



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

*ÉCOLE DOCTORALE : Sciences et Technologies de l'Information des Télécommunications et des
Systèmes*

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

Katia Chouarbi

Micromoulage de films épais de Sm-Co

Thèse Cifre IEF – STMicroelectronics

Soutenue le 21 février 2013 devant le jury composé de :

M. Johan MOULIN (*Directeur de thèse*) Univ. Paris Sud

Mme. Marion WOYTASIK (*Co-encadrante de thèse*) Univ. Paris Sud

Mme. Nora DEMPSEY (*Rapporteur*) Institut Néel (CNRS & UJF)

Mme. Isabelle MABILLE (*Rapporteur*) UPMC

M. Francisco DE OLIVEIRA ALVES (*Examineur*) Univ. Paris Sud

M. Stéphane FANGET (*Examineur*) CEA-LETI

M. Frederic GOUTTI (*Invité*) STMicroelectronics

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
MEMS	Micro-Electro-Mechanical System
PDMS	Poly-Di-Methyl-Siloxane
CVD	Chemical-Vapor-Deposition
PVD	Physical-Vapor-Deposition
MEB	Microscope Electronique à Balayage
EDS	Energy-Dispersive-Spectrometry
XRD	X-Ray Diffraction
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
EDI	Eau-Désionisée
SES	Sans-Electrolyte-Support
AES	Avec-Electrolyte-Support
DCL	Densité de Courant Limite

Liste des paramètres principaux

Paramètre	Signification
B	Induction magnétique (T)
M	Moment magnétique ($A \cdot m^2$)
B_r	Induction rémanente (T)
H_c	Champ coercitif (kA/m)
T_c	Température de curie (K)
J_s	Polarisation à saturation (T)
K_i	Constante d'anisotropie (J/m^3)
M	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)
I	Intensité du courant électrique (A)
t	Temps de croissance (s)
j	Densité de courant (mA/cm^2)
E^0	Potentiel standard du couple redox considéré (V)
η	Surtension (V)
I_c	Courant cathodique (A)
T_c, T_{on}	Temps d'impulsion (s)
I_m	Courant moyen (A)
T' ou T_{off}	Temps de repos (s)
t_c	Temps de charge (s)
i_c	Courant capacitif (A)
i_F	Courant faradique (A)
i_p	Courant d'impulsion (A)

Table des matières

Introduction	6
Chapitre I : Contexte scientifique.....	7
1 Définition des MEMS.....	8
2 Actionnement magnétique	8
2.1 Définition	8
2.2 Les effets de la réduction d'échelle.....	9
2.2.1 Interaction entre aimant et conducteur	10
2.2.2 Interaction entre deux aimants.....	10
2.2.3 Interaction entre aimant et matériaux doux	11
2.2.4 Autres interactions magnétiques.....	12
3 Applications des MEMS magnétiques.....	12
3.1 Lévitiation magnétique.....	13
3.2 Micro-relais magnétique	13
3.3 Micro haut-parleur	14
4 Objectif de la thèse	16
5 Références bibliographiques.....	18
Chapitre II : Les matériaux magnétiques durs et leur élaboration en couches minces.....	20
1 Introduction	21
1.1 Grandeurs caractéristiques des matériaux magnétiques durs.....	21
1.2 Anisotropie magnétique	21
1.2.1 Anisotropie magnétocristalline.....	21
1.2.2 Anisotropie de forme	22
2 Les principaux matériaux magnétiques durs	22
3 Les aimants ferrites et leurs propriétés	23
3.1 Propriétés mécaniques.....	24
3.2 Propriétés physico-chimiques	24
4 Les alliages métalliques FePt et CoPt.....	24
4.1 Propriétés magnétiques	24
4.2 FePt et CoPt en couches minces	25
5 Aimants AlNiCo	26
6 Les alliages terres rares-métaux de transitions	26
6.1 Composé Nd ₂ Fe ₁₄ B	26
6.2 Composé SmCo	27
6.3 Techniques d'élaboration de films minces d'alliages terres rares - métaux de transition.....	29
7 Références bibliographiques.....	33
Chapitre III : La croissance de métaux par voie électrochimique	37
1 Introduction	38
2 Principe de la croissance électrolytique.....	38
2.1 Principe de l'électrolyse.....	38
2.2 Application à la croissance de métaux	38
3 Généralités	39
3.1 Interface électrode/électrolyte.....	39
3.2 Loi de Faraday et efficacité du courant.....	39
3.3 Loi de Nernst.....	40
3.4 Surtension	40
3.5 Densité de courant limite	40
3.6 Croissance simultanée.....	41
4 Mécanisme de croissance électrolytique d'un métal	41
4.1 Etape de décharge	41

4.2	Etape d'incorporation au réseau cristallin.....	42
5	Influence des paramètres expérimentaux sur la croissance	43
5.1	La densité de courant	43
5.2	Le courant pulsé.....	43
5.2.4	Influence sur les propriétés des films	46
6	Cas particulier des alliages terres rares - métaux de transitions en solution aqueuse.....	46
6.1	Influence de la nature du solvant	47
6.2	Les agents complexants	48
6.3	Mécanisme de croissance simultanée	49
6.4	pH de l'électrolyte.....	49
7	Conclusion	50
8	Références bibliographiques.....	51
Chapitre IV : Procédés expérimentaux.....		53
1	Introduction	54
2	Choix du matériau des électrodes (anode et cathode).....	54
3	Mode opératoire pour la croissance électrolytique	55
3.1	Cellule de Hull	55
3.2	Réalisation de motifs localisés par micromoulage.....	56
4	Solutions électrolytiques.....	59
4.1	Choix de l'électrolyte support.....	60
4.2	Choix de l'agent complexant	60
4.3	Mise au point de la solution électrolytique	61
5	Techniques de caractérisation.....	63
5.1	Mesure de l'épaisseur des films par profilomètre mécanique.....	63
5.2	Morphologie et composition des couches.....	64
6	Références bibliographiques.....	66
Chapitre V : Etude des films minces de SmCo		67
1	Introduction	68
2	Etude avec la cellule de Hull : influence des conditions de croissance	68
2.1	Etude de l'uniformité de la composition des films	68
2.2	Influence de la densité de courant et du mode d'injection du courant.....	70
2.3	Influence de la concentration en espèces actives dans l'électrolyte.....	72
2.4	Influence du temps de croissance.....	74
3	Etude avec la cellule de Hull : contamination en oxygène	75
3.1	Influence de la concentration en cobalt dans le bain électrolytique.....	76
3.2	Influence de la densité de courant et du mode d'injection du courant.....	77
3.3	Influence de l'électrolyte support	77
3.4	Influence du temps de croissance.....	78
3.5	Synthèse des résultats obtenus sur le taux de samarium et le aux en oxygène	79
3.6	Conclusion	79
4	Etude du moulage et du micromoulage du film.....	80
4.1	Composition des motifs (motifs carrés de 1mm x mm)	80
4.2	Vitesse de croissance (motifs carrés de 1mm x 1mm).....	81
4.3	Contamination en oxygène (motifs carrés de 1mm x 1mm)	81
4.4	Propriétés magnétiques (motifs carrés de 1 mm x 1mm)	83
4.5	Micromoulage (plots de 5 à 100 μm).....	84
4.6	Adhérence des films.....	86
4.7	Morphologie des microplots	87
5	Synthèse de l'étude à travers de l'influence de la taille des ouvertures des moules.....	88
6	Références bibliographiques.....	90
Conclusion.....		91

Introduction

Ce travail, financé sous la forme d'une thèse CIFRE, s'inscrit dans le cadre d'un projet de collaboration entre l'Institut d'Electronique Fondamentale et ST Microelectronics. Ce projet a pour objectif la réalisation de matériaux magnétiques durs en couches épaisses pour l'actionnement magnétique.

L'utilisation de microsystèmes électromécaniques (MEMS) dans les systèmes électroniques devient en effet incontournable du fait de leur maturité et de leur coût de plus en plus attractif. Les MEMS sont par exemple présents dans des applications embarquées grand public tels que les appareils photo numériques (accéléromètres pour stabilisateurs d'image) ou les téléphones et ordinateurs portables (microphones).

Dans ce domaine, l'actionnement magnétique présente un grand intérêt, en particulier grâce à sa longue portée et à la forte densité d'énergie qui y est associée. Cet actionnement nécessite toutefois, pour une intégration complète, la réalisation d'aimants de forte densité d'énergie spécifique (300-400 kJ m⁻³). De ce fait, les aimants samarium-cobalt et néodyme-fer-bore sont de bons candidats. Leur élaboration en couches épaisses et sous forme de motifs représente toutefois un challenge puisque ce double objectif n'a pas encore été atteint.

Nous présentons ici une étude de tentative de réalisation et de caractérisation de micro-aimants élaborés par croissance électrolytique dans des moules en résine. Notre choix s'est orienté vers un alliage de type samarium-cobalt et un électrolyte aqueux. Il s'agit là d'un point majeur de ce projet en termes de risque, puisque la croissance électrolytique des éléments terre rare en solution aqueuse est particulièrement délicate du fait du faible potentiel de réduction du samarium.

Nous allons dans un premier temps présenter les MEMS et l'actionnement magnétique. Nous aborderons ensuite les effets, bénéfiques ou non, de la réduction d'échelle pour les différents types d'actionnements magnétiques. Puis nous présenterons quelques domaines d'application des MEMS magnétiques.

Le chapitre II rappelle les principales caractéristiques et les propriétés magnétiques des matériaux magnétiques durs (les aimants ferrites, les alliages métalliques, les aimants AlNiCo et les alliages terres rares-métaux de transitions). Leurs techniques d'élaboration en couches minces ou épaisses seront ensuite décrites. Il ressort de ce chapitre que la méthode d'élaboration de films minces de samarium-cobalt la plus adaptée à notre cahier de charge est la croissance électrolytique.

Nous nous sommes appuyés sur une recherche bibliographique afin de mieux appréhender cette technique appliquée aux alliages terres rares-métaux de transitions, celle-ci est synthétisée dans le chapitre III. Nous présenterons également dans ce chapitre des généralités concernant l'électrochimie ainsi que les principaux paramètres mis en jeu au cours de la croissance électrolytique. Ce chapitre présente d'autre part l'influence des nombreux facteurs expérimentaux sur les propriétés finales des films. Nous nous intéresserons en particulier aux travaux relatifs aux alliages terres rares-métaux de transition. Cette partie met en évidence les paramètres clés la technique d'élaboration et permet d'appréhender la complexité des mécanismes de croissance.

Les différentes techniques expérimentales utilisées, telles que la cellule de Hull et les étapes de micromoulage, ainsi que les méthodes de caractérisation des matériaux obtenus font l'objet du quatrième chapitre.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats de l'étude que nous avons menée sur la croissance électrolytique de samarium-cobalt. Dans un premier temps, nous montrerons comment ont été déterminées les conditions expérimentales optimales de croissance dans une cellule de Hull. Puis nous présenterons les résultats obtenus dans les moules en résine dans le but de localiser la croissance sous forme de micro-aimants. A partir de l'analyse des films, nous donnerons des hypothèses liées au processus de croissance en insistant sur la géométrie des électrodes et les paramètres d'élaboration.

Chapitre I : Contexte scientifique

1 Définition des MEMS

Les MEMS ou microsystèmes ont pour caractéristiques d'être de taille submillimétrique (**figure I.1**) et d'être fabriqués de manière collective par les procédés issus de la microélectronique. Ils sont réalisés en salle blanche afin d'éviter au maximum la présence de poussières pendant la fabrication, car celles-ci peuvent être de la taille des détails des objets que l'on souhaite fabriquer. Ils sont réalisés le plus couramment sur des substrats de silicium. Un substrat contient en général plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de microsystèmes. Les MEMS peuvent se diviser en deux grandes familles : les actionneurs et les capteurs. Parmi les actionneurs, on trouve des relais (pour l'électronique de puissance, les signaux RF ou pour des applications optiques), des moteurs ou encore des valves, des manipulateurs et des positionneurs. Parmi les capteurs, on trouve des accéléromètres (couramment utilisé dans les systèmes d'Airbag), des capteurs de pression, des capteurs thermiques ou chimiques. L'intérêt de la petite taille des MEMS et de leur méthode de fabrication réside dans la réduction des coûts, dans la réduction des masses, de l'encombrement ou de l'énergie utilisée. Ces points sont essentiels pour leur utilisation dans des systèmes embarqués et/ou autonomes tels que les satellites, les téléphones portables ou pour des applications in vivo. Les petites tailles permettent en outre l'exploitation de propriétés amplifiées par les réductions d'échelle, voire ne se manifestant qu'aux très petites échelles.

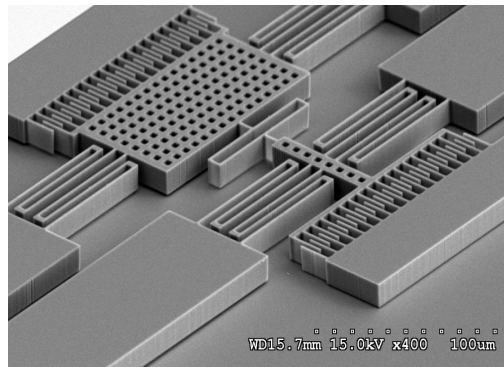


Figure I.1: exemple de MEMS (micro-résonateur paramétrique réalisé à l'IEF)

2 Actionnement magnétique

2.1 Définition

Un actionneur MEMS magnétique est un dispositif qui utilise la technologie des procédés MEMS pour convertir un signal électrique (courant) en une puissance mécanique (déplacement). L'actionnement magnétique met en application différentes forces qui s'appliquent sur des aimants et/ou des conducteurs parcourus par des courants [1]:

- La force de Laplace, qui agit pour un conducteur rectiligne de longueur L parcouru par un courant I et placé dans un champ d'induction \vec{B} :

$$\vec{F}_L = L\vec{I} \wedge \vec{B} \quad (\text{I.1})$$

- La force et le couple magnétique qui s'appliquent à un moment (aimant ou boucle de courant) placé dans un champ :

$$\begin{aligned} \vec{F}_M &= (\vec{M} \cdot \text{grad}) \vec{B} \\ \vec{\Gamma}_M &= \vec{M} \wedge \vec{B} \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

avec M le moment magnétique [$A \cdot m^2$] et B l'induction [T].

Une démonstration expérimentale est l'alignement du moment magnétique d'un matériau magnétique doux placé dans un champ. Une application a été développée en technologie MEMS. La **figure I.2** illustre ce principe : une poutre, en matériau ferromagnétique doux (e.g. permalloy $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$), est placée sous une moitié de bobine planaire. Un aimant permanent, dont le champ est perpendiculaire au substrat, est placé sous la bobine. La bobine planaire génère un champ magnétique dont la direction au niveau de la poutre est parallèle au substrat et dont le sens dépend du sens du courant la parcourant. Ce champ entraîne l'aimantation horizontale de la poutre, qui se maintient lorsque le champ de la bobine est coupé grâce à la projection du champ magnétique de l'aimant permanent (**figure I.3-A**). La commutation inverse se fait en inversant le courant dans la bobine, de façon à ce que le champ génère par celle-ci entraîne un renversement de l'aimantation de la partie mobile. Un moment mécanique de sens opposé apparaît, qui renverse la structure pour l'aligner à nouveau dans le même sens que le champ de l'aimant permanent (**figure I.3-B**). Ce principe d'actionnement permet à la poutre de présenter deux positions intrinsèquement stables.

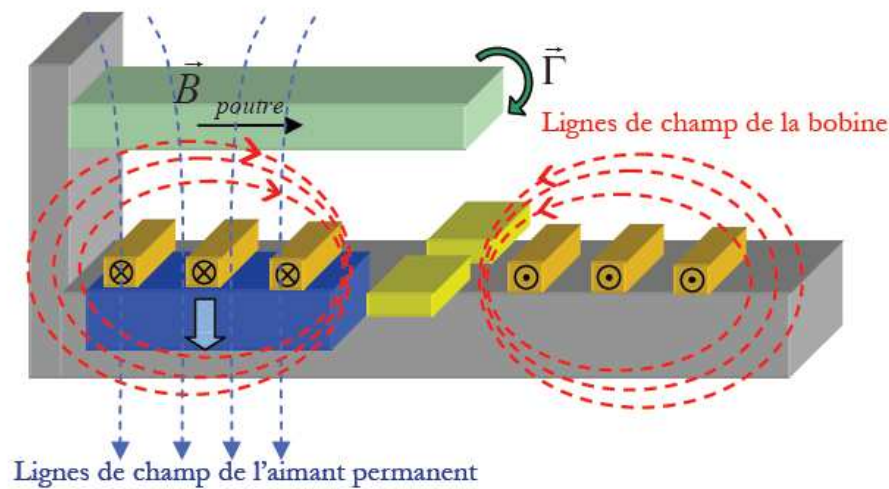


Figure I.2 : Actionnement par alignement du moment magnétique [1]

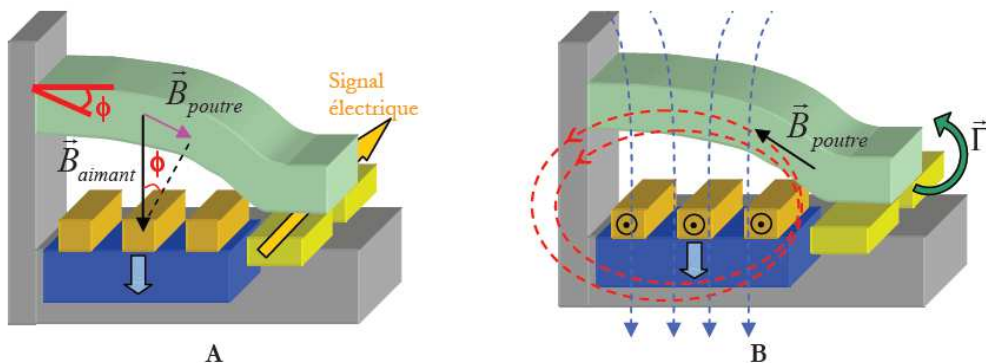


Figure I.3 : A : Maintien de la poutre en position commutée. B : Renversement de l'aimantation de la poutre. [1]

2.2 Les effets de la réduction d'échelle [3] et [4]

Les géométries tridimensionnelles nécessaires à la réalisation de structures magnétiques impliquent de nombreuses et coûteuses étapes de microtechnologie. D'autre part, une des difficultés de la miniaturisation des aimants provient l'élaboration de matériaux durs performants. Cependant, les lois d'échelles sont très avantageuses pour l'actionnement magnétique, comme cela a été montré par Cugat et al [2], [3].

2.2.1 Interaction entre aimant et conducteur

La figure 1.4 représente un aimant de volume v et d'aimantation \vec{J} placé au point M dans le champ magnétique \vec{H} créé par le conducteur.

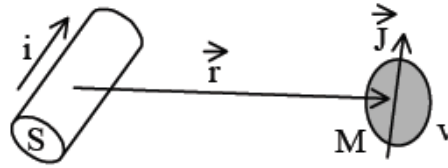


Figure I.4 : Interaction entre volumes élémentaires de conducteur et d'aimant

Le champ magnétique au point M (figure 1.4) est donné par la loi de Biot et Savart.

$$\vec{H}(M) = \frac{1}{4\pi} \frac{\delta \cdot S \cdot d\vec{l} \wedge \vec{r}}{r^3} \quad (\text{I.3})$$

Avec r la distance entre conducteur et aimant, S la section du conducteur, $d\vec{l}$ la longueur du conducteur et δ la densité de courant qui circule le long du conducteur

Si les dimensions de ce système électromagnétique sont réduites d'un facteur $k > 1$ (en incluant la distance aimant-conducteur) et en gardant constante l'ensemble des propriétés physiques, les variables deviennent alors :

$$\vec{r}' = \frac{\vec{r}}{k} \quad (\text{I.4})$$

$$v' = \frac{v}{k^3} \quad (\text{I.5})$$

et le champ magnétique H' devient alors:

$$\vec{H}'(M') = \frac{\vec{H}(M)}{k} \quad (\text{I.6})$$

La force magnétique du conducteur sur l'aimant est obtenue par dérivation de l'énergie magnétique d'interaction :

$$W_i = -v\vec{J} \cdot \vec{H} \quad (\text{I.7})$$

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}W_i \quad (\text{I.8})$$

L'énergie est divisée par un facteur k^4 et la force par un facteur k^3 :

$$\vec{F}' = \frac{\vec{F}}{k^3} \quad (\text{I.9})$$

La masse et le volume de l'aimant étant également divisés par k^3 , les forces massique et volumique reste donc inchangées :

$$\frac{\vec{F}'}{m'} = \frac{\vec{F}}{m} \quad (\text{I.10})$$

Ainsi, une réduction d'échelle n'est pas défavorable aux interactions entre les aimants et les conducteurs. Des résultats identiques sont obtenus en considérant l'action réciproque d'un aimant sur un conducteur (force de Laplace). Tous les actionneurs magnétiques classiques à aimant sans fer (haut-parleur par exemple) qui sont efficaces le restent donc lorsque l'on réduit leurs dimensions.

2.2.2 Interaction entre deux aimants

Afin de déterminer l'évolution de la force massique entre deux aimants lors d'une réduction d'échelle, nous commencerons par étudier l'évolution du champ généré par un aimant. La figure I.5 représente un aimant ponctuel de volume v_1 et de polarisation J_1 . Il crée un potentiel scalaire V en un point M :

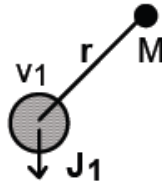


Figure I.5 : Champ magnétique d'un aimant en un point M.

$$V(M) = \frac{v_1}{4\pi\mu_0} \frac{\vec{J}_1 \cdot \vec{r}}{r^3} \quad (\text{I.11})$$

Suite à une homothétie de rapport $k > 1$, la distance r et le volume v sont modifiés suivant les équations (I.4 et I.5). Le nouveau potentiel scalaire V_1' est donc proportionnel au rapport de l'homothétie.

$$V'(M') = \frac{V(M)}{k} \quad (\text{I.12})$$

Le champ magnétique est obtenu en calculant le gradient du potentiel scalaire. Le gradient étant une dérivée par rapport aux distances, on peut en déduire que le champ magnétique H' à une distance r/k après homothétie est égal au champ initial H à une distance r :

$$\vec{H}'(M') = \vec{H}(M) \quad (\text{I.13})$$

Suite à une réduction d'échelle, la distribution du champ magnétique autour d'un aimant n'est donc pas modifiée. Si l'on observe les images des cartes de champ avant et après réduction, nous obtenons les mêmes cartographies au facteur d'échelle près.

Si l'on place un dipôle d'aimantation J_2 dans le champ créé par un aimant, la force magnétique \vec{F}_{12} est obtenue en dérivant l'énergie d'interaction W_i :

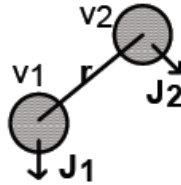


Figure I.6 : Interactions entre deux dipôles

$$W_i = -v_2 \vec{J}_2 \cdot \vec{H}_1 \quad (\text{I.14})$$

$$\vec{F}_{12} = -\overrightarrow{\text{grad}} W_i \quad (\text{I.15})$$

On en déduit que l'énergie d'interaction est divisée par k^3 et que la force est divisée k^2 :

$$\vec{F}'_{12} = \frac{\vec{F}_{12}}{k^2} \quad (\text{I.16})$$

Mais si l'on s'intéresse aux forces massiques, on voit alors que ce rapport est proportionnel à k :

$$m' = \frac{m}{k^3} \Rightarrow \frac{\vec{F}'_{12}}{m'} = k \cdot \frac{\vec{F}_{12}}{m} \quad (\text{I.17})$$

La réduction d'échelle entraîne donc une augmentation des forces massiques d'interaction entre aimants, inversement proportionnelle au coefficient d'homothétie.

2.2.3 Interaction entre aimant et matériaux doux

Soit un matériau magnétique doux placé dans un champ créé par un aimant. Suite à une homothétie du système, ce matériau doux baigne toujours dans le même champ. Son aimantation

dépend du champ appliqué à ce matériau doux, elle reste donc inchangée. Nous retrouvons alors deux matériaux magnétiques en interaction et dont les aimantations sont les mêmes avant et après réduction. C'est un cas similaire à l'interaction aimant/aimant, c'est-à-dire qu'une réduction d'échelle a pour conséquence une augmentation des interactions massiques, d'un facteur égal au facteur de réduction d'échelle.

2.2.4 Autres interactions magnétiques

Une approche équivalente a été menée dans [4] pour les autres types d'interactions magnétiques, en particulier l'induction. Les effets d'une réduction d'échelle sur les forces massiques ou volumiques sont résumés dans le tableau I.1 suivant. Ces résultats tiennent compte de l'augmentation de la densité de courant maximale dans un conducteur qui est, en première approche, proportionnel au facteur k_i :















Réduction d'échelle $1/k$	aimant 	courant 	fer 	induction 
aimant 	$\times k$ 	$\times k_i$ 	$\times k$ 	$/k$ \times vitesse 
courant 	$\times k_i$ 	$\times k_{i1} \times k_{i2} / k$ 	$\times k_i / k$ 	$\times k_i / k^2$ \times vitesse 

Tableau I.1 : Effets d'une réduction d'échelle de facteur $k > 1$ sur les interactions magnétiques, en tenant compte de l'augmentation k_i des densités de courant admissibles [5]

Comme nous venons de l'expliquer, les interactions massiques ou volumiques entre aimants sont d'autant plus fortes que l'on réduit les dimensions. Les aimants peuvent donc tenir une place privilégiée dans les futurs microsystèmes magnétiques. Ils ont de plus l'avantage de pouvoir être à l'origine d'interactions attractives ou répulsives entre eux et sont un réservoir d'énergie permanente garantissant la bistabilité par exemple.

De plus, un conducteur sera tout aussi efficace sur un aimant si l'on réduit les dimensions du système. Ce type d'actionnement est déjà appliqué à l'échelle macroscopique dans les moteurs électriques et les haut-parleurs par exemple. Or les densités de courant dans les conducteurs de dimensions microniques peuvent être bien supérieures à celle des dispositifs macroscopiques. Par conséquent les interactions entre aimant et courant peuvent devenir très puissantes.

Dans ce cadre, le seul point noir provient des interactions entre courant et aimant doux ou entre courant et courant, qui diminue avec le facteur d'échelle. S'il est nécessaire d'intégrer un matériau magnétique dans le système, il est donc conseillé de l'utiliser couplé avec un aimant, pour en canaliser le flux par exemple.

3 Applications des MEMS magnétiques

Les aimants sont intégrés dans de nombreuses applications mettant en œuvre l'actionnement magnétique. Ce type d'actionnement est par exemple retrouvé dans les micros haut-parleurs, la lévitation diamagnétique ou encore les microrelais. Dans la plupart des cas, la réduction de la taille des aimants pourrait apporter une amélioration des performances, puisque le gradient du

champ magnétique augmente lorsque la taille de l'aimant diminue. C'est en particulier le cas de la lévitation diamagnétique.

3.1 Lévitation magnétique

La lévitation se décline sous plusieurs formes en fonction des effets utilisés pour stabiliser et maintenir l'objet lévitant sans contact physique avec son environnement proche.

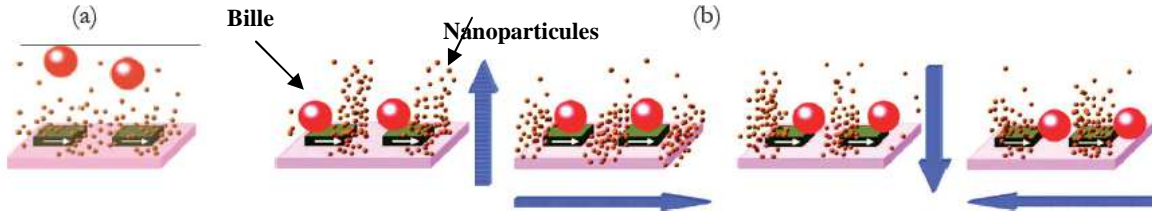


Figure I.7 (a) Lévitation de billes de latex en l'absence d'un champ magnétique externe, (b) un modèle de transport des billes de latex par rotation du champ magnétique externe [6].

Une méthode de transport et de micropositionnement de microparticules sans contact (en lévitation) a été présentée par Yellen et al. [6]. Le dispositif est constitué de motifs de cobalt d'une épaisseur de 70 nm, déposés au-dessus d'un substrat de silicium ou de verre (**Figure I.7**). L'aimantation rémanente de ces motifs de cobalt est d'environ 1 T. En l'absence de champ magnétique externe, les nanoparticules magnétiques présentes dans le fluide exercent une force de répulsion sur des billes de latex et les maintiennent ainsi en lévitation au-dessus de la surface du dispositif. Lorsque le champ magnétique externe est activé, les nanoparticules sont attirées vers les positions dans lesquelles les gradients du champ magnétique sont plus intenses appelés «pièges magnétiques». Les pièges magnétiques peuvent être déplacés dynamiquement en changeant l'orientation du champ magnétique externe par rapport à l'aimantation des micro-aimants du dispositif. Ainsi chaque bille de latex se déplace en suivant les pièges magnétiques.

3.2 Micro-relais magnétique [7]

L'exemple suivant est la première réalisation industrielle en matière de micro-relais magnétique. Son fonctionnement est basé sur le basculement d'une poutre rigide (*cantilever* sur la **Figure I.8 et 9**) autour d'un ressort de torsion (*torsion flexure*, **Figure I.9**). Cette poutre en FeNi réagit aux champs magnétiques combinés exercés par un aimant permanent et une double bobine planaire.

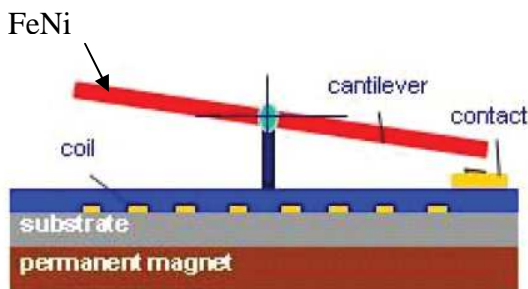


Figure I.8 : Schéma en coupe [7]

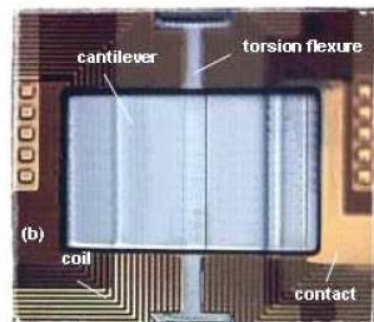


Figure I.9 : Photo du dispositif vu du dessus [7]

Une impulsion de courant dans la bobine crée un champ parallèle au substrat qui modifie le sens de l'aimantation dans la poutre: celle-ci subit alors un couple pour s'aligner avec le champ de l'aimant fixe (qui est perpendiculaire au substrat). La poutre bascule alors dans un sens ou dans un autre et ouvre ou ferme le contact. L'avantage du principe est qu'il est bistable : la poutre reste en position sans apport de courant puisque l'aimant permanent maintient en même temps son champ perpendiculaire au substrat mais aussi la composante longitudinale de l'aimantation

dans la poutre. Les performances de ce relais sont très bonnes : commutation en 100 μs pour un déplacement d'environ 10 à 20 μm . La taille de la puce est inférieure à 3 x 3 mm^2 . La résistance de contact est de l'ordre de 50 $\text{m}\Omega$. Les spécifications ne précisent pas la valeur des forces de contact mais la poutre travaille au maximum de son couple de torsion (champ magnétique extérieur perpendiculaire au champ de l'aimant).

3.3 Micro haut-parleur

Aujourd'hui, la grande majorité des micros haut-parleurs se trouve dans les appareils nomades (téléphones portables, tablettes, ordinateurs portables, appareils photo, caméscopes, etc). Les écouteurs intra-auriculaires et les dispositifs d'aide auditive incluent aussi des micros haut-parleurs, de taille encore plus réduite. Les micros haut-parleurs sont majoritairement à actionnement électrodynamique.

L'introduction de l'actionnement magnétique dans les micro-haut-parleurs MEMS a été expérimentée par Affane et Birch dès 1995 en vue d'une application d'aide auditive [8]. Par la suite, ce type d'actionnement a continué à faire l'objet d'investigations, pour le même type d'application. On trouve dans ce domaine les travaux de Shearwood et al. [9] en 1996, de Harradine et al. [10] en 1997 jusqu'aux récents articles de Chen et Cheng [11] en 2011.

Dans son principe, ce type d'actionnement est identique à celui des micro-haut-parleurs électrodynamiques classiques. Cependant, le fait que la technologie MEMS privilégie les structures 2D introduit des modifications géométriques notables. Par exemple, la bobine à spires superposées est transformée en bobine planaire dans le cas des micro-haut-parleurs MEMS. De même, le diaphragme légèrement structuré des micro-haut-parleurs classiques devient complètement plat. La configuration classique, dans laquelle la bobine est montée sur le diaphragme et l'aimant permanent est fixé sur le substrat qui fait office de châssis (**Figure I.10-a**). On trouve également la configuration inverse, dans laquelle la bobine est fixée sur le substrat et l'aimant sur le diaphragme (**Figure I.10-b**), a aussi été étudiée.

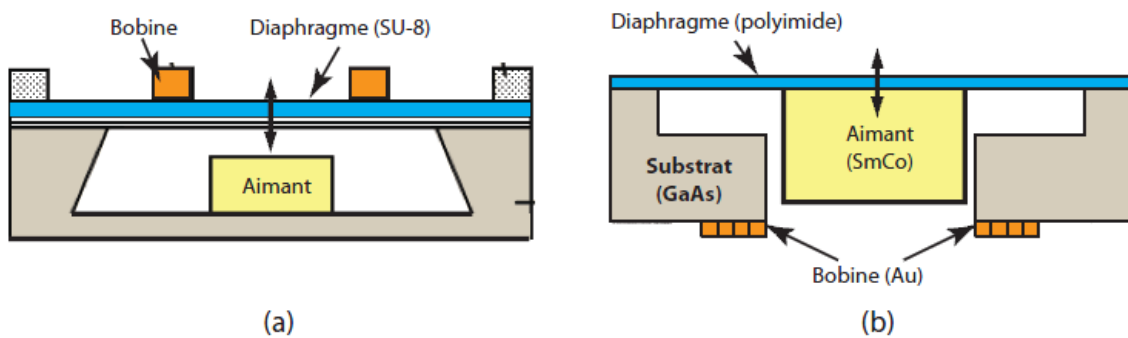


Figure I.10 : Deux structures de micro-haut-parleurs MEMS électrodynamiques : (a) avec aimant fixe et bobine mobile [11], (b) avec aimant mobile et bobine fixe [9]

Dans les transducteurs proposés, il n'y a pas à proprement parler de suspension. Le diaphragme possède la même raideur au centre et à son pourtour. Pour favoriser le déplacement et générer une intensité acoustique la plus importante possible, l'accent a été mis sur l'utilisation de matériaux facilement déformables. On trouve ainsi des diaphragmes à base de polymères comme le polyimide, le parylène ou le polydiméthylsiloxane (PDMS) ou la résine photosensible SU-8 (époxy) [10, 11]. De ce point de vue, les travaux de Neri et al. [14] se distinguent des travaux précédents, avec une face parlante rigide en silicium, suspendue par un film élastomère (**Figure I.11**). Dans cet article, les auteurs développent une étude de l'adhérence du film élastomère sur le silicium microstructuré, sans toutefois aller jusqu'au dispositif fonctionnel. Par ailleurs, la structure présentée très schématiquement montre qu'il ne s'agit pas entièrement d'un MEMS.

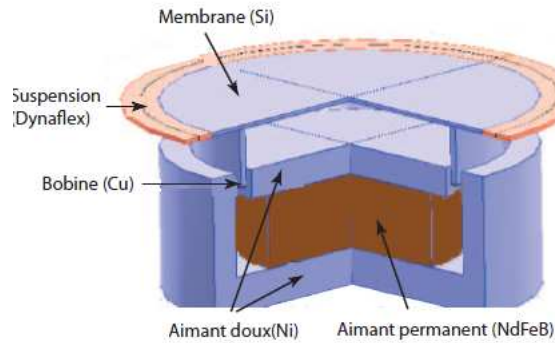


Figure I.11 : Topologie d'un micro-haut-parleur électrodynamique avec face émissive en silicium et suspension élastomère [12]

L'intégration de l'aimant permanent se heurte aux difficultés de microfabrication des matériaux magnétiques durs. C'est la raison pour laquelle la majorité de travaux utilise des aimants permanents massifs rapportés [9, 10, 13]. Une exception notable est le travail de Je et al. [13] qui porte sur la microfabrication de l'aimant à partir de microbilles de NdFeB fixées avec de la cire. Toutefois, l'induction rémanente obtenue atteint seulement 0,22 T.

Pour tenter d'augmenter la force motrice, certains dispositifs comprennent un matériau magnétique doux, généralement à base de nickel-fer (NiFe). On trouve par exemple la structure proposée par Je et al. [14] dans laquelle un noyau magnétique doux est placé au centre de la bobine pour améliorer la canalisation de l'induction magnétique. De plus, dans ce dispositif la bobine planaire monocouche est remplacée par une bobine à deux niveaux de manière à concentrer les spires au voisinage de l'aimant permanent (**Figure I.12**). Dans cette configuration et avec une surface émissive d'environ de 10 mm^3 , le transducteur est capable de générer un niveau sonore de 106 dB SPL à 1 kHz dans un coupleur acoustique de 2 cm^3 .

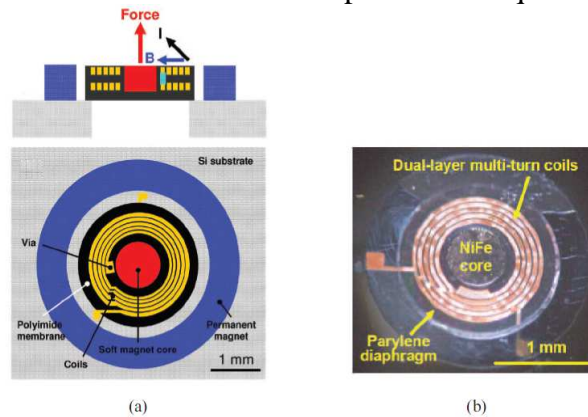


Figure I.12 : (a) Schéma d'un micro-haut-parleur électrodynamique MEMS avec une bobine à deux niveaux, un diaphragme souple, un aimant permanent annulaire et un noyau magnétique doux, (b) dispositif après microfabrication [15]

Pour profiter des propriétés mécaniques du silicium, I.Shahosseini et al [16] a réalisé un micro haut-parleur avec une partie mobile et des bras de suspension dans ce matériau. Celui-ci, associé à la structuration de la face arrière de la partie mobile, assure rigidité et légèreté de la partie mobile ainsi que souplesse des bras de suspension. La caractérisation électroacoustique des échantillons réalisés a montré une très bonne qualité de reproduction sonore. Un niveau sonore de 80 dB à 10 cm a été obtenu pour une puissance électrique de 0,5 W, ce qui place le rendement au niveau des micros haut-parleurs du marché. Ces travaux montrent donc que les technologies MEMS offrent des possibilités d'augmenter très largement le rendement.

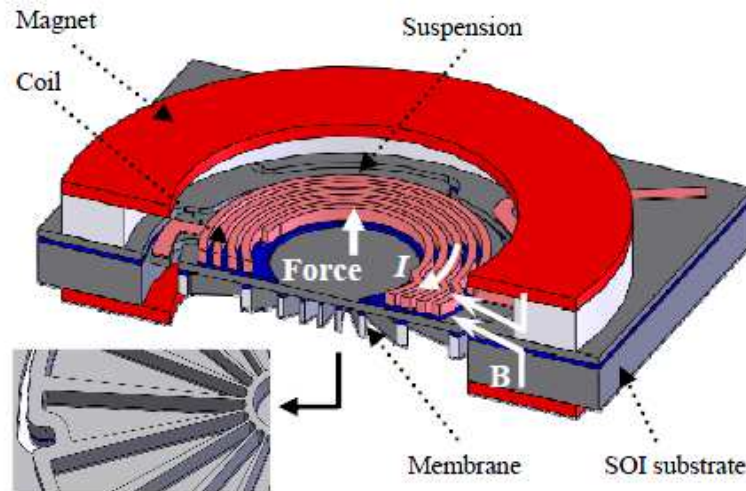


Figure I.13 : Vue de coupe d'un micro haut-parleur avec structuration de la face arrière de la partie mobile [16]

L'actionnement électromagnétique est connu dans le domaine des MEMS pour ses importantes densités de force et de puissance. Toutefois, son rendement dépend beaucoup de l'intensité du champ magnétique disponible (fourni par l'aimant). Par rapport à d'autres types d'actionnement, sous réserve d'une bonne conception, il est possible d'obtenir un déplacement variant linéairement avec le courant [17]. Néanmoins, l'élaboration de ce type d'actionneur nécessite l'intégration de nombreux constituants et demeure complexe du point de vue des technologies MEMS.

4 Objectif de la thèse

Ce travail s'inscrit dans un cadre général d'intégration d'aimants permanents dans les MEMS pour des applications à l'actionnement magnétique. Les activités de l'IEF dans cette thématique ont débuté en 2009 avec la réalisation de micro-haut-parleurs MEMS intégrés. Il était initialement prévu d'actionner le dispositif par interaction entre une microbobine et un aimant en couche épaisse. STMicroelectronics, partenaire du projet, m'a alors chargée de développer le procédé d'élaboration des aimants en couche épaisse. Ce projet SAIPON, qui a été financé par l'ANR (Arpège) a ensuite évolué. La collaboration entre les partenaires académiques et STMicroelectronics s'est arrêtée et j'ai poursuivi mes activités avec un objectif concentré sur l'étude de la croissance électrolytique de samarium-cobalt en solution aqueuse.

Les contraintes imposées par l'application visée en début de projet ont été conservées :

- Un matériau à forte énergie spécifique, ce que le SmCo semblait pouvoir apporter
- Un volume important pour maximiser les énergies mises en jeu, ce qui impose des épaisseurs importantes (supérieure à 10 μm)
- Un procédé d'élaboration compatible avec la technologie MEMS donc, en particulier, l'utilisation de substrats de silicium.
- Un procédé de localisation de la croissance permettant d'éviter une étape de gravure chimique forcément longue et complexe pour des films épais.

L'ensemble de ces contraintes nous a guidés vers un procédé d'élaboration classique pour les alliages métalliques, la croissance électrolytique, mais peu adapté pour les terres rares. L'accent a donc été mis, dans ce travail, sur l'optimisation du procédé d'élaboration ainsi que la compréhension des mécanismes de croissance des alliages terre rare - métal de transition.

L'étude des résultats publiés dans la littérature a mis en évidence trois points à éclaircir, sur lesquels il nous a semblé pertinent de concentrer nos efforts :

- La contamination en oxygène des films n'est pas toujours relatée avec précision, alors qu'elle est la première étape-clé de l'obtention de propriétés magnétiques intéressantes

- La maîtrise des contraintes est un verrou technologique à lever, puisque c'est celui-ci qui bloque l'intégration potentielle du matériau dans un dispositif MEMS.
- L'étude de la microstructure des films doit faire apparaître une ou plusieurs phases particulières du SmCo, dont la présence est la seconde étape-clé de l'obtention de propriétés magnétiques dures

Ces différents points ont été étudiés et sont présentés dans ce manuscrit. Toutefois, les deux premiers ont nécessité un investissement important qui a fortement limité l'étude de la microstructure des films, faute d'échantillons et de temps.

5 Références bibliographiques

- [1] E. Du Trémolet De Lacheisserie, Magnétisme – I. Fondements, EDP Sciences
- [2] J. Delamare, G. Reyne, O. Cugat, “*High performance thin film magnets*”, 18th Workshop on High Performance Magnets & their Applications, Annecy (France) 2004
- [3] O. Cugat, “*Microactionneurs électromagnétiques (MAGMAS)*”, Hermes Sciences-Lavoisier, pp 340, Decembre 2002
- [4] J. Delamare, G. Reyne, O.Cugat , H. Rostaing, “*Magnetic Micro-Actuators and Systems (MAGMAS)*”, Magnetics, IEEE Transactions, vol.39, pp 3607-3612, novembre 2003
- [5] J. Delamare, G. Reyne, O. Cugat, “*Manetic down-scaling laws, micromagnets and applications of magnetic micro-actuators (MAGMSAS)*”, Proceedings of the 18th workshop on high performance magnets and their applications (HPMA 04), Annecy, France, 2004
- [6] B. B. Yellen, O. Hovorka, G. Friedman, “*Arranging Matter by Magnetic Nanoparticle Assemblers*” Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 102, pp. 8860-8864, 2005
- [7] M. Ruan, J. Shen, C.B. Wheeler, “*Latching microelectromagnetic relays*”, Sensors and Actuators A, Vol. 91, pp. 346-350, 2001
- [8] W. Affane and T.S. Birch. “*A microminiature electromagnetic middle-ear implant hearing device*”. Sensors and Actuators, vol. 47, n° 1-3, pp.338, 1995
- [9] C. Shearwood, M.A. Harradine, T.S. Birch, and J.C. Stevens. “*Applications of polyimide membranes to mems technology*”. Microelectronic Engineering, vol. 30, pp. 547–550, 1996
- [10] M. A. Harradine, T. S . Birch, J. C. Stevens, and C. Shearwood, “*A micro-machined loudspeaker for the hearing impaired*”. International Conference on Solid State Sensors and Actuators - TRANSDUCERS, vol. 1, pp. 429-32, 1997
- [11] Y. C. Chen and Y. T. Cheng. “*A low-power milliwatt electromagnetic microspeaker using a pdms membranefor hearing aids application*”. IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS), pp. 1213-1216, 2011
- [12] Y. C. Chen, W. T. Liu, T. Y. Chao, and Y. T. Cheng. “*An optimized cu-ni nanocomposite coil for low-power electromagnetic microspeaker fabrication*”. International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference - TRANSDUCERS, pp. 25-28, 2009
- [13] F. Neri, F. Di Fazio, R. Crescenzi, and M. Balucani. “*A novel micromachined loudspeaker topology*”. IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC), pp. 1221-1227, 2011
- [14] S. S. Je, N. Wang, H. C. Brown, D. P. Arnold, and J. Chae, “*An electromagnetically actuated microspeaker with fully-integrated wax-bonded nd-fe-b micromagnets for hearing aid applications*”. Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference pp. 885-888, 2009

[15] S. S. Je, F. Rivas, R. E. Diaz, J. Kwon, and J. Kim. “A *compact and low-cost MEMS loudspeaker for digital hearing aids*”. IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems, vol. 3, pp.48-358, 2009

[16] I. Shahosseini, E. Lefeuvre, J. Moulin, E. Martincic, M. Woytasik, and G. Lemarquand, “*Optimization and microfabrication of high performance silicon-based MEMS microspeaker*”. IEEE International conference on sensors, vol. 99, pp. 1, 2012

[17] S. S. Je and J. Chae. “*An electromagnetically actuated micromachined loudspeaker for hearing aids applications*”. IEEE Sensors Conference, pp. 1024–1027, 2007

**Chapitre II : Les matériaux magnétiques durs et leur élaboration
en couches minces**

1 Introduction

Sans entrer dans les détails du vaste domaine que représente le magnétisme, nous rappellerons ici les notions essentielles à la bonne compréhension du manuscrit et les propriétés des principales familles de matériaux magnétiques durs ainsi que leurs techniques d'élaborations. Ce chapitre permet de justifier le choix du matériau que nous avons réalisé dans cette étude ainsi que la technique de fabrication la plus adéquate.

1.1 Grandeurs caractéristiques des matériaux magnétiques durs

Les aimants sont principalement caractérisés par leur cycle d'hystérésis et plus particulièrement par le deuxième quadrant de ce cycle appelé courbe de désaimantation (**figure II.1**). Cette courbe donne :

- l'induction rémanente B_r , c'est à dire l'induction résiduelle en circuit fermé (circuit d'aimant dont le flux externe est limité par un matériau de haute perméabilité). c'est une indication de la puissance potentielle de l'aimant ;
- le champ coercitif de l'induction H_{cB} qui est le champ démagnétisant annulant l'induction ; plus sa valeur est élevée et plus l'aimant est stable ;
- le produit d'énergie volumique $(BH)_{\max}$, qui définit la valeur énergétique de l'aimant par unité de volume ;
- les valeurs H_m et B_m du point de fonctionnement optimal M correspondant à $(BH)_{\max}$;

On peut classer les différents types d'aimants en fonction de leur champ coercitif H_c et de leur énergie volumique $(BH)_{\max}$, qui sont avec la rémanence B_r les paramètres principaux pour l'utilisateur et qui déterminent son choix

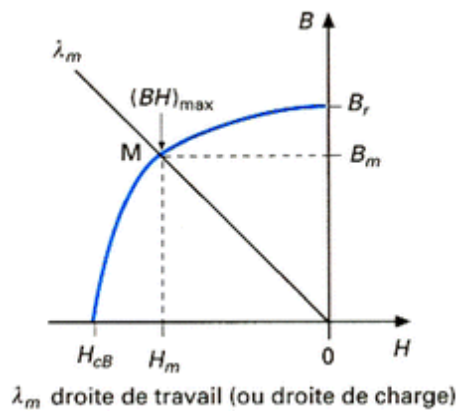


Figure II.1 : Courbe de désaimantation [1]

1.2 Anisotropie magnétique

On désigne par anisotropie magnétique une dépendance de l'énergie magnétique du système vis-à-vis de la direction de son aimantation par rapport à l'échantillon.

On adopte communément une description plus macroscopique des effets d'anisotropie dans les couches minces en considérant quatre contributions : l'anisotropie de forme, l'anisotropie magnétocristalline, l'anisotropie magnétoélastique, les effets de rugosité ou d'interdiffusion.

1.2.1 Anisotropie magnétocristalline

Au niveau microscopique, il existe principalement deux sources d'anisotropie magnétique, c'est-à-dire deux types d'énergie qui introduisent un couplage entre aimantation du matériau et ses axes cristallographiques. La première est l'interaction dipolaire entre les moments atomiques qui

est une fonction de la direction des deux spins et du rayon vecteur les séparant. La seconde est l'interaction spin-orbite qui couple le spin atomique à son moment orbital. Le moment orbital est lié au réseau cristallographique par la présence du champ électrostatique cristallin.

Pour des couches minces à base de terres rares, l'anisotropie est en général très importante du fait de la valeur élevée du couplage spin-orbite dans ces systèmes. L'anisotropie de surface peut être relativement facile à décrire dans un modèle de charges ponctuelles. En considérant la charge portée par chaque ion de terre rare, on peut calculer le champ électrostatique régnant en surface et l'orientation privilégiée des orbitales atomiques dans ce champ. On en déduit alors l'anisotropie de surface.

1.2.2 Anisotropie de forme

Les couches minces présentent de façon générale des phénomènes d'anisotropie très importante. La première raison en est leur géométrie qui favorise une orientation de l'aimantation dans le plan de l'échantillon pour minimiser l'énergie magnétostatique : cette énergie d'anisotropie est souvent décrite sous la forme d'une anisotropie uniaxiale $E = -K \cos^2\theta$, où θ représente l'angle entre l'aimantation et la normale au plan de l'échantillon. Par définition, une valeur de K positive signifie une direction de facile aimantation perpendiculaire au plan de la couche. On peut également observer des phénomènes d'anisotropie magnétique dans le plan de l'échantillon, mais ceux-ci sont généralement moins particuliers aux couches minces que ceux concernant la direction perpendiculaire au plan. Ces phénomènes sont intensivement étudiés, en particulier dans les couches de métaux de transition.

2 Les principaux matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés, entre autres, par une valeur importante de l'aimantation rémanente M_r et du champ coercitif H_c (figure II.2). L'aimantation rémanente est déterminée par l'aimantation spontanée du matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique à température ambiante. Il est nécessaire, pour qu'elle soit élevée, que l'alliage contienne un élément dont les propriétés sont ferromagnétiques à température ambiante (Fe, Ni ou Co). La coercitivité est liée d'une part à l'anisotropie magnétique et d'autre part à une microstructure orientée qui induit une anisotropie de forme. Une étape de mise en forme, destinée à procurer au matériau une microstructure ou nanostructure hétérogène, est alors nécessaire.

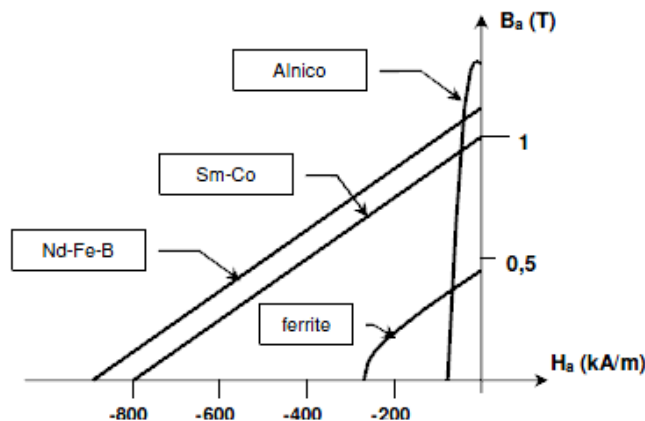


Figure II.2 : Courbe de désaimantation pour les grandes familles de matériaux magnétiques durs [2]

Trois grandes catégories de matériaux sont utilisées pour la fabrication d'aimants : les alliages métalliques, les hexaferrites de baryum ou strontium et les composés intermétalliques terres rares - métaux de transition. Les performances de chaque catégorie de matériaux et les domaines d'utilisation associés sont bien spécifiques.

Famille	Matériaux	T _c (K)	J _s (T)	μ ₀ H _A (T)	BH _{th,max} (kJ/m ³)
Alliages Terre rare- métaux de transition	Nd ₂ Fe ₁₄ B	585	1,6	7,3	512
	Sm ₂ Co ₁₇	1173	1,25	7	326
	Sm ₂ Co ₇	693	0,8	20	127
	SmCo ₅	1000	1,14	24-44	258
Alliages métalliques	FePt	750	1,43	11,6	407
	CoPt	840	1,00	12,3	199
	FePd	760	1,38	3,3	379
	Co ₃ Pt	1100	1,38	3,6	378
	AlNiCo	1130	1,3		50
Oxyde	BaO.6[Fe ₂ O ₃]	450	0,5	1,2	50

Tableau II. 1: Propriétés magnétiques intrinsèques des principaux matériaux magnétiques durs : température de Curie (T_c), polarisation à saturation (J_s=μ₀M_s), champ d'anisotropie (μ₀H_A), produit énergétique maximum théorique (BH_{max})[3]

Si l'on compare les propriétés magnétiques des différentes familles de matériaux magnétiques durs, nous constatons que deux familles sont particulièrement intéressantes pour les applications visées : les alliages terres rares – métaux de transitions (Nd₂Fe₁₄B et SmCo_x) et les alliages métalliques, CoPt et FePt. En effet, d'après le **tableau II.1**, ces matériaux ont des aimantations à saturation et/ou des champs d'anisotropie élevés, ce qui permet d'envisager respectivement des aimantations rémanentes et des coercivités élevées.

3 Les aimants ferrites et leurs propriétés

Ce type de matériau existe à l'état naturel sous forme de **ferrite de plomb**. Il a été découvert dans les années 1930 et est appelé **magnétoplombite**. Sa formule chimique est **PbFe₁₂O₁₉**. La structure cristallographique de la magnétoplombite étant hexagonale, ce type de ferrite est également appelé hexaferrite.

Dans les aimants synthétiques, le plomb est remplacé :

- soit par le **baryum** (Ba) pour obtenir des matériaux ayant une induction rémanente élevée ;
- soit par le **strontium** (Sr) pour les matériaux soumis à un fort champ démagnétisant, qui doivent donc posséder un champ coercitif élevé.

Les techniques d'élaboration des aimants reposent sur l'augmentation de la coercitivité associée à la division d'un matériau en grains fins. La méthode la plus classique est celle de la métallurgie des poudres.

Si les aimants ferrites sont choisis pour leur faible coût et leurs propriétés magnétiques intéressantes, d'autres critères peuvent être importants, comme par exemple les propriétés mécaniques ou physico-chimiques.

3.1 Propriétés mécaniques

Les aimants ferrites sont des céramiques, c'est-à-dire des matériaux très durs mais fragiles (ils ne supportent pas les chocs). Ils sont également peu résistants aux efforts de traction (limités à 20 ou 30 N/mm²) et aux efforts de cisaillements.

3.2 Propriétés physico-chimiques

Les ferrites sont des oxydes et, de ce fait, sont très stables chimiquement. En effet, ils ne sont attaqués que par les acides forts et encore, difficilement. Leur stabilité chimique dans le temps est illimitée, il n'y a donc pas de vieillissement des propriétés magnétiques. Il s'agit d'isolants électriques qui ne sont pas sujet à la corrosion et à l'oxydation. Une dernière propriété intéressante est la masse volumique (~ 4800 kg/m³ pour les aimants ferrites). A volume égal d'aimant, la masse des aimants ferrites est inférieure à celle des autres types d'aimants. Cependant comparées aux autres familles de matériaux magnétiques, les ferrites possèdent des aimantations rémanentes et des coercivités faibles (voir tableau II.2), ce qui ne correspond pas aux objectifs visés dans cette étude.

4 Les alliages métalliques FePt et CoPt

Le FePt et le CoPt existent sous 2 formes : la forme désordonnée, douce, de structure cristallographique cubique face centrée (type A₁) et une phase ordonnée, dure ($\mu_0 H_A = 11.6$ T [4]), de structure cristallographique tétragonale face centrée (type L1₀) (**Figure II.3**). La phase L1₀, qui possède les propriétés de matériau magnétique dur, peut être obtenue après un recuit à température élevée de la phase désordonnée.

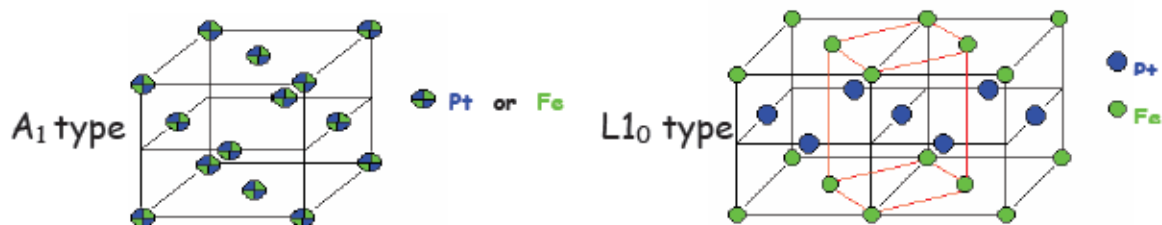


Figure II.3 : représentation de la phase FePt désordonnée (A₁, cubique face centrée) et de la phase ordonnée (L1₀, tétragonale face centrée).

Contrairement aux alliages contenant des terres rares, ce composé est peu oxydable, peu sensible à la corrosion et biocompatible. Il est cependant peu utilisé dans les aimants massifs en raison de son coût prohibitif (50 % atomique de Pt). Cependant, son utilisation peut être envisagée dans les MEMS où les quantités requises sont beaucoup moins importantes.

4.1 Propriétés magnétiques

L'anisotropie magnétique uniaxiale de la phase L1₀ de l'alliage FePt est d'origine magnétocristalline et est liée au couplage spin-orbite qui tend à orienter chaque moment magnétique selon une direction privilégiée du fait de la symétrie particulière du réseau cristallin (alternance de plan atomique pur de fer et de platine). La phase L1₀ avec sa structure quadratique, impose une seule direction privilégiée (l'axe c de la maille cristalline) qui, dans ce cas, induit une valeur élevée de la constante d'anisotropie (K_1), environ 7×10^6 J/cm³, qui conduit à un champ coercitif de 1450 A/m dans le cas d'un retournement cohérent de l'aimantation d'une particule monodomaine de FePt. Dans la phase L1₀ du FePt, les atomes de Pt possèdent également un moment magnétique induit qui contribue à hauteur de 20% du moment magnétique total et porte ainsi l'aimantation volumique de l'alliage Fe₅₀Pt₅₀ à 1.43 T. Les propriétés magnétiques de

l'alliage, telles que l'aimantation, la constante d'anisotropie uniaxiale et la température de Curie, dépendent de la composition chimique de l'alliage et de l'ordre chimique.

Dans le **tableau II.2** sont résumées quelques propriétés magnétiques des différentes compositions de l'alliage CoPt.

	$\mu_0 M_s$ (T)	T_c (K)	$H_{c_{pe}}$ (T)	$H_{c_{pa}}$ (T)
Co₅₀Pt₅₀	1	710	0,8	15
Co₈₀Pt₂₀	1,6	1200	1,1	3,7
Co₂₅Pt₇₅	0,63	670	0,4	5
Co₃₂Pt₆₈	0,63	480	0,6	0,7

Tableau II.2 : Propriétés magnétiques intrinsèques du CoPt : M_s est aimantation à saturation de l'alliage, T_c la température de Curie, $H_{c_{pe}}$ et $H_{c_{pa}}$ le champ de saturation, perpendiculairement et parallèlement à l'axe de facile aimantation.

Les alliages métalliques de types CoPt, avec une composition autour de 50 % atomique de Pt sont intéressants. En effet, d'après le **tableau II.2**, ces matériaux ont des aimantations à saturation et/ou des champs d'anisotropie élevés, ce qui permet d'envisager respectivement des aimantations rémanentes et des coercivités élevées.

4.2 FePt et CoPt en couches minces

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées afin de réaliser des dépôts métalliques. Les techniques les plus courantes sont toutefois les techniques de dépôt physique sous vide poussé ou en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition). Ce mode regroupe plusieurs techniques de fabrication physique dont les plus utilisées sont :

- Dépôt par évaporation sous ultra-vide
- Epitaxie par jet moléculaire (MBE)
- Pulvérisation cathodique (sputtering)
- Dépôt par laser pulsé

Récemment, Chin [5] a indiqué que des alliages CoPt et FePt avec des propriétés magnétiques dures ont été obtenus par épitaxie par la formation directe d'un état ordonné sur des substrats MgO [0 0 1] chauffés à 400 °C (Fe-Pt) et 500 °C (Co-Pt). Ces résultats sont prometteurs, mais les propriétés magnétiques ($H_c = 192$ kA/m) reste très en dessous de ce qui peut être obtenu avec les alliages à base de terres-rares ($H_c = 1,28$ kA/m) [6]. En outre, ces méthodes de fabrication sont difficiles à mettre en place, car elles nécessitent des conditions de vide poussé. Ce sont des méthodes demeurant onéreuses. Ainsi, des voies alternatives ont été explorées.

Les alliages CoPt riche en cobalt présentent des coercivités élevées en raison de la forte anisotropie induite par l'incorporation de Pt. D'après la littérature, la croissance électrolytique de CoPt a été étudiée pour la fabrication de revêtements de supports d'enregistrement.

P. Evans [7] a obtenu des propriétés magnétiques intéressantes ($H_c = 296$ kA/m) dans les films de CoPt d'épaisseur de plusieurs micromètres et déposés à température ambiante.

Par ajout d'hypophosphite de sodium dans la solution électrolytique [8], un alliage CoPtP riche en cobalt (80% en Co) a été obtenu avec un champ coercitif supérieur à 440 kA/m sans la nécessité d'un recuit du film déposé.

L'avantage de cette technique de croissance est que le matériau peut être élaboré à n'importe quel stade du processus sans risque de détérioration du dispositif que l'on souhaiterait réaliser. Un nombre restreint d'intégration de ce type d'alliage a été entrepris. Des microaimants de CoPtP [9] avec des propriétés magnétiques dures ($H_c = 224$ kA/m) ont été directement obtenus par croissance électrolytique à température ambiante et dans un bain d'acide. D'autre part, Y. C. Loke [10] a réalisé des alliages Co₆₈Pt₃₂ pour l'actionnement de poutres rigides par croissance électrolytique en solution aqueuse. L'induction à saturation obtenue est 0.19 T. En outre, le dépôt

a été effectué à une température comprise entre 50 à 60°C, ce qui est adapté au procédé de fabrication des MEMS.

5 Aimants AlNiCo

AlNiCo est un acronyme, qui fait référence aux alliages métalliques ferreux contenant de l'aluminium, du nickel et du cobalt. Ces alliages sont ferromagnétiques et utilisés pour réaliser des aimants permanents. Avant le développement d'aimants de terres rares au cours des années 1970, ils correspondaient aux aimants les plus puissants. D'autres noms de marque pour les alliages dans cette famille sont : *Alni*, *Alcomax*, *Hycomax*, *Columax* et *Ticonal* [11].

Composition :

La composition d'alliages AlNiCo est typiquement de 8-12 % d'Aluminium, 15-26 % de Nickel, 5-24 % de Cobalt, jusqu'à 6 % de Cuivre, 1 % de Titane. Le complément est du fer. Le développement des alliages AlNiCo a commencé en 1931, quand T. Mishima a découvert qu'un alliage de fer, nickel et aluminium avait une coercitivité de 32 kA/m, le double de celles des meilleurs aciers magnétiques de l'époque [12]

Fabrication des alnico :

L'AlNiCo est fabriqué par moulage ou par frittage. Les aimants faits d'Alnico anisotropes sont orientés par recuit au-dessus de la température critique puis par refroidissement en présence d'un champ magnétique.

Les Alnico isotropes et anisotropes exigent un traitement thermique pour devenir aimantés, sans ce traitement thermique la coercitivité est d'environ 10 Oe, comparable à celle du fer dit « technique », lequel est un matériau magnétique doux. Après traitement thermique, l'Alnico devient une sorte de matériau composite nommé « matériau de précipitation ». Il s'agit d'un précipité riche en fer et en cobalt qui se trouve dans une matrice riche en NiAl [13].

L'anisotropie de l'Alnico est orientée si l'alliage se trouve dans un champ magnétique externe pendant la phase de nucléation, laquelle survient lorsque la température diminue de 900 à 800 °C, près du point de Curie. Sans le champ magnétique externe, l'alliage présente des poches anisotropes ayant des orientations différentes, lesquelles sont causées par l'aimantation spontanée. De plus, de faibles champs magnétiques modifient l'aimantation seulement pendant la phase de création de la matrice, et cette aimantation est réversible.

6 Les alliages terres rares-métaux de transitions

6.1 Composé Nd₂Fe₁₄B

L'alliage NdFeB (néodyme-fer-bore) est souvent utilisé dans l'industrie grâce à ses propriétés magnétiques supérieures à celles des autres aimants. Ses avantages sont les suivants [1] :

- Une plus grande énergie magnétique spécifique que les autres types d'aimants, qui garantit une taille plus petite.
- Un champ coercitif et une induction rémanente élevés.

Il y a en outre un certain nombre d'inconvénient à l'utilisation de ce type d'alliage:

- L'alliage contient du fer. Les aimants terres rares NdFeB sont susceptibles de rouiller ou d'être oxydés en surface. Pour cette raison, un traitement de surface est nécessaire pour éviter la corrosion.
- Ils sont susceptibles d'être ébréchés pendant la manipulation.

- La température de Curie est assez basse, de l'ordre de 310 °C. En conséquence, la température de fonctionnement des aimants terres rares NdFeB est limitée à 200 °C environ et ils souffrent de pertes irréversibles de magnétisme à haute température

La phase magnétique Nd₂Fe₁₄B appartient au système hexagonal. Elle peut être décrite par une alternance de plans : ceux contenant les trois types d'atomes, situés en z=0, 1/2 et 1, et ceux ne contenant que le fer, disposés entre ces plans. Le motif élémentaire est représenté sur la **figure II.4**.

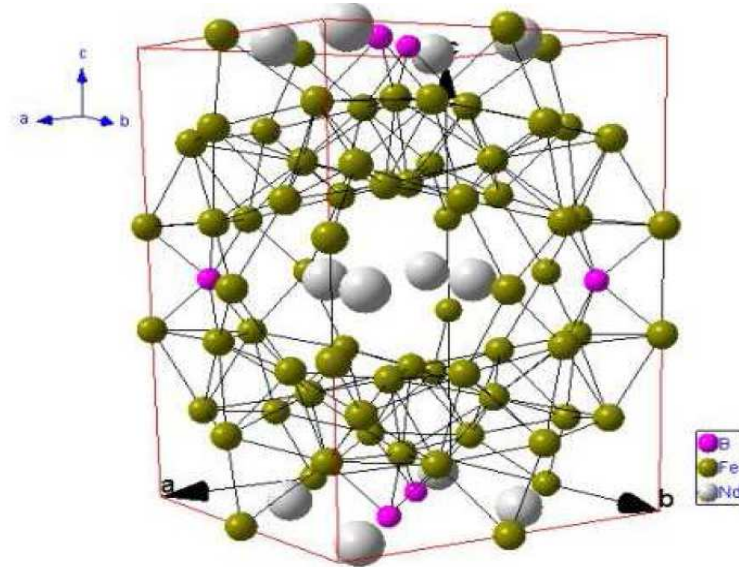


Figure II.4 : Motif élémentaire de Nd₂Fe₁₄B

6.2 Composé SmCo

L'alliage samarium cobalt est remarquable par ses performances magnétiques. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Les aimants SmCo possèdent une excellente densité d'énergie et une coercivité très élevée. Leur densité d'énergie maximale peut atteindre 290 kJ/m³
- La température de Curie des aimants SmCo est élevée et leur coefficient de température est faible, ils peuvent être utilisés jusqu'à 300°C.

En revanche, les aimants SmCo ne sont pas toujours adaptés à cause de leur rigidité, élasticité et compressibilité faibles. En outre, le monopole de la production du samarium est détenu par la chine.

6.2.1 Diagramme de phase du système Sm-Co [16]

Le premier diagramme de phase du système samarium-cobalt a été établi en 1968 [17]. Il laisse apparaître de nombreuses incertitudes au-delà d'une composition atomique de cobalt de 80%, notamment en raison de l'apparition de solutions solides au-dessus de 800°C. Il a été modifié en 1996 par Laurent Cataldo [18], qui n'a pu lever que partiellement les nombreuses incertitudes. Cependant, pour une compréhension des mécanismes de transition dans la gamme 20-900°C, un diagramme de phase simplifié peut suffire (**figure II.5**).

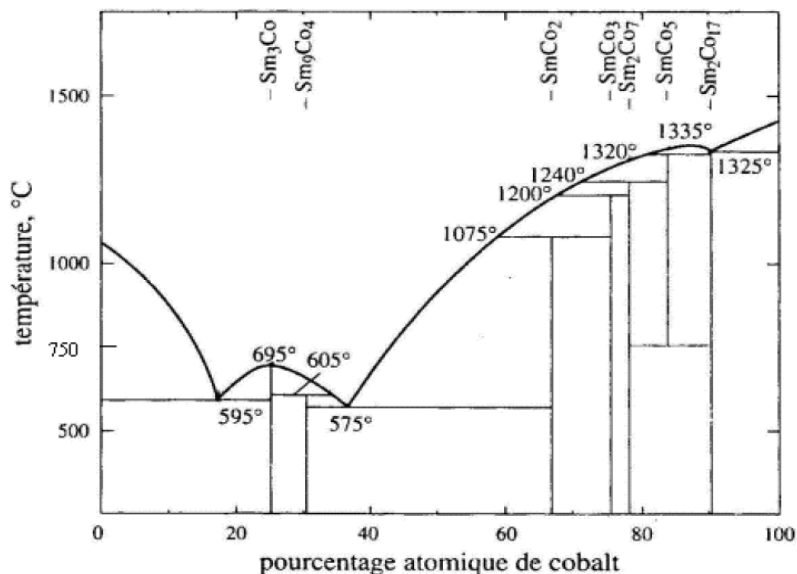


Figure II.5 : Diagramme de phase simplifié des composés Sm-Co [19]

De ce diagramme il ressort, dans la région où le cobalt est en excès, que SmCo_5 est métastable au-dessous de 805 °C environ et se décompose spontanément en Sm_2Co_7 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ dans la plage 750-805°C. SmCo_5 n'existe donc à température ambiante que sous une forme métastable, initiée par une trempe.

6.2.2 Structure cristallographique des alliages SmCo

Les aimants industriels sont principalement constitués des phases SmCo_5 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ seules ou mélangées entre elles. Les cinq phases dont la température de Curie est supérieure à la température ambiante sont SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Sm_2Co_7 , SmCo_3 et $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$. Ce sont donc les seules phases exploitables pour l'obtention d'un aimant.

La maille de SmCo_5 appartient au système hexagonal (figure II.6). Les dimensions de la cellule élémentaire sont $a = 4,9970 \text{ \AA}$ et $c = 3,9780 \text{ \AA}$. Il y a un motif élémentaire par maille et la masse molaire de l'alliage vaut $445,04 \text{ g.mol}^{-1}$.

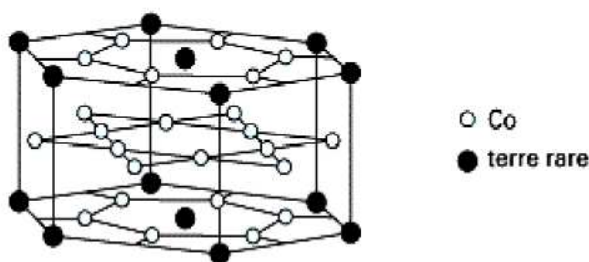


Figure II.6 : Structure de SmCo_5

La structure de l'alliage $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (figure II.7) s'obtient par substitution d'un atome de samarium par deux atomes de cobalt. Il existe alors deux formes cristallographiques, l'une rhomboédrique, l'autre hexagonale. Le premier est stable à basse température, la seconde l'est à haute température.

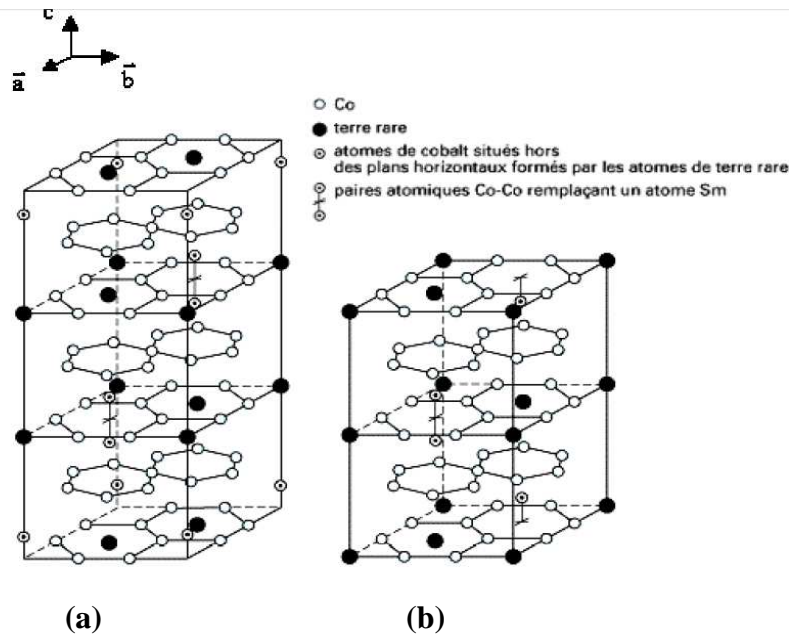


Figure II.7 : Structure de l'alliage $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$: (a) rhomboédrique et (b) hexagonale [18]

6.3 Techniques d'élaboration de films minces d'alliages terres rares - métaux de transition

6.3.1 Pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation consiste à bombarder une cible avec les ions d'un plasma. Les ions formant ce plasma sont accélérés sous l'action d'un champ électrique et vont percuter une cible constituée du matériau que l'on souhaite déposer. Des atomes du matériau sont ainsi arrachés mécaniquement, sont projetés vers le substrat et s'y déposent. Nous reviendrons plus en détail sur cette technique dans le chapitre IV.

De nombreuses équipes ont travaillé sur le dépôt de couches magnétiques dures. Cependant peu de chercheurs ont pu obtenir et étudier des couches de néodyme-fer-bore d'épaisseur supérieure à $1 \mu\text{m}$ (tableau II.3).

Publication	H_c (kA/m)	M_r/M_s	Energie spécifique (kJ/m^3)	Epaisseur (nm)
N.M.Dempsey [20]	1280		400	5000
Shandong Li [21]	0,8	0,85	146	
T.Okumoto [22]	784	1		15
A. Walter [23]	1000			8000

Tableau II.3 : Récapitulatif des propriétés magnétiques publiées pour des couches minces de NdFeB obtenues par pulvérisation cathodique : champ coercitif (H_c), rémanence normalisée (M_r/M_s) et énergie spécifique.

Des films minces de SmCo ont été élaborés par de nombreuses équipes, principalement par pulvérisation cathodique. Les substrats utilisés sont l'alumine (Al_2O_3), le verre ou le silicium (Si) [24, 25].

Plusieurs études ont mis en évidence l'influence de la nature de la couche d'adhérence déposée entre le substrat et le film de SmCo. Takei [26] a testé l'influence de la nature et de l'épaisseur de nombreuses sous-couches : chrome, molybdène, tungstène, tungstène/chrome et aluminium, déposées sur du verre. La nature de la sous-couche n'a pas d'influence sur la rémanence du matériau et les coercivités les plus importantes ont observées avec des sous-couches de chrome et de molybdène d'épaisseur supérieure à 50 nm, tout en restant inférieure à 0,4 T. Sayama [27] a observé la diffusion de la sous-couche de cuivre dans le SmCo, mais celle-ci est bénéfique pour

les propriétés magnétiques. Takahashi [28] a testé l'influence de sous-couches de cuivre et de platine. Dans les deux cas, la sous-couche diffuse dans le SmCo, mais si l'ajout de cuivre a une influence bénéfique sur les propriétés magnétiques, ce n'est pas le cas du platine.

Dans le cas où le silicium est utilisé comme substrat, la sous-couche la plus utilisée est le chrome [29-32]. Zhang [33] a comparé les résultats obtenus avec et sans sous-couche de chrome. Il a constaté la présence d'une phase douce, donc des propriétés magnétiques dégradées, sans sous-couche. La présence d'oxyde de samarium (Sm_2O_3) observée par XRD est attribuée à la réaction entre le samarium et la surface thermiquement oxydée du substrat (figure II.9).

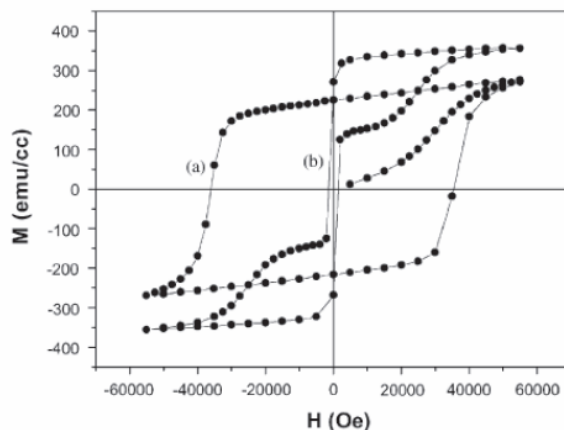


Figure II.9 : Courbe d'hystérésis de films de SmCo déposés sur Si et recuits à 750°C pendant 30s avec (a) ou sans (b) sous-couche de chrome [33]

Le champ coercitif des aimants massifs SmCo est de l'ordre de 800 kA/m. D'après le tableau II.4 on remarque que Pina [34] a réussi à déposer des couches minces de SmCo_5 avec un champ coercitif supérieur à celui du matériau massif, peut-être en raison de la sous couche utilisée (chrome/silicium).

On utilisant la pulvérisation triode, une équipe de l'institut Louis Néel à Grenoble [20] a montré qu'il est possible de déposer des couches épaisses ($\approx 8 \mu\text{m}$) avec les propriétés de l'alliage massif. Le substrat doit être chauffé à 400 °C pendant le dépôt.

Publication	Hc (kA/m)	Composition	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/s)
Cadiou [35]	1120	SmCo_5		
K.Roll [36]	0,8 à 5	SmCo_5		12
S.H Aly [37]	480	$\text{SmCo}_5/\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$		0,15
E.Pina [34]	1600	SmCo_5	1500	
Y.Wang [39]	680	SmCo_5		0,27
A.Walter [23]	640	SmCo_5	8000	

Tableau II.4: Caractéristiques des couches minces de SmCo

L'effet de la température du substrat a également été étudié pour le dépôt par pulvérisation de films minces de samarium-cobalt. Il a été démontré que la température du substrat influe sur les propriétés magnétiques et la structure des films déposés, comme le montre le tableau II.5. On remarque que les propriétés magnétiques sont liées à la microstructure, puisque le champ coercitif est bien plus grand pour des films cristallisés que pour des films amorphes.

Publication	Substrat	Ts (°C)	Hc (kA/m)	Structure
Cadiou [35]	Al ₂ O ₃	585 à 800	1120	crystallisé
K.Roll [36]	Verre	Ambiante	0.8 à 5	amorphe
S.H.Aly [37]	Al ₂ O ₃	600 à 650	480	crystallisé

Tableau II.5 : Récapitulatif des propriétés magnétiques et la structure des films obtenus à différentes températures de substrat

6.3.2 Aimant composite

Il existe également une autre technique d'élaboration d'alliage terre rare qui consiste à fabriquer des aimants composites constitués d'un mélange de résine et de poudre d'aimant samarium-cobalt. Saravanan [40] a réussi à obtenir des aimants avec un champ coercitif relativement élevé ($H_c = 613$ kA/m). Cependant le taux de charge volumique de SmCo est limité à 20%, ce qui n'est pas suffisant pour obtenir l'induction nécessaire pour générer une force du champ magnétique importante.

6.3.3 Croissance électrolytique

Une troisième technique d'élaboration des films minces SmCo est la croissance électrolytique. Cette technique présente des avantages tels qu'une vitesse de croissance élevée et un contrôle de la composition du film par la densité de courant injecté lors de la croissance. Nous la détaillerons dans le chapitre IV.

La croissance électrolytique d'alliage samarium-cobalt a été peu étudiée car cette technique implique des mécanismes de croissance métallique complexes. Ces mécanismes sont dépendants de nombreux paramètres expérimentaux et il est ambitieux de souhaiter obtenir des propriétés aussi proches que celles du matériau massif.

Les premières croissances de couches minces par voie électrolytique ont été réalisées en 1990 par Y. Sato [41]. Les auteurs ont utilisé une solution de formamide dans laquelle des sels (SmCl₃ et CoCl₂) ont été dissous à température ambiante. Malgré l'obtention de films de SmCo, une couche d'oxyde (SmO₃, CoO) s'est formée à la surface du dépôt, qui a dégradé les propriétés magnétiques.

Nobe [42] a réussi à élaborer des films minces de samarium-cobalt en solution aqueuse, mais les champs coercitifs sont restés faibles ($H_c = 40$ kA/m). L'équipe de G. Zangari [43] a obtenu des champs coercitifs relativement élevés ($H_c = 422$ kA/m) en limitant la croissance à des nanoparticules de samarium-cobalt. Enfin, J. Chen [44] a étudié le processus de galvanisation de motifs de samarium-cobalt à partir d'une solution aqueuse. Un taux maximal de samarium de 13,8 % a été obtenu par l'analyse de la composition des films a montré qu'ils sont constitués d'un mélange de SmCo, d'oxyde de samarium et de cobalt. La plus forte valeur de H_c atteinte est 44 kA/m mais celle-ci a été obtenue pour un pourcentage d'oxygène de 40 %.

Le recuit influe sur les paramètres magnétiques des couches minces de SmCo. Peng Liu [45] a étudié l'influence d'un recuit à 900°C de 3 h sur des films de samarium-cobalt élaborés par croissance électrolytique dans une solution non aqueuse. Les films de SmCo sont amorphes après le dépôt et possèdent un champ coercitif de 184 kA/m à 5 K et de 1,4 kA/m à 293 K

Le recuit des films permet de les cristalliser et d'atteindre un champ coercitif de 1,4 kA/m à 5 K et de 1,44 kA/m à 293 K. D'après ces résultats, le recuit n'a pas amélioré les propriétés magnétiques.

D'après le **tableau II.6** nous pouvons voir que la croissance électrolytique n'est pas encore une technique efficace pour la réalisation de couches minces de SmCo présentant un fort champ coercitif.

Publication	H_c (kA/m)	Electrolyte
Y. Sato, 1990 [41]	1,45	Formamide
P. Liu, 2006 [45]	11,4	Urée
K. Nobe, 2008 [42]	40	Solution aqueuse
J Chen, 2011 [44]	44	Solution aqueuse
G. Zangari, 2004 [43]	422	Solution aqueuse

Tableau II.6 : Champ coercitif des films de Sm-Co élaborés par croissance électrolytique

Certaines techniques, comme la pulvérisation triode, permettent d'obtenir des films épais (jusqu'à 8 μm) présentant d'excellentes propriétés magnétiques. Toutefois, la température élevée du substrat (400 °C) pendant le dépôt limite la compatibilité du procédé avec d'autres techniques de microfabrication et induit des contraintes élevées dans le film.

De ce fait, nous avons choisi d'élaborer les films de SmCo par croissance électrolytique. Le processus de croissance peut en effet être intégré dans des séquences classiques des procédés de micro-fabrication sans être limité par les conditions d'élaboration. La technique est peu coûteuse, simple à mettre en œuvre, et donne accès à des vitesses de croissances importantes. De plus, grâce au micromoulage la croissance peut être localisée sans effectuer d'étape de gravure. La croissance électrolytique permet également de contrôler facilement la composition des films. En choisissant judicieusement le potentiel cathodique ou la densité de courant, il est possible de privilégier le dépôt d'un seul métal ou la croissance simultanée de deux métaux, donc d'alliages.

7 Références bibliographiques

- [1] E. Du Trémolet De Lacheisserie, Magnétisme – I. Fondements, EDP Sciences
- [2] J. Degauque, « *Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels* », Techniques de l'Ingénieur, M 4 601
- [3] S. Fähler, V. Neu, M. Weisheit, U. Hannemann, S. Lienert, A. Singh, A. Kwon, S. Melcher, B. Holzapfel, L. Schultz, “*High performance thin film magnets*”, Proceedings of the 18th workshop on high performance magnets and their applications (HPMA 04), Annecy, France, 2004
- [4] F.R. Deboer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, “*Cohesion in metals; transition metal alloys*,” North-Holland Physics, New York, pp.179-314, 1988
- [5] T. S. Chin “*Permanent magnet films for applications in microelec tromechanical systems*”, J. Magn. Magn. Mater, vol.209, pp. 75–9, 2000
- [6] K. Strnat, R. Strnat, “*Rare earth-cobalt permanent magnets*”, The Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 100, pp 38-56, 1991
- [7] P. Evans, I. Zana, G. Zangari “*Patterned electrodeposition of CoPt micromagnets*”, Electrochemical society proceeding, vol. 29, 2000
- [8] P. L. Cavallotti, P. Bucher, N. Lecis and G. Zangari , “*Microstructure and magnetic properties of electrodeposited CoPt and CoPtP alloy thin films*”, Electrochem. Soc. Proc, vol.95 pp.169–80, 1998
- [9] L. Vieux-Rochaz, C. Dieppedale, B. Desloges, D. Gamet, C Barragatti, H Rostaing and J. Meunier-Carus,”*Electrodeposition of hard magnetic CoPtP material and integration into magnetic MEMS*”, J. Micromech. Microeng, Vol. 16, pp. 219–224, 2006
- [10] Y. C. Loke, W. Hofbauer, P. Lu, K. Ansari, X. S. Tang, and S. J. O’Shea, “*Electroplated CoPt magnets for actuation of stiff cantilevers*”, Review Of Scientific Instruments, vol. 82, 2011
- [11] A. Vaccari, “*Materials Handbook: An Encyclopedia for Managers* », McGraw-Hill Professional, pp. 577, 2002
- [12] B. D. Cullity, C. D. Graham, “*Introduction to Magnetic Materials* », pp. 4 85, ISBN : 0471477419, 2008
- [13] W. G. Chu, W. D. Fei , X. H. Li . D. Z. Yang, J. L.Wang, « *Evolution of Fe-Co rich particles in Alnico 8 alloy thermomagnetically treated at 800°C* »,Materials science and technology, vol. 16, pp. 1023-1028, 2000
- [14] S. Liersert, « *Analyse physico-chimique des paramètres du développement d’une microstructure coercitive et anisotrope dans des poudres pour aimants liés puissants par application du procédé H.D.D.R. au Néodyme-Fer-Bore* », Thèse de l’Université Joseph Fourier-Grenoble, 1998

- [15] Shoemaker C.B., Shoemaker D.P, Fruchart R., "The structure of a new magnetic phase related to the sigma phase: Iron Neodymium Boride $Nd_2Fe_{14}B$ ", Acta Crystalligraphia, C40, 1984, pp. 1668-1670
- [16] H. Okamoto, « *Co-Sm (Cobalt-Samarium)* », Journal of Phase Equilibria, Vol. 20, pp 535-536, 1999
- [17] K.H.J. Busckow, A.S. Van Der Goot, « *Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt* », Journal of Less-Common Metals, vol. 14, pp. 323. 1968
- [18] L. Cataldo, « *Contribution à l'élaboration et à l'optimisation d'alliages magnétiques permanents Sm-Co-Cu-Fe-Zr* », Thèse de doctorat, Université Claude-Bernard-Lyon I, année 1996
- [19] E. Du Tremolet de Lacheisserie, « *Magnétisme : Matériaux et applications* », Collection Grenoble Sciences, vol.2, 1999
- [20] N.M. Dempsey, A. Walther, F.May, D. Givord, K. Khlopkov and O.Gutfleisch, "High performance hard magnetic NdFeB thick films for integration into Micro-Electro-Mechanical-Systems", Applied physics letters, vol. 90, n°9, 2007
- [21] S. Li ,D. Wang, J. Fang, J.G. Duh, Y. Wang, Y. Wu, Y. Huang, H. Zheng, "Nd composition dependence of microstructure and magnetic properties for gradient sputtered NdFeB films", Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 320, pp. 2112-2115, 2008
- [22] T. Okumoto, K. Yamasawa, X. Liu, M. Matsumoto and A. Morisako, "Effect of underlayer structure on the crystallographic and magnetic properties of Nd-Fe-B thin films", IEEE Transactions on magnetics, vol.41, pp. 3139, october 2005
- [23] A. Walther, C. Marcoux, B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord, N.M. Dempsey, "Micro-patterning of NdFeB and SmCo magnet films for integration into micro-electro-mechanical-systems, journal of magnetism and magnetic materials", Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 321, Issue 6March 2009, pp 590-594, 2008
- [24] E. E. Fullerton, J. S. Jiang, Christine Rehm, C. H. Sowers, S. D. Bader, J. B. Patel, X. Z. Wu, "High coercivity, epitaxial Sm-Co films with uniaxial in-plane anisotropy", Appl. Phys. Lett., Vol. 71, pp. 1579-1581, 1997
- [25] F.J. Cadieu, T.D. Cheung, S.H. Aly, L. Wickramasekara, R.G. Pirich, "Selectively thermilized sputtering for the direct synthesis of SmCo and SmFe ferromagnetic phases", J. Appl. Phys. Vol. 53, pp. 8338-8340, 1982
- [26] S. Takei, A. Morisako, M. Matsumoto, "Effect of underlayer thickness on magnetic properties of SmCo film", J. Appl. Phys. Vol. 87, pp. 6968-6970, 2000
- [27] J. Sayama, K. Mizutani, T. Asahi, J. Ariake, K. Ouchi, S. Matsunuma, T. Osaka, "Magnetic properties and microstructure of SmCos thin film with perpendicular magnetic anisotropy", J. Magn. Mater., Vol. 287, p 239-244, 2005
- [28] Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, K. Hono, "Microstructure and magnetic properties of SmCos thin films deposited on Cu and Pt underlayers", J. Appl. Phys., Vol. 100, pp. 053913 - 053913-6, 2006

- [29] T. Budde, H. Gatzel, “*Thin film SmCo magnets for use in electromagnetic microactuators*”, J. Appl. Phys., Vol 99, pp. 08N304 - 08N304-3, 2006
- [30] C. Prados, G. C. Hadjipanayis, ‘*Sm(Co,Cu,Ni) thin films with giant coercivity*’, J. Appl. Phys. Lett., Vol. 74 , pp 430-432, 1999
- [31] E. Pina, F.J. Palomares, M.A. Garcia, F. Cebollada, A. de Hoyos, J.J. Romero, A. Hernando, J.M. Gonzalez, “*Coercivity in SmCo hard magnetic films for MEMS applications*”, J. Magn. Magn. Mater, Vol 290-291 (2), pp 1234-1236, 2005
- [32] T. Speliotis, D. Niarchos, Microstructure and magnetic properties of SmCo films, J. Magn. Magn. Mater., Vol 290-291 (2), p 1195-1197, 2005
- [33] J. Zhang, Y.K. Takahashi, R. Gopalan, K. Hono, Microstructures and coercivities of SmCo_x and Sm(Co, Cu)₅ films prepared by magnetron sputtering, Vol 310, p 1-7, 2007
- [34] E. Pina, F.J. Palomares, M.A. Garcia, F. Cebollada, A. de Hoyos, J.J. Romero, A. Hernando, J.M. Gonzalez, “*Coercivity in SmCo hard magnetic films for MEMS applications*”, J. Magn. Magn. Mater, Vol 290-291 (2), pp 1234-1236, 2005
- [35] F.J. Cadieu, T.D. Cheung, S.H. Aly, L. Wickramasekara, R.G. Pirich, “*Selectively thermilized sputtering for the direct synthesis of SmCo and SmFe ferromagnetic phases*”, J. Appl. Phys. Vol. 53, pp. 8338-8340, 1982
- [36] K. Roll, R. Kukla, M. Mayr, W.D. Munz., “*High rate magnetron sputtering of ferromagnetic SmCo, Fe and CoCr thin films*”, IEEE transaction on magnetics, vol. 620, n°1, January 1984.
- [37] S.H. Aly, T.D. Cheung, L. Wickramasekara, F.J. Cadieu, “*Directly sputter synthesized high energy product SmCo based ferromagnetic films*”, J. Appl. Phys. Vol. 57, pp. 2147-2154, 1985
- [38] E. Pina, F.J. Palomares, M.A. Garcia, F. Cebollada, A. de Hoyos, J.J. Romero, A. Hernando, J.M. Gonzalez, “*Coercivity in SmCo hard magnetic films for MEMS applications*”, J. Magn. Magn. Mater, Vol 290-291 (2), pp 1234-1236, 2005
- [39] J. Y. Wang, K. G. Muralidhar, K. S. Dinesh, P. J. Evans, “*Study of influence of underlayer on the properties of magnetron sputtered samarium cobalt thin films, thin solid films*” , Thin Solid Films , vol. 489, pp. 192 – 199, 2005
- [40] P. Saravanana, R. Gopalan, R. Priyab, P. Ghosala, V. Chandrasekaran, “*Textured resin-bonded Sm(Co,Fe,Cu)₅ nanostructured magnets exploiting magnetic field and surfactant-assisted milling*”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 477, pp. 322–327, 2009
- [41] Y. Sato, H. Ishida, K. Kobayakawa, and Yuki ABE. “*Electrodeposition of SmCo from formamide solution*”, chemistry letters, pp.1471-1474, 1990
- [42] K. Nobe, “*Aqueous electrodeposition of magnetic cobalt-samarium alloys*”, Atlanta, GA US, AC25D356FI, 106 105, 2008
- [43] J. Zhang. P. Evans, G. Zangari, “*Electrodeposition of Sm-Co nanoparticles from aqueous solutions*”, Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 283, pp. 89-94, 2004

[44] J. Chen and L. Rissing, “*Electrodepositing hard magnetic SmCo for magnetic microactuator applications*”, Journal of Applied Physics, vol. 109, pp. 766, 2011

[45] P. Liu, Y. uping Du, Q. Yang, Y. Tong, and G. A. Hope, “*Induced codeposition of SmCo amorphous films in urea melt and their magnetism*”, Journal of The Electrochemical Society, 153 (1) C57-C62, 2006

Chapitre III : La croissance de métaux par voie électrochimique

1 Introduction

La croissance électrolytique est une technique d'élaboration qui présente beaucoup d'avantages. Elle permet en effet d'élaborer des films de matériaux très divers grâce à un dispositif expérimental relativement simple et peu coûteux, contrairement aux autres types de techniques de dépôt (pulvérisation cathodique, évaporation, CVD). Cependant le processus de croissance est relativement complexe, vu le nombre de paramètres mis en jeu (nature du substrat, composition de l'électrolyte, densité de courant, agitation, temps de croissance, etc...). Nous allons présenter dans ce chapitre quelques généralités sur l'électrochimie et les principaux paramètres mis en jeu lors de la croissance électrolytique.

2 Principe de la croissance électrolytique

La croissance électrolytique d'un métal est un procédé électrochimique reposant sur le principe de l'électrolyse. Avant de nous intéresser plus en détails à ses divers aspects, nous rappelons ici le principe de l'électrolyse ainsi que quelques définitions utiles.

2.1 Principe de l'électrolyse

L'électrolyse est un procédé en milieu aqueux permettant de réaliser des réactions d'oxydoréduction non spontanées grâce à l'apport d'énergie électrique. L'électrolyse permet donc de transformer de l'énergie électrique en énergie chimique. Le dispositif trivialement utilisé est composé de deux électrodes, d'un générateur de courant et d'un électrolyte aqueux conducteur. Le schéma de principe est représenté figure III.1.

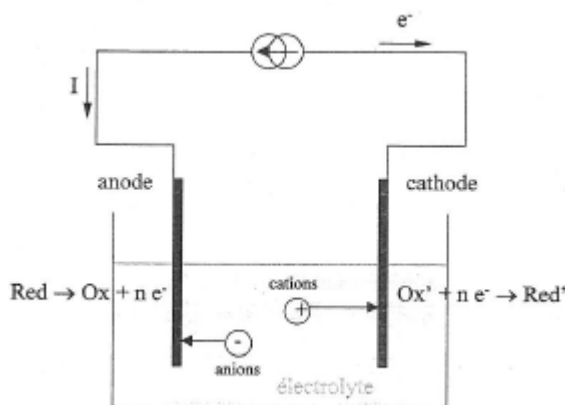
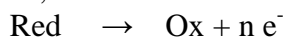
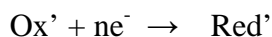


Figure III.1: Schéma représentatif d'une cellule d'électrolyse

Les électrodes sont l'anode, où a lieu la réaction d'oxydation :



et la cathode, où a lieu la réaction de réduction :



Avec Ox/Red et Ox'/Red' les couples d'oxydoréduction considérés et n le nombre d'électrons échangés.

Les électrodes sont plongées dans l'électrolyte et la source de courant utilisée impose le sens de la circulation électronique dans le circuit ainsi fermé. La quantité d'électrons cédée à l'anode est alors égale à celle captée par la cathode.

2.2 Application à la croissance de métaux

La croissance électrolytique est une application particulière de l'électrolyse. Il s'agit de faire croître un métal M à l'état solide par réduction cathodique de son cation M^{n+} . Cela nécessite donc une cellule d'électrolyse contenant un électrolyte d'ions M^{n+} , et deux électrodes où ont respectivement lieu les réactions d'oxydation et de réduction.

Le processus global du dépôt métallique s'écrit : $M^{n+} + n e^- \rightarrow M$.

3 Généralités

3.1 Interface électrode/électrolyte

La présence de porteurs de charge mobiles dans les deux phases d'un système électrode/électrolyte et l'existence d'une différence de potentiel entre ces deux phases sont à l'origine d'une accumulation de charges de part et d'autre de l'interface, de façon similaire à un condensateur chargé. La charge portée par l'électrode est constituée par un excédent ou un déficit d'électrons tandis que la charge compensatrice du côté de l'électrolyte est due à un excédent de cations ou d'anions. Ces ions excédentaires ne peuvent s'approcher de la surface de l'électrode qu'à une distance de quelques Angströms, leur centre venant se placer sur une surface parallèle à celle de l'électrode appelée plan d'Helmholtz. Deux comportements des ions apparaissent dans la couche d'Helmholtz. D'une part, des ions non absorbés sont maintenus à distance de l'électrode par leur sphère de solvation et par l'intercalation d'une couche de solvant adsorbée. D'autre part, des ions s'adsorbent et viennent donc au contact de l'électrode. Ceci amène donc à distinguer dans la couche d'Helmholtz deux plans particuliers (**figure III.2**). **La zone comprise entre la surface de l'électrode et le plan interne d'Helmholtz ne contient donc pas de charge électrique et correspond au diélectrique du condensateur.**

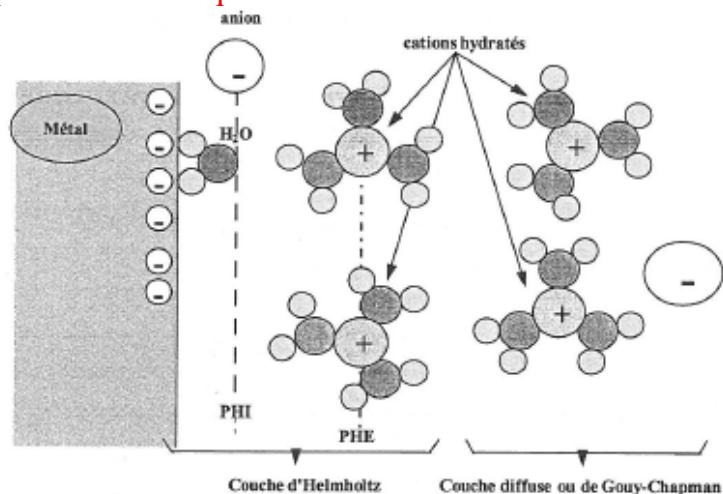


Figure III.2 : Représentation schématique de la double couche d'Helmholtz, d'après le modèle de Grahame (PHI : plan d'Helmholtz interne ; PHE : plan d'Helmholtz externe) [1]

Au-delà de cette couche d'Helmholtz est définie une zone appelée couche diffuse de Gouy-Chapman correspondant à une distribution des ions décroissante en fonction de la distance avec l'électrode et liée au phénomène d'agitation thermique. L'ensemble couche d'Helmholtz et couche de Gouy-Chapman constitue la double couche d'Helmholtz d'après le modèle de Stern [3].

3.2 Loi de Faraday et efficacité du courant

Lorsque l'on effectue un dépôt métallique par voie électrolytique, il est possible de déterminer la masse du métal déposé en appliquant la loi de Faraday :

$$m = \frac{MI t}{nF} \quad (\text{III.1})$$

avec m la masse déposée (g), M la masse molaire du métal déposé (g/mol), I l'intensité du courant électrique (A), t la durée du dépôt (s), n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique et F la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En intégrant la densité de courant j ($j=I/S$, S surface de l'électrode en m^2) dans la relation III.1, on peut en déduire simplement la vitesse de croissance :

$$v = \frac{Mj}{nF\rho} \quad (\text{III.2})$$

avec ρ la masse volumique du métal (kg. m^{-3}).

Cependant, ces relations ne sont valables que si l'on considère un rendement cathodique de 100%, c'est-à-dire lorsque la totalité du courant d'électrolyse est utilisée pour la réduction des cations métalliques. En effet, si une autre réaction a lieu à la cathode et que seule une fraction du courant d'électrolyse j_c est consommée par le dépôt du métal considéré, il est nécessaire d'introduire la notion d'efficacité, ou rendement cathodique, r_c qui est telle que :

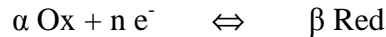
$$r_c = \frac{j_c}{j} = \frac{m}{m_t} = \frac{v}{v_t} \quad (\text{III.3})$$

Avec m la masse réelle déposée, m_t la masse théorique déposée considérant que la totalité du courant d'électrolyse est utilisée pour la réaction de croissance, v la vitesse de dépôt réelle et v_t la vitesse théorique pour la densité de courant totale.

3.3 Loi de Nernst

Pour un système à l'équilibre, la loi de Nernst permet de relier le potentiel relatif d'une électrode (par rapport à l'électrode standard à hydrogène : ESH) aux activités des espèces chimiques du couple d'oxydoréduction (ou redox) considéré.

Pour un couple Ox/Red la demi-équation électrochimique est :



avec α et β les coefficients stœchiométriques.

A l'équilibre nous pouvons calculer son potentiel réversible à partir de l'équation de Nernst :

$$E_{\text{Ox/Red/ESH}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red/ESH}} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{(a_{\text{Ox}})^{\alpha}}{(a_{\text{Red}})^{\beta}} \right] \quad (\text{III.4})$$

avec E^0 le potentiel standard du couple redox considéré (V), R la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température (K) et F la constante de Faraday.

Le potentiel de Nernst ainsi défini correspond à l'équilibre thermodynamique. Il est aussi appelé potentiel d'abandon et sera noté E_{th} .

Il découle de cette équation qu'en imposant à l'électrode un potentiel $E > E_{th}$, on peut provoquer l'oxydation de l'espèce réductrice de couple redox. A l'inverse, si le potentiel imposé à l'électrode est tel que $E < E_{th}$, on induit la réduction de l'espèce oxydante.

3.4 Surtension

La surtension se définit comme étant la différence entre le potentiel E pris par une électrode et son potentiel d'équilibre E_{th} :

$$\eta = E - E_{th} \quad (\text{III.5})$$

Comme nous venons de le voir, si cette surtension est positive, l'électrode est le siège d'une oxydation tandis que si η est négatif, l'électrode est le siège d'une réduction.

3.5 Densité de courant limite

Un accroissement de la surtension d'électrode est à l'origine d'un abaissement des concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode. En effet, si les ions y sont instantanément transformés, la vitesse d'apport ne compense plus la consommation et la concentration à l'interface tend à s'annuler. On se trouve alors en présence d'une limitation du courant d'électrolyse par la diffusion des espèces électroactives. On peut déduire de la première loi de Fick une expression la densité de courant limite de diffusion j_1 d'un ion A :

$$|j_1| = nFD_A \frac{C_A^0}{\delta} \quad (\text{III.6})$$

avec D_A le coefficient de diffusion de l'espèce A (cm^2/s), C_A^0 la concentration de l'espèce A au sein de la solution (mol/l) et δ l'épaisseur de la couche de diffusion (m).

3.6 Croissance simultanée [2]

Lorsqu'il est nécessaire de faire croître deux éléments (M_1 et M_2) en même temps pour former un alliage, nous distinguons trois types de comportement :

- *Croissance non interactive :*

Dans ce cas, les courants partiels de croissance de chacun des métaux sont indépendants: ils sont les mêmes que si les éléments étaient déchargés séparément. C'est un cas assez rare, observé pour les systèmes cuivre/nickel dans certaines conditions.

Le plus souvent les densités de courant partielles de décharge des métaux lors de la croissance d'un alliage sont très différentes de celles obtenues lors de leur décharge séparée, des interactions se produisent. On distingue deux cas : les systèmes couplés par le transfert de charge ou les systèmes couplés par le transfert de matière.

- *Système couplé par le transfert de charge :*

C'est le cas le plus fréquent. La vitesse de transfert de charge de l'espèce M_1 dépend de celle de l'espèce M_2 . La codécharge de M_2 peut conduire à une diminution ou à une accélération de la décharge de M_1 :

Croissance simultanée « inhibée » : le transfert de l'élément M_1 est ralenti par celui de M_2 . Ce comportement classé « anormal » par Brenner [2] peut être interprété comme dû à un effet d'inhibition du métal codéposé.

Croissance simultanée « catalysée » : le transfert de l'élément M_1 est accéléré par celui de M_2 . C'est le cas de la croissance des alliages de métaux du groupe fer. Le mécanisme dit de « croissance simultanée induite » peut être expliqué par un effet catalytique du métal codéposant.

- *Système couplé par le transfert de matière :*

Dans ce cas, le courant partiel de croissance du métal M_1 dépend du transport de l'espèce Y. Par exemple, la réduction d'une espèce complexée peut libérer des ligands à la surface de la cathode, qui modifient les conditions d'équilibre de complexation et par conséquent, influent sur la vitesse de réduction du métal codéposant.

De nombreux métaux se déposent en présence de dégagement concomitant du dihydrogène. Cela conduit à une diminution de la concentration en protons (H^+) ou une accumulation d'ions hydroxydes (OH^-) dans la couche de diffusion qui dépendent des conditions de transport de masse et du pouvoir tampon de la solution. Ceci peut conduire à une augmentation locale du pH dans la couche de diffusion. Si la vitesse de transfert d'un des éléments dépend du pH (par exemple, s'il implique des ions intermédiaires hydrolysés tels que MOH^+) une variation locale du pH peut influencer la vitesse relative de croissance des éléments de l'alliage et par la suite la composition du film. Nous allons observer ce type de croissance simultanée lors de la croissance d'alliage terres rares-métaux de transitions en solution aqueuse.

4 Mécanisme de croissance électrolytique d'un métal

4.1 Etape de décharge

Le mécanisme global de croissance électrolytique d'un métal à partir d'une solution aqueuse contenant les cations de ce métal fait intervenir une étape préliminaire de déshydratation de ceux-ci à l'approche de la cathode. Cette élimination de l'eau se déroule en deux étapes :

- passage de l'ion hydraté à travers la couche dite de diffusion
- puis passage à travers la double couche d'Helmholtz

Il est donc possible de schématiser le mécanisme de croissance avec la figure suivante :

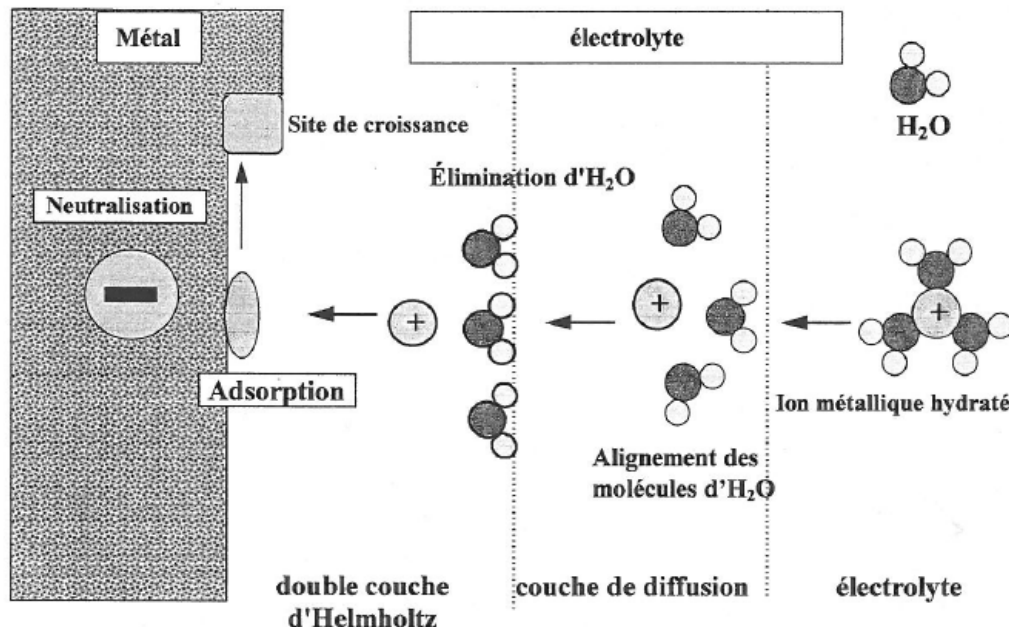


Figure III.3 : Schéma du mécanisme simplifié de dépôt électrolytique d'un métal [1]

L'ion métallique présent dans l'électrolyte approche de la cathode, sous l'influence du champ électrique **créé**, par diffusion **et** par convection.

Auprès de la cathode, il entre dans la couche de diffusion dans laquelle sa vitesse est déterminée par le gradient de concentration. Le champ de force présent dans la couche de diffusion n'est cependant pas suffisant pour libérer l'ion métallique de son enveloppe d'eau.

L'ion métallique entre dans la double couche d'Helmholtz où le champ de force présent est suffisamment élevé pour maintenir l'ion métallique dans cette zone. Il va y être neutralisé puis adsorbé à la surface de l'électrode.

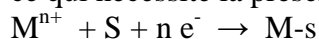
Cette étape de décharge est un phénomène déterminant puisque s'il n'existe pas de limitation diffusionnelle, l'étape de décharge règle seule la vitesse de réaction électrochimique à l'électrode.

Du fait de la décharge des cations, la couche de diffusion s'appauvrit en cations du côté de l'électrode, mais s'enrichit du côté opposé grâce à de nouveaux cations provenant de la solution.

Plusieurs facteurs s'opposent à l'appauvrissement de cette couche de diffusion comme la concentration de l'électrolyte, l'agitation ou la température.

4.2 Etape d'incorporation au réseau cristallin

L'étape de décharge proprement dite, par transfert de charge, conduit à la formation d'un atome M simplement posé sur la surface de l'électrode (état répendant à la dénomination de *adatome*), ce qui nécessite la présence en surface de l'électrode d'un site d'adsorption S :



L'incorporation de l'adatome M au réseau cristallin du métal s'effectue par diffusion superficielle et libère ainsi le site S.

5 Influence des paramètres expérimentaux sur la croissance

Même si, à l'image de la loi de Faraday, le principe de la croissance électrolytique paraît relativement simple, de nombreux paramètres tels que la composition de la solution, la densité de courant, la nature du courant ou la température sont susceptibles de jouer des rôles majeurs dans le mécanisme de croissance et d'avoir une incidence directe sur la qualité des films obtenus.

5.1 La densité de courant

La densité de courant est un des paramètres majeurs de la croissance électrolytique. En effet, d'après la loi de Faraday, elle permet non seulement de contrôler la vitesse de croissance, mais elle est également à l'origine de caractères structuraux. Il a par exemple été montré que la taille de cristallites formées a tendance à diminuer lorsque la densité de courant augmente [4].

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'au cours de la construction du réseau cristallin, il existe un équilibre entre nucléation et croissance de germe qui peut être déplacé favorablement vers l'un ou vers l'autre lorsque la densité de courant varie. Ainsi, une forte densité de courant favorise la réduction d'un nombre élevé de cations, donc une nucléation rapide au détriment de la croissance des germes. Cela permet la formation de dépôt à grains fins. Inversement, une faible densité de courant limite la nucléation et favorise la croissance des germes, ce qui aboutit à la formation de grains plus larges. Néanmoins, il reste préférable de se positionner à des densités de courant inférieures à la densité de courant limite. Au-delà de celle-ci, la rugosité des films augmente, une réaction parasite (réduction des protons H^+) pouvant se produire et rendre les films pulvérulents.

La densité de courant peut enfin jouer un rôle essentiel sur la composition d'un alliage comme cela l'a été démontré dans des études antérieures pour les alliages samarium-cobalt. Nobe [5] a mis en œuvre la croissance électrolytique de samarium-cobalt dans une cellule de Hull (détaillée par la suite). La croissance a été réalisée grâce à une solution contenant 0,05M de sulfate de cobalt, 1 mol l^{-1} de sulfamate de samarium et 0,15 mol l^{-1} de glycine, avec une densité de courant variant de 25 à 650 mA / cm^2 . Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.5** :

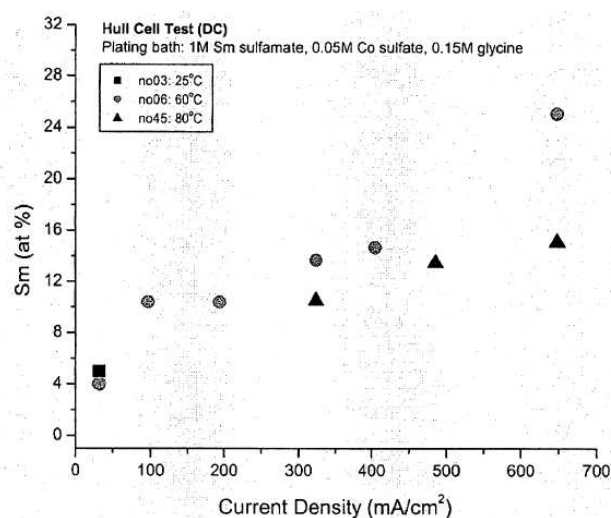


Figure III.5 : Taux de Sm dans le dépôt en fonction de la densité de courant [5]

Cette figure montre que le pourcentage en samarium dans les films augmente avec la densité de courant, ce qui est attendu du fait du potentiel plus négatif du samarium par rapport au cobalt.

5.2 Le courant pulsé

De nombreux travaux ont cherché à montrer l'intérêt de l'utilisation du courant pulsé, qui permet un renouvellement de la couche interfaciale par simple diffusion durant le temps de repos.

Différents types de régimes électriques pulsés sont envisageables (**figure III.6**), la forme, la fréquence et l'amplitude du signal étant variables. Nous nous intéressons plus particulièrement au cas le plus classique, le courant pulsé simple. En général, les signaux utilisés sont rectangulaires.

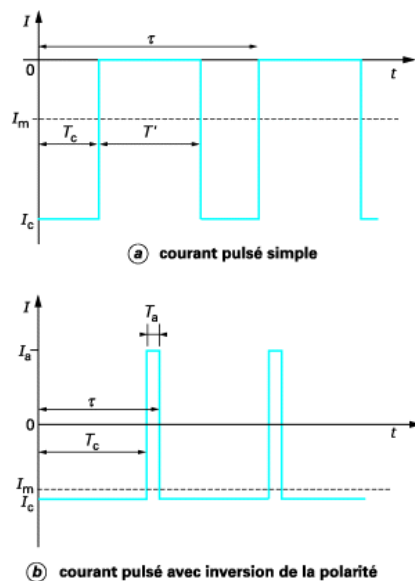


Figure III.6 : Régime de courant pulsé simple (a) et avec inversion (b) [6]

Dans le cas du régime de courant pulsé simple, un courant cathodique I_c est appliqué pendant un temps T_c puis le circuit est ouvert pendant un temps T' , ce qui constitue un temps « de repos » à courant nul.

Le courant moyen I_m dont dépend la vitesse de formation du dépôt peut alors être défini par la relation suivante :

$$I_m = \frac{I_c T}{T_c + T'} \quad (\text{III.7})$$

Afin de mieux appréhender l'intérêt du courant pulsé, il est nécessaire de décrire le rôle de chacun de ces paramètres.

5.2.1 Temps de repos T'

Dans le cas du courant pulsé simple, le temps de repos permet la relaxation des phénomènes hors équilibre apparus durant l'application du courant, et notamment les variations de concentration à l'interface. Il peut donc permettre de renouveler la couche de diffusion en espèces électroactives. De plus, il peut également favoriser la désorption ou la réadsorption d'espèces étrangères (additifs, hydrogène....). Cependant, ce temps de pause entraîne une diminution de la vitesse de croissance. Il ne doit donc pas être prolongé si l'on désire une vitesse de croissance importante. De même, si l'électrolyte présente un caractère corrosif vis-à-vis de l'électrode, un temps de repos important risque d'engendrer une détérioration de la surface du dépôt.

5.2.2 Durée de l'impulsion T_c

L'utilisation de densités de courant importantes contraint à appliquer des temps d'impulsion courts de façon à ne pas épuiser totalement la couche de diffusion en ions métalliques. On détermine donc un temps critique (ou temps de transition) τ correspondant au temps nécessaire pour parvenir à une concentration nulle en ions métalliques à l'interface, pour une densité de courant d'impulsion donnée, grâce à l'équation de Sand :

$$\tau = \frac{\pi D n^2 F^2 C_b^2}{4 j^2} \quad \text{(III.8)}$$

Ou D est le coefficient de diffusion des cations métalliques, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique, F la constante de Faraday, C_b la concentration en ions métalliques dans la solution et j la densité de courant de l'impulsion. Une des conditions requises pour obtenir un film métallique de bonne qualité est donc $T_c < \tau$.

5.2.3 Influence de la charge et de la décharge de la double couche

La double couche d'Helmholtz se comportant comme une capacité, il faut considérer l'existence d'un courant capacitif et définir le courant d'impulsion i_p comme la somme du courant faradique i_F et de ce courant capacitif i_c [7]. Si T_c est important, i_c peut être négligé car le temps de charge t_c est faible par rapport à T_c . Mais si T_c est court, il convient de tenir compte de i_c car le temps de charge représente alors une part non négligeable de T_c . En fonction du rapport t_c/T_c , les courbes montrant l'évolution du courant en fonction du temps, pour une impulsion idéale en tension donnée, peuvent avoir différentes formes (**figure III.7**).

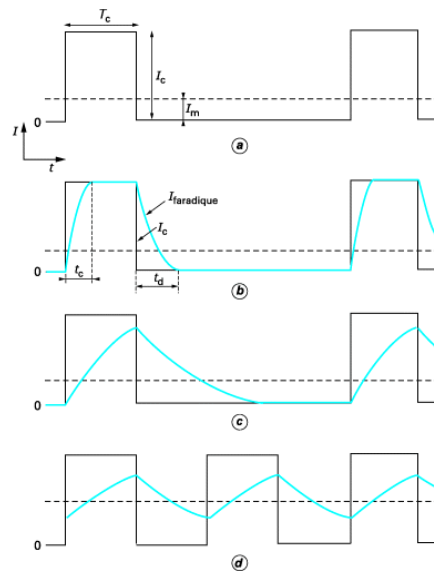


Figure III.7 : Effet de la constante de temps t_c de la double couche sur la courbe $i=f(t)$: Rapport t_c/T_c croissant de (a) à (d) [6]

La première courbe (a) correspond au cas idéal dans lequel le temps de charge est complètement négligeable devant T_c . Si t_c est plus important mais reste inférieur à T_c , la valeur i_p est atteinte après un délai (b). A la fin de l'impulsion, le phénomène inverse se produit. La décharge de la double couche induit un retard avant le retour au courant nul. Ce cas de figure est le plus souvent rencontré et permet de conserver quasi intégralement les valeurs de paramètres appliquées. En effet, si t_c est plus long que T_c (cas (c) et (d)) la valeur du courant total i_p n'est jamais atteinte, la capacité de la double couche n'ayant pas le temps de se charger complètement. La courbe (d) correspond au cas extrême lorsque la période du signal est très faible. Le courant n'a alors pas assez de temps pour s'annuler pendant le temps de pause T' . Dans cette situation, le courant oscille autour d'un courant moyen et les impulsions sont amorties, ce qui correspond finalement à une condition proche du courant continu. Cet effet d'amortissement électrique causé par les charges et décharges de la double couche empêche donc l'application de régimes pulsés à hautes fréquences.

5.2.4 Influence sur les propriétés des films

Le courant pulsé va influencer la morphologie des films. En effet, les densités de courant utilisées en courant pulsé étant largement supérieures à celles qui sont utilisées en courant continu, la formation de grains fins sera générale et favorisée.

Cependant, ceci ne se vérifie que si le temps de repos est correctement adapté. En effet, même si celui-ci doit être suffisamment long pour permettre à la couche de diffusion de se renouveler en ions métalliques, il doit en revanche rester suffisamment court pour éviter que l'établissement de la densité de courant favorise la croissance de grains plus larges au détriment des plus petits [8]. L'intensité de l'impulsion et du temps de repos doivent être optimisés pour parvenir à des grains dont la taille peut être de l'ordre de quelques nanomètres.

Zangari [9] a étudié l'influence du courant pulsé sur la morphologie de films de samarium-cobalt. L'idée était de faire croître des nanoparticules pour augmenter le champ coercitif (H_c). Les résultats ont montré que la taille moyenne des particules augmente avec la durée de l'impulsion et diminue avec l'amplitude de l'impulsion (**figure III.8**). La durée de l'impulsion a aussi une influence sur la composition des alliages. Avec des particules de 80 nm de diamètre et une composition de 20 % de Sm, le champ coercitif le plus élevé a été observé ($H_c = 422$ kA/m). Avec l'augmentation du temps d'impulsion, la croissance des particules conduit finalement à leur coalescence et à la formation de films continus. Il s'ensuit la nécessité d'optimiser l'amplitude et la durée de l'impulsion pour obtenir la composition et la microstructure souhaitées, ce qui est essentiel pour atteindre des propriétés magnétiques optimales.

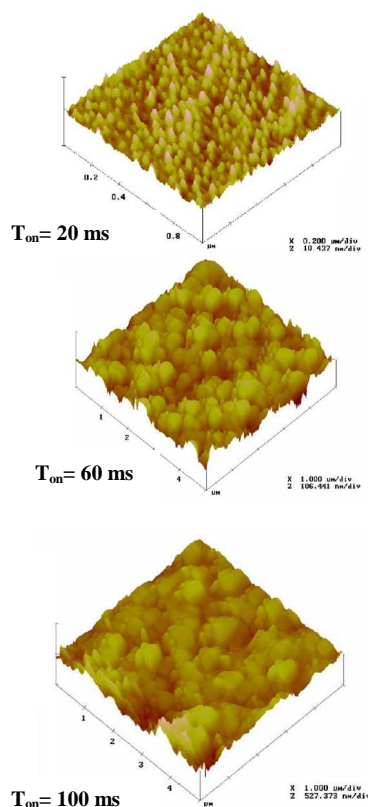
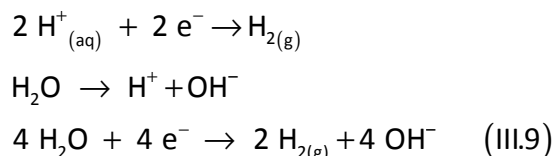


Figure III.8 : Morphologie des nanoparticules de samarium-cobalt déterminée par AFM. L'amplitude d'impulsion est de 0,2 A/cm² [9]

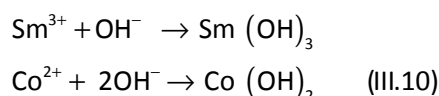
6 Cas particulier des alliages terres rares - métaux de transitions en solution aqueuse

La formation d'alliage de samarium cobalt par croissance électrolytique n'est pas un problème simple du fait de la grande différence entre le potentiel standard des deux éléments ($E_{/ENH} = -0,28$ V pour le cobalt, $E_{/ENH} = -2,41$ V pour le samarium) et de la position de ces potentiels par rapport à celui de la décomposition de l'eau ($E_{/ENH} = 0$ V). La croissance de film de samarium-cobalt est donc en concurrence avec la décomposition du solvant, ce qui peut conduire à une très faible efficacité du courant. De plus, la décomposition de l'eau peut entraîner la formation d'hydroxydes de samarium et de cobalt du fait d'une élévation du pH près de l'électrode.

Décomposition de l'eau :



Formation d'hydroxydes :



Pour pallier à ces problèmes, la démarche suivie par différentes équipes dans le but de développer des alliages terres rares-métaux de transition a été :

- soit de décaler le potentiel de réduction de l'élément terre rare à une valeur plus positive au moyen d'agents complexant,
- soit d'éliminer l'eau de l'électrolyte en utilisant des électrolytes organiques stables ou des sels fondus [10].

6.1 Influence de la nature du solvant

6.1.1 Electrolyte organique

L'utilisation d'électrolytes organiques est une stratégie visant à éliminer la réaction de réduction de l'eau dans une solution aqueuse. Toutefois, la conductivité de la solution et la solubilité des solutés peuvent être sacrifiés. Liu [11] a présenté une revue des diverses études visant à faire croître des terres rares et leurs alliages à partir d'électrolytes organiques. Les solubilités de divers sels de terres rares sont très faibles dans la plupart des solvants organiques, ce qui conduit à l'épuisement rapide des ions terres rares à la surface de l'électrode, une faible efficacité du courant (inférieur à 20 %) et une faible qualité du dépôt. En outre, la contamination en eau est souvent problématique. Même lorsque les expériences sont menées dans un environnement fermé inerte, la présence de l'eau même sous forme de traces, oxyde suffit pour les films. Les mêmes auteurs ont rapporté [12] que des sels de p-toluène sulfanate d'euporium et de néodyme sont très solubles dans la plupart des solvants organiques et il est facile de déshydrater ces sels. Par conséquent, ces sels offrent un certain avantage pour la croissance des métaux.

6.1.2 Sels fondus

Une autre approche pour la croissance électrolytique des métaux de terres rares et de leurs alliages consiste à utiliser des sels fondus. Les sels sont anhydres et fondus par chauffage à des températures élevées. Liu [13] a démontré que le dépôt de samarium ne se produit pas à partir d'un bain ne contenant que des sels de samarium. Seule la croissance de SmCo est possible avec une solution contenant des sels de Sm et de Co. Il a souligné que les anions jouent un rôle important dans la codéposition induite des éléments terres rares.

6.1.3 Electrolyte aqueux

Plus récemment, il a été montré qu'il est possible de faire croître des alliages de terres rares-métaux de transition et en particulier du SmCo à partir d'une solution aqueuse [9, 14, 15]. Nobe [4] affirme qu'il est possible d'améliorer la qualité des films par addition à la solution d'acides aminés, qui comportent un seul groupe carboxyle (comme la glycine). La formation d'alliages terres rares-métaux de transition en solution aqueuse n'a jamais été obtenue avec succès dans des électrolytes ne possédant pas d'agent complexants.

6.2 Les agents complexants

Le potentiel de réduction d'un cation est différent s'il est présent sous forme « libre » ou sous forme complexée dans la solution. Cette différence est fonction du ligand utilisé. Ce principe a été mis œuvre par plusieurs équipes pour la croissance de samarium cobalt. Les ions lanthanides trivalents, en particulier Sm (III), sont en effet connus pour former des complexes stables avec des ligands donneurs d'oxygène. Le tableau ci-dessous résume les différents agents complexants utilisés en solution aqueuse.

Auteurs	Agents complexant utilisés	
Jundhale [17]	acide tartrique	
Schwartz [10]	glycine, sérine, alanine	
Lokhande [16]	Agents complexant utilisés	Déplacement du potentiel
	acide oxalique	Positif
	acide citrique	Positif
	thiocyanate	Positif
	EDTA (éthylène diamine tétraacétique)	Négatif

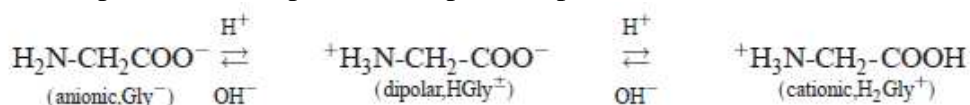
Tableau III.1 : Agents complexants rapportés dans la littérature

Lors de l'électrolyse, l'agent complexant forme un complexe avec les ions métalliques présents dans l'électrolyte puis une réduction du métal a lieu à partir de ce complexe. Lokhande [16] a étudié l'effet de divers agents complexants pour la croissance de samarium. Il a constaté que le potentiel de dépôt est déplacé dans une direction positive ou négative selon l'agent complexant utilisé. Ce qui peut faciliter, dans le cas d'un décalage positif la croissance électrolytique des terres rares.

Jundhale [17] a élaboré des films de samarium à partir d'un bain aqueux contenant de l'acide tartrique comme agent complexant. La formation du complexe de samarium avec de l'acide tartrique a permis la croissance du samarium à partir de ce complexe à un potentiel de réduction compris entre -0,4 V et -1,2 V.

Schwartz [10] a constaté que les acides aminés (la glycine, l'alanine et la sérine) stabilisent la solution électrolytique à un pH de 4, ce qui permet de faire croître des films métalliques contenant des terres rares. La teneur la plus forte en élément terre rare dans les films a été obtenue avec des solutions contenant de la glycine tandis que l'alanine et la sérine n'ont permis d'obtenir que des faibles teneurs en terre rare.

La glycine, de formule H_2N-CH_2-COOH , est considérée comme un ion dipolaire (zwitterion) dont la structure protonée ou déprotonée, dépend du pH de la solution.



La glycine est sous forme zwitterion $HGly^\pm$, lorsque le pH du milieu correspondant au pH isoélectrique de la glycine ($pH_i = 6,1$). Si le pH du milieu est inférieur au pH_i , la glycine est sous

forme cationique (H_2Gly^+) et si le pH du milieu est supérieur au pH_i , la glycine est sous forme anionique (Gly^-).

La glycine forme des complexes de coordination avec l'élément terre rare et le métal de transition indiqués dans les structures examinées, notamment la quasi diglycine (structure 1) et quasi triglycine (structure 2) sous forme d'ions pairs.

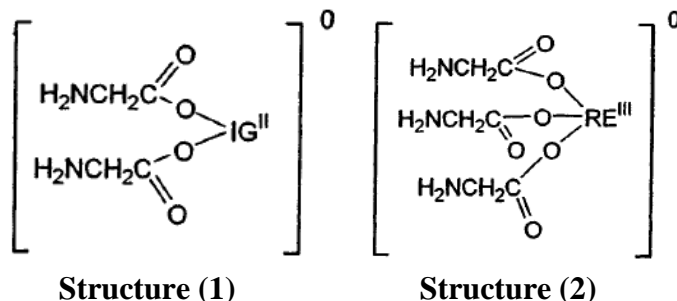
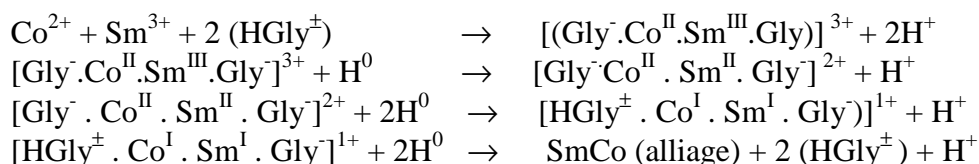


Figure III.9 : Structures des complexes de coordination avec l'élément terre rare et métal de transition

6.3 Mécanisme de croissance simultanée

Un mécanisme de croissance simultanée des terres rares-métaux de transition en solution aqueuse et en présence d'un agent complexant (glycine) a été proposé par Schwartz [10]. Cette équipe a observé que la croissance de samarium nécessite, en plus de la présence de l'agent complexant, celle des cations du métal de transition.

Les auteurs proposent la formation de complexes de coordination hétéro-biatomiques entre les cations et la glycine. Ces complexes permettent la réduction progressive des ions terres rares et métaux de transition avec un atome d'hydrogène et / ou le transfert direct d'électrons à la cathode [18], selon la séquence suivante :



Comme on peut le constater dans les réactions ci-dessus, les atomes d'hydrogène générés et adsorbés à la surface de la cathode peuvent être directement impliqués comme des électrons intermédiaires dans la réduction et la croissance d'ions métalliques complexés.

6.4 pH de l'électrolyte

Nous avons vu précédemment que la forme sous laquelle la glycine se trouve en solution est très dépendante du pH (pH isoélectrique = 6,1). Ainsi, les complexes formés par les dipolaires de la glycine permettant la croissance simultanée du samarium et du cobalt sont également sensibles au pH.

Une étude sur l'effet du pH a été effectuée par Nobe [5]. Le pH de la solution a été ajusté par un ajout d'acide sulfamique et regardé l'effet du pH sur la composition du dépôt a été observé (figure III.10).

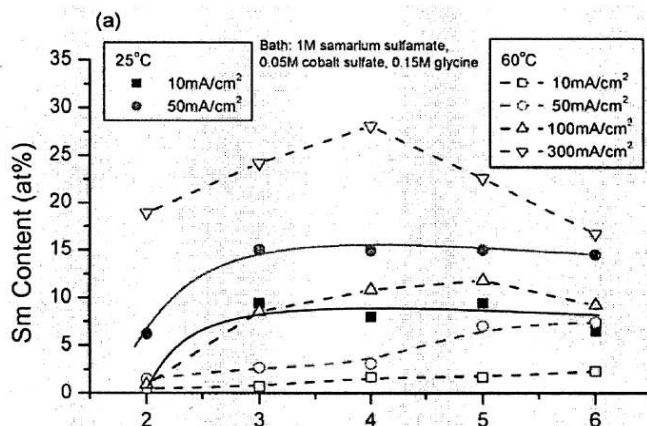


Figure III.10: Taux de samarium dans le film en fonction du pH de la solution [5]

Ainsi, à faible densité de courant (10 et 50 mA/cm²) et une température de 25 °C, le taux de samarium est plus faible à pH = 2. A 60 °C et avec des fortes densités de courant, le taux de samarium atteint un maximum pour un pH entre 4 à 6 (pour 300 mA/cm²).

Il est également important de souligner que l'augmentation de la densité de courant favorise la réduction de l'eau, ce qui conduit à une augmentation du pH à la surface de la cathode. On peut d'ailleurs observer que le pH optimal diminue lorsque la densité de courant augmente.

Le pH joue un rôle important dans le mécanisme de croissance et tous les auteurs précisent que l'on doit travailler à pH acide (3, 4). Ceci peut s'expliquer par le fait (supérieur à 7), qu'il y a un risque de précipitation d'hydroxydes à pH basique. Ces hydroxydes s'absorbent alors préférentiellement à la surface de la cathode (échantillon), bloquant ainsi les sites de croissance du samarium et du cobalt.

7 Conclusion

Compte tenu de tout ce qui a été présenté dans ce chapitre, il apparaît donc que l'obtention de films métalliques par voie électrolytique de bonne qualité dépend de l'optimisation des différents paramètres que nous avons énoncés dans ce chapitre. Cette étude nous a permis de mieux choisir certains paramètres pour la réalisation d'alliage terre rare - métal de transition. A savoir, un pH compris entre 3 et 5, une densité de courant élevée et l'ajout de glycine comme agent complexant dans la solution pour empêcher la formation d'hydroxydes.

8 Références bibliographiques

- [1] E. Chassaing, « *Alliages électrodéposés* », Techniques de l'ingénieur, M1 620, 2006
- [2] A. Brenner, « *Electrodeposition of Alloys* », Academic Press, vol.2, New York, 1963
- [3] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R.M. Renault, « *Electrochimie - Des concepts aux applications* », Dunod, 2005
- [4] C. A. Ross, “*Electrodeposited Multilayer Thin Films*”, J. Electrochem. Soc., vol. 24, pp. 159-188, 1994
- [5] K. Nobe, “*Aqueous electrodeposition of magnetic cobalt-samarium alloys*”, Atlanta, GA US, AC25D356FI, 106 105, 2008
- [6] B. Nguyen, « *Électrodéposition par courants pulsés* », Techniques de l'ingénieur, M 1 627, 1998
- [7] J.C. Puipe, “*Influence of charge and discharge of electric double layer in pulse plating*”, The Journal of Applied Electrochemistry , vol. 10, pp. 775-784, 1980
- [8] H. Natter, R. Hempelmann, “*Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: the effects of organic additives, bath temperature and pH*”, The Journal of Physical Chemistry, vol. 100, 19525-19532, 1996
- [9] J. Zhang, P. Evans, G. Zangari, “*Electrodeposition of Sm-Co nanoparticles from aqueous solutions*”, Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 283, pp. 89-94, 2004
- [10] M. Schwartz, N V. Myung, K. Nobe, “*Electrodeposition of iron group-rare earth alloys from aqueous media*”. J. Electrochem. Soc. 151(7):C468-C477, 2004
- [11] P. Liu, Q. Q. Yang, Y. S. Yang, and Y. X. Tong, “*Electrodeposition of rare earth metals and their alloys in organic electrolytes*,” Journal of Rare Earths, vol. 17, pp. 151-154, 1999.
- [12] P. Liu, Q. Q. Yang, Y. X. Tong, and Y. S. Yang, “*Electrodeposition of Gd-Co film in organic bath*,” Electrochimica Acta, vol. 45, pp. 2147-2152, 2000.
- [13] J. Chen, L. Rissing, “*Electrodepositing hard magnetic SmCo for magnetic microactuator applications*” J. Appl. Phys, 109:07A766, 2011.
- [14] J-C. Wei, M. Schwartz, K. Nobe, “*Aqueous electrodeposition of SmCo alloys*”, J. Electrochem. Soc. 155(10):D660-D665, 2008
- [15] C. D. Lokhande, R. D. Madhale, and S. H. Pawar, “*Electrodeposition of Samarium*”, Metal Finishing, vol. 86, pp. 23-25, 1988
- [16] S. B. Jundhale and C. D. Lokhande, “*Electrodeposition of samarium from tartrate bath*” Materials Chemistry and Physics, vol. 27, pp. 265-278, 1991
- [17] P. Liu, Y. Du, Q. Yang, Y. Tong, G. A. Hope “*Induced codeposition of Sm-Co amorphous films in urea melt and their magnetism*” J. Electrochem. Soc. 153(1):C57-C62, 2006

[18] J.C. Wei, M. Schwartz and K. Nobe, “*Aqueous DC Electrodeposition and Mechanism of Magnetic SmCo Alloys*”, ECS Trans. vol. 50, issue 10, 79-90, 2013

Chapitre IV : Procédés expérimentaux

1 Introduction

Ce chapitre présente les différentes étapes technologiques que nous avons utilisées pour élaborer les films et les techniques de caractérisation utilisées. Dans cette partie du rapport, nous détaillerons les procédés en décrivant succinctement les principes de fonctionnement des équipements utilisés et des étapes de microfabrication mises en œuvre. Nous commençons par une justification du choix du matériau des électrodes (anode et cathode) ainsi que de la composition des bains électrolytiques utilisés..

2 Choix du matériau des électrodes (anode et cathode)

Dans la plupart des procédés électrochimiques, le matériau idéal constituant l'électrode doit répondre à un certain nombre de critères :

- être stable à la fois vis-à-vis des réactifs, des produits de réaction et des intermédiaires apparaissant lors de l'électrolyse
- être insensible à la corrosion électrochimique
- être un bon conducteur électronique
- jouer le rôle de catalyseur pour la réaction désirée et si possible d'inhibiteur pour la ou les réactions parasites
- posséder une rigidité mécanique suffisante
- avoir un cout peu élevé ou abordable

Pour une réaction électrochimique donnée, un choix judicieux d'électrode de travail correspond à un matériau présentant une faible surtension vis-à-vis de la réaction souhaitée et au contraire une forte surtension vis-à-vis des réactions parasites.

Etant donné que les conditions cathodiques (réduction) sont souvent moins sévères que les conditions anodiques (oxydation), la gamme de matériaux pour la croissance électrolytique en milieux aqueux est très étendue et la surtension de l'hydrogène est un critère du choix du matériau. En effet, plus la surtension de l'hydrogène est grande, plus le potentiel de travail pourra se rapprocher du potentiel de réduction des terres rares, qui est très négatif. Ainsi la réduction du proton H^+ est limitée et la croissance de l'élément terre rare est favorisée. Cette surtension dépend de la nature intrinsèque de l'électrode pendant les premières couches de croissance, car ensuite la cathode change de nature avec le film qui la recouvre.

La **figure IV.1** représente les surtensions de l'hydrogène obtenues sur différentes cathodes. Nous avons, pour notre étude, choisi le cuivre pour sa surtension et sa conductivité électrique élevées.

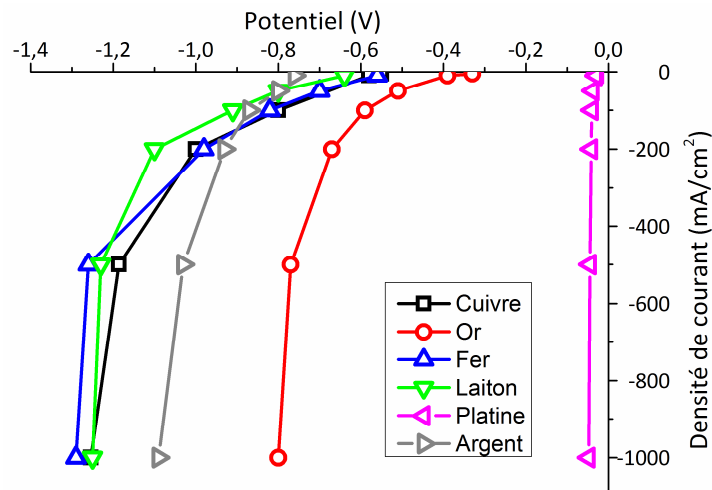


Figure IV.1 : Surtension de l'hydrogène à 25°C pour différents matériaux (d'après [1])

Les conditions oxydantes à l'anode peuvent provoquer la dissolution de l'électrode ou bien la formation de couches isolantes. Les meilleurs matériaux sont souvent coûteux. Nous avons choisi de travailler avec comme anode un fil de platine lors des croissances en micromoulage et une plaque de titane recouverte de platine pour les études faites avec la cellule de Hull.

3 Mode opératoire pour la croissance électrolytique

3.1 Cellule de Hull

3.1.1 Principe

La géométrie de la cellule utilisée joue un rôle important dans la distribution du courant. Afin d'étudier l'influence de paramètres précis ou de fixer certaines conditions expérimentales, des configurations particulières de cellule électrolytique ont été créées. Nous avons choisi d'utiliser une cellule de Hull (**figure IV.2**). Sa structure trapézoïdale permet de positionner les électrodes de façons non parallèles avec un angle parfaitement déterminé, les deux autres parois étant isolantes et parallèles. La cellule de Hull permet d'obtenir une large variation de la densité de courant sur la surface cathodique en une seule expérience. Il est ainsi possible d'apprécier la qualité des films pour l'ensemble de cette gamme de densité de courant en une seule expérience.

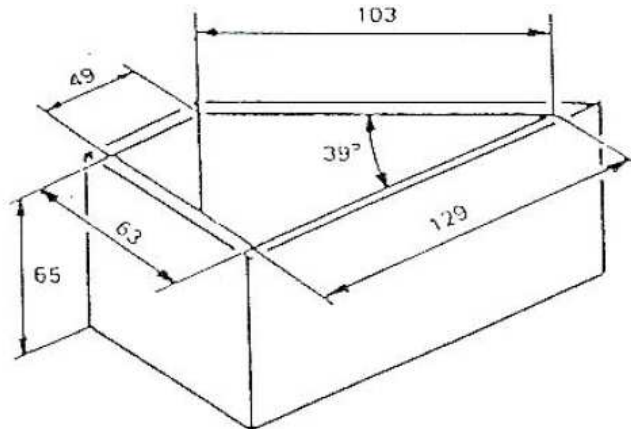


Figure IV.2: Cellule de Hull standard, dimensions indiquées en mm

3.1.2 Mode opératoire avec la cellule de Hull

Toutes les croissances ont été effectués en utilisant une cellule de Hull de 267 ml (Electro-Finish). La cellule de Hull permet la croissance d'un film avec une densité de courant variable sur environ deux décades. La densité de courant locale (mA /cm²) peut être estimée à partir de l'équation empirique de Hull déterminée expérimentalement en considérant une distribution primaire du courant (**équation IV.1**) [2].

$$J = I_{\text{tot}} (42 - 42.8 \log L) \quad (\text{IV.1})$$

Avec I_{tot} le courant total appliqué en A et L la position le long de la cathode à partir de la position la plus éloignée de l'anode qui correspond à l'extrémité faible de la densité de courant en cm. Cette équation est valable pour des dimensions de cathode standardes (10 x 5 cm²).

L'image de la **figure V.3** montre la règle de la cellule de Hull avec laquelle nous estimons la distribution de la densité de courant théorique par rapport à la position le long de la cathode de la cellule de Hull pour un courant total appliqué donné. Elle reproduit les valeurs de la formule IV.1.

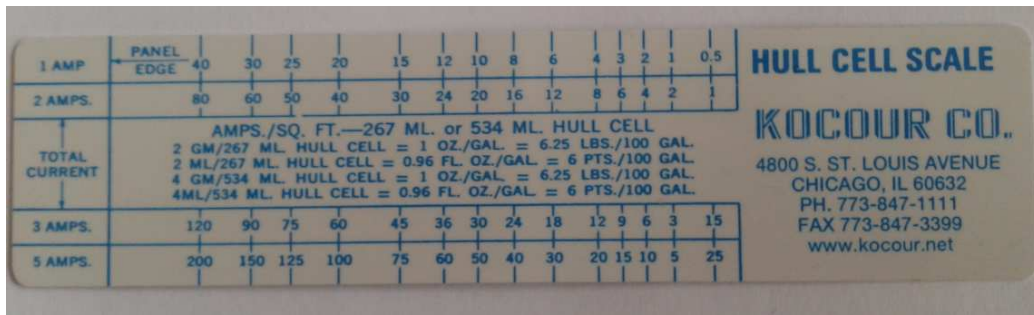


Figure IV.3 : Règle de mesure de la distribution de la densité de courant théorique d'une cellule de Hull standard

La cathode (électrode de travail) est constituée d'une plaque de cuivre (Electro-Finish) reliée à une pince en acier inoxydable pour le contact électrique. Une plaque de titane recouverte de platine (Electro-Finish) constitue l'anode.

La cellule de Hull permet de travailler dans une gamme de densité de courant qui est fonction du courant total appliqué, comme nous l'avons précisé précédemment, mais aussi de la géométrie de la surface conductrice. Dans notre étude la gamme de densité de courant a été ajustée en recouvrant la plaque de cuivre cathodique avec un polymère diélectrique (résine photosensible S1818) à l'exception d'une bande de largeur choisie (mais de longueur égale à celle de la plaque. Ainsi le masquage par la résine permet de réduire la surface cathodique et d'augmenter la gamme de densité de courant balayée. Pour un courant total de 2 A la gamme est de 1 - 100 mA/cm² pour une surface de 10 x 5 cm². Elle s'étend à 2 - 250 mA/cm² pour une surface de 10 x 1,5 cm² et à 5 - 500 mA/cm² pour une surface de 10 x 0,75 cm².

Le courant a été injecté avec un potentiostat AUTOLAB (Metrohm, I_{max} = 2 A). Après la croissance du film, les échantillons ont été immédiatement retirés de la solution, rincés à l'eau désionisée et séchés à l'azote.

3.2 Réalisation de motifs localisés par micromoulage

La technique du micromoulage (voir **figure IV.4**) permet de localiser la croissance du matériau pour obtenir des motifs de géométrie et de taille variables. Les trois étapes principales du micromoulage sont :

- La réalisation d'un moule en résine par lithographie
- La croissance du film par voie électrolytique
- L'élimination du moule de résine

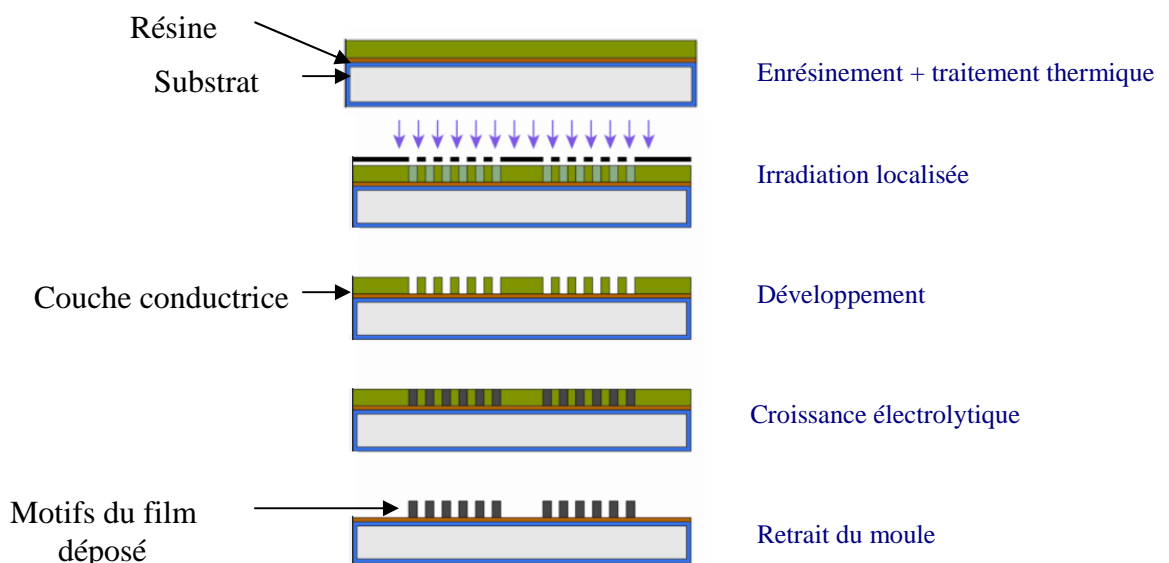


Figure IV.4 : Le procédé de micromoulage

Une fois les moules en résine réalisés par photolithographie d'une résine épaisse, il est alors possible de réaliser la croissance électrolytique dans ces moules. Pour conserver la géométrie déterminée par le moule, l'épaisseur finale des motifs métalliques doit rester inférieure à l'épaisseur du moule en résine. Enfin, le moule est éliminé par dissolution dans l'acétone et seules les structures métalliques restent sur le substrat.

3.2.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont des plaques minces de 2 pouces de diamètre (environ 5cm) de silicium, matériau classiquement utilisé en microfabrication.

La préparation des échantillons consiste dans un premier temps à nettoyer ces substrats pour limiter le nombre d'impuretés superficielles et favoriser l'adhérence des couches déposées ultérieurement.

Le silicium s'oxydant naturellement à l'air, une couche de silice dite native de 2 à 3 nanomètres d'épaisseur est présente en surface. Cette couche est éliminée en utilisant de l'acide fluorhydrique dilué durant 30 secondes. Les substrats sont rincés pendant 3 minutes et soigneusement séchés.

On introduit les substrats une fois nettoyés dans un four d'oxydation pour former une couche de silice dense de 100 nm.

3.2.2 Elaboration de la couche d'amorçage cuivre/chrome

Cette étape consiste à déposer une couche conductrice sur un substrat (SiO_2/Si), pour la croissance électrolytique. Nous avons choisi le cuivre car c'est un bon conducteur électrique et il possède une surtension de l'hydrogène relativement élevée (voir § IV.2).

Le dépôt de cette couche de cuivre a été réalisé par pulvérisation cathodique. Cette technique est l'une des plus courantes pour fabriquer des films minces. Elle consiste à bombarder le matériau à déposer appelé matériau cible par des ions créés à partir d'un plasma de gaz neutre (argon) qui ne réagit pas avec le dépôt en croissance. La cathode portée à une tension négative est fixée sur la cible, alors que l'anode reliée à la masse sert de porte substrat et est disposé parallèlement à la cible. Lorsqu'une différence de potentiel suffisamment élevée est appliquée entre la cible et le substrat, le champ électrique créé entre les électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Les ions Ar^+ sont alors accélérés et arrachent des atomes (matériau à déposer) de la cible qui seront éjectés dans toutes les directions de l'espace. Une partie de ces atomes se déposent sur le substrat, permettant ainsi la croissance de la couche mince.

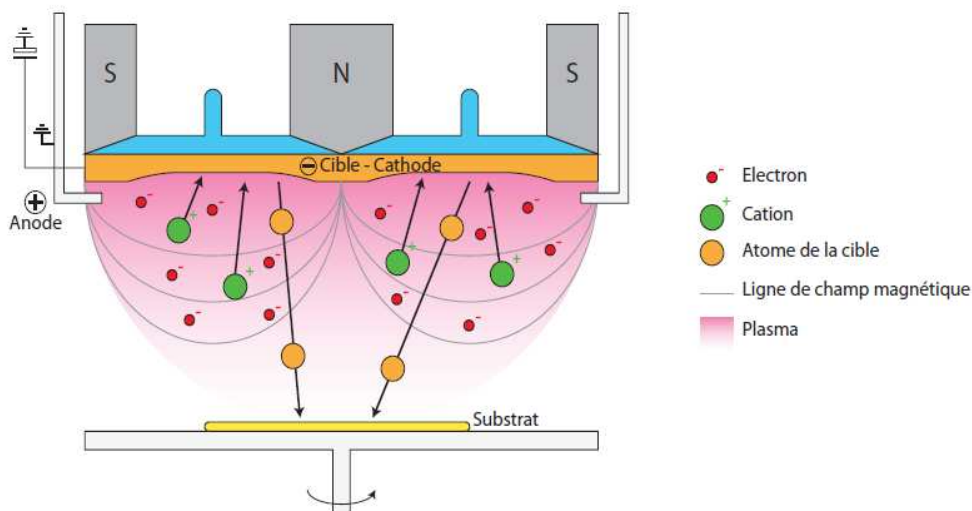


Figure IV.5 : Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

Cette technique permet d'effectuer des dépôts relativement homogènes sur une grande surface. Pour améliorer l'efficacité du système, le bâti à notre disposition (Denton Sputtering System) a été équipé d'un système magnétron, dont les aimants sont placés sous la cible, de manière à créer un champ magnétique intense au niveau de la cathode (**figure IV.5**). Ce champ permet de densifier le plasma au-dessus de la cible, de faciliter la pulvérisation, donc d'obtenir une vitesse de dépôt plus importante.

Nous avons été amenés à déposer deux types de sous-couches par pulvérisation cathodique. Dans un premier temps, nous avons utilisé une sous-couche cuivre/titane (le titane étant le plus couramment utilisé). Par la suite, nous avons utilisé une couche d'adhérence de chrome.

Tous les résultats de croissance présentés dans le chapitre V ont été effectués avec cette dernière sous-couche (cuivre /chrome), ce que nous expliquerons dans ce même chapitre. Les paramètres utilisés pour le dépôt sont représentés dans le tableau suivant :

Matériau	Pression (µbar)	Mode de courant	Tension (V)	Courant (mA)	Puissance (W)	Temps de dépôt (s)
Cu (100 nm)	2	DC	540	400	-	200
Cr (10 nm)	8	RF	477	-	200	40
Ti (10 nm)	8	DC	270	200		250

Tableau IV.2 : paramètres pour la pulvérisation cathodique de la sous-couche Cr/Cu

3.2.3 Elaboration du moule de résine

Le moule est réalisé à la surface de l'échantillon avec un matériau isolant, dans notre cas une résine épaisse de photolithographie. La société Microchemical fournit une résine positive AZ4562 de type Novolac qui, selon les données du fournisseur, permet de couvrir une gamme d'épaisseur allant de 3 à 50 µm. Par dilution ou par enrésinement multiples, il est possible d'obtenir des épaisseurs plus faibles ou plus importantes.

L'enrésinement est effectué par enduction classique (*spin coating*) et permet l'étalement en couche homogène de la résine. La vitesse de rotation, le temps de rotation ainsi que la viscosité de la résine sont les 3 principaux paramètres qui définissent l'épaisseur de la couche finale. Afin d'obtenir les moules de résine avec une épaisseur visée de 10 µm. Nous avons utilisé les paramètres suivants : accélération de 2000 tr/mn/s, et vitesse de 2000 tr/mn pendant 45s,

Le recuit qui suit l'enrésinement a pour effet d'évaporer le solvant et de durcir le film de résine, tout en favorisant son adhérence sur le substrat. Les deux paramètres importants de cette étape sont le temps et la température de recuit. Dans le cas des moules de 10 µm d'épaisseur, le recuit est réalisé avec une rampe de 20 °C à 90 °C en 20 min, puis un plateau de 90 °C pendant 40 min. La résine est ensuite laissée au repos dans la salle blanche pendant 24 h afin de permettre sa réhydratation.

Lors de l'insolation, la résine est exposée à un rayonnement lumineux, dans notre cas un rayonnement ultra-violet à 365 nm, à travers le masque qui définit les motifs. Pendant cette opération, le rayonnement transforme la composition chimique de la résine. La dose utilisée pour les moules de 10 µm d'épaisseur est de 250 mJ /cm².

Enfin, le développement est réalisé en immergeant le substrat dans un révélateur, qui est en général une solution alcaline. Les paramètres pour cette étape de développement sont la dose d'insolation, la concentration du révélateur, le temps d'immersion et l'agitation de la solution. Dans notre cas : un développement de 3 minutes avec une solution contenant du développeur AZ400 et de l'eau désionisée (EDI) en rapport 1 : 4.

3.2.4 Modification de surface du moule par traitement plasma

La surface de la résine est relativement hydrophobe. En effet, l'angle de contact formé par une goutte d'EDI déposée sur le moule de résine est en moyenne de 90° . L'état de surface de la résine doit être modifié afin de faciliter la pénétration de l'électrolyte dans de petits motifs ($< 5\mu\text{m}$) et de faciliter la désorption des bulles d'hydrogène lors de la croissance électrolytique. Nous avons utilisé un traitement plasma d'oxygène pour modifier l'état de surface de la résine. Ce traitement est réalisé à l'aide d'un bâti « Pico » de nettoyage et d'activation de surface. Les paramètres de traitement sont relatés sur le tableau suivant :

Gaz	Pression de travail (mbar)	Puissance du générateur (freq. 40kHz) (W)	Temps de traitement (s)
O ₂	0,8	160	30

Tableau IV.3: Paramètres opératoires du traitement de la surface de résine

Ce traitement conduit à l'abaissement de l'angle de contact à 10° . La surface est ainsi rendue hydrophile.

3.2.5 Croissance électrolytique

La cathode (électrode de travail) et l'anode sont respectivement constituées de l'échantillon et d'un fil de platine. En général, le dispositif comprend une troisième électrode, dite électrode de référence (électrode de sulfate mercurique), utilisée pour mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, c'est-à-dire de l'échantillon (**figure IV.6**)

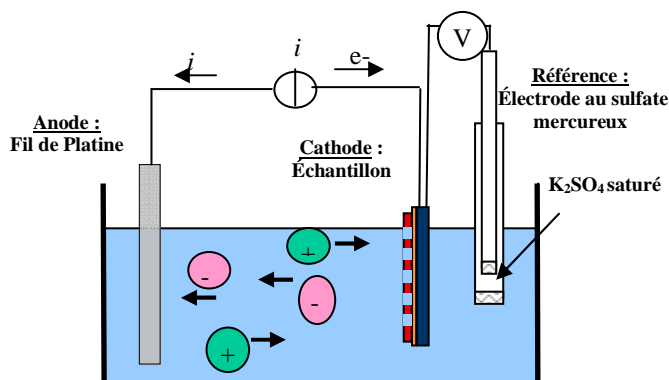


Figure IV.6 : Schéma du dispositif expérimental du dépôt électrolytique

Les conditions de croissance (densité de courant, temps...) seront précisées par la suite. Le courant est injecté avec le potentiostat AUTOLAB (Metrohm, $I_{\text{max}} = 2 \text{ A}$).

Après la croissance du film, les échantillons ont été immédiatement retirés de la solution, rincés à l'eau désionisée puis séchés à l'azote.

4 Solutions électrolytiques

Le bain électrolytique est caractérisé par le choix du solvant et les réactifs utilisés :, les sels dissous dans le solvant, l'électrolyte support et les additifs comme les agents complexants. Le choix d'un couple solvant/électrolyte support doit être effectué sur la base des critères suivants :

- la solubilité des réactifs
- le domaine d'utilisation en potentiel
- une bonne conductivité électrique associée à une valeur assez élevée de la constante diélectrique du solvant seul
- l'inertie chimique et électrochimique du sel vis-à-vis des électrodes et des matériaux constituant la cellule.

Nous allons présenter les choix fait concernant l'électrolyte support et l'agent complexant.

4.1 Choix de l'électrolyte support

L'ajout d'électrolyte support peut s'avérer nécessaire pour :

- augmenter la conductivité de la solution, ce qui a pour effet de diminuer la chute ohmique, de permettre ainsi de mieux contrôler le potentiel de l'électrode de travail et surtout de réduire l'importance de l'effet de Joule.

- fixer la force ionique (un facteur influençant l'activité des ions en solution aqueuse) du milieu à une valeur élevée, ce qui limite les phénomènes capacitifs à une zone de très faible épaisseur au voisinage de l'interface électrolyte/électrode.

- réduire l'importance de la contribution des espèces électro-actives au courant de migration, ce qui simplifie les relations entre courant et concentration.

Nobe [2] a étudié l'influence de l'électrolyte support sur la composition de films de samarium-cobalt obtenus en solution aqueuse et en courant continu. Les teneurs les plus élevées en samarium, obtenues avec les différents électrolytes supports utilisés, sont données dans le tableau suivant :

Electrolyte support	Concentration (mol/l)	Densité de courant (mA /cm ²)	Samarium (%)
Chlorure de potassium	1	50	18
Pas d'électrolyte support	0	50	14,5
Chlorure d'ammonium	1	100	9,7
Sulfamate d'ammonium	1	300	8,1

Tableau IV.4 : Effet de l'électrolyte support sur le taux maximum de samarium

La nature différente des anions implique une variation de la densité de courant nécessaire pour obtenir un taux maximum en samarium, puisque les autres sels de la solution (sels de Sm et de Co) étaient inchangés.

Ces résultats montrent que l'on obtient un taux en samarium supérieur avec les anions Cl⁻ qu'avec les ions NH₄⁺. Cependant, Nobe [4] a montré également que l'utilisation de sulfamate d'ammonium comme électrolyte support donne de meilleurs résultats en comparaison aux sels à base de chlorure en termes de diminution de la contrainte dans les films. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser le sulfamate d'ammonium comme électrolyte support.

4.2 Choix de l'agent complexant

Un agent complexant a été ajouté à la solution électrolytique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, Schwartz et Nobe [2, 4] ont étudié le rôle des agents complexants (glycine, alanine, serine) dans la croissance électrolytique du SmCo en solution aqueuse. Parmi les différents agents complexants utilisés, la glycine permet d'aboutir à une plus forte concentration en éléments terres rares dans le dépôt.

Nous avons choisi d'utiliser la glycine de telle manière que sa concentration soit trois fois celle du cobalt. Il a été démontré par Nobe [5] que pour un rapport [glycine] / [cobalt] de trois, les complexes de cobalt sont plus stables, ce qui conduit à une plus faible concentration en cobalt libre dans la solution permettant ainsi d'obtenir un taux plus élevé en samarium.

Les auteurs ont étudié par la suite l'effet de la concentration en glycine sur la composition des films de samarium-cobalt élaborés en solution aqueuse contenant 1 mol l⁻¹ de sulfamate d'ammonium, 1 mol l⁻¹ de sulfamate de samarium et du sulfate de cobalt avec un rapport [Glycine] / [Co]=3 et en courant continu. Les résultats montrent que le dépôt est métallique à des concentrations en glycine supérieure à 0,1 mol l⁻¹. A faibles concentrations le dépôt est non métallique. L'explication semble être que l'ajout de glycine limite la précipitation de Co(OH)₂ et Sm (OH)₃ par formation de complexes avec les ions Sm³⁺ et Co²⁺.

L'évolution du taux de samarium en fonction de la densité de courant avec différentes concentrations en cobalt est représentée sur la figure suivante :

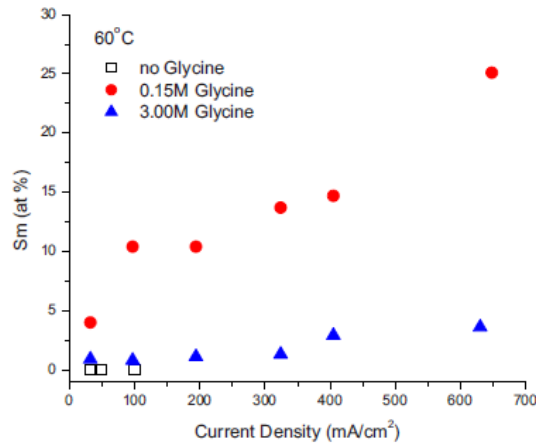


Figure IV.7 : Effet de la concentration en glycine sur le taux de samarium [2]

Les auteurs ont constaté que les films ne contiennent pas de samarium et ce, quelle que soit la densité de courant lorsque la solution électrolytique ne contient pas de glycine.

Le contenu en samarium augmente presque linéairement avec l'augmentation de la densité de courant pour une concentration en glycine de 0,15 mol l⁻¹. L'évolution est identique avec une concentration en glycine à 3 mol l⁻¹, mais avec des valeurs et une pente inférieure. Il y a donc une concentration optimale de la glycine pour obtenir un fort taux de samarium dans les films.

4.3 Mise au point de la solution électrolytique

Une étude importante a été nécessaire pour obtenir une solution électrolytique stable. Les difficultés rencontrées étaient dues à la chimie de la solution. Nous avons préparé dans un premier temps une solution dont la composition, basée sur les études de Nobe et la disponibilité des réactifs, est donnée dans le tableau suivant :

Composés	Concentrations (mol/l)
Chlorure de samarium	1
Sulfate de cobalt	0,05
Sulfamate d'ammonium	1
Glycine	0,15

Tableau IV.5 : Composition de la première solution électrolytique

Le chlorure de samarium et le sulfate de cobalt sont respectivement les sources de cations Sm³⁺ et Co²⁺ susceptibles d'être réduits pendant la croissance. Le samarium (III) doit être en excès par rapport au cobalt (II) afin de favoriser sa réduction. L'ordre avec lequel les produits ont été ajoutés dans 400 ml d'eau désinfectée est : le sulfamate d'ammonium, la glycine, le chlorure de samarium et enfin le sulfate de cobalt. Le pH de la solution était proche de 6 et nous avons observé l'apparition d'un précipité blanc dans la solution après l'ajout du chlorure de samarium. Malgré la présence de ce précipité dans la solution, des tests de croissance de couches minces ont été réalisés en courant continu. La concentration en samarium dans les films a atteint environ 10 %. Mais les dépôts contenaient une grande quantité d'oxygène (40 %), ce que nous avons supposé être lié au pH élevé de la solution. Comme nous l'avons présenté dans le paragraphe (§ III.7.4), ce pH élevé favorise la formation d'hydroxydes de samarium Sm(OH)₃ et de cobalt Co(OH)₂ qui peuvent être incorporés aux films durant la croissance.

Nous avons également réalisé des tests en courant pulsé. Les films obtenus possèdent un taux de cobalt de 72 % et une quantité d'oxygène plus faible (28 %) que dans les films élaborés en courant continu. Cependant ces films étaient pauvres en samarium (2 %). Une hypothèse est que

le précipité dans la solution électrolytique soit constitué d'oxyde de samarium et que sa présence diminue artificiellement la concentration en samarium dans la solution.

Compte tenu des résultats obtenus avec cette solution, nous nous sommes intéressés au moyen de réduire le pH de la solution électrolytique et de découvrir l'origine du précipité, ce qui va être détaillé dans la suite.

4.3.1 Diminution du pH de la solution

Le pH de l'électrolyte est un paramètre primordial intervenant sur la qualité des films élaborés. Si le pH de la solution subit une forte augmentation, cela risque d'amplifier la formation d'hydroxydes métalliques et donc de détériorer les propriétés du film. Ces hydroxydes s'absorbent préférentiellement à la surface de la cathode (échantillon), bloquant ainsi les sites de croissance du samarium et du cobalt.

Nous avons donc ajouté un acide dans la solution afin d'atteindre un pH compris entre 3 et 5 (voir figure III.10). Nous avons choisi l'acide borique (H_3BO_3), souvent utilisé comme tampon pour la croissance. Celui-ci agit comme un acide de Lewis : sa dissociation libère des ions H^+ , selon la réaction de dissociation : $B(OH)_3 + H_2O \rightarrow B(OH)_4^- + H^+$. En pratique, de l'acide borique a été ajouté progressivement (gramme par gramme). Après l'ajout de 7,2 grammes d'acide borique, le pH (initialement de 6) a diminué jusqu'à 4,5 et nous avons observé une dissolution totale du précipité. Nous pouvons donc supposer que l'apparition du précipité provient bien du pH élevé de la solution.

Suite à cela, différents tests de croissance ont été effectués en courant continu avec cette solution. Les résultats montrent que le taux d'oxygène (10 %) est plus faible comparé aux résultats obtenus avec la solution à pH de 6. Le taux en samarium dans les dépôts reste inférieur cependant à 1%.

4.3.2 Origine du précipité

Il aurait été nécessaire de connaître sa composition afin de trouver un moyen rapide et efficace pour l'éliminer ou empêcher son apparition. Cependant, compte tenu de la dangerosité des produits utilisés (samarium et cobalt), il a été impossible d'analyser ce précipité dans notre laboratoire. Différents tests ont toutefois été effectués dans le but de déterminer son origine et d'améliorer la qualité de l'électrolyte.

En se basant sur l'hypothèse que l'origine du précipité pouvait provenir de la présence des ions chlorures, sulfamates ou samariums, différentes compositions de l'électrolyte ont été testées (voir tableau IV.6).

La solution 1 contient les trois types d'anions, cette solution a été utilisée pour les tests de croissance détaillés précédemment. La solution 2 ne contient que des anions Cl^- et SO_4^{2-} . La solution 3 ne contient que des anions sulfamates et SO_4^{2-} .

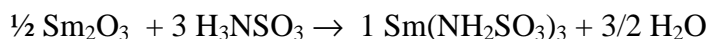
Solutions	Glycine (M)	Sulfamate d'ammonium (mol/l)	Chlorure de samarium (mol/l)	Sulfamate de samarium (mol/l)	Sulfate de cobalt (mol/l)	Observations
Solution 1	0.15	1	1	0	0.05	Formation d'un précipité
Solution 2	0.15	0	1	0	0.05	Formation d'un précipité
Solution 3	0.18	1	0	1	0.06	Pas de précipité

Tableau IV.6 : Composition des solutions tests

Nous avons constaté l'apparition d'un précipité dans la solution (2) malgré l'absence des ions sulfamates, cela nous amène à éliminer l'hypothèse que l'origine du précipité est associée aux ions sulfamates mais qu'elle est plutôt due aux ions chlorures. Pour valider cette hypothèse, nous avons élaboré la solution (3) et nous avons constaté que le précipité n'apparaît pas dans cette solution.

En conséquence, toutes les solutions que nous avons préparées par la suite étaient exemptes de chlorures. Et pour limiter le nombre d'espèces, nous avons utilisé uniquement des anions de type sulfamate.

La procédure est la suivante : nous avons dissous l'acide sulfamique (H_3NSO_3) dans 300 ml d'eau désionisée chauffé à une température de 80°C . Puis nous avons ajouté l'oxyde de samarium (Sm_2O_3). Ce mélange d'acide sulfamique et d'oxyde de samarium est destiné à former du sulfamate de samarium ($\text{Sm}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_3$), selon la réaction suivante :



Par la suite, nous avons ajouté le sulfamate d'ammonium ($\text{NH}_4(\text{NH}_2\text{SO}_3)$) puis la glycine et enfin le sulfamate de cobalt ($\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$). Nous avons maintenu l'eau à une température de 80°C pendant toute la durée de la préparation des solutions.

La composition des différentes solutions est présentée sur le tableau suivant :

solutions	Sulfamate de samarium (mol/l)	Sulfamate de cobalt (mol/l)	Glycine (mol/l)	Sulfamate d'ammonium (mol/l)
0,03 AES	1	0,03	0,09	1
0,06 AES	1	0,06	0,18	1
0,09 AES	1	0,09	0,27	1
0,12 AES	1	0,12	0,36	1
0,03 SES	1	0,03	0,09	0
0,06 SES	1	0,06	0,18	0

Tableau IV.7 : Composition des solutions électrolytiques

5 Techniques de caractérisation

5.1 Mesure de l'épaisseur des films par profilomètre mécanique

L'épaisseur des films a été caractérisée grâce à un profilomètre mécanique. Cet appareil permet de mesurer des épaisseurs ainsi faibles que quelques dizaines de nanomètres. Son principe de fonctionnement est basé sur la mesure de la variation relative de hauteur d'une pointe très sensible (stylet) en contact avec la surface d'un échantillon, lorsque cet échantillon se déplace selon un axe (**figure IV.8**).

Une caméra permet de visualiser l'échantillon et le stylet. L'analyse de la mesure permet de déterminer, entre autre, la hauteur d'une «marche» (équivalent à une profondeur de gravure ou une épaisseur de dépôt), la rugosité de surface, le rayon de courbure d'un échantillon et éventuellement la contrainte induite après traitement ou dépôt.

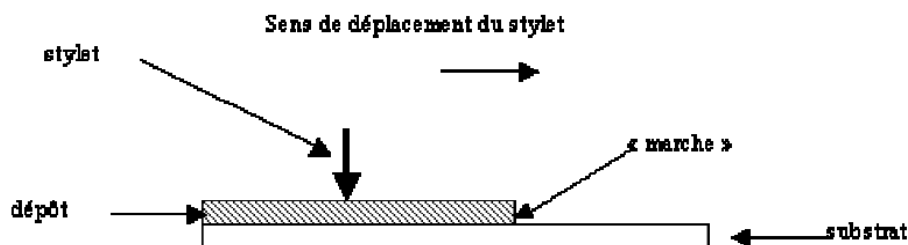


Figure IV.8: Principe de mesure d'une épaisseur

5.2 Morphologie et composition des couches

5.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

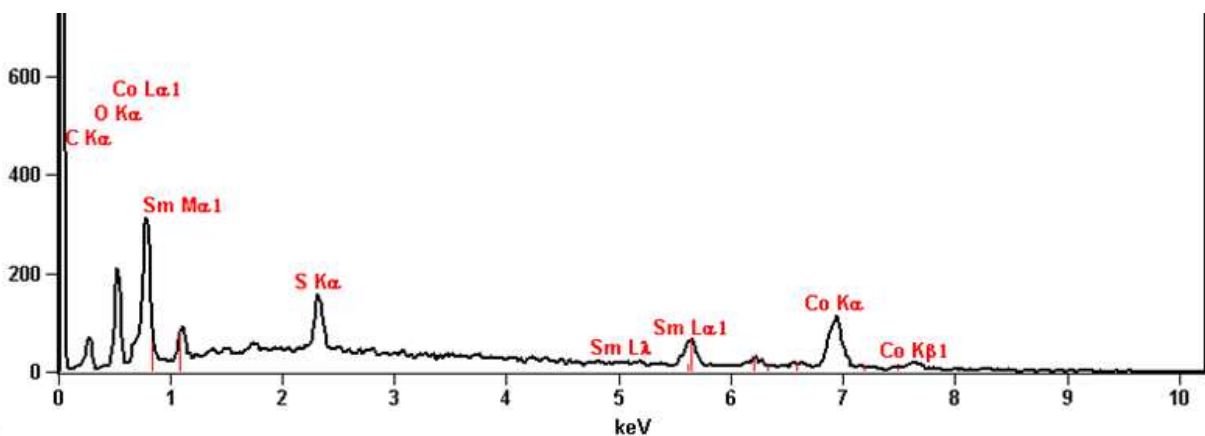
La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique couramment utilisée pour l'étude de tous types de matériaux, notamment à cause de sa simplicité de manipulation et des modes d'analyse qui peuvent être associés à la spectroscopie EDS.

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un ordinateur relié au MEB. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons accélérés (de 5 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, **figure IV.10**) dont la taille dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques. Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique. Pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé. La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans un microscope à balayage.

5.2.2 Analyse par dispersion des rayons X [6]

Le contrôle de la composition de l'alliage élaboré est une étape incontournable dans l'étude de matériaux. Tous les films ont systématiquement été caractérisés par EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Cette technique permet de quantifier un certain nombre d'éléments présents dans le film au moyen de l'analyse de rayons X émis par le film lorsque le faisceau d'électrons à haute énergie le frappe. Cette méthode s'appuie sur le principe selon lequel chaque atome émet un type caractéristique des rayons X qui lui est propre et qui permet de le différencier des autres atomes. Les résultats d'analyse à l'EDS se présentent sous la forme de spectres où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrées. Un exemple de spectre d'un film de SmCo est donné sur la **figure IV.9**.



Element Line	Net Counts	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Co K	1602	71.89	+/- 4.53	86.71	+/- 5.47
Sm L	1023	28.11	+/- 3.52	13.29	+/- 1.66
Total		100.00		100.00	

Figure IV.9 : Exemple de spectre EDS d'un dépôt de SmCo

Le spectre en énergie des photons X est constitué d'une famille de pics superposés à un fond continu. Les raies sont caractéristiques des transitions électroniques entre les couches atomiques

(K, LI, LII, LIII, etc.), apparaissent en séries. Dans chaque série, on distingue les raies par un indice (K_{α} , K_{β} ...) indiquant le niveau d'origine de la transition. Le fond continu est dû au rayonnement X qui est généré par le ralentissement des électrons incidents dans le champ coulombien des noyaux atomiques.

Nous avons choisi, lors de la caractérisation de la composition des films de samarium-cobalt, de quantifier le taux de samarium et de cobalt à partir des raies qui sont détectées à forte énergie (raies L et K respectivement). En effet, comme nous pouvons l'observer sur le spectre de la **figure IV.9**, les pics obtenus à faible énergie correspondant aux raies L pour le cobalt et M pour le samarium sont superposés, ce qui empêche la mesure de la masse de matériau, proportionnelle à la surface des pics. La technique impose que l'énergie des électrons soit environ 50% supérieure à celle des raies analysées. L'ensemble des analyses ont été réalisées avec une énergie de 10 keV.

Le volume analysé à l'aide de cette technique est en forme de poire (**Figure IV.10**) et dépend de l'énergie des électrons incidents. Pour une énergie de 10 keV, des simulations Monte-Carlo ont montré que les dimensions du volume analysé sont d'environ 500 nm en profondeur et en largeur.

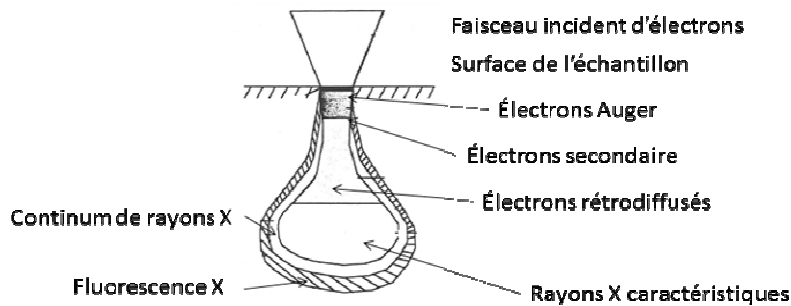


Figure IV.10 : Allure du volume analysé par EDS

6 Références bibliographiques

- [1] E.W.Washburn, “*International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*”, vol. 6, pp. 339-340, 1920
- [2] J. C. Wei, M. Schwartz and K. Nobe,” *Aqueous Electrodeposition of SmCo Alloys: I. Hull Cell Studies*”, Journal of Electrochemical Society, vol.155, pp. D660-D665, 2008.
- [3] De Labachellerie, « *Techniques de fabrication des microsystemes* », Lavoisier, 2004.
- [4] M. Schwartz, N.V. Myung, K. Nobe, “*Electrodeposition of iron group-rare earth alloys from aqueous media*», Journal of Electrochemical Society, vol. 151, pp. C468-C477, 2004.
- [5] K. Nobe, “*Aqueous electrodeposition of magnetic cobalt-samarium alloys*”, Atlanta, GA US, AC25D356FI, 106 105, 2008.
- [6] A. Petit, « *Théorie des spectres atomiques* », Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, vol. 12, n°P2655, pp. 1-22, 1999.

Chapitre V : Etude des films minces de SmCo

1 Introduction

Comme nous l'avons spécifié auparavant, la croissance électrolytique est une technique d'élaboration performante (vitesse de croissance élevée, faible cout). Cependant, la complexité des mécanismes, principalement issue des différents phénomènes électrochimiques et des influences croisées des nombreux paramètres entrant en jeu, ne peut rendre cette technique attractive qu'au prix d'un lourd travail d'optimisation, impliquant d'analyser les propriétés des matériaux élaborés en fonction des paramètres sélectionnés. Cette optimisation de la croissance fait l'objet des travaux présentés dans ce chapitre.

2 Etude avec la cellule de Hull : influence des conditions de croissance

Les résultats publiés dans la littérature sur la croissance électrolytique d'alliages magnétiques terres rares-métaux de transition ont démontré la faisabilité de développer un procédé peu couteux de croissance en solution aqueuse.

Un procédé de croissance électrolytique peut être utilisé avec succès lorsque les conditions clés du procédé sont correctement réunies. Il s'agit entre autres de la composition de la solution électrolytique (ions métalliques, électrolyte support, additif), de la densité de courant et du temps de dépôt.

La cellule de Hull est une méthode rapide et économique pour déterminer l'influence de la densité de courant et donc les conditions optimales de fonctionnement du procédé en un minimum de temps. L'objectif de cette partie est d'établir les conditions de croissance qui pourront être transposées ensuite au micromoulage de films de samarium-cobalt.

2.1 Etude de l'uniformité de la composition des films

L'obtention de dépôts uniformes est conditionnée par l'uniformité de la distribution des lignes de courant. La géométrie de la cellule et la surface de l'électrode de travail sont des facteurs prépondérants de cette distribution. Nous avons ainsi étudié l'influence de la géométrie de l'électrode de travail sur l'uniformité des films dans une cellule de Hull. Les croissances ont été réalisées en courant continu.

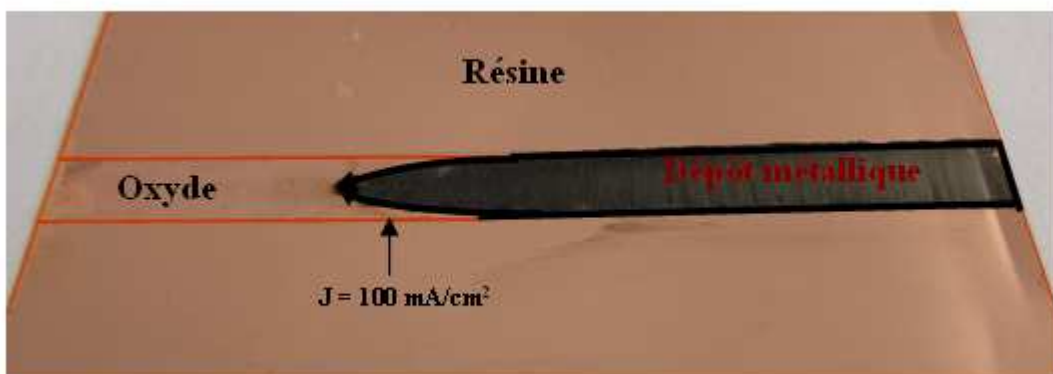


Figure V.1 : image de dépôt effectué dans une cellule de Hull

Nous constatons d'après l'image représentée sur la **figure V.1** que le dépôt est séparé en deux zones. Aux faibles densités de courant, le dépôt est métallique, de couleur grise. Aux densités de courant élevées, le dépôt est rose-jaune, ce qui est la couleur de l'oxyde et / ou de l'hydroxyde de samarium. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il y a deux réductions compétitives, celle des

protons H^+ et celle des cations métalliques. A forte densité de courant, les vitesses de réduction des deux espèces cobalt et samarium atteignent leurs valeurs limites et un fort dégagement d'hydrogène est observé, qui favorise la formation d'hydroxydes par l'intermédiaire d'une augmentation locale du pH à la surface de la cathode. Il existe donc une densité de courant limite (DCL) au-delà de laquelle le film est totalement sous forme d'oxyde. Cette densité de courant limite varie avec la concentration en espèces actives dans la solution, comme nous pouvons le constater dans le tableau suivant :

Solution électrolytique	Conductivité (S/m)	DCL (mA/cm ²)
0,03 SES	7,13	100
0,03 AES	8,36	190
0,06 SES	6,42	190
0,06 AES	-	270

Tableau V.1: Influence de la composition de l'électrolyte sur la conductivité du bain et la densité de courant limite en courant continu

Pour cette raison, la surface de la cathode en contact avec le bain électrolytique a été ajustée, de manière à cibler avec un courant de l'ordre de 1 A une gamme de densité de courant couvrant les valeurs faibles et la DCL. Nous avons donc effectué les dépôts sur une surface de 10 x 1,5 cm² pour les solutions **0,06 AES** et **0,06 SES** et une surface de 10 x 0,75 cm² pour la solution **0,03 AES**.

La **figure V.2** représente le profil du taux de samarium dans les films, à une densité de courant donnée, en fonction de la position verticale (zéro correspondant à la ligne médiane de la bande). L'analyse de la limite entre la zone métallique et la zone non métallique montre qu'à une position donnée le long de la cathode, la densité de courant est plus importante au bord de la bande qu'au centre. La valeur donnée par la formule (IV.1) correspond en fait à la valeur moyenne de la densité de courant, qui correspond à une croissance sans effets de bords.

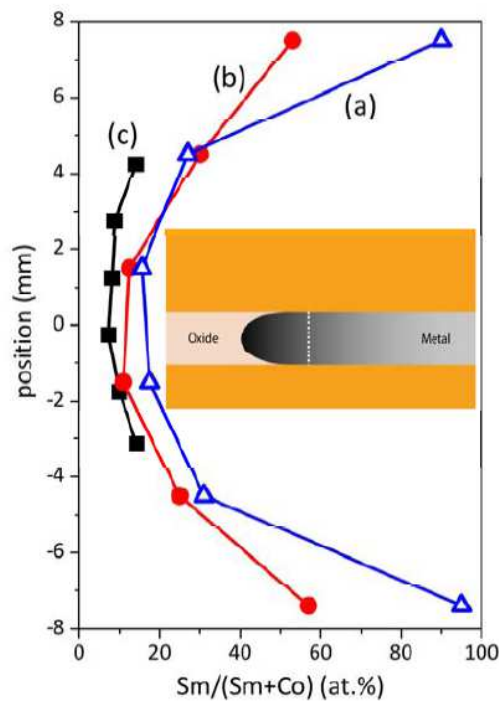


Figure V.2. Composition du dépôt le long de l'alignement pointillé. (a) correspond à $J = 100 \text{ mA/cm}^2$, la solution 0,06 SES et une largeur de bande de 1,5 cm, (b) correspond à $J = 100 \text{ mA/cm}^2$, la solution 0,06 AES et une bande de 1,5 cm, (c) correspond à $J = 25 \text{ mA/cm}^2$, la solution 0,03 AES et une bande de 0,75 cm.

Comme le montre la **figure V.2**, la non-uniformité de la distribution de la densité du courant au niveau de la cathode induit des variations de la composition. En effet, il apparaît que le taux de samarium augmente du centre vers le bord de la bande. Ce phénomène est plus perceptible avec la bande de 1,5 cm de large. À partir de l'ensemble de nos résultats concernant la variation du rapport $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})$ avec la densité de courant, on peut estimer que la densité de courant est d'environ deux fois plus importante au bord de la bande que sur la ligne médiane. Un point intéressant est la partie plate de la courbe dans une bande de 4-5 mm de large, sur laquelle la composition est relativement constante, donc sur laquelle la distribution de la densité de courant est relativement uniforme. Cela indique qu'un défaut d'alignement lors de la mesure la composition le long de la ligne médiane du dépôt n'affecte pas de façon importante les résultats. Dans la suite les résultats sont présentés avec les densités de courant calculées par application de l'équation (IV.1) et des mesures de composition sont effectués sur la ligne médiane de la bande déposée.

2.2 Influence de la densité de courant et du mode d'injection du courant

2.2.1 Composition de l'alliage

La composition des films a été analysée pour les deux modes d'injection : courant continu et courant pulsé. Les expériences ont été réalisées dans la cellule de Hull avec la solution **0.06 SES**. Nous avons effectué la croissance du samarium-cobalt sur une surface de cathode de $10 \times 1,5 \text{ cm}^2$ en courant continu et $10 \times 0,75 \text{ cm}^2$ en courant pulsé. Dans le cas du courant pulsé, le rapport cyclique ($T_{\text{on}} / (T_{\text{on}} + T_{\text{off}})$) a été maintenu égal à 0,1 et le T_{on} est de 1, 5 ou 20 millisecondes. Le temps de dépôt effectif est de 1 minute pour les dépôts en courant pulsé et 5 minutes pour les dépôts en courant continu. Au cours de la croissance électrolytique, le bain électrolytique avait une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et n'était pas agité.

Les films obtenus en courant continu présentent tous l'aspect décrit précédemment : une partie du film est métallique, l'autre est oxydée, ce qui correspond aux faibles et fortes densités de courant respectivement. En revanche, l'aspect métallique a été obtenu sur toute la longueur de la cathode en courant pulsé. La densité de courant limite (DCL) n'est donc pas observable sur la gamme de densité de courant utilisée. Ainsi, la présence du temps T_{off} permet la régénération des ions à la cathode et des densités de courant plus élevées peuvent être utilisées comparativement au courant continu.

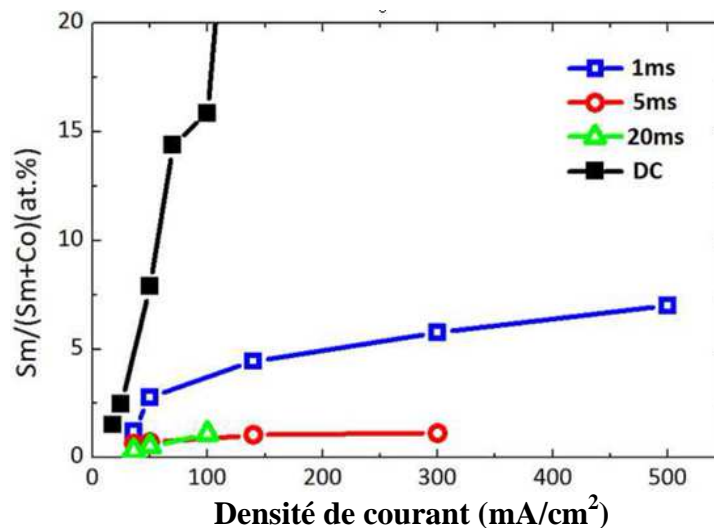


Figure V.3 : Teneur en samarium en fonction de la densité de courant et du mode d'injection du courant.

La **Figure V.3** présente le taux de samarium dans les films en fonction de la densité de courant et du mode d'injection de courant. Il n'a jamais pu être possible d'analyser la gamme entière de la densité de courant à cause du décollement d'une partie du film (pendant la croissance et le séchage). D'autre part, nous avons observé qu'à forte densité de courant un important dégagement d'hydrogène peut détériorer la surface du film et le rendre plus fragile, ce qui favorise le décollement du film lors du séchage.

Dans les deux modes d'injection du courant, continu et pulsé, le rapport $Sm / (Sm+Co)$ augmente avec la densité de courant. Ce résultat, conforme aux résultats relatés dans la littérature, était prévisible étant donné le potentiel de réduction très négatif du samarium.

En courant pulsé, le taux de samarium diminue avec la durée d'impulsion. Zhang [5] a signalé la même évolution et a expliqué cela par une diminution de la cinétique de réduction de Sm (III), liée à une augmentation locale du pH à proximité du dépôt. Cette augmentation du pH peut en effet favoriser la formation d'hydroxydes de samarium et de cobalt. En outre, le complexe polynucléaire électroactif permettant la croissance simultanée de samarium et de cobalt est sensible au pH. Ces deux phénomènes s'opposent à la réduction du samarium, ce qui expliquerait le taux de samarium limité à 7 % que nous avons mesuré en courant pulsé.

Ce phénomène impliquerait, pour les mêmes raisons, un faible taux de samarium en courant continu. Un maximum de 20 % a toutefois été mesuré, ce qui invalide l'hypothèse présentée par Zhang.

Nous pensons qu'une explication à la faible teneur en samarium en courant pulsé comparé au courant continu peut être trouvée dans le processus de dépôt pulsé (voir **figure V.4**). Pendant le temps d'impulsion T_{on} , les éléments samarium et cobalt sont réduits à la surface de la cathode (voir **Figure V.4 (a)**), ce qui a pour conséquence une diminution des cations $Co(II)$ dans la couche de diffusion (voir **figure V.4 (b)**). La concentration en samarium étant en excès dans la solution comparé au cobalt, ce phénomène d'appauvrissement de la couche de diffusion en ions samarium ne se produit pas. Durant le temps de pause T_{off} , nous observons deux phénomènes : la régénération de la couche de diffusion en ions $Co(II)$ et la gravure du film déposé. Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la faible teneur en samarium. Tout d'abord, sachant que la réduction du samarium est associée à la présence d'ions cobalt, nous pouvons supposer que la quantité d'ions $Co(II)$ régénérés dans la couche de diffusion soit insuffisante pour permettre la réduction d'une quantité élevée de samarium. D'autre part, nous pouvons supposer que l'électrolyte grave préférentiellement le samarium pendant le T_{off} .

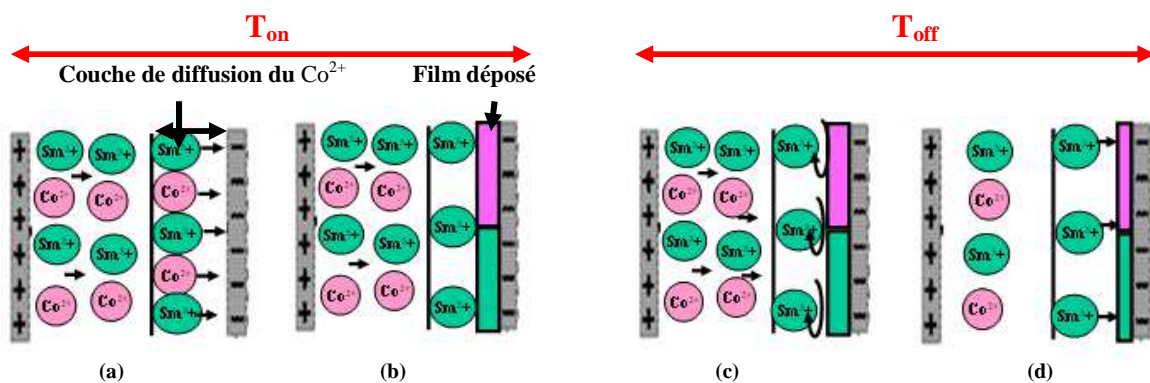


Figure V.4 : Schéma représentatif de la croissance en courant pulsé

2.2.2 Vitesse de croissance

La vitesse de croissance des films est calculée d'après la mesure de l'épaisseur du film par profilométrie mécanique. La présence des bords isolants entraîne une non-uniformité de la distribution du courant en travers de la bande. Cela induit une augmentation de l'épaisseur à proximité du bord de la bande (voir § **V.2.1**). Pour cette raison, les épaisseurs ont été déterminées à une distance de 3 à 4 mm du bord.

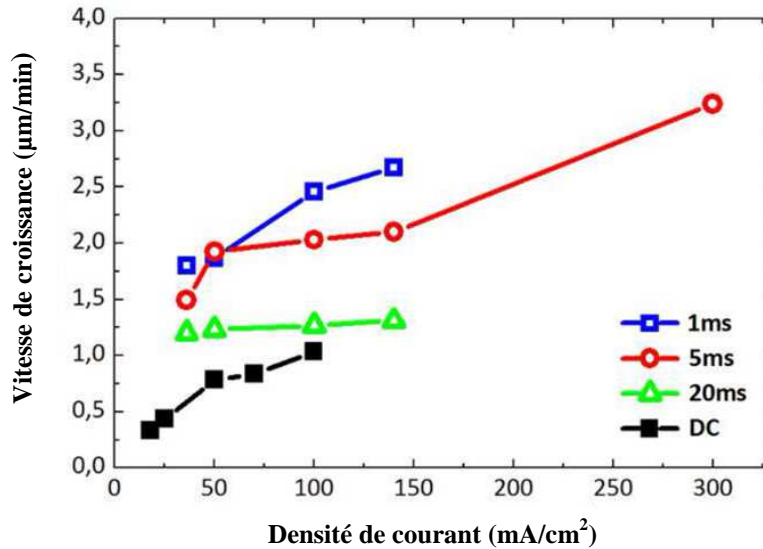


Figure V.5 : vitesse de croissance des films SmCo en fonction de la densité de courant

Les vitesses de croissance (**figure V.5**) ne varient pas linéairement avec la densité de courant. Cela indique que l'efficacité du courant diminue avec la densité du courant. Une partie du courant total injecté est utilisée pour réduire le samarium et le cobalt, l'autre partie est utilisée pour réduire des protons.

Les vitesses de croissance sont plus élevées en courant pulsé qu'en courant continu et ces vitesses de croissances diminuent avec l'augmentation du T_{on} . Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'en courant continu, le samarium et le cobalt sont réduits jusqu'à épuisement total des ions samarium et cobalt ou des complexes à la surface de la cathode. Après cela, la réduction des protons principalement a lieu. En revanche, en courant pulsé, le temps de pause T_{off} va permettre de régénérer la surface de la cathode en ions samarium et cobalt.

2.3 Influence de la concentration en espèces actives dans l'électrolyte

Quelques équipes ont élaboré de façon spécifique des électrolytes permettant de déposer un alliage de samarium-cobalt (voir chapitre III) et ces variétés d'électrolytes ont fait l'objet de diverses caractérisations et d'études à propos de leur influence sur les propriétés du dépôt. Toutefois, peu de ces études présentent des résultats complets (en termes de composition par exemple) en fonction de la composition de l'électrolyte. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence de la concentration en espèces actives dans la solution sur les propriétés des films afin d'optimiser leurs qualité.

Etant donné le faible taux de samarium obtenu en courant pulsé, nous avons mené cette étude en courant continu.

2.3.1 Concentration en cobalt

Différentes solutions ont été utilisées, avec des concentrations en Co (II) variant de $0,03 \text{ mol l}^{-1}$ à $0,12 \text{ mol l}^{-1}$. La **figure V.6** représente le taux de samarium en fonction de la densité de courant. Les résultats montrent que les concentrations relatives de Sm (III) et de Co (II) introduites dans la solution influent sur le rapport $\text{Sm} / (\text{Sm} + \text{Co})$ dans le film. Les solutions contenant $0,03$ et $0,06 \text{ mol l}^{-1}$ en Co (II) conduisent à un taux de samarium variant linéairement de 0 à 100 % pour une densité de courant variant de 0 à la densité de courant limite DCL. Cette valeur de DCL dépend de la concentration en Co (II) : 280 mA/cm^2 et 400 mA/cm^2 pour $0,03$ et $0,06 \text{ mol l}^{-1}$ de Co (II) respectivement.

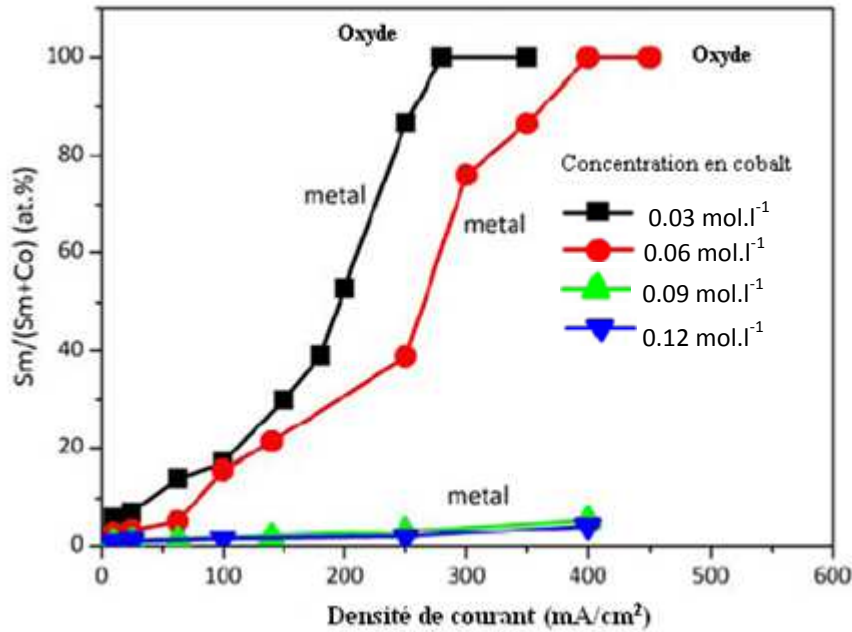


Figure V.6: Influence de la concentration en ions cobalt dans l'électrolyte sur le taux de samarium en fonction de la densité de courant.

Les films élaborés avec les solutions contenant 0,09 et 0,12 mol l⁻¹ d'ions cobalt présentent un faible taux de samarium aux densités de courants étudiées et les valeurs de DCL ne sont pas mesurables dans la gamme de densité de courant explorée. Nous pouvons expliquer cela par le fait qu'une faible concentration en cobalt induit un déplacement de l'équilibre vers la formation du complexe biatomique qui permet la réduction progressive des ions Sm (III) et Co(II). A l'opposé, avec une concentration élevée en cobalt, une partie des ions Co(II) reste en solution. Ils sont réduits sur la cathode, ce qui a pour conséquence d'enrichir les films en cobalt. De ce fait, une solution faiblement concentrée en cobalt a un effet favorable pour l'obtention d'un taux de samarium élevé dans les films.

2.3.2 Electrolyte support

Les électrolytes supports sont des composés (sels, acide, bases) fortement solubles et dissociés. Leurs rôle est d'augmenter la conductivité électrique des électrolytes.

Nous avons choisi d'utiliser, pour la préparation des bains électrolytiques le sulfamate d'ammonium, qui est un électrolyte support couramment utilisé en croissance électrolytique. Différentes solutions, contenant la même concentration en ions Co (II) et Sm(III), ont été élaborées avec et sans électrolytes support. La conductivité de ces solutions est donnée dans le **tableau V.1**, ainsi que les valeurs des densités de courants limites estimées à partir de la couleur du dépôt.

En dépit d'une faible variation de la conduction électrique, l'ajout de sulfamate d'ammonium permet une grande variation de la densité de courant limite. En effet, il permet une meilleure conductivité électrique de la solution, donc une vitesse de croissance élevée sans incorporation de précipités dans le dépôt. Le résultat est une augmentation de la densité de courant limite de 100 et 190 à 190 et 270 mA/cm² pour des concentrations en Co (II) de 0,03 et 0,06 mol l⁻¹ respectivement. Nous pouvons expliquer cette grande variation de la densité de courant limite par le fait que les ions ammonium peuvent agir en tant que ligands et former des complexes avec les ions métalliques samarium et aussi neutraliser les ions hydroxydes former lors de la réduction du solvant, empêchant ainsi la formation des hydroxydes[3].

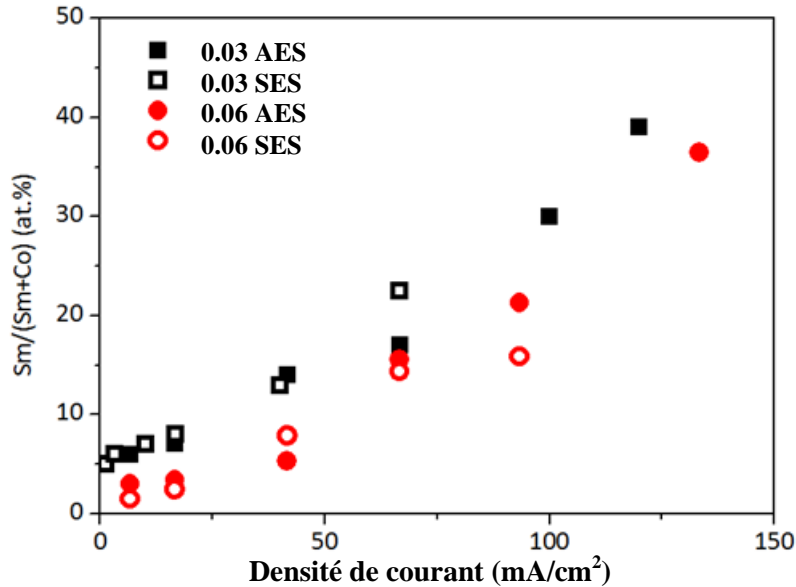


Figure V.7 : Influence du sulfamate d'ammonium sur le rapport Sm / (Sm + Co) dans le dépôt. Le temps de croissance est de 5 min.

Comme le montre la **figure V.7**, l'électrolyte support influe peu sur le taux de samarium pour les deux concentrations en cobalt 0,03 et 0,06 mol l⁻¹. En outre, en présence ou en l'absence d'électrolyte support, il est nécessaire d'appliquer une densité de courant plus importante avec la solution contenant 0,06 mol l⁻¹ en Co (II) qu'avec celle contenant 0,03 mol l⁻¹ pour atteindre un même taux de samarium (cf § V.2.3.1).

2.4 Influence du temps de croissance

Nous avons vu précédemment l'intérêt d'ajouter un électrolyte support dans la solution, il permet d'augmenter la densité de courant limite et d'obtenir ainsi une gamme de densité de courant utile plus large. Pour cette raison, nous avons poursuivi l'étude avec la solution contenant l'électrolyte support (solution 0,06 AES).

L'influence du temps de croissance a été étudiée. La **figure V.8** représente le rapport Sm/(Sm+Co) en fonction de la densité de courant pour des temps de croissance de 1, 2, 5 et 10 minutes. Ces résultats montrent que pour une densité de courant inférieure à 70 mA/cm², la teneur en samarium dans le film ne dépend pas du temps de croissance. Au-dessus de cette valeur, le taux de samarium augmente dans le film avec le temps de croissance.

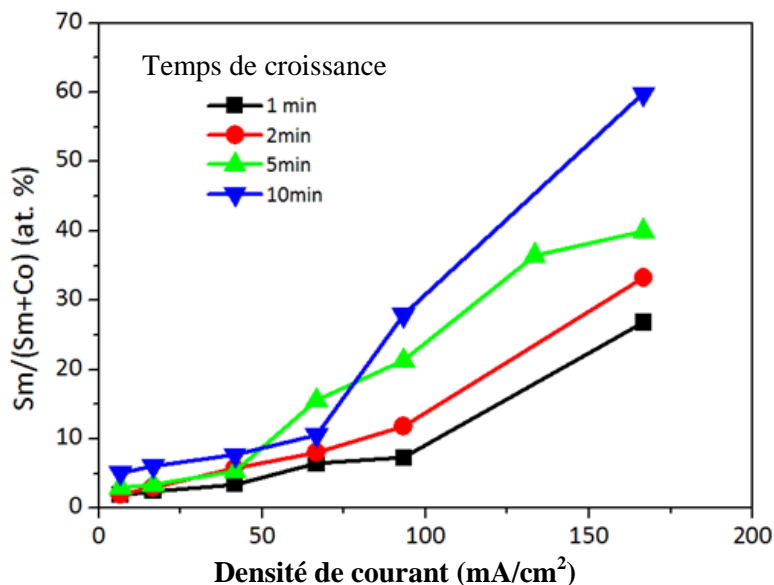


Figure V.8 : Influence du temps de dépôt sur le taux de samarium dans les films obtenus avec la solution 0.06 AES.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine densité de courant a lieu un appauvrissement local des ions cobalt à la surface de la cathode. Etant donné et que le samarium ne peut pas être réduit seul, mais seulement en la présence des ions Co (II) et de la glycine, une augmentation du temps de croissance permettrait de régénérer les ions Co (II) nécessaires à la réduction du samarium.

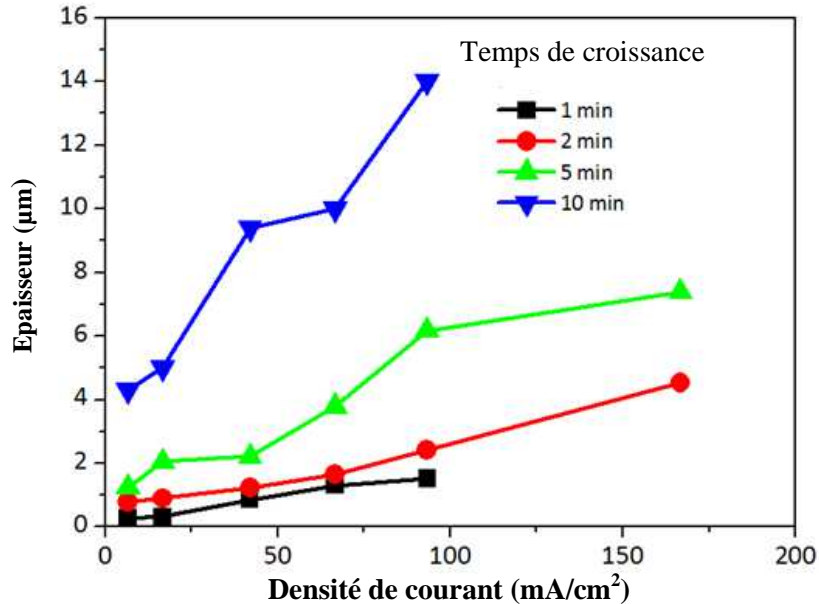


Figure V.9 : Influence du temps de croissance sur l'épaisseur d'un film (solution 0.06 AES)

Les courbes expérimentales donnant l'épaisseur du film en fonction de la densité de courant appliquée pour la solution 0,06 AES, avec des temps de croissance de 1, 2, 5 et 10 minutes, sont représentées sur la **figure V.9**. On peut voir que l'épaisseur augmente quasi-linéairement avec la densité de courant, à temps de croissance donné, ce qui est caractéristique d'une croissance qui n'est pas limitée par la diffusion et dont l'efficacité est indépendante de la densité de courant. De plus, l'épaisseur du film augmente linéairement avec le temps de croissance, ce qui montre que le processus de croissance est constant tout au long de l'expérience.

Les vitesses de croissance sont importantes, de l'ordre de 1 µm/min pour une densité de courant de 100 mA/cm². Ainsi, il est possible d'obtenir des films épais, jusqu'à plusieurs microns, avec des temps de croissance raisonnable, ce qui est encourageant pour l'intégration des micro-aimants dans les MEMS.

3 Etude avec la cellule de Hull : contamination en oxygène

Comme nous l'avons dit précédemment (**voir § III.7**), la croissance électrolytique de samarium-cobalt à partir d'une solution aqueuse est particulièrement difficile à mettre en œuvre, à cause du potentiel d'équilibre très bas de l'élément terre rare par rapport au potentiel de décomposition de l'eau. Au potentiel nécessaire pour réduire le samarium, un fort dégagement d'hydrogène et une augmentation conséquente du pH ont lieu à la surface de la cathode. Lorsque le pH devient supérieur à 6 les deux éléments terre rare et métal de transition s'hydrolysent formant des hydroxydes de samarium et de cobalt (Sm(OH)₃ et Co(OH)₂) [4].

La formation et l'incorporation d'oxydes et/ou d'hydroxydes dans les films détériorent leurs propriétés fonctionnelles. Nous avons donc analysé l'influence des conditions de croissance de manière à limiter la contamination en oxygène. Tout d'abord, nous avons analysé un certain nombre d'échantillons à différentes profondeurs pour déterminer si la présence en oxygène correspond à une contamination en surface ou dans le cœur du film. En effet, si la contamination

en oxygène provient de l'oxydation du film pendant le rinçage et la mise en l'air, l'analyse fera apparaître une oxydation de surface.

Nous avons donc étudié l'influence de l'énergie appliquée lors des mesures de la composition avec l'EDS étant donné que la profondeur d'analyse de cette technique augmente avec l'énergie des électrons. Des spectres ont été effectués avec différentes énergies (5, 10 et 20 kV) afin de déterminer la composition du film au même point mais à différentes profondeurs. Les résultats de l'analyse d'un échantillon de 2 μm d'épaisseur sont présentés dans le tableau suivant :

Energie des électrons	5kV	10kV	20kV
Sm (%.at)	6	4	5
Co (%.at)	54	70	62
O (%.at)	40	26	33
Profondeur d'analyse (nm)	70	530	1500

Tableau V.2 : compositions d'un film à différentes énergies d'analyse en EDS

Nous pouvons constater que la présence d'oxygène est plus importante lorsque l'énergie des électrons est faible. Pour une énergie de 5 kV, correspondant à une profondeur d'analyse de 70 nm environ, le taux d'oxygène mesuré est de 40 %. Lorsque la profondeur d'analyse augmente, ce taux diminue légèrement mais reste important.

Cela semble montrer que la contamination est principalement localisée dans le cœur du matériau, avec une légère oxydation de surface.

3.1 Influence de la concentration en cobalt dans le bain électrolytique

L'influence de la concentration en Co (II) dans l'électrolyte a aussi été étudiée sur la contamination en oxygène. La **Figure V.10** représente le taux d'oxygène obtenu en courant continu pour des solutions contenant de 0,03 à 0,12 mol l⁻¹ de Co (II) et avec électrolyte support.

Cette figure montre que la contamination en oxygène augmente avec la densité du courant. Elle est en outre plus faible pour les solutions fortement concentrées en cobalt comparé aux solutions faiblement concentrées en cobalt.

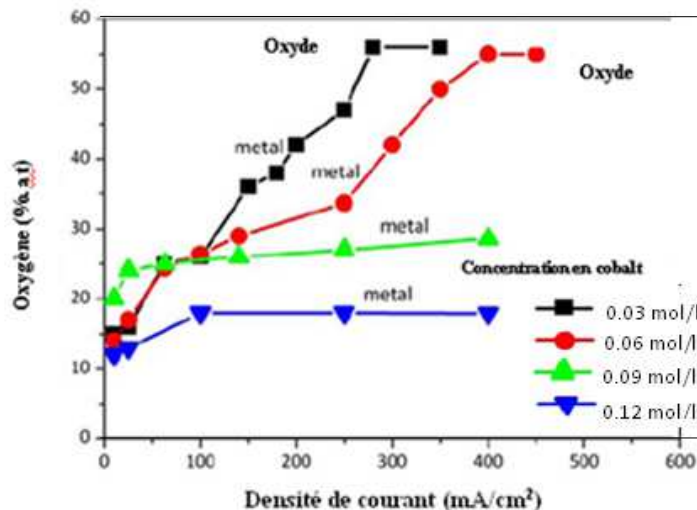


Figure V.10 Influence de la concentration en ions de cobalt sur la teneur en oxygène

En comparant ces résultats à ceux de la figure V.6, on peut voir que l'évolution de la teneur en oxygène semble liée à celle du samarium dans le film. Cela confirme l'hypothèse que la contamination provient de l'incorporation de précipités d'hydroxydes de samarium et de cobalt, dont la formation est serait due à une augmentation locale du pH près de la cathode.

Au vu des résultats, il n'y a donc pas de minimisation possible de la contamination en oxygène par le biais de la concentration en ions Co (II) dans l'électrolyte aqueux.

3.2 Influence de la densité de courant et du mode d'injection du courant

G. Zangari [5] a montré dans son étude sur la croissance de nanoparticules de samarium-cobalt qu'un courant pulsé permettait de limiter la contamination en oxygène. Nous avons donc étudié l'influence du mode de courant.

Nous avons choisi d'effectuer ces essais avec la seule solution 0,06 SES après avoir constaté que la concentration en cobalt ne permet pas de minimiser la contamination en oxygène en courant continu. Il ne nous a donc pas semblé nécessaire de réaliser cette étude avec l'ensemble des solutions que nous avons préparé.

La Figure V.11 montre la variation de la contamination en oxygène dans les films en fonction de la densité de courant et du mode d'injection de courant.

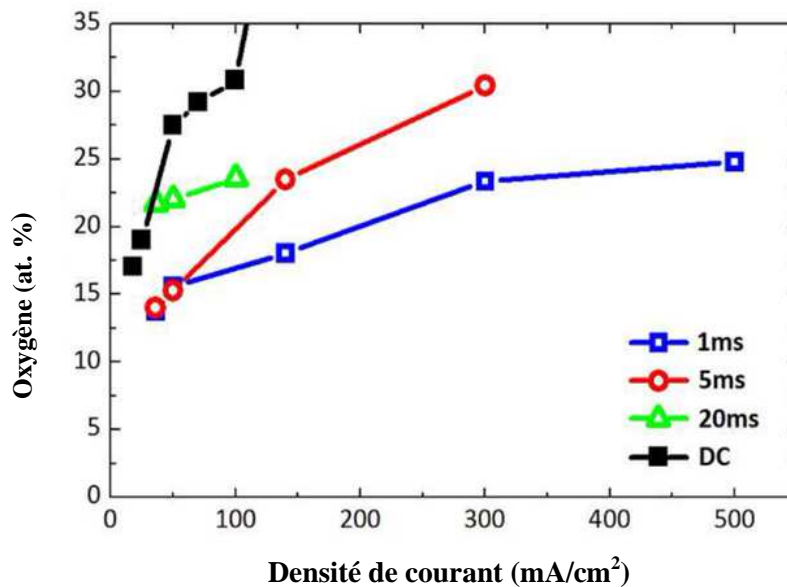


Figure V.11 : Teneur en oxygène en fonction de la densité de courant et du mode d'injection de courant avec la solution 0.06SES.

Quel que soit le mode de courant, une augmentation de la densité de courant ou de la durée d'impulsion induit une incorporation plus élevée en oxygène dans les films. Comme nous l'avons expliqué précédemment (voir § III.7) la réduction de l'eau a lieu à un potentiel plus élevé que celui de la réduction du samarium et du cobalt.

Une densité de courant élevée et/ou un temps d'impulsion long induit un épuisement des cations métalliques à la surface de la cathode, ce qui favorise la réaction de décomposition de l'eau et augmente ainsi les teneurs en oxydes / hydroxydes potentiellement formés.

Dans la suite de nos travaux, nous avons donc choisi un mode d'alimentation en courant continu qui nous permet d'obtenir des taux de samarium plus élevés qu'en courant pulsé.

3.3 Influence de l'électrolyte support

Comme nous pouvons le voir sur la figure V.12, la présence de sulfamate d'ammonium dans l'électrolyte semble conduire à une diminution de la contamination en oxygène, en particulier pour la solution contenant 0,03 mol l⁻¹ de Co (II). Comme cela a été expliqué précédemment (§

V.2.3.2), les ions ammonium (NH_4^+) présents à la surface de la cathode neutralisent les ions hydroxydes formés par la réaction de décomposition de l'eau.

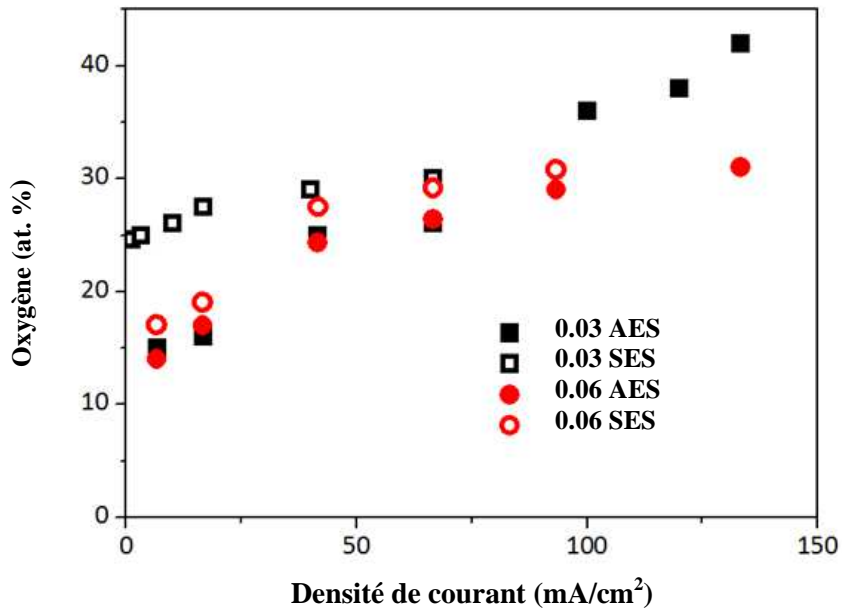


Figure V.12: Influence de l'électrolyte support sur le taux d'oxygène dans les films. Le temps de croissance est de 5min.

L'ajout d'électrolyte support limite donc légèrement la contamination en oxygène dans les films. En outre, la modification de la concentration en Co (II) ne modifie pas le processus impliqué dans l'incorporation d'oxygène dans les films : plus la teneur en samarium est élevée, plus la contamination en oxygène augmente.

3.4 Influence du temps de croissance

La **figure V.13** représente la teneur en oxygène dans les dépôts pour des temps de croissance de 1, 2, 5 et 10 minutes. Ces films ont été élaborés avec la solution 0,06AES.

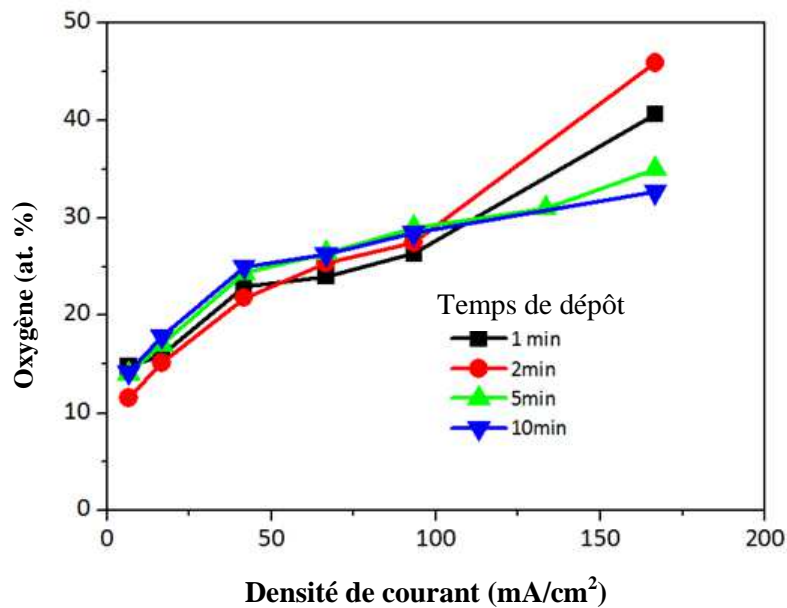


Figure V.13 : Influence du temps de croissance sur la teneur en oxygène dans les dépôts.

Un temps de dépôt long semble avoir un effet bénéfique sur la diminution de la contamination en oxygène. Pour un temps de croissance de 10 minutes le contenu en oxygène dans les films est 10

% plus faible que pour un temps de 1 à 2 minutes. La densité de courant doit toutefois être supérieure à 70 mA/cm^2 . Ce résultat n'est pas observé pour des densités de courant inférieure à 70 mA/cm^2 , le contenu en oxygène ne variant alors pas avec le temps de dépôt. Si nous comparons ces résultats à la figure V.8, nous constatons que l'évolution de la contamination en oxygène suit celle du samarium lorsque la densité de courant reste inférieure à 70 mA/cm^2 . Ce résultat confirme qu'il existerait bien un lien entre la contamination en oxygène et le taux de samarium.

3.5 Synthèse des résultats obtenus sur le taux de samarium et le taux en oxygène

La figure V.14 résume la composition de l'ensemble des films élaborés dans la cellule de Hull. Les différentes concentrations d'ions Co (II) dans l'électrolyte sont représentées, ainsi que la présence ou l'absence de l'électrolyte support et les différents temps de dépôts de 1, 2, 5 de 10 min. La tendance globale est à une augmentation quasi linéaire de la teneur en oxygène avec le samarium en dessous de 20 %, puis une stationnarité de la teneur en oxygène lorsque le taux de Sm est supérieur à 20 %. L'influence de la concentration en Co (II) n'est pas évidente dans la minimisation de la contamination en oxygène dans les dépôts. Toutefois, la présence d'électrolyte support et un temps de croissance élevé semblent conduire à une teneur en oxygène plus faible. Ces résultats doivent toutefois être vérifiés par une analyse (en particulier de la contamination en oxygène) dans l'épaisseur du film et avec des méthodes plus appropriées que l'EDS pour les éléments légers.

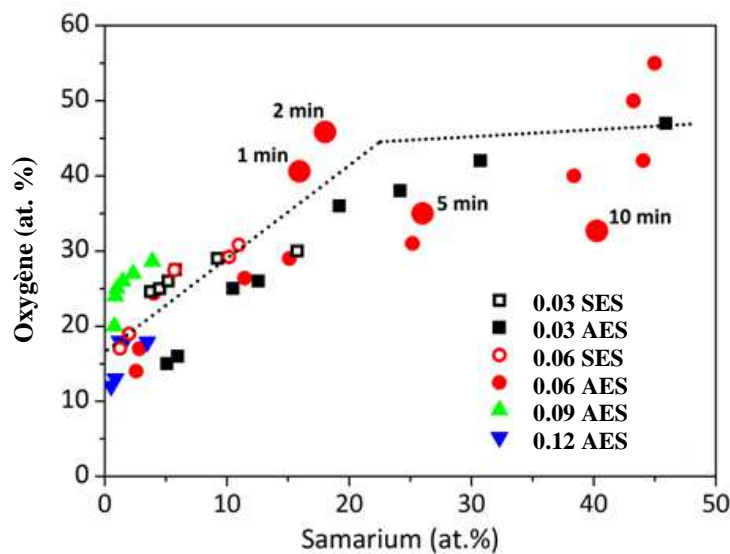


Figure V.14: Résumé des différents dépôts. Lien entre les teneurs en oxygène et le taux de samarium.

3.6 Conclusion

La croissance électrolytique de samarium-cobalt en solution aqueuse a été étudiée dans une cellule de Hull. Des teneurs en samarium et des épaisseurs élevées ont été obtenues : jusqu'à 50 % en samarium dans les dépôts et plusieurs microns d'épaisseur. Cependant, la contamination en oxygène reste trop importante pour obtenir des propriétés magnétiques intéressantes. Les résultats montrent également que l'élaboration d'alliages avec un rapport Sm/(Sm+Co) relativement élevé est accessible uniquement en courant continu. En effet, le courant pulsé permet d'obtenir une contamination faible en oxygène dans les films, mais, le taux de samarium est limité à 7 %.

Nous avons observé une densité de courant limite au-delà de laquelle le contenu du film est principalement constitué d'oxyde de samarium. Cette densité de courant limite dépend de la nature de l'électrolyte (présence d'électrolyte support et la concentration en cobalt). Il faut aussi

noter qu'une faible concentration de Co (II) (0,03 et 0,06 mol l⁻¹) favorise l'incorporation de samarium dans les films. Deux paramètres d'élaboration ont été ciblés pour limiter la contamination en oxygène : l'ajout d'électrolyte support et un temps de dépôt long.

Les études présentées dans la suite tiennent compte des contraintes de compatibilité avec la technologie MEMS (substrat en silicium, technologie de dépôt de la sous-couche de croissance, lithographie, etc). Elles tiennent compte des résultats obtenus dans la cellule de Hull pour le moulage de Sm-Co.

4 Etude du moulage et du micromoulage du film

Sur des substrats de silicium oxydé puis recouverts d'une sous-couche de croissance (cuivre/chrome) (voir § IV.3.2.2), une étape de lithographie UV de la résine épaisse AZ4562 a permis de réaliser des moules d'une épaisseur de 10 µm. Plusieurs géométries ont été réalisées : des motifs carrés de 1 mm x mm et des micro-motifs de tailles comprises entre 5 et 100 µm.

Les motifs ainsi réalisés par micromoulage ont été analysés par EDS et profilométrie mécanique afin de déterminer leurs compositions et leurs épaisseurs.

4.1 Composition des motifs (motifs carrés de 1mm x mm)

L'influence de la densité de courant et de la concentration en cobalt sur la composition des films a été étudiée. Compte tenu des résultats obtenus précédemment avec la cellule de Hull, nous avons choisi d'utiliser les solutions 0,06 SES et 0,03 SES avec des densités de courant variant respectivement de 35 à 100 mA/cm² et de 15 à 50 mA/cm². Nous avons d'autre part choisi de travailler dans la gamme de densité de courant utile, c'est-à-dire en dessous de la densité de courant limite (voir tableau V.1).

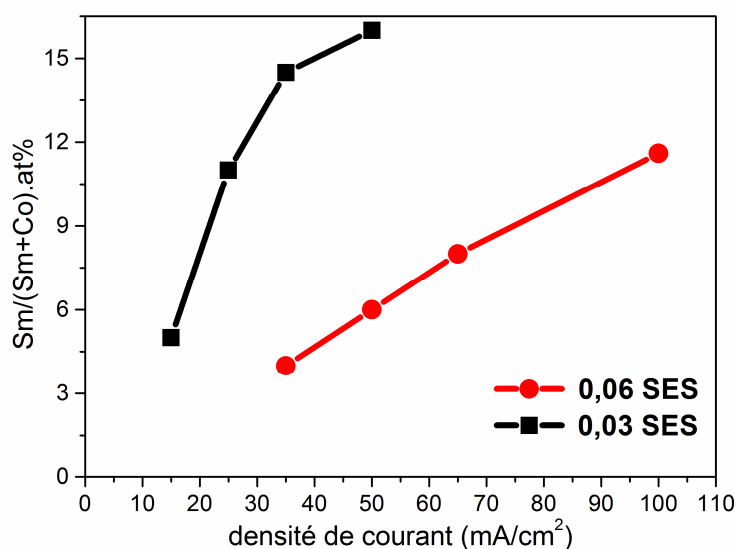


Figure V.15 : rapport Sm/(Sm+Co) en fonction de la densité de courant

Comme observé dans la cellule de Hull, le taux de samarium augmente avec la densité de courant, quelque soit la concentration en Co (II) dans l'électrolyte. Nous pouvons également constater qu'un taux élevé en samarium (16 %) peut être atteint avec la solution 0,03 SES pour une densité de courant de 50 mA/cm². Comme dans la cellule de Hull, la densité de courant nécessaire pour atteindre un taux de samarium donné est plus important pour la solution contenant 0,06 mol l⁻¹ de Co (II) que pour la solution contenant 0,03 mol l⁻¹. En effet, une solution moins riche en ions Co (II) libres favorisera l'incorporation du samarium dans les films par la formation de complexes hétéro-biatomiques.

4.2 Vitesse de croissance (motifs carrés de 1mm x 1mm)

La vitesse de croissance a été mesurée au centre de l'échantillon pour différentes valeurs de la densité de courant. Comme cela a déjà été dit précédemment, deux processus sont en compétition lors de la croissance du samarium-cobalt : le dégagement d'hydrogène et la réduction des complexes hétéro-biatomiques.

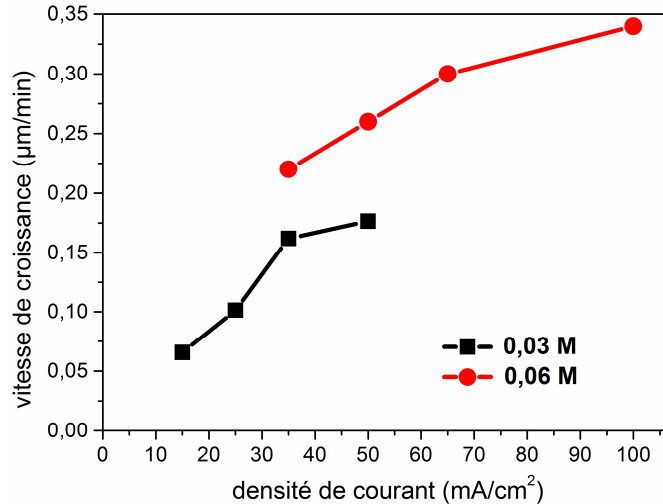


Figure V.16 : épaisseurs des motifs de 1mm² en fonction de la densité de courant

La **Figure V.16** montre que la vitesse de croissance des films augmente avec la densité de courant pour les deux concentrations de cobalt, ce qui est en accord avec les résultats obtenus avec la cellule de Hull. On constate également que la vitesse de croissance semble diminuer avec la densité de courant, ce qui traduirait une diminution de l'efficacité du courant.

La vitesse de croissance maximale que l'on peut atteindre est de l'ordre de 0,35 µm/min avec la solution 0,06 SES et à une densité de courant de 100 mA/cm². Cette densité de courant correspond au potentiel de décharge limite des cations métalliques, correspondant au maximum de complexes hétéro-biatomiques susceptibles d'être déchargés.

4.3 Contamination en oxygène (motifs carrés de 1mm x 1mm)

4.3.1 Influence de la densité du courant et la concentration en cobalt

La **figure V.17** représente le taux de contamination en oxygène dans les films en fonction de la densité de courant pour deux concentrations en cobalt II (0,03 et 0,06 mol l⁻¹). Comme avec la cellule de Hull, la teneur en oxygène augmente avec la densité de courant, quelle que soit la concentration en cobalt. En effet, une forte densité de courant favorise la réduction d'un nombre élevé de cations métalliques.

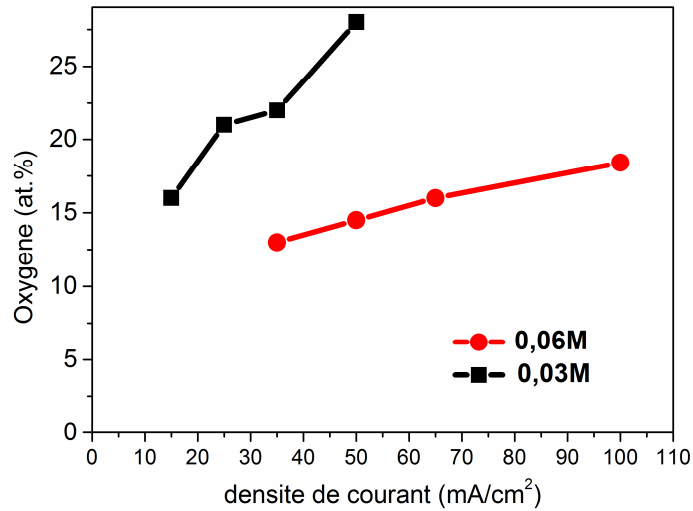


Figure V.17 : Influence de la densité du courant et la concentration en cobalt sur la teneur en oxygène dans les films.

Cet appauvrissement important de la couche de diffusion a pour conséquence une réduction importante du solvant, donc une augmentation locale du pH qui favorise la formation des hydroxydes de samarium et de cobalt. Ce phénomène est encore plus sensible lorsque la concentration en Co (II) diminue dans l'électrolyte car la réduction du solvant est alors favorisée.

Comme constaté dans l'étude sur la cellule de Hull, l'évolution de la contamination en oxygène est similaire à celle du samarium.

Les résultats obtenus avec la cellule de Hull et les motifs millimétriques permettent ainsi de constater que la contamination en oxygène diminue avec la taille de la surface conductrice.

4.3.2 Bullage d'azote

Le bullage d'azote consiste à dessolubiliser l'oxygène qui est contenu en excès dans l'électrolyte (figure V.18) en y injectant des bulles de gaz neutre. Les molécules les plus volatiles et les moins solubles dans l'électrolyte migrent alors dans la phase gazeuse. Les gaz comme l'oxygène sont les premiers à traverser l'interface liquide/gaz. Ils sont ensuite expulsés de la solution lorsque les bulles remontent à la surface.

Le bullage d'azote permet donc de potentiellement éviter l'oxydation du film (et en particulier du samarium) lors de la croissance.

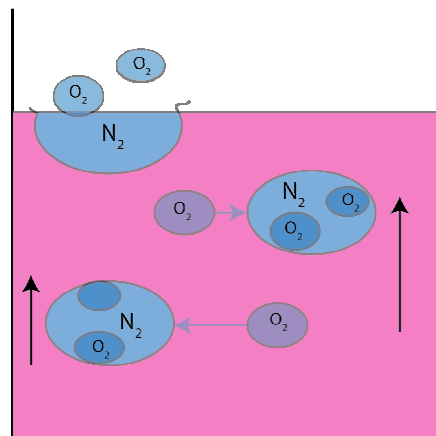


Figure V.18: Schéma de désoxygénation par injection de gaz N₂

Nous avons testé l'influence du bullage d'azote dans l'électrolyte. En pratique, celui-ci a été effectué 20 minutes avant le dépôt puis a continué pendant toute la durée de la croissance du film. La croissance des films a été effectuée dans les mêmes conditions avec et sans bullage

d'azote, avec la solution 0,03 SES. Les films ont été élaborés en courant continu avec un temps de croissance de 5 minutes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.19.

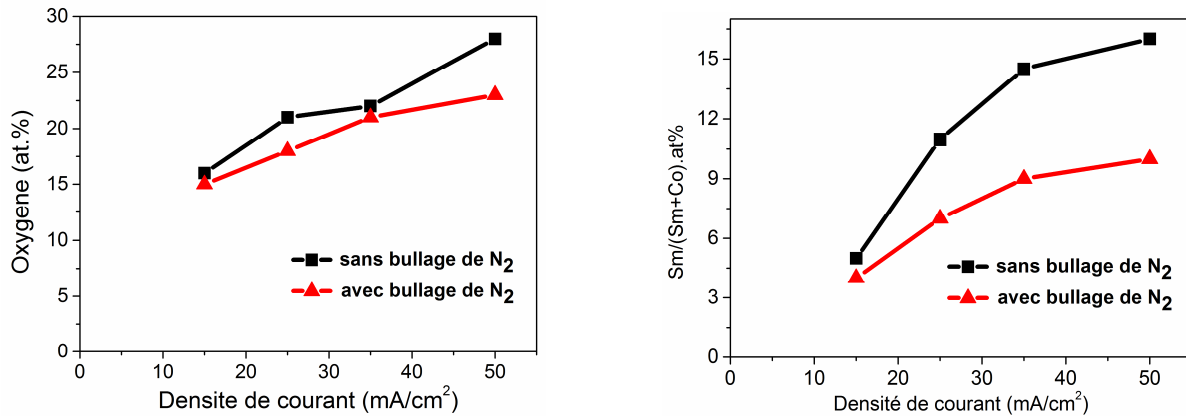


Figure V.19 : Influence du bullage d'azote sur la teneur en oxygène et samarium dans les dépôts.

Nous constatons que le contenu en oxygène est légèrement plus faible avec bullage d'azote. Le bullage d'azote a donc un effet bénéfique sur la contamination en oxygène. La contrepartie est que le taux de samarium a diminué. Ce résultat peut provenir de l'agitation due au bullage d'azote, qui permet la régénération d'ions Co (II) libre à la surface de la cathode, diminuant ainsi la quantité de complexes hétéro-biatomiques.

4.4 Propriétés magnétiques (motifs carrés de 1 mm x 1mm)

La qualité des motifs obtenus par micromoulage ne peut être validée sans mesure de leurs propriétés magnétiques. Nous avons caractérisé les motifs contenant un rapport Sm/(Sm+Co) compris entre 11 % et 16 % de samarium, c'est-à-dire ceux dont la composition est proche de Sm₂Co₁₇ et SmCo₅.

La caractérisation magnétique des motifs a été effectuée dans le département MMS de l'IEF à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif. Dans ce dispositif, l'échantillon est positionné entre les deux pôles d'un électroaimant permettant d'appliquer un champ variable. Sur ces pièces polaires sont placées deux bobines parcourues par des courants alternatifs opposés qui génèrent un gradient de champ alternatif. L'échantillon est placé dans l'axe de ces bobines et la force associée au gradient de champ induit un déplacement de l'échantillon, détecté et mesuré grâce à un élément piézoélectrique.

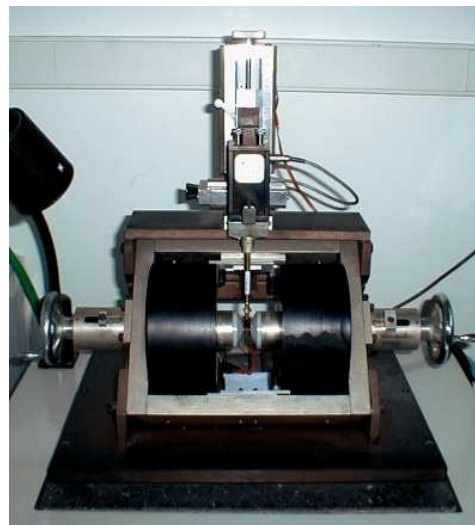


Figure V.20: Magnétomètre à gradient de champ alternatif

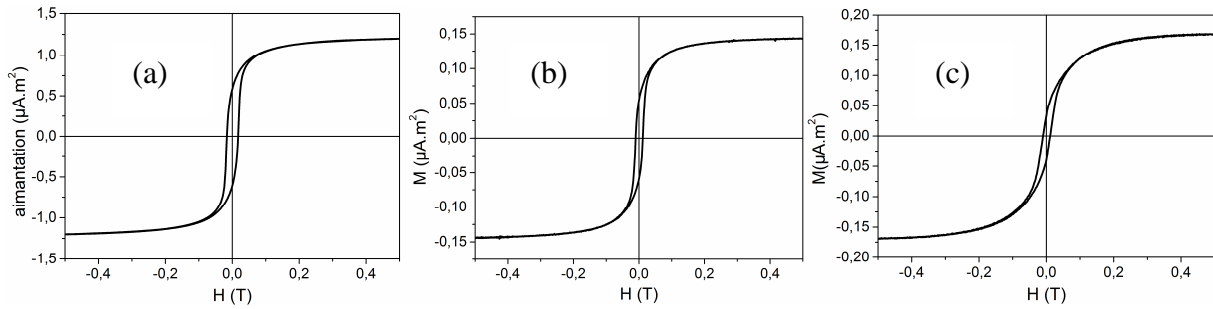


Figure V.21 : Cycle d'hystérésis des films

Ech.	Conc. en Co(II) dans la solution (M)	Densité de courant (mA/cm ²)	Epaisseur (μm)	Sm/(Sm+Co) (%)	Oxygène (% at.)	H _c (mT)
a	0,06	100	1,7	11,6	18,4	17
b	0,03	50	0,8	16	28	11
c	0,03	35	0,6	14	22	10

Tableau V.3: Caractéristiques magnétiques des films

Les champs coercitifs et les aimantations des films ont été déterminés en traçant les courbes d'hystérésis. Ces cycles sont représentés sur la **figure V.21**. Les conditions expérimentales ainsi que la composition des dépôts et leurs principales caractéristiques magnétiques sont résumées dans le **tableau V.3**.

Les propriétés magnétiques sont encore loin des objectifs fixés. En effet, les cycles des échantillons testés sont étroits et les champs coercitifs sont encore faibles, inférieurs à 20 mT.

Un certain nombre d'hypothèses peuvent être émises pour expliquer pourquoi ces champs coercitifs restent faibles. La contamination importante en oxygène en est une. La microstructure des films en est une autre. Ainsi, de manière à compléter l'étude, il sera donc nécessaire de caractériser les échantillons par diffraction des rayons X (XRD). Cette technique donne en effet accès à un grand nombre d'informations, telles que la structure cristalline, la taille moyenne des cristallites et les différentes phases présentes dans l'échantillon.

Lors de ce travail, il n'a pas été possible de caractériser les échantillons à l'aide de cette technique en raison de la faible adhérence des films de grande surface obtenus.

4.5 Micromoulage (plots de 5 à 100 μm)

A partir des conditions déterminées avec la cellule de Hull et le moulage (composition de l'électrolyte et mode de courant), des microplots ont été réalisés avec la solution 0,03 SES à 50 mA/cm² et avec la solution 0,06 SES à une densité de courant de 100 mA/cm². Nous avons fait varier les temps de croissance de 5 à 30 minutes pour la réalisation de motifs épais.

4.5.1 Composition des micromotifs

Comme le montre la **figure V.22**, la teneur en samarium augmente avec le temps de croissance, de 5 % pour un temps de croissance de 5 minutes à 10 % pour un temps 30 minutes. La même évolution a été observée dans les résultats obtenus avec la cellule de Hull pour une densité de courant supérieure à 70 mA/cm².

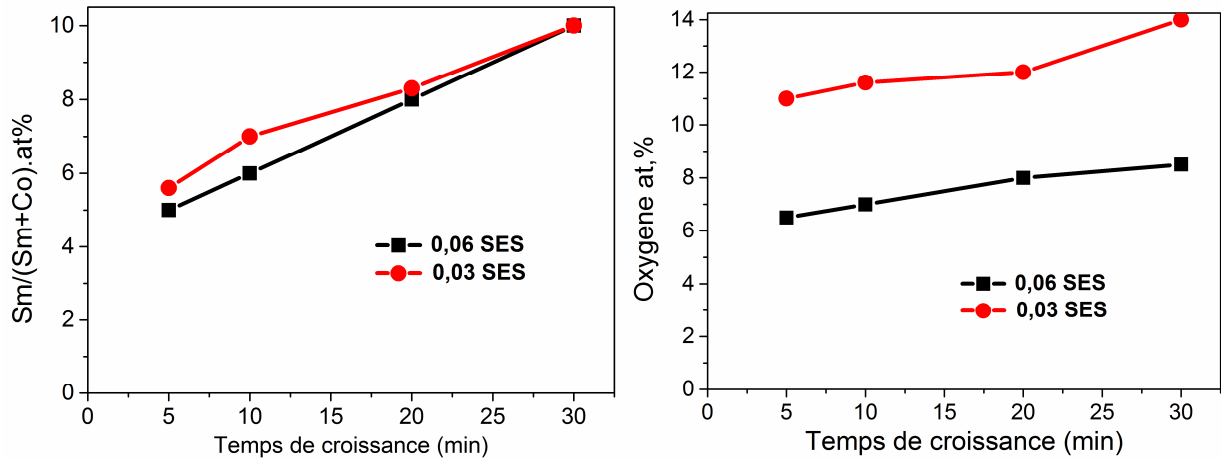


Figure V.22 : composition des micromotifs du film en fonction du temps de croissance (100 mA/cm² pour la solution 0,06 SES et 50 mA/cm² pour la 0,03 SES)

La contamination en oxygène suit la même évolution. En effet, le taux d'oxygène augmente de 6% à 8% pour un temps de croissance de 5 et 30 minutes respectivement. On peut toutefois noter que ce taux d'oxygène reste faible. Ce comportement a aussi été observé avec le moulage de motifs métallique, il est serait lié à l'augmentation locale du pH à la surface de la cathode. La solution contenant 0,03 mol l⁻¹ de Co (II) semble favoriser ce phénomène puisque le taux d'oxygène est plus important que pour la solution contenant 0,06 mol.l⁻¹ de Co (II), de 10 à 14 % pour des temps de croissance de 5 à 30 minutes. Cet effet a aussi été observé avec la cellule de Hull et le moulage, mis à part que le taux de samarium reste ici inchangé. Il semblerait donc que la solution contenant 0,06 mol l⁻¹ de Co (II) associée au micromoulage soit plus performante du point de vue de la composition des films.

4.5.2 Épaisseur

D'après la figure V.23, nous constatons une augmentation quasi-linéaire de l'épaisseur des films avec le temps de croissance, quelle que soit la solution utilisée. Ces résultats sont en accord avec ceux qu'ont obtenus précédemment avec la cellule de Hull. La vitesse de croissance reste donc constante au cours du temps pour une densité de courant donnée. Ceci indique que le temps de croissance n'a pas d'influence sur l'efficacité du courant, contrairement à l'augmentation de la densité de courant.

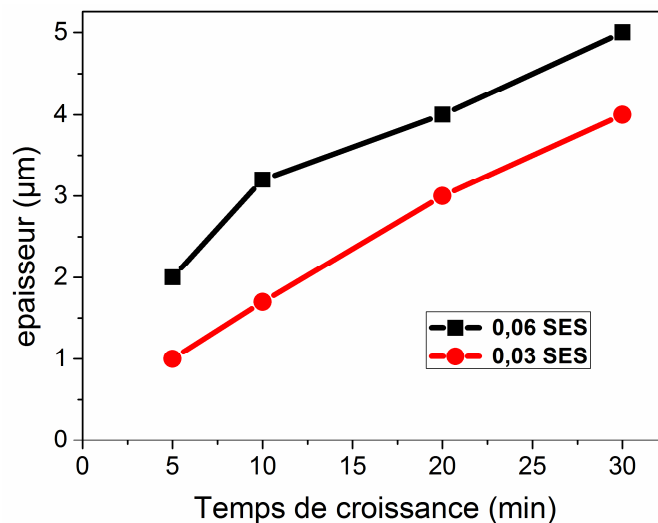


Figure V.23. Épaisseurs des films en fonction du temps de croissance (100 mA/cm² pour la solution 0,06 SES et 50 mA/cm² pour la 0,03 SES)

4.6 Adhérence des films

Nous avons constaté au cours de l'étude des problèmes d'adhérence des films et des motifs élaborés sur substrat de silicium recouverts d'une couche de croissance électrolytique Cu/Ti. Les films se décollaient avec la couche de cuivre (**figure V.24.a**). Ce phénomène s'intensifiait avec la taille des motifs. Nous avons supposé que la sous-couche d'adhérence ne jouait pas son rôle correctement. Nous avons donc essayé d'une part de limiter les contraintes dans le cuivre pour diminuer la force sollicitant la couche d'adhérence, d'autre part de modifier la nature de la sous-couche.

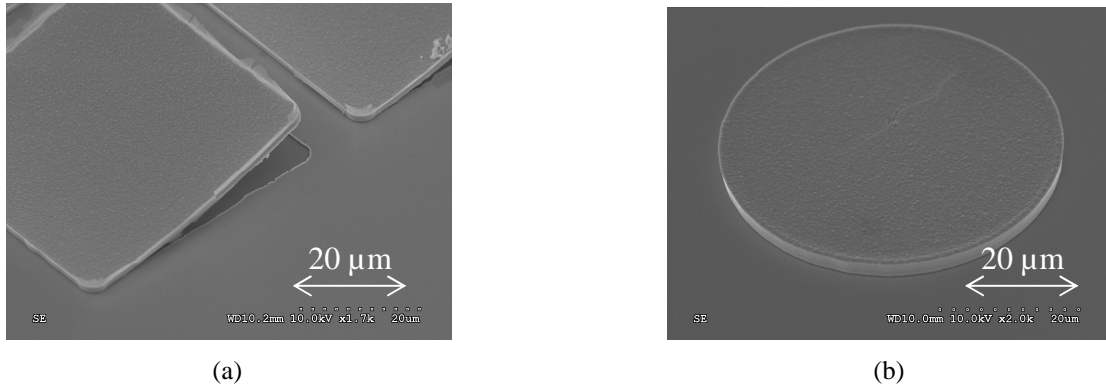


Figure V.24 : Images au MEB des motifs réalisés sur une sous-couche Cu/Ti (a) et Cu/Cr (b)

La contrainte résiduelle du film de cuivre a été minimisée par l'intermédiaire de la pression de travail lors du dépôt par pulvérisation cathodique. Pour une pression de travail variant dans une gamme de 2 à 8 μbar (le plasma n'est pas stable au-dessous de 2 μbar), la contrainte a été mesurée par l'intermédiaire de la courbure du wafer avant et après dépôt. Cette étude a été effectuée pour le dépôt de cuivre seulement, les conditions de dépôt du titane et du chrome ont été conservées.

Les paramètres utilisés lors des dépôts sont résumés dans le **tableau V.4**.

Matériau	Pression (μbar)	Mode de courant	Puissance appliquée (W)	Courant (mA)
Cu	2-8	DC		400
Cr	8	RF	200	
Ti	8	DC		200

Tableau V.4: Paramètres utilisés lors du dépôt par pulvérisation cathode de la couche conductrice

Le rayon de courbure du wafer a été déterminé par balayage laser (FSM Frontier Semiconductor 500 TC) avant et après le dépôt de cuivre. Le logiciel de l'appareil détermine, à partir du profil, la contrainte dans le film σ_f qui se calcule grâce à la relation de Stoney [2, 3]:

$$\sigma_f = \frac{1}{6(R_c - R_0)} \cdot \frac{E_s \cdot d_s^2}{(1 - \nu_s) d_f} \quad (\text{V.1})$$

Avec E_s le module d'Young du substrat, d_s et d_f respectivement l'épaisseur du substrat et de la couche mince, ν_s le coefficient de Poisson du substrat, R_c et R_0 le rayon de courbure avant et après dépôt de la couche mince respectivement.

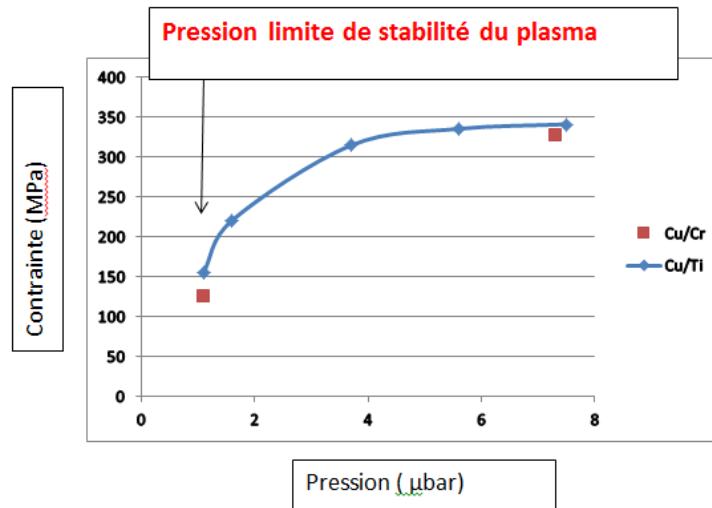


Figure V.25 : Contrainte dans le film de la sous-couche pulvérisée en fonction de la pression de travail

Les tests réalisés (voir **figure V.25**) montrent que la contrainte résiduelle du film augmente avec la pression de travail. Elle est d'autre part légèrement plus faible avec une couche d'adhérence de chrome qu'avec une couche de titane.

La pression de travail utilisée dans les premiers essais (8 μbar), qui correspondait à la pression de du protocole standard, a été diminuée pour limiter les contraintes dans la couche de cuivre.

Les conditions d'élaboration de la couche de croissance ainsi optimisées ont permis d'améliorer l'adhérence des plots élaborés par micromoulage (**figure V.24 b**).

4.7 Morphologie des microplots

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer la morphologie des films et de mettre en évidence la présence de contraintes dans les films. Les images de la **figure V.26** présentent des plots de 5 μm d'épaisseur et de composition $\text{Sm}_{10}\text{O}_8\text{Co}_{82}$ obtenus avec la solution 0.06 SES et une densité de courant de 100 mA/cm².

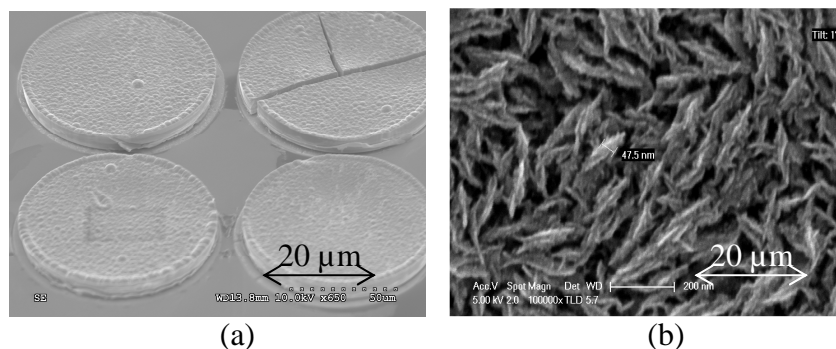


Figure V.26 : Images de plots de 50μm réalisées au MEB

D'après ces images MEB, la surface des films montre une structure cristalline avec des grains nanométriques orientés de manière aléatoire. Nous observons également la présence d'une légère surépaisseur au bord du motif (**figure V.26 (a)**) due à une non-uniformité de la distribution du courant dans le moule.

La **figure V.27** présente des images MEB de motifs élaborés dans les conditions résumées dans le **tableau V.5**.

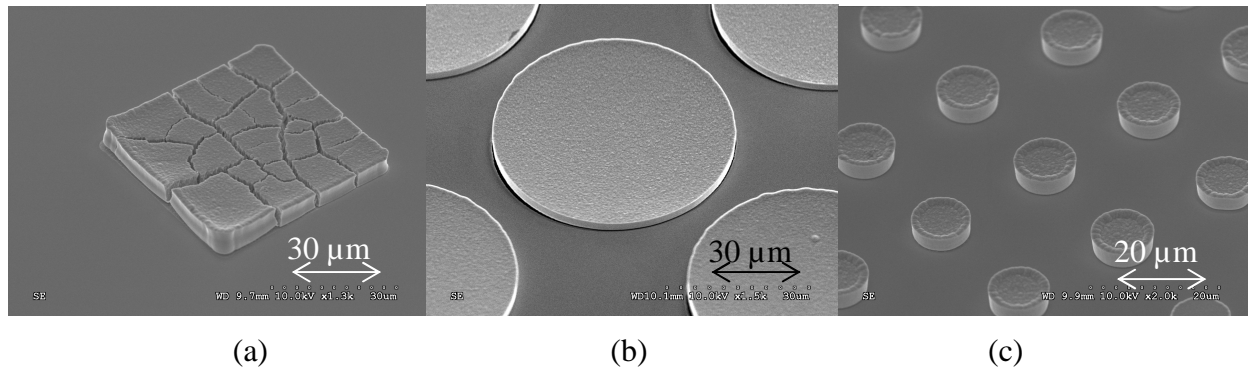


Figure VI.27 : Image des micromotifs réalisées au MEB

Tableau V.5 : les conditions de dépôt et les caractéristiques des films

Echantillon	Electrolyte	Densité de courant (mA/cm ²)	Epaisseur (μm)	Sm/ (Sm+Co) (%)	Oxygène (at.%)	Ø des plots (μm)
(a)	0,06 SES	100	3,2	6	7	50
(b)	0,03 SES	50	3	8,3	12	50
(c)	0,06 SES	100	4	8	8,5	5

D'après ces images, la surface des motifs apparaît relativement lisse. En revanche nous constatons des fissures très prononcées dans tous les films, quelles que soient les conditions de croissance. La largeur des fissures varie en fonction des conditions d'élaboration : pour une même épaisseur de motif, une densité de courant élevée induit des fissures plus larges. Cela peut être lié au dégagement d'hydrogène qui est plus important lorsque la densité du courant augmente. Les bulles d'hydrogène qui se forment à la surface du film pendant la croissance fragilisent alors les films et favorisent la formation de fractures.

En revanche, les motifs de 5μm ne sont pas fissurés. Il semblerait donc que la réduction de la taille des motifs soit globalement favorable à l'adhérence des films, grâce à une meilleure relaxation des contraintes.

Nous avons ainsi montré qu'il est possible d'élaborer des micromotifs de rapport de forme proche de 1, contenant un taux de samarium élevé et faiblement contaminé en oxygène. Ce résultat est le fruit d'une optimisation de l'ensemble des conditions de croissance.

5 Synthèse de l'étude à travers de l'influence de la taille des ouvertures des moules

Nous avons comparé les résultats obtenus dans les mêmes conditions (solution 0.06 SES, temps de croissance 5 min) mais sur des cathodes de surfaces différentes : cellule de Hull (bande de 10 x 1.5 cm), moulage (motif carré de 1mm x 1mm), et micromoulage (motif carré de 50μm x 50μm). Les résultats sont synthétisés dans les figures V.28 et V.29.

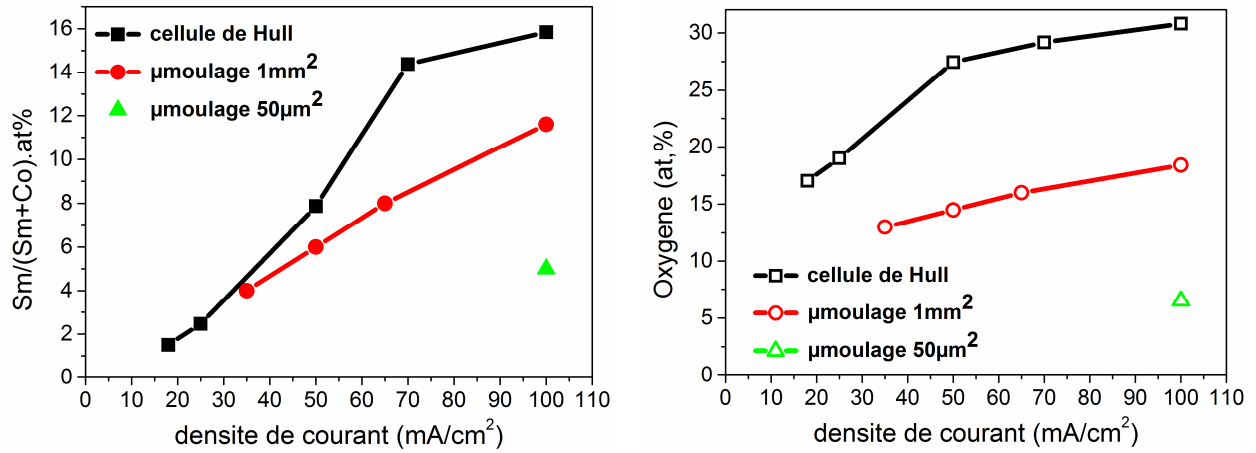


Figure V.28 : Comparaisons de la composition des films obtenus sur différentes géométries de la surface conductrice.

On peut observer que pour une même densité de courant, le taux de samarium diminue avec la taille des ouvertures. Ce résultat peut être expliqué par une meilleure régénération de l'électrolyte dans de grandes surfaces conductrices, dans lesquelles l'électrolyte pénètre plus facilement et de manière plus homogène. La diffusion des ions samarium et/ou du complexe bi-atomique est ainsi facilitée, ce qui favorise leur croissance sur la cathode.

Le résultat le plus intéressant est qu'à même taux de samarium, la contamination en oxygène est plus faible dans les petites ouvertures : pour un taux de 5 % de Sm/(Sm+Co), la contamination est de 22 % avec la cellule de Hull, 13 % avec le motif carré de 1 mm² et seulement 7 % avec le micromotif.

C'est un résultat extrêmement important puisqu'il laisse penser que le micromoulage permet non seulement de limiter la contamination en oxygène mais aussi d'améliorer l'adhérence des motifs.

En parallèle, la vitesse de croissance diminue aussi avec la taille des ouvertures (voir figure V.29). Il se peut donc qu'un lien existe entre la diminution de la vitesse de croissance et l'amélioration de la qualité du dépôt en termes de contamination en oxygène.

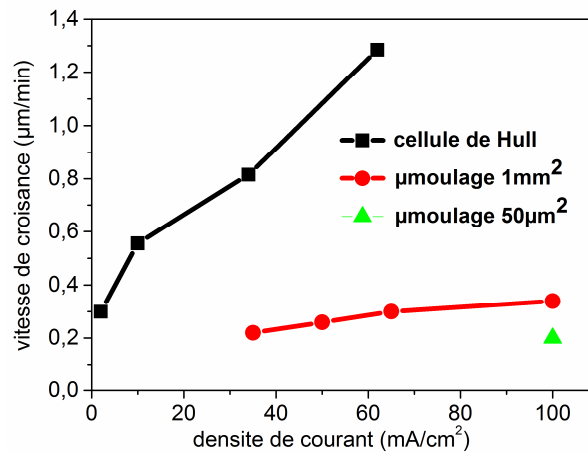


Figure V.29: Comparaison de la vitesse de croissance des films obtenus avec différentes géométries de la surface conductrice.

Une étude plus systématique de la vitesse et de la composition en fonction de la taille des ouvertures permettra de mettre en évidence lequel des deux paramètres (vitesse ou taille d'ouvertures) modifie le mode de croissance.

6 Références bibliographiques

- [1] J. C. Wei, M. Schwartz and K. Nobe, "Aqueous Electrodeposition of SmCo Alloys: I. Hull Cell Studies", Journal of Electrochemical Society, vol.155, pp.D660-D665, 2008
- [2] E. Du Trémolet de Lacheisserie, « *Magnétisme II- Matériaux et Applications* », sous la direction d'EDP Sciences, 2000
- [3] J.C. Wei, M. Schwartz, K. Nobe, "DC aqueous electrodeposition of Sm-Co permanent Magnets", ECS transaction, vol. 16, pp. 129-140, 2009
- [4] M. Schwartz, N.V. Myung, K. Nobe, "Electrodeposition of iron group-rare earth alloys from aqueous media», Journal of Electrochemical Society, vol. 151, pp. C468-C477, 2004
- [5] J. Zhang. P. Evans, G. Zangari, "Electrodeposition of Sm-Co nanoparticles from aqueous solutions", Journal of magnetism and magnetic materials, vol. 283, pp. 89-94, 2004

Conclusion

Cette étude a été motivée par les nombreux avantages du procédé de micromoulage, qui couple la croissance électrolytique et la localisation du film dans un moule de résine épaisse. Ce procédé permet en effet la réalisation de micro-objets, dont les dimensions sont uniquement dépendantes de la résolution des techniques de lithographie employées pour définir les moules en résine. De plus, la croissance électrolytique est une technique peu coûteuse, simple à mettre en œuvre et donnant accès à des vitesses de croissances largement supérieures à celle des techniques classiques de microfabrication. Le micromoulage permet donc de réaliser des microstructures métalliques et est compatible avec la technologie MEMS.

Néanmoins, la croissance électrolytique est une technique impliquant des mécanismes de croissance complexes, principalement dans le cas des alliages à base de terres rares. Ces mécanismes sont dépendants de nombreux paramètres expérimentaux et il était ambitieux de souhaiter obtenir en fin de thèse des propriétés aussi proches que celles du matériau massif. Nous avons toutefois réussi à obtenir des résultats très prometteurs.

Nous avons mis en évidence l'influence des différents paramètres expérimentaux dans le cadre de l'étude de la croissance électrolytique du samarium-cobalt en solution aqueuse dans une cellule de Hull. Nous avons en particulier montré comment la densité de courant, le mode de courant (pulsé, continu) et la nature de l'électrolyte peuvent influencer les propriétés des films. Il est ainsi apparu qu'il existe une forte interdépendance des différents paramètres expérimentaux et que l'obtention de films métalliques de bonne qualité nécessite une optimisation de chacun d'entre eux tout en trouvant un compromis entre vitesse de croissance, homogénéité en épaisseur et composition.

Grâce à la cellule de Hull, nous avons effectué une étude systématique de la composition des films en fonction du temps de dépôt, de la composition de l'électrolyte et de la densité de courant. Cette étude nous a permis de déterminer plusieurs points de fonctionnement conduisant à des teneurs en samarium et des épaisseurs élevées : jusqu'à 50 % de samarium et plusieurs microns d'épaisseur. En outre, un certain nombre d'hypothèses ont été émises, qui lient le procédé d'élaboration et le mécanisme de croissance.

Nous avons observé une contamination en oxygène élevée (supérieur à 20%) dans les films réalisés par croissance électrolytique en solution aqueuse. La minimisation de cette contamination relatée aussi dans d'autres travaux, a constitué pour nous le premier objectif d'optimisation des conditions de croissance. Nous avons ainsi déterminé l'influence de chacun des paramètres sur cette contamination.

- Le courant pulsé permet d'obtenir une faible contamination en oxygène, cependant le rapport $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})$ est limité à 7 %,
- Une densité de courant élevée favorise l'incorporation d'oxygène dans les films. L'ajout d'électrolyte support et un temps de croissance élevé permettraient de réduire cette contamination,
- La réduction de taille des motifs semble favorable en termes de réduction de la contamination,

Cette étude concernait aussi l'adhérence et la morphologie des films. L'adhérence a été améliorée en minimisant la contrainte dans la couche de croissance. La morphologie détériorée par la présence de fissures très prononcées a été améliorée grâce à la réduction de la taille des motifs.

Nous avons réussi à montrer qu'il est possible de réaliser des micromotifs de plusieurs microns d'épaisseur contenant un rapport $\text{Sm}/(\text{Sm}+\text{Co})$ relativement élevé (10 %), une faible contamination en oxygène (8 %). Ce résultat représente une avancée significative par rapport aux études relatées dans la littérature sur la croissance électrolytique du samarium-cobalt en solution aqueuse.

Les propriétés magnétiques sont encore à améliorer. En effet, les champs coercitifs mesurés sont faibles. Nous pouvons associer ce résultat à la contamination en oxygène, mais les films présentant une contamination limitée ont un champ coercitif faible. Une étude de la microstructure des films doit être mise en place, de manière à vérifier la présence des phases SmCo_5 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$; et dans le cas où le film serait amorphe, à les identifier après un nécessaire recuit.

Le travail exploratoire réalisé dans le cadre de cette thèse a ainsi permis de mettre en évidence des paramètres clés. Il en reste encore un certain nombre à étudier, en particulier l'influence de la température ou l'application d'un champ magnétique pendant la croissance. En outre, la réalisation de micromotifs et, pourquoi pas, de nanomotifs pourrait aussi constituer une piste d'amélioration des propriétés du matériau.

Ces travaux exploratoires ne permettront toutefois pas d'intégrer à court terme un aimant permanent sous forme de film épais dans les MEMS.

Pour répondre à ce besoin, une autre piste peut être envisagée : la réalisation de CoPtP par croissance électrolytique. Ce matériau présente de bonnes propriétés magnétiques (un champ coercitif supérieur à 5.5 kOe) certes inférieures à celles des matériaux durs à base de terres rares-métaux de transition, mais il est plus facile à réaliser par croissance électrolytique du fait qu'il ne possède pas d'élément terre rare.

Enfin, un autre moyen de contourner le problème d'une élaboration délicate est le transfert par report de microaimants de SmCo ou de NdFeB déposés par pulvérisation triodes. Le procédé consiste à transférer un film ou un motif réalisé sur un substrat dit « donneur » vers un substrat « cible » comportant le système dans lequel doit être intégré le matériau. Le matériau est ensuite recouvert d'une colle (polymère). Lors de l'assemblage, les deux substrats sont mis en contact, puis séparés, libérant ainsi les composants du substrat donneur sur le substrat cible. Cette méthode de transfert de film, développée à l'IEF, permet d'associer des motifs ou des dispositifs dont les technologies de fabrication sont incompatibles et semble donc une voie prometteuse à étudier pour l'intégration d'aimants en couches épaisses dans les MEMS.