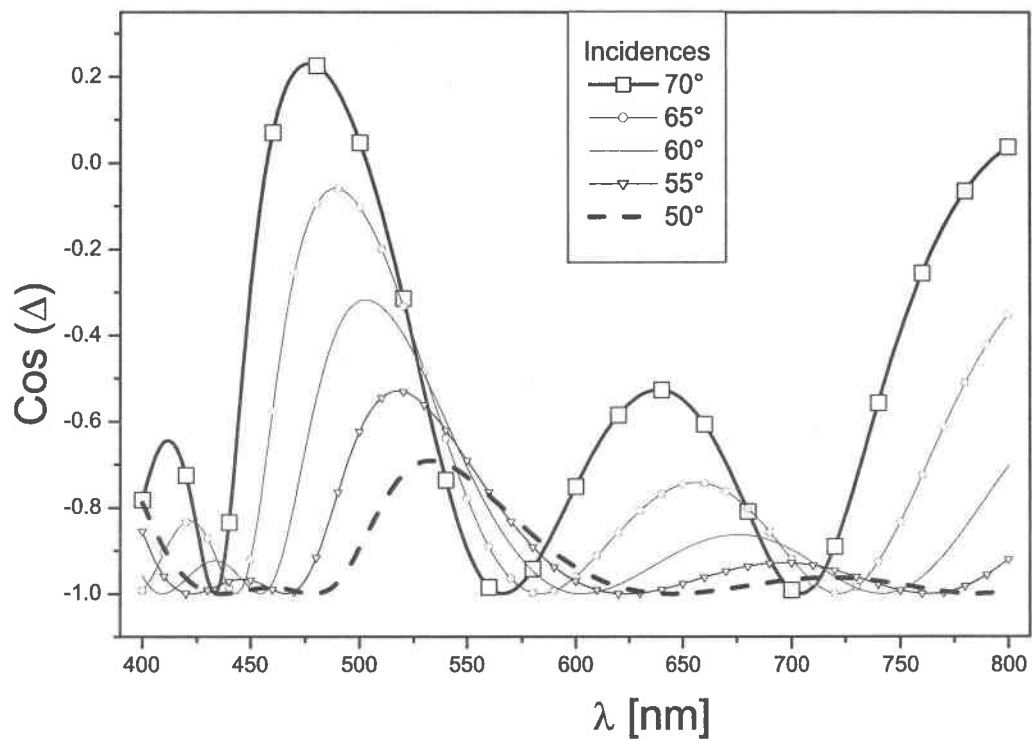


Figure A-2 : Représentation du paramètre $\text{Cos}(\Delta)$ en fonction de l'angle d'incidence

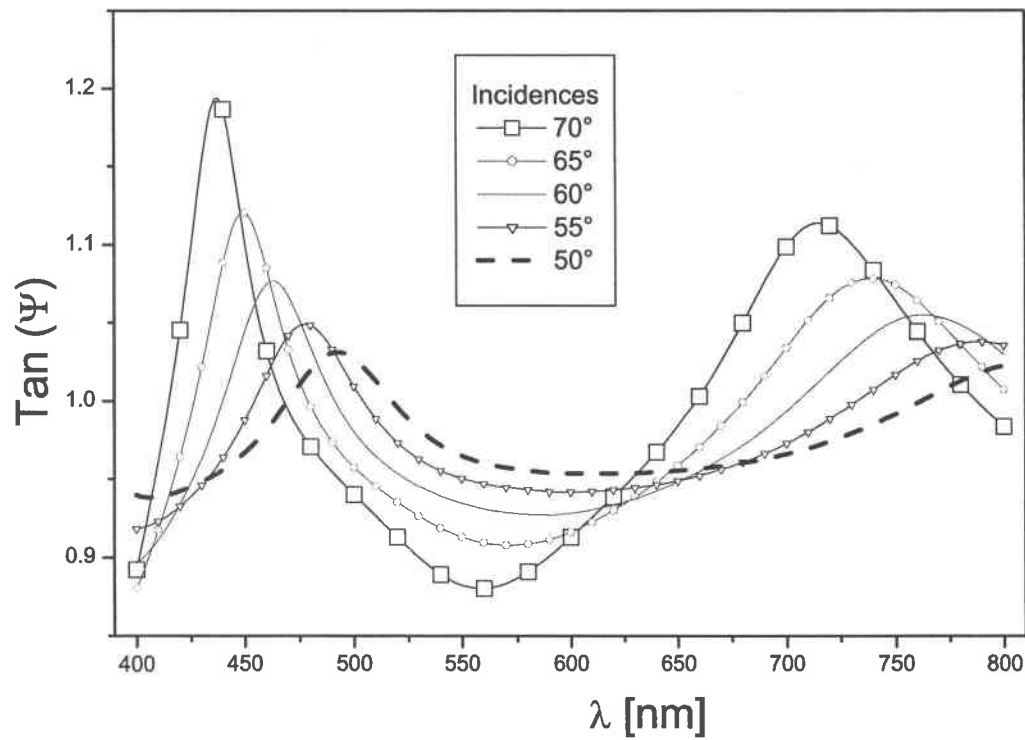


Figure A-3 : Représentation du paramètre $\text{Tan}(\Psi)$ en fonction de l'angle d'incidence

L'anodisation de l'aluminium provoque, dans des conditions électrochimiques spécifiques, la formation d'une couche poreuse d'alumine, avec des diamètres de pores, variables, de quelques dizaines de nanomètres. Cette structure poreuse en nid d'abeille peut être utilisée comme matrice pour la synthèse de nanostructures. Ce travail s'est porté sur la caractérisation morphologique de la couche poreuse d'alumine par ellipsométrie spectroscopique, technique optique d'analyse indirecte de surface, puis sur l'élaboration par électrochimie de nanofils de Bi_2Te_3 .

Nous avons tout d'abord caractérisé des couches issues de l'anodisation d'aluminium pur en milieu H_2SO_4 2M et en milieu H_3PO_4 0.4M en mode potentiostatique. Le film obtenu en milieu acide sulfurique est correctement décrit par un modèle à couche duplex (couche barrière + couche supérieure poreuse). Dans le cas de l'anodisation en milieu acide phosphorique, un modèle avec une couche intermédiaire d'alumine pure supplémentaire semble mieux convenir. Pour les deux types de membrane, les caractéristiques géométriques et les cinétiques de croissance des couches poreuses ont pu être établies.

Le processus de dissolution de l'alumine a été suivi et modélisé par ellipsométrie spectroscopique in-situ. Les résultats obtenus montrent que le processus de dissolution se produit sur l'ensemble des parois des pores. Il est ainsi possible de diminuer l'épaisseur de la couche barrière, le contrôle de cette épaisseur étant un facteur essentiel dans le processus d'électroformation.

Enfin, après une étude analytique, nous avons effectué une synthèse par électrochimie de nanofils Bi_2Te_3 au sein des membranes étudiées. Cette étape de dépôt a pu être contrôlée par ellipsométrie monochromatique in situ.

The anodization of aluminium causes, under specific electrochemical conditions, the formation of a porous layer of alumina, with diameters of pores, variables, of a few tens of nanometers. This porous structure can be used like stamps for the synthesis of nanostructures. This work was concerned the morphological characterization of the porous layer of alumina by spectroscopic, technical ellipsometry optical of indirect analysis of surface, then on the development by electrochemistry of Bi_2Te_3 nanowires.

We first of all characterized layers resulting from the pure aluminium anodization in medium H_2SO_4 2M and medium H_3PO_4 0.4M in potentiostatic mode. The film obtained in sulphuric acid medium is correctly described by a model with duplex layer (barrier layer + higher porous). In the case of anodization in phosphoric acid medium, a model with an intermediate layer of additional pure alumina seems to better be appropriate. For the two types of membrane, the geometrical characteristics and the kinetics of porous growth of the layers could be established.

The process of dissolution of alumina was followed and modelled by in-situ spectroscopic ellipsometry. The results obtained show that the process of dissolution occurs on the whole of the walls of the pores. It is thus possible to decrease the thickness of the layer barrier, the control this thickness being an essential factor in the process of electroformation.

Lastly, after an analytical study, we made a synthesis by electrochemistry of nanowires Bi_2Te_3 within the studied membranes. This stage of deposit could be controlled by monochromatic ellipsometry in situ.