

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Sétif -1-

Faculté de **Technologie**

Département de **Génie des Procédés**

**Mémoire de fin d'études**

En vue de l'obtention du Diplôme de **Master "LMD"**

Option : **Electrochimie des matériaux**

**Thème :**

**Electrodéposition du cobalt sur différents substrats tels que Cu, Ag et Pt. Effet du pH de l'électrolyte et des paramètres électrochimiques.**

**Présenté par :**  
**BOUCHIHA SAFIA**

**Encadré par :**  
**Dr. F. ROUINA**

**Soutenu le 22/6/2014**

**Jury de Soutenance :**

**Président: A. Madani**

**M . C**

**U.F.A.S**

**Encadreur: F. Rouina**

**M . C**

**U.F.A.S**

**Examineur: N. Maouche**

**M . C**

**U.F.A.S**

**Promotion 2013/2014**



# REMERCIEMENTS

*Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du matériaux , département génie des procédés, faculté de technologie, université Ferhat Abbes Sétif.*

*Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et l'aide afin de pouvoir accomplir ce travail.*

*Je remercie Mes très chers parents pour leur soutien et leur encouragement à chaque instant de ma vie scolaire et universitaire.*

*Je remercie très sincèrement **Dr.F.Rouina** qui à très bien encadré ce mémoire, autant sur le plan scientifique qu'humain.*

*Un grand merci au professeur **A.Madani** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie très sincèrement **Dr. N. Maouche** d'avoir accepté de consacrer une partie de son précieux temps pour examiner ce travail.*

*pour toute son aide, ses encouragements et ses conseils judicieux depuis le début de la réalisation de ce travail.*

## SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE..... 1

### CHAPITRE I : Etude bibliographique

<b>I -Généralités sur l'électrodéposition d'un métal sur une surface métallique.....</b>	<b>3</b>
<b>I-A Les concepts de base de l'électrodéposition des Métaux.....</b>	<b>3</b>
I-A-1 Principe de l'électrodéposition.....	3
I-A-2 Interface électrode-électrolyte.....	4
I-A-2-1 Modèle structural de la double couche électrique.....	4
I-A-2-2 Le transfert de charge.....	6
I-A-2-3 Le transport de matière.....	8
<b>I-B Nucléation et croissance électrochimique: Aspects théoriques....</b>	<b>10</b>
I-B-1 Les modes de croissance cristalline.....	10
I-B-2 Le modèle de nucléation de Scharifker-Hills.....	13
I-B-2-1 Le courant transitoire.....	17
<b>I-C Voltampérométrie sur une surface métallique plane.....</b>	<b>23</b>
I-C-1 Principe.....	23
I-C-2 Relations courant- potentiel.....	24
I-C-2-1 Cas d'un transfert de charge pur, sans intervention du transfert de Masse.....	24
I-C-2-2 Cas d'un transfert de charge avec intervention du transfert de masse.....	26

### CHAPITRE II : Techniques expérimentales

<b>II-1 Techniques d'élaboration et de caractérisation des électrodépôts.....</b>	<b>29</b>
---	-----------

<b>II-1-1 Voltammétrie cyclique .....</b>	<b>29</b>
<b>II-1-2 Chronoampérométrie .....</b>	<b>31</b>
<b>II-1-3 Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.....</b>	<b>34</b>
<b>II-1-3-1 Cellule électrochimique .....</b>	<b>34</b>
<b>II-1-3-2 Electrodes .....</b>	<b>34</b>
a) <b>Electrodes de travail .....</b>	<b>34</b>
b) <b>Electrode de référence .....</b>	<b>35</b>
c) <b>Electrode auxiliaire .....</b>	<b>35</b>
<b>II-1-4 Choix du bain d'électrolyse .....</b>	<b>36</b>
<b>II-1-4-1 Bain d'électrolyse du cobalt .....</b>	<b>36</b>
<b>II-1-4-2 pH du milieu électrolytique .....</b>	<b>37</b>
<b>II-1-4-3 Montage électrochimique.....</b>	<b>37</b>
<b>II-1-5-Microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>38</b>

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE III : Nucléation et croissance de cobalt sur les différents types de substrats tels que : Cu, Ag et Pt**

<b>III-1 Répartition des espèces constitutives du milieu électrolytique.....</b>	<b>39</b>
<b>III-1-a Les Chlorocomplèxes de Co(II) .....</b>	<b>39</b>
<b>III-1-b les sulfates complexes de Co(II) .....</b>	<b>40</b>
<b>III-2 Etude électrochimique et nucléation du cobalt sur le substrat Cu.....</b>	<b>41</b>
<b>III-2.a Etude en voltammétrie cyclique.....</b>	<b>41</b>
<b>III-2.b Etude en chronoampérométrie.....</b>	<b>43</b>

III-2.c Nucléation et croissance du Cobalt sur Cu.....	44
III-3 Etude électrochimique et nucléation du cobalt sur substrat Ag .....	46
III-3.a Etude en voltammétrie cyclique.....	46
III-3.b Etude en chronoampérométrie.....	48
III-3.c Nucléation et croissance du Cobalt sur Ag.....	49
III-4 Etude électrochimique et nucléation du cobalt sur substrat Pt.....	50
III-4.a Etude en voltammétrie cyclique.....	50
III-4.b Etude en chronoampérométrie .....	52
III-4.c Nucléation et croissance du Cobalt sur Pt.....	52

#### **CHAPITRE IV : Cinétique, croissance et caractérisation des électrodépôts de cobalt sur le substrat Cu**

IV-1 Etude cinétique de dépôts de cobalt sur Cu.....	54
IV-1-1 Influence de la vitesse de balayage.....	54
IV-1-2 Influence du pH de la solution électrolytique.....	56
IV-1-3 Influence de la borne cathodique.....	58
IV-1-4 : Détermination du coefficient de diffusion des ions cobalts sur Cu.....	59
IV-2 Elaboration et caractérisation des électrodépôts de Co par Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX.....	60
IV-2-1 Elaboration des électrodépôts de Co.....	60
IV-2-2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX.....	60
CONCLUSION GENERALE.....	65

**CHAPITRE I****Etude bibliographique****I-Généralités sur l'électrodéposition d'un métal sur une surface métallique**

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les notions générales de l'électrodéposition en décrivant l'interface solide-solution. Ensuite nous développerons les théories fondamentales de la voltampérométrie qui traitent le régime de diffusion pure relatif à une surface plane immobile.

Dans la seconde partie de ce chapitre on présentera également les principes théoriques de la croissance des cristaux en milieux aqueux, et les modèles simulant les phénomènes de la croissance des ions sur une surface métallique.

Le dépôt électrochimique à partir d'une solution aqueuse, est une technologie bien établie, souple et peu coûteuse. Il peut être employé effectivement dans l'application dans les technologies modernes telles que la microélectronique [11,12], l'enregistrement magnétique à haute densité [13,14] et les dispositifs de conversion d'énergie [15,16] où un contrôle précis de nucléation et de croissance de film est nécessaire. Afin de réaliser la précision exigée pour produire une structure au niveau nanométrique d'une façon fiable et reproductible, une compréhension détaillée du premier stade du processus de nucléation et croissance est nécessaire.

**I-A Les concepts de base de l'électrodéposition des métaux****I-A-1 Principe de l'électrodéposition**

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la

cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



L'anode est réalisée dans le meilleur des cas en une matière électrochimiquement inerte.

## I-A-2 Interface électrode-électrolyte

### I-A-2-1 Modèle structural de la double couche électrique

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche électrique", possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution. La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible ( $< 0.01$  nm) localisée à la surface du métal. Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz ou couche de Stern) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont "spécifiquement" adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (figure I.1).

Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan passant par le centre de ces ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement brownien, les ions non spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode (sein de la solution). Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern) [17].

La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques  $\text{cm}^2$  de surfaces) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiels de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiel, est extrêmement faible de l'ordre du nano ou pico coulomb. On voit donc que le transport de charges n'implique qu'un transfert de matière infime (1 Coulomb représente environ  $10^{-5}$  moles de charge élémentaire). Ce transfert est donc parfaitement négligeable dans les bilans d'électroneutralité des deux phases.

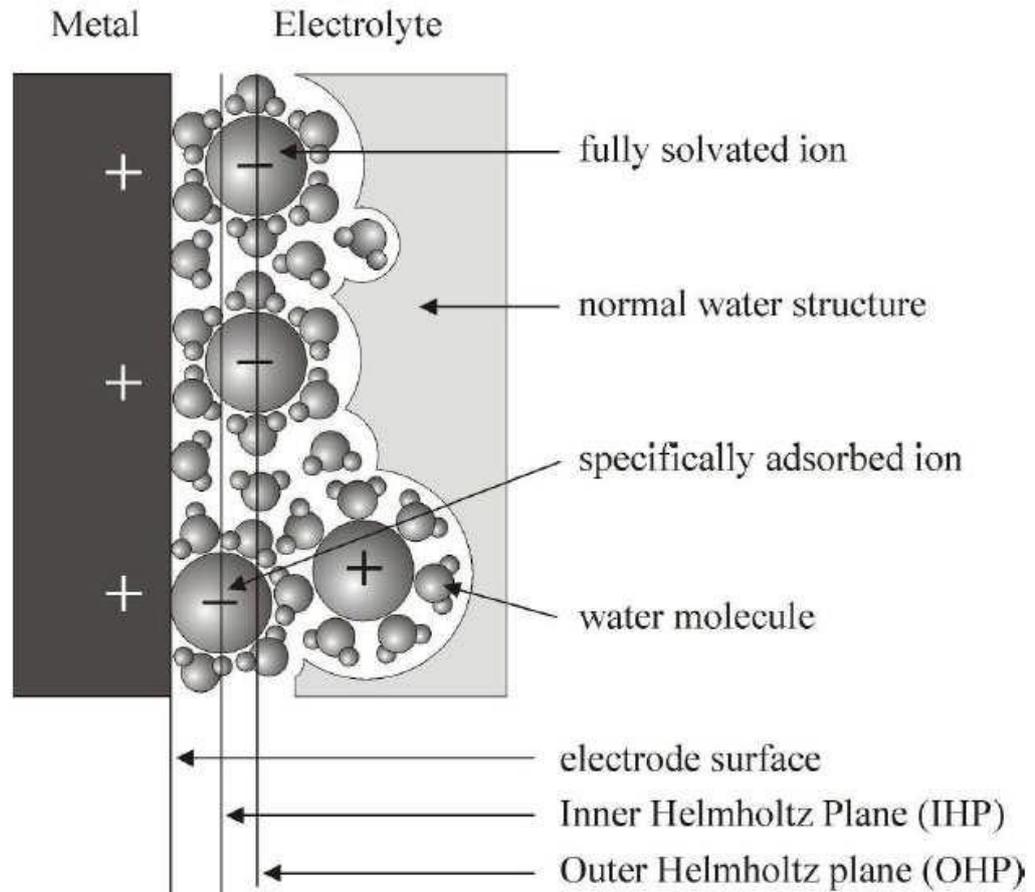


Figure I.1. Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution.

### I-A-2-2 Le transfert de charge.

#### - Relation de Nernst

Elle relie le potentiel thermodynamique d'équilibre  $E$  d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard  $E^0$ , et les activités des couples Ox et Red intervenant à la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est donnée par :

$$E_{th} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (I-2)$$

Où :

$E^0$  : potentiel standard pris dans les conditions standard.

$F$  : constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>).

$n$  : nombre des électrons mis en jeu.

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;  $T$  : température ( $^{\circ}\text{K}$ ).

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un surpotentiel (surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{th} \tag{I.3}$$

Le transfert de charge au cours de l'électrocrystallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de *Helmholtz*). Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge,  $R_{tc}$  (la valeur de  $R_{tc}$  indique la facilité avec laquelle se produit le transfert électronique de  $M^{n+}$  vers l'électrode : plus le transfert est aisé plus  $R_{tc}$  est faible et donc plus la réaction électrochimique est rapide). A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche,  $C_{dc}$ . Comme les  $n$  électrons ne sont pas transférés en une seule étape, cette équation ne décrit naturellement pas le mécanisme microscopique du transfert de charge entre le métal et les espèces adsorbées [18].

Les réactions électrochimiques aux interfaces sont généralement complexes et font intervenir plusieurs étapes successives. Le schéma de la figure (I.2) donne un exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires intervenant dans une réaction électrochimique:

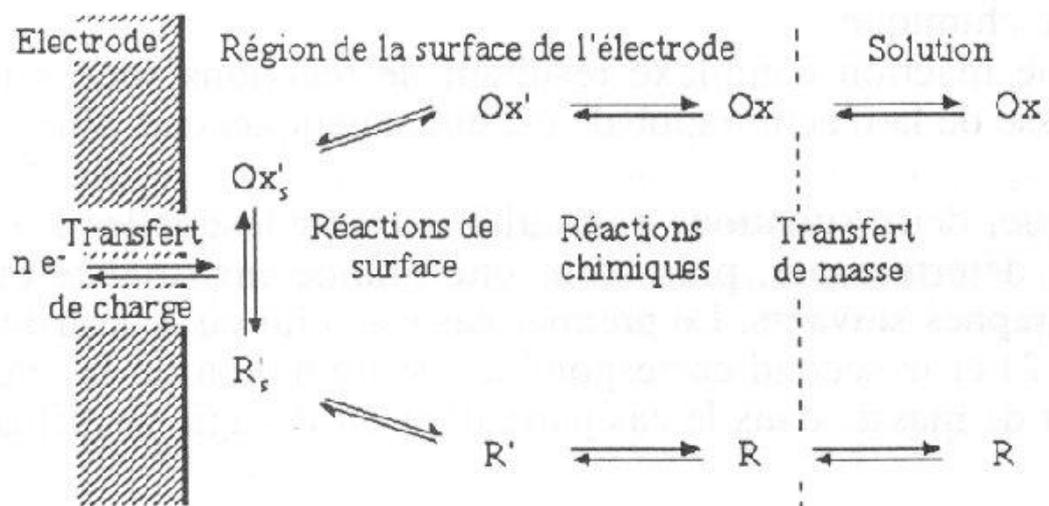


Figure I.2 Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique.

### **I-A-2-3 Le transport de matière**

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière (transfert de masse) peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion (figure I.2). Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur les autres, ce qui permet de simplifier son étude.

#### ***La migration***

On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant. Lorsque la solution électrolytique est faiblement concentrée en espèces électroactives, l'électrolyte support assure le transport des espèces vers le voisinage des électrodes ; c'est très souvent le cas pour des études fondamentales.

#### ***La diffusion***

La diffusion apparaît comme le résultat du manque d'homogénéité de la composition d'un système, c'est-à-dire dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions différentes. Lorsqu'une réaction se déroule à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et l'apparition simultanée de produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode : la concentration d'une espèce électroactive varie avec sa distance à l'électrode. Le gradient de concentration qui en résulte rend prépondérant le transport de matière par diffusion dans la région proche de l'électrode appelée "couche limite de diffusion" d'épaisseur  $\delta$ . Les autres espèces présentes en solution qui ne réagissent pas, subissent également une variation relative beaucoup plus faible afin d'assurer la neutralité de la solution dans la couche de diffusion.

#### ***La convection***

La convection d'un fluide correspond au mouvement pris par ce fluide sous l'influence de variations de certains facteurs:

•La convection est dite libre ou naturelle lorsque le mouvement en question n'est pas provoqué par une dépense d'énergie mécanique (agitation, pompage....) mais par des variations locales de masse volumique, qui elles-mêmes peuvent résulter de variations locales de température, et surtout des différences de concentration provenant des réactions comme nous l'avons vu précédemment.

•La convection est dite forcée lorsque le fluide est mis en mouvement par un mécanisme contrôlé par l'extérieur (électrode tournante, champ magnétique...). La convection par le mouvement qu'elle crée dans la solution, augmente le déplacement des espèces électroactives vers l'électrode ce qui a pour effet de confiner le gradient de concentration près de l'électrode (figure I.3). Par voie de conséquence le courant diffusionnel augmente.

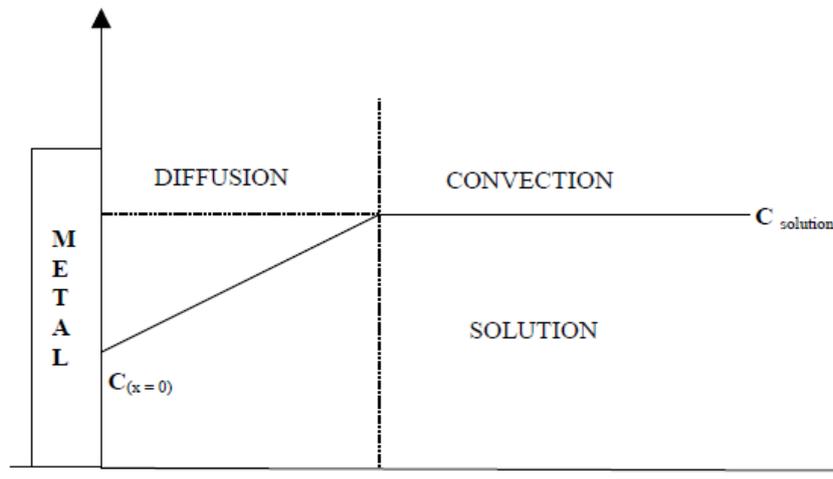


Figure I.3 Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst.

Enfin, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

1. La formation des premiers germes (nucléation)
2. Le grossissement cristallin de ces germes (croissance).

L'allure morphologique des dépôts va dépendre directement de la combinaison des deux derniers phénomènes. Dans la partie suivante nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de nucléation et croissance électrochimique rencontrés lors de l'électrodéposition de nos dépôts.

## I-B Nucléation et croissance électrochimique: Aspects Théoriques

### I-B-1 Les modes de croissance cristalline

La croissance est par définition un processus *hors équilibre*, néanmoins une description à l'équilibre donne sous certaines conditions un bon point de départ à la compréhension des phénomènes de croissance en régime cinétique (*hors équilibre*).

La loi de Nernst, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (Fig.I.4 ci-dessous) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel  $E$ , appliqué à une électrode, est inférieur à  $E_M$ , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel  $E$  est supérieur à  $E_M$ , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

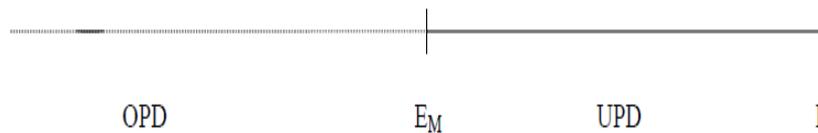


Figure I.4. Définition des régimes surtension et sous-tension.

La croissance d'un métal sur un métal est généralement caractérisée par trois modes de croissance possibles à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est atteint dans des conditions de croissance où le flux d'atomes déposés est très faible tandis que le substrat est maintenu à haute température [19].

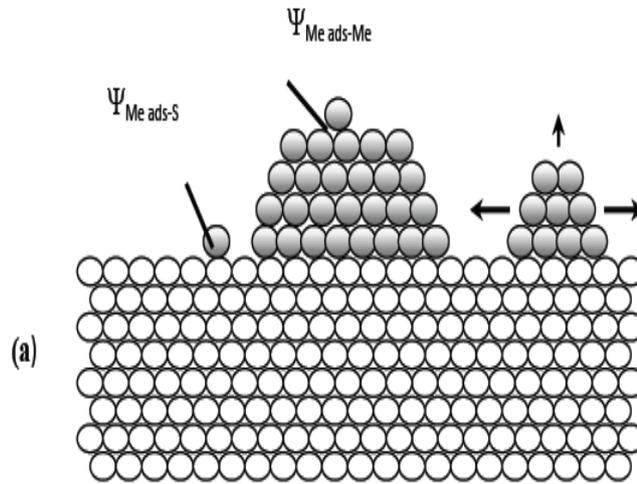
Donc en régime cinétique (*hors équilibre*), c'est-dire en milieu liquide, les paramètres déterminants du mécanisme d'UPD et d'OPD du métal Me sur un substrat S différent sont : l'énergie de liaison  $Me_{ads}-S$  et les différences des paramètres cristallographiques entre S et le dépôt 3D. En considérant le processus d'électrocristallisation, à des conditions proches de l'équilibre, (faible sursaturation et effets cinétiques négligeables), et en ne tenant pas compte de la formation d'alliages Me-S, deux modes différents de croissance peuvent être schématiquement illustrés.

□ Dans le premier cas (a), l'énergie de liaison de  $Me_{ads}$  sur le substrat S,  $\Psi_{Me_{ads}-S}$ , est inférieure à celle de Me sur le substrat Me,  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$ . Par conséquent, la concentration en surface de  $Me_{ads}$  à  $M_e^{Z+}/M_e$  est faible et l'OPD de la phase 3D se produit sur une surface de substrat non modifiée, en suivant le mode de croissance "*Volmer-Weber*" (ou un mode de croissance d'îlot) moins sensible aux différences de paramètres cristallographiques entre Me et S.

□ Dans le second cas (b), l'énergie de liaison de  $Me_{ads}$  sur le substrat S,  $\Psi_{Me_{ads}-S}$ , est supérieure à celle de Me sur le substrat Me,  $\Psi_{Me_{ads}-Me}$ . Alors, la phase 2D peut être formée dans le domaine de l'UPD et la concentration à la surface de  $Me_{ads}$  à  $E_{Me}^{Z+}/M_e$  peut atteindre une ou plusieurs monocouches de Meads en fonction de  $\Psi_{Me_{ads}-S}$ . Deux sous catégories peuvent être alors distinguées:

i) Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques Me-S est faible, les couches 2D formées en UPD et les cristallites 3D de Me ont une croissance épitaxiale orientée, qui suit le mode de croissance "*Frank-van der Merwe*" (ou mode de croissance couche par couche) jusqu'à la disparition de la forte attraction Me-S. Par la suite le nombre de couches de Me étant suffisant, la croissance continue de la même façon que sur le substrat Me.

ii) Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques Me-S est significative, la phase 2D formée dans le domaine de l'UPD présente une structure différente de la structure 3D de Me, elle est soumise ainsi à de fortes tensions internes. La formation et la croissance de 13 cristallites 3D sans tension interne (îlots), sur une couche 2D contrainte, suivent le mode de croissance "*Stranski-Krastanov*" le plus énergétiquement favorable. La différence des paramètres cristallographiques entre la phase 2D de  $Me_{ads}$  et du dépôt 3D est principalement résolue par la formation de dislocations.



(a) Mode de croissance "Volmer-Weber" (ou formation d'îlots 3D) pour  $\Psi_{\text{Me ads-S}} \ll \Psi_{\text{Me ads-Me}}$ , indépendamment du rapport  $(d_{0,\text{Me}} - d_{0,\text{S}}) / d_{0,\text{S}}$ .

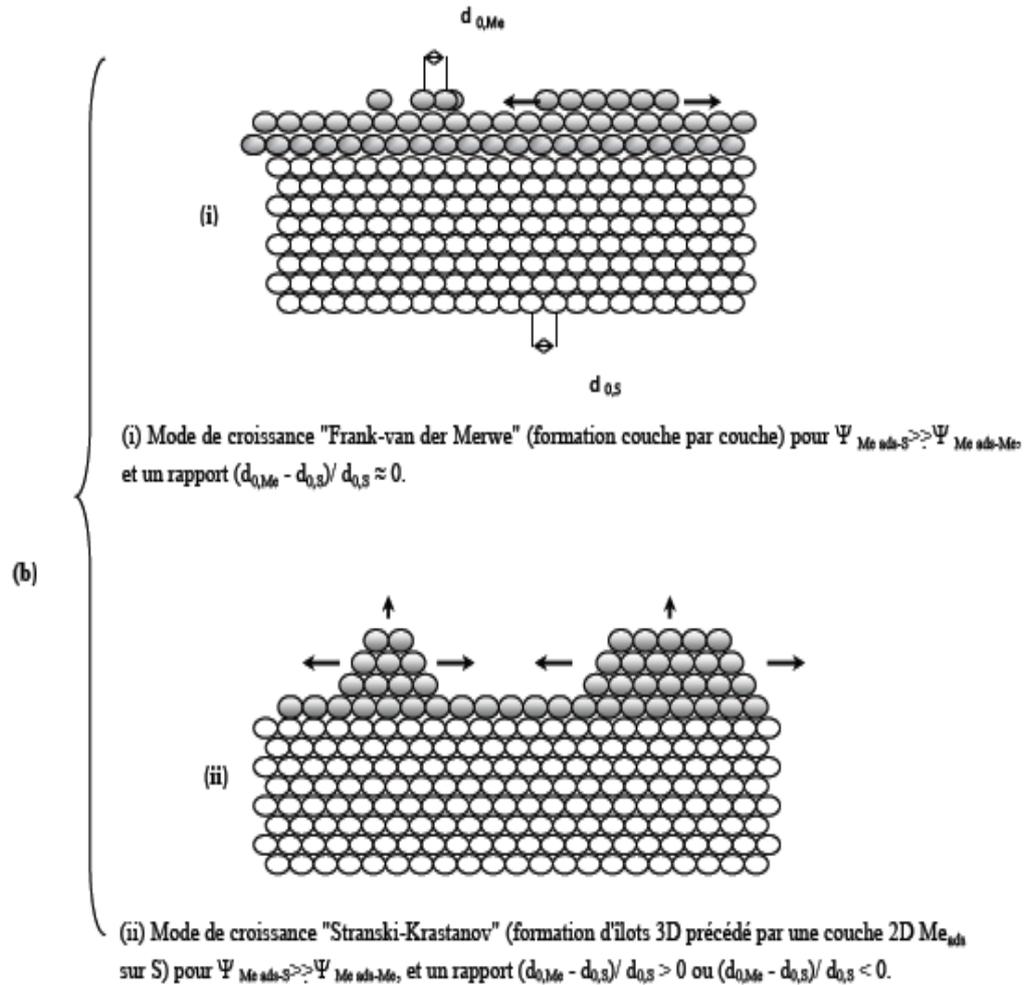


Figure 1.5. Représentations schématisées des trois modes lors de croissance d'un métal M sur un substrat S.

**I-B-2 Le modèle de nucléation de Scharifker-Hills**

Les premiers stades d'une électrodéposition métallique sont souvent associés à des processus de nucléation à deux ou trois dimensions. La densité des germes ainsi formés est fortement dépendante du potentiel cathodique appliqué d'où la nécessité d'établir une relation exacte entre le potentiel et la cinétique de la nucléation. Les premières descriptions de la croissance des germes sous contrôle diffusionnel sont basées sur l'hypothèse que le transfert d'ions en germes ou nucléon individuels se fait à une dimension c'est-à-dire en diffusion linéaire. Ce n'est que quelques temps plus tard, compte tenu de la petite taille du germe, que la croissance pourrait être mieux décrite en termes d'une diffusion sphérique localisée. Tous les modèles qui existent jusqu'à maintenant supposent que l'étape de transfert de charge est très rapide. Le taux de germination des nucléons est alors contrôlé par la diffusion des ions susceptibles de se déposer sur la surface. Ce sont donc des modèles de nucléation contrôlée

par la diffusion. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés au modèle de Scharifker-Hills, car ce dernier est le modèle le plus simple et le plus utilisé dans l'étude de nucléation et croissance électrochimique. En effet, la littérature est très abondante sur ce sujet, ainsi les chercheurs pionniers Scharifker et Hills [20,21] avaient discuté du modèle mathématique [22-25] décrivant la nucléation suivant deux modes caractéristiques : nucléation instantanée ou nucléation progressive. Le type de nucléation est décrit habituellement suivant la vitesse de nucléation:

- Si la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès l'application d'un saut de potentiel à l'électrode: on parle alors de nucléation instantanée.

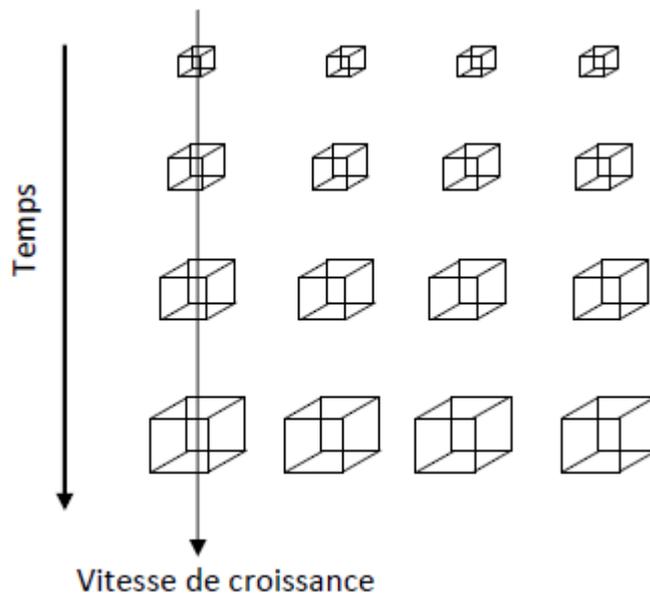


Figure 1.6. Représentation schématique d'une nucléation de type instantanée

- Si la vitesse de nucléation est faible, les nucléons (germes) se développent sur les sites de la surface en fonction du temps; la nucléation est dite alors progressive.

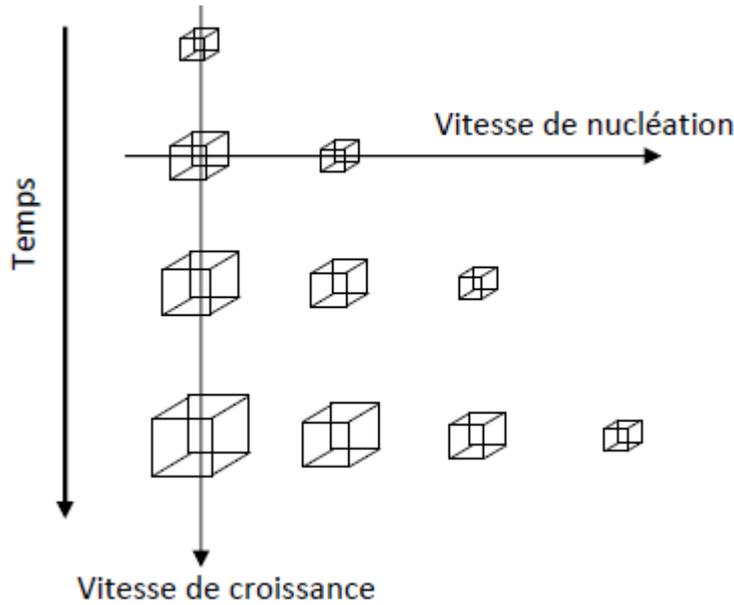


Figure 1.7. Représentation schématique d'une nucléation de type progressive.

La vitesse de nucléation est liée directement à la surtension appliquée à l'électrode: plus la surtension est grande, plus la vitesse de nucléation est importante.

Le courant dû à la nucléation-croissance d'un seul germe hémisphérique à un instant t

est :

$$I_{I,\tau} = \frac{zF\pi(2DC)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (I.4)$$

D : coefficient de diffusion.

C : concentration en solution de l'espèce réagissante.

zF : charge molaire.

M, ρ : masse molaire et densité du matériau déposé.

Le courant total est pris comme étant la somme de tous les courants individuels :

$$I_{N,t} = \sum_I^N I_{i,\tau} \quad (I.5)$$

$I$  : courant pour un germe individuel,  $i$  d'un âge  $t$  et  $N$  le nombre total des nucléons. Si la nucléation initiale est effectivement instantanée, tous les germes seront de même âge et se développeront à la même vitesse et donc la relation (I.4) peut être simplifiée suivant :

$$I_{I,t} = NI_{I,\tau} = \frac{ZF\pi(2DC)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (I.6)$$

Cependant, plusieurs auteurs [26,27] par mesures du courant et observations microscopiques, ont montré que la vitesse de croissance des cristallites est nettement moins importante que celle prévue par l'équation (I.5) ce qui veut dire qu'elle est inférieure au produit de  $N$  fois la vitesse de croissance d'une cristallite isolée. Ceci montre qu'il faut prendre en considération les interactions mutuelles qui deviennent importantes durant la croissance.

D'autres analyses effectuées à partir des courbes  $\log I = f(\log t)$  montrent (figure I.8) qu'il y a une transition de  $I(t^{3/2})$  à  $I(t^{1/2})$  ce qui signifie qu'un régime progressif est détecté durant les premiers stades de transitoires  $I(t)$ . Après ces premiers instants, le courant est déterminé par la relation :

$$I(t) = \frac{2ZFA_0\pi (2DC)^{3/2} M^{1/2} N t^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (I.7)$$

$A$  : constante de la vitesse de nucléation dans l'état stationnaire par site.

$N$  : densité des sites actifs.

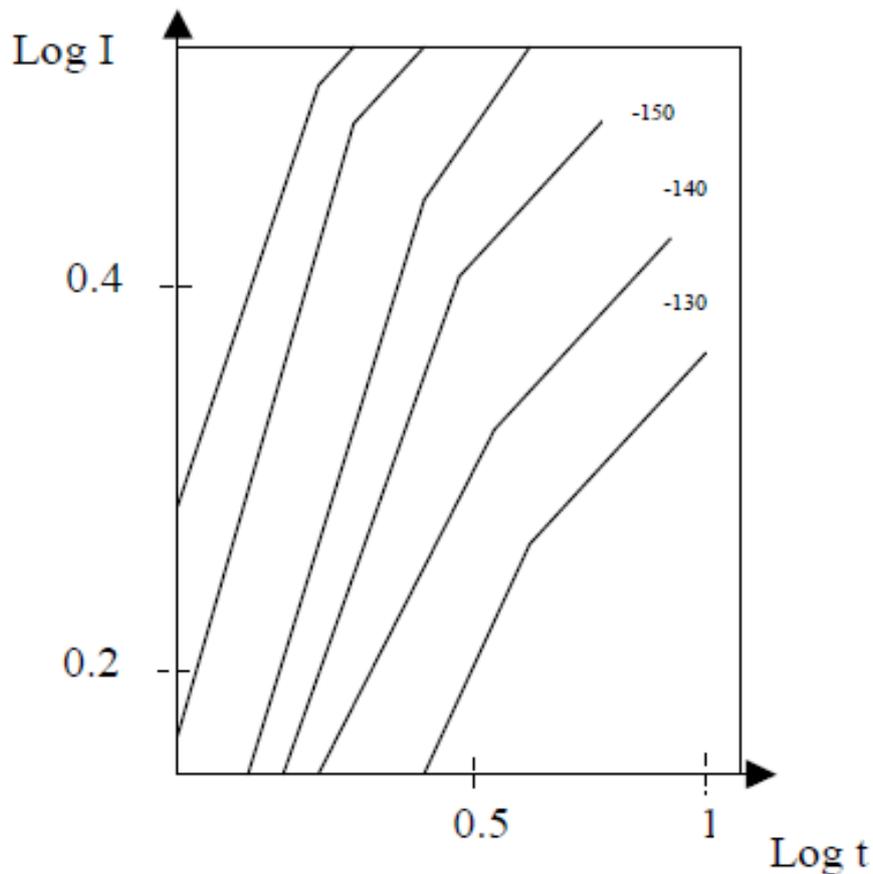


Figure I.8.  $\text{Log } I = f(\text{log } t)$  montrant la transition de  $I(t^{3/2})$  à  $I(t^{1/2})$  [20].

Après la période progressive, plusieurs sites de nucléation sont arrêtés et un comportement instantané prend la suite avec un certain délai qui correspond à une période au cours de laquelle les nucléons sont toujours produits à une vitesse comparable à leur croissance. Cette image semble être une caractéristique générale de la nucléation dans un certain nombre de systèmes où la nucléation-croissance est contrôlée par le transfert de masse.

#### I-B-2-1 Le courant transitoire

On considère un lot de germes hémisphériques distribués aléatoirement sur la surface et qui croissent sous contrôle diffusionnel (figure I.9). Chaque zone de diffusion hémisphérique se développe avec une vitesse radiale telle que le rayon  $\delta$  est fonction du temps :

$$\delta(t) = (KDt)^{1/2} \quad (\text{I.8})$$

$k$  : constante numérique déterminée par les conditions expérimentales.

Pour les temps courts, le courant doit être donné par l'équation (I.4) mais puisque les rayons des zones de diffusion évoluent et se chevauchent, le déplacement de matière dans les plans voisins est gêné et la solution unique pour déposer les espèces est d'atteindre l'électrode perpendiculairement comme le montre la figure I.10.

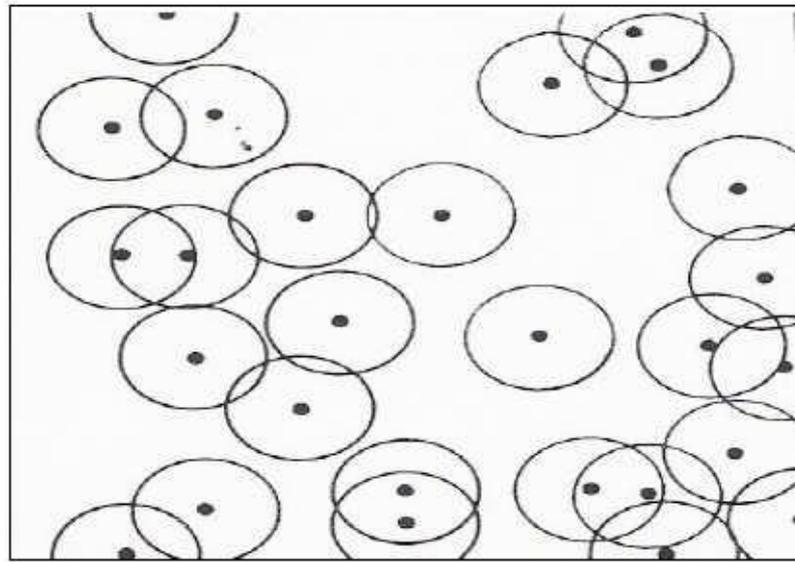


Figure I.9. Plan schématique des germes hémisphériques ( ● ) entourés par leurs zones de diffusion [20].

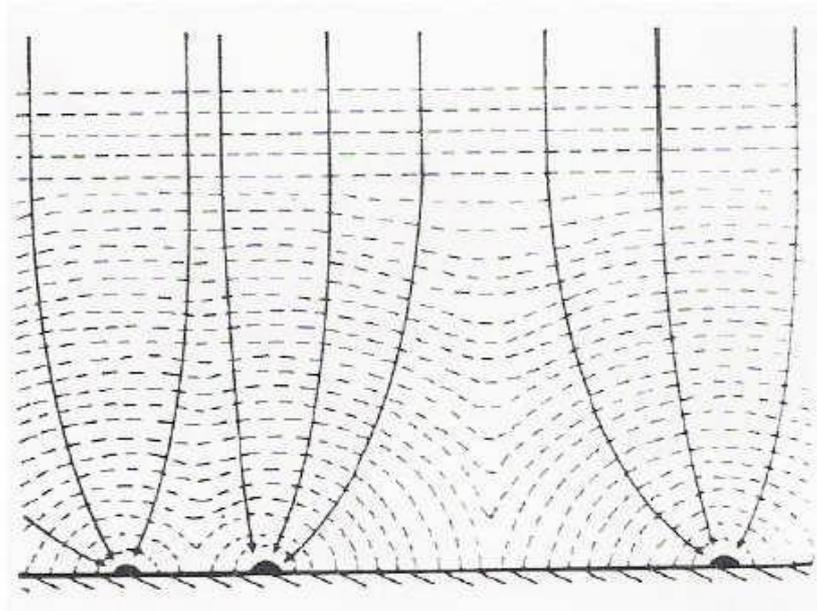


Figure I.10. Représentation schématique du développement des zones de diffusion [20]

L'aire planaire d'une zone de diffusion est donnée par :

$$S(t) = \pi \delta^2 (t)^2 = \pi K D t \quad (I.9)$$

Si à l'instant initial ( $t = 0$ ),  $N$  sites de nucléation sont instantanément créés par unité de surface, à un temps  $t$  on aura une partie de la surface couverte de zones de diffusion, on a alors :

$$\theta_x = N \pi K t \quad (I.10)$$

avec  $\theta_x$  : la fraction de surface couverte par les zones de diffusion sans prendre en considération le chevauchement.

Si  $N$  sites sont aléatoirement distribués sur la surface de l'électrode, la fraction de surface effectivement couverte  $\theta$ , peut être liée à  $\theta_x$  par le théorème d'Avrami [28] suivant :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_x) \quad (I.11)$$

La conservation de masse fait que la quantité de matière entrant dans les zones de diffusion doit être égale à la quantité incorporée dans les germes en évolution et du fait que le système est sous contrôle diffusionnel, il est nécessaire d'utiliser l'équation de *Cottrell*; la densité du courant de toute la surface de l'électrode est donc :

$$I = \frac{ZFD^{1/2}C\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{ZFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi KDt)] \quad (\text{I.12})$$

A des temps très courts,  $N\pi kDt \ll 1$  et

$$1 - \exp(-N\pi KDt) \approx N\pi KDt \quad (\text{I.13})$$

En conséquence quand  $Nt \rightarrow 0$ , (I.12) devient :

$$I_{Nt \rightarrow 0} = ZFD^{3/2}C^{1/2}NKt^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

Ce courant doit être identique à celui qui correspond à N germes hémisphériques isolés c'est-à-dire celui décrit par l'équation (I.4).

En faisant l'égalité des expressions des différentes équations on obtient l'expression de k :

$$K = (8\pi CM/\rho)^{1/2} \quad (\text{I.15})$$

En revanche si la nucléation est progressive c'est-à-dire si le nombre de sites suit la relation suivante :

$$N(t) = AN_0 t \quad (\text{I.16})$$

Alors

$$\theta_X = \int_0^t AN\pi K'Dt dt = AN_0\pi K'D \frac{t^{1/2}}{2} \quad (\text{I.17})$$

Et

$$I = \frac{ZFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_0\pi K'D \frac{t^2}{2})] \quad (\text{I.18})$$

k' est évalué en prenant la limite quand  $AN_0 t \rightarrow 0$ , et donc pour une nucléation progressive k' est donné par :

$$K' = \frac{4}{3}(8\pi CM / \rho)^{1/2} \quad (\text{I.19})$$

Dans chaque cas, le courant atteint un maximum puis il s'approche du courant limite de diffusion pour une électrode plane. Le courant  $I_{\max}$  et le temps  $t_{\max}$  correspondant au maximum peuvent être évalués.

En résumé, les densités de courants transitoires peuvent être décrites par un modèle mathématique représentant une nucléation 3D sous contrôle diffusionnel tel que :

- Pour une nucléation instantanée:

$$i = \frac{ZFd^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi KDt)] \quad (\text{I.20})$$

- Pour une nucléation progressive:

$$i = \frac{ZFd^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-\frac{2AN_0\pi KDt^2}{3})] \quad (\text{I.21})$$

Dans chaque cas nous retrouvons une partie croissante du courant (entre crochets) caractérisée par le nombre de sites actifs  $N$  et la vitesse de nucléation  $A$ ; et une autre partie décroissante du courant caractérisée par l'équation de *Cottrell* ( $i = ZFD^{1/2} C / \pi^{1/2} t^{1/2}$ ) pour un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

En traitant le phénomène de nucléation-croissance et en présentant ces courants dans une forme adimensionnelle sur plusieurs systèmes (Ag, Zn,.... sur carbone vitreux), Scharifker et Hills [20] avaient montré que l'analyse des courants transitoires  $i(t)$  donne des informations sur la densité, la vitesse et le type de nucléation. Pour eux les nucléations instantanée et progressive peuvent être caractérisées à l'aide du courant maximal  $i_{\max}$  et du temps  $t_{\max}$  qui lui correspond tels qu'ils sont montrés sur la figure (I.11) :

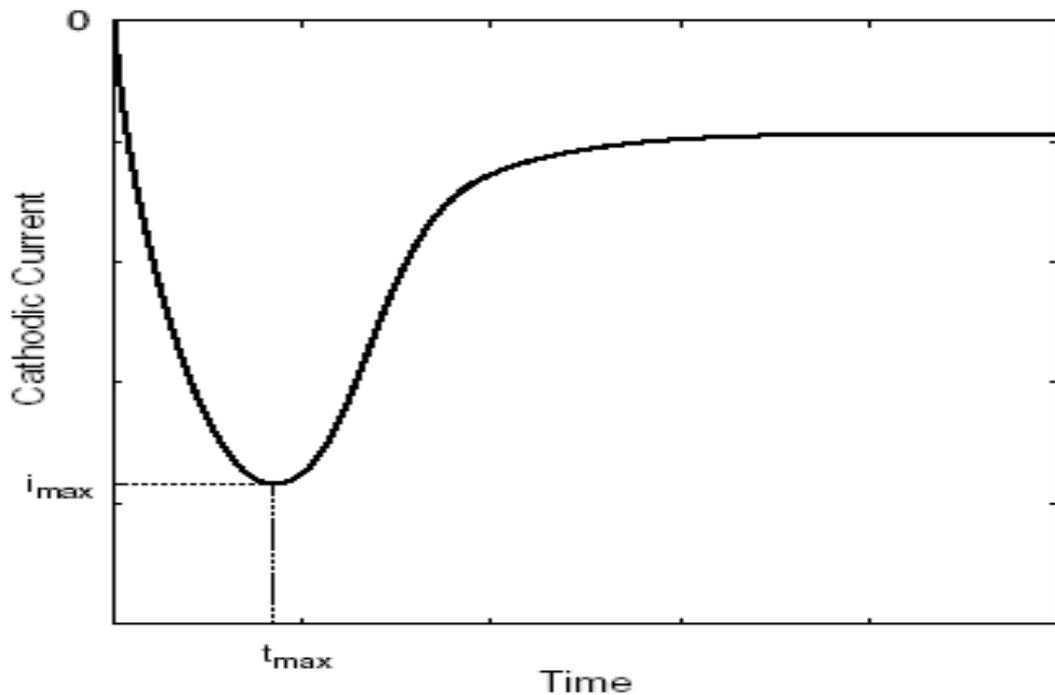


Figure I.11 Courant transitoire  $i(t)$  typique d'un processus de nucléation-croissance.

L'allure de la courbe (figure I.11) est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel. Le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et l'accroissement de leur superficie jusqu'à atteindre un maximum ( $t_{\max}$ ,  $i_{\max}$ ) puis il diminue pour atteindre le courant limite

indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Ce courant peut être exprimé par un modèle mathématique (donné précédemment) représentant une nucléation 3D d'un régime instantané ou progressif.

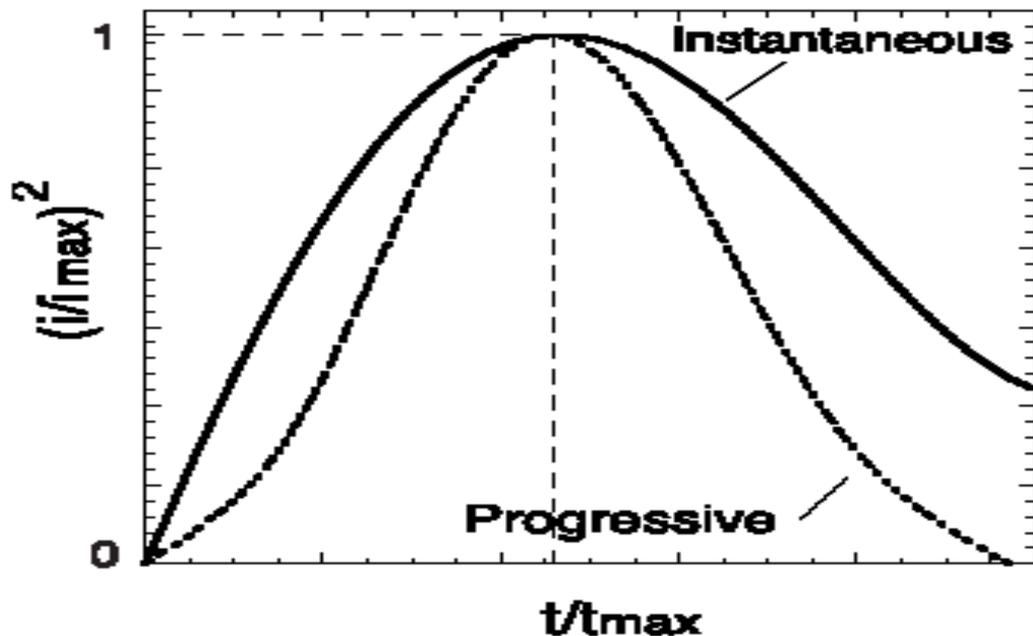


Figure I.13. Transitoires normalisés  $\frac{i^2}{i_{max}^2}$  pour une nucléation progressive et une nucléation instantanée [20].

## I-C Voltampérométrie sur une surface métallique plane

### I-C-1 Principe

Pour connaître les caractéristiques de la réaction qui se déroule à l'interface électrode-électrolyte, il est nécessaire de connaître ou de mesurer la variation du courant traversant l'interface en fonction du potentiel appliqué à la borne d'une cellule d'électrodéposition. Les figures  $I = f(E)$ , qui résultent des mesures expérimentales de cette variation sont appelées voltampérogrammes. Le principe est donc l'obtention d'une réponse en courant lorsque l'électrode dite de travail (substrat) est excitée par un potentiel responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Le courant enregistré permet de déterminer la

cinétique du processus global à l'électrode. L'échelon de potentiel imposé peut varier linéairement en fonction du temps, selon l'équation :

$$E(t) = E_i \pm vt$$

Où  $v$  est la vitesse de balayage du potentiel dans la zone comprise entre  $E_1$  et  $E_2$  .

Le contrôle du potentiel de l'électrode substrat par rapport à une électrode de référence permet donc de déterminer la cinétique du processus global à l'électrode, et le courant enregistré dans les courbes voltampérométriques traduit la vitesse de la réaction électrochimique en fonction du potentiel et du temps. La figure I.14. illustre un exemple typique d'un voltampérogramme cyclique. Ce dernier est caractérisé par un pic de courant cathodique  $I_{pc}$  qui correspond à une réaction de réduction, et un pic de courant anodique  $I_{pa}$  correspondant à une oxydation de l'espèce électroactive.

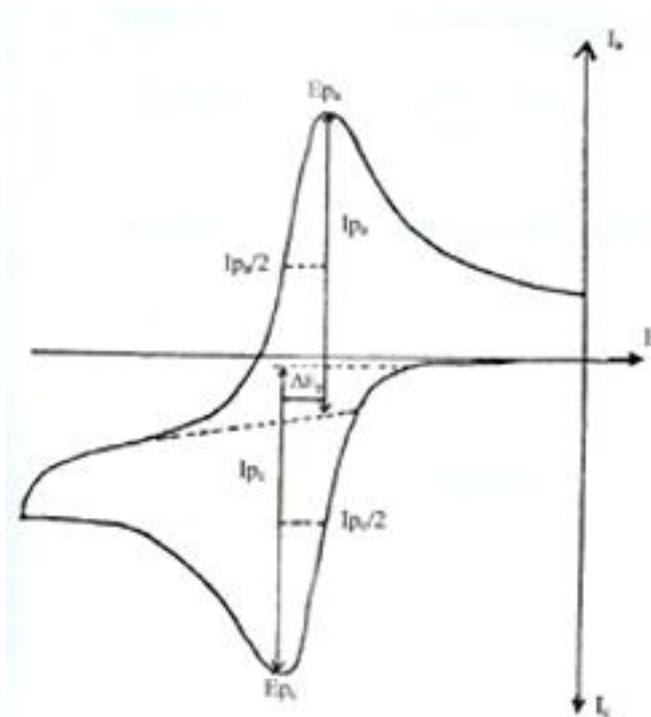


Figure I.14: Allure générale d'un voltampérogramme avec ses grandeurs principales.

## I-C-2 Relations courant- potentiel

### I-C-2-1 Cas d'un transfert de charge pur, sans intervention du transfert de masse

Pour un régime de transfert de charge pur, sans intervention du transport de la matière, la relation qui relie le courant et le potentiel dans le cas d'une électrode simple, plane sur laquelle se déroule une seule réaction et ne faisant intervenir qu'un seul couple *Ox* et *Red*. Cette relation est donnée par l'équation dite de Butler-Volmer [29]:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\beta n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (I.23)$$

Avec  $i_0$  le courant d'échange, il est par définition le courant d'oxydation ou de réduction à l'équilibre c'est-à-dire pour un potentiel d'électrode  $E = E_{th}$ . Il caractérise la vitesse de transfert de charges à l'interface, plus le transfert est rapide plus le courant d'échange est grand. Pour la réaction de réduction le courant d'échange est :

$$I_0 = AnFk_{red} [Ox] \exp \left[ \frac{-\beta n F E_{th}}{RT} \right] \quad (I.24)$$

Dans laquelle  $A$  est la surface de l'électrode  $k_{red}$  est la constante de vitesse de la réaction de réduction, supposée que sa vitesse est du premier ordre et égale à :

$$v_{red} = k_{red} [Ox] \quad (I.25)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les coefficients de transfert anodique et cathodique de la réaction à l'électrode. Quand une quantité d'électricité  $nF$  traverse entre deux points de différence de potentiel  $\Delta E$ , alors l'énergie mise en jeu est  $nF\Delta E$ . Une fraction de cette énergie va servir à diminuer ou à augmenter l'enthalpie libre d'activation selon qu'elle s'oppose ou non à la réaction.

Dans le cas d'une réduction d'un métal l'enthalpie libre d'activation va être augmentée d'une fraction d'énergie  $\beta.nF\Delta E$ .

Où  $\eta$  désigne le surpotentiel appliqué à l'électrode pour rompre son équilibre et produire la réaction électrochimique désirée,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $F$  la constante de Faraday,  $T$  la température,  $n$  le nombre des électrons transférés.

Le premier terme de l'accolade de la relation (1.23) représente la composante anodique du courant, et le second terme représente la composante cathodique. Dans les situations où  $\eta$  est grand et négatif, le premier exponentielle de la relation (1.23) devient négligeable et la relation de Butler-Volmer devienne la relation de Tafel [30] :

$$I = I_0 \left[ -\exp\left(\frac{-\beta n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (I.26)$$

### I-C-2-2 Cas d'un transfert de charge avec intervention du transfert de masse

Pour que la réaction électrochimique continue à se produire à la surface d'une électrode, il faut que les espèces électroactives continuent aussi à être présentes à cette surface. Ceci implique que les espèces arrivent à la surface de l'électrode par les modes de transport cités au dessus (électromigration, diffusion, et convection). Dans le cas général, l'effet de l'électromigration des espèces électroactives en solution est minimisé par l'introduction d'un électrolyte support dans la cellule électrolytique. S'il est très fortement concentré par rapport aux autres solutés ioniques, l'électrolyte support pourrait rendre négligeable la participation de l'électromigration au transport, et augmenterait notablement la conductivité de la solution. De plus, si en absence de tout mouvement convectif (l'électrode et la solution sont immobiles), le mode de transport par convection est pratiquement négligeable.

Dans les conditions qui viennent d'être spécifiées, le courant d'électrolyse correspondant au seul phénomène de diffusion naturelle pure. Dans le cas d'un dépôt métallique qui s'effectue à une électrode plane de surface  $A$  et se déroule conformément à la réaction (I-1), le courant d'électrolyse peut être relié aux courants de flux massiques  $I_d$  qui s'établissent à la surface par la relation suivante :

$$I = nFI_d [M^{n+}] \quad (I.27)$$

$i_d$  est le courant de flux massique établi à l'électrode. Les flux se dirigeant vers l'électrode sont comptés négativement, et les flux massiques s'éloignant de l'électrode sont comptés positivement. Le transport massique par diffusion est résultant de l'action d'une

force qui est le gradient de potentiel chimique de  $\nabla \bar{\mu}$  la substance. Cette force donne aux ions une vitesse qui lui est proportionnelle, et produit ainsi un flux de substance dont le courant  $\bar{I}_d$  est égal :

$$\bar{I}_d = -A\alpha.c_i \nabla \bar{\mu}_i \quad (I.28)$$

$\mu_i$  est fonction de température et de concentration  $c_i$ . en supposant que la température est constante, la force se ramène donc au seul gradient de concentration  $\nabla \bar{c}_i$

$$\bar{I}_d = -A\alpha.c_i \left( \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial c_i} \right) \nabla c_i \quad (I.29)$$

En remplaçant  $\mu$  par son expression et en dérivant, il vient :

$$\bar{I}_d = -A\alpha RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \nabla \bar{c}_i \quad (I.30)$$

On pose par définition :

$$D_i = \alpha RT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \quad (I.31)$$

$D_i$  est appelé coefficient de diffusion (en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) de la substance.

La relation (I.31) montre que si le coefficient d'activité est fonction de la concentration, le coefficient de diffusion lui-même varie avec celle-ci. A dilution infinie  $D$  tend vers  $D_\infty = -\alpha RT$ . Le tableau I.1 regroupe quelques valeurs du coefficient de diffusion à dilution infinie pour une variété de cations [31]

---

*Cations*

---

$D_{\infty} (cm^2 s^{-1})$

---

H <sup>+</sup>	9.31
Na <sup>+</sup>	1.33
Ag <sup>+</sup>	1.65
Tl <sup>+</sup>	1.99
Mg <sup>2+</sup>	0.71
Ca <sup>2+</sup>	0.79
Sr <sup>2+</sup>	0.79
Cu <sup>2+</sup>	0.71
Zn <sup>2+</sup>	0.70
Co <sup>2+</sup>	0.73
Pb <sup>2+</sup>	0.92

Tableau I.1. Valeurs du coefficient de diffusion de quelques éléments chimiques

## CHAPITRE II : Techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre présente une revue générale concernant les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons Substrats (Cu, Pt et Ag). On a utilisé deux techniques électrochimiques : la voltammétrie cyclique pour déterminer le domaine de stabilité des électrodes substrats et les potentiels de dépôt et potentiels de nucléation, et la chronoampérométrie pour étudier la cinétique de nucléation et de croissance de dépôts de cobalt. Par Ailleurs, nos films, destinés aux caractérisations « ex-situ » ont été élaborés par chronocoulométrie. Pour la détermination de la morphologie et la caractérisation des films, nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la méthode de spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) .

Ce chapitre sera consacré entièrement à la description de ces techniques et le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration de nos échantillons.

### II-1 Techniques d'élaboration et de caractérisation des électrodépôts

#### II-1-1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique potentiostatique dans le sens où est appliquée à une électrode une perturbation de potentiel qui varie linéairement en fonction du temps . Elle consiste à balayer cycliquement une zone de potentiel dans laquelle on enregistre la réponse en courant de l'électrode substrat. Nous avons utilisé cette technique très fine pour trouver les potentiels à appliquer aux électrodes substrats en régime de diffusion naturelle pure. Les réactions principales des différents dépôts ont été identifiées à l'aide des voltammogrammes réalisés pour tous les systèmes qu'on a étudié. La voltammétrie cyclique nous a permis de faire une analyse cinétique de la réaction principale de dépôt. Outre, la variation de la vitesse de balayage permet aussi l'étude de la nature de la réaction, des limitations cinétiques (transfert électronique, transport de matière par exemple) [32]. Dans des zones bien définies de potentiel, cette technique joue un rôle important pour différencier les réactions qui peuvent être couplées, notamment dans le cas des dépôts d'alliages que nous avons étudiés. Nous donnons ici brièvement les courants et les potentiels de pics dans le cas d'un régime de diffusion naturelle pure. En considérant que l'électrode et l'électrolyte sont immobiles.

1) Si la cinétique de transfert électronique est rapide comparée à celle de diffusion de l'espèce électroactive le courant et le potentiel de pic sont donnés respectivement par les expressions suivantes : relation de Randles-Sevcik (1958) [33].

$$I_p = -270An^{3/2}D^{1/2}c_{Ox}v^{1/2} \quad (II.1)$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad (II.2)$$

La différence des potentiels de pic anodique et cathodique est:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (II.3)$$

La relation II.1 indique que le courant de pic (ici cathodique) est :

- Proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.
- Proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive dans la solution.
- $E_p$  est indépendant de la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution.

Ces critères sont ceux qui attestent du contrôle de la réaction électrochimique par la diffusion de l'espèce électroactive.

2) Si la cinétique de transfert électronique est lente (système lent), l'expression du courant de pic cathodique est donnée par la relation suivante [34]:

$$I_p = -300An(n\alpha_c)^{1/2}D^{1/2}c_{Ox}v^{1/2} \quad (II.4)$$

Dans cette dernière relation est supposé que le surpotentiel est grand et le système est suffisamment lent pour que l'on puisse admettre que le courant répond aux approximations de Tafel. Dans ces relations :

$I_p$ : courant de pic cathodique (A).

$D_{ox}$ : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$c$ : Concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mole/l.).

$n$ : Nombre d'électrons transféré.

$v$ : Vitesse de balayage de potentiel (V/s).

$A$ : Surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

$\alpha_c$ : Coefficient de transfert de charge cathodique.

On peut s'informer sur la nature de l'étape limitante de la réaction en traçant les courbes  $I_P$  en fonction de  $v^{1/2}$  où  $E_P$  en fonction de  $\text{Log } v$ :

- Si  $I_P = f(v^{1/2})$  est une droite la réaction est sous contrôle d'une diffusion pure.

- Si  $E_P = f(\text{Log } v)$  est une droite :

Avec la pente nulle, la réaction est rapide

Avec la pente égale à  $-28\alpha n$  (mV) dans ce cas le transfert de charge est lent.

### II-1-2 Chronoampérométrie

Cette technique apparentée à la voltampérométrie en régime de diffusion naturelle pure a été employée comme méthode de fabrication des films à base de cobalt. Son principe consiste à suivre l'évolution du courant  $I$  en fonction du temps, lorsqu'on impose un saut de potentiel à l'électrode substrat. Dans le régime de diffusion pure, les chronoampérogrammes réalisés à une électrode plane correspond à une variation de  $I$  en fonction de  $t^{-1/2}$  (Relation de Cottrell I.19). La figure II.1 montre l'évolution de la variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel de  $E_{\text{initial}}$  à  $E_{\text{final}}$ .

Pour des temps extrêmement inférieurs à  $100 \mu\text{s}$ , il est généralement difficile à exploiter la courbe  $I = f(t^{-1/2})$  à cause de la limitation imposées par des appareils de mesure. La Chronoampérométrie présente un intérêt capital dans le cas des études de dépôts métalliques. Elle permet clairement la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des électrodépôts de cobalt que nous avons déposé sur les surfaces des substrats.

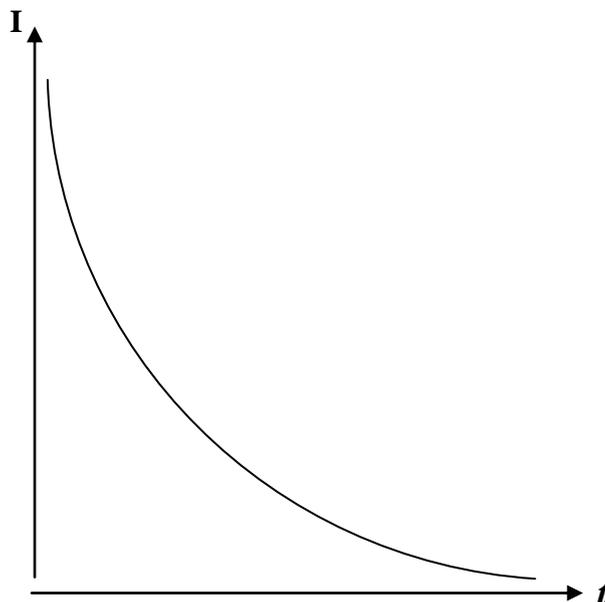


Figure II.1 : Variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel  $E_i$  à  $E_f$  (Contrôle cinétique par la diffusion).

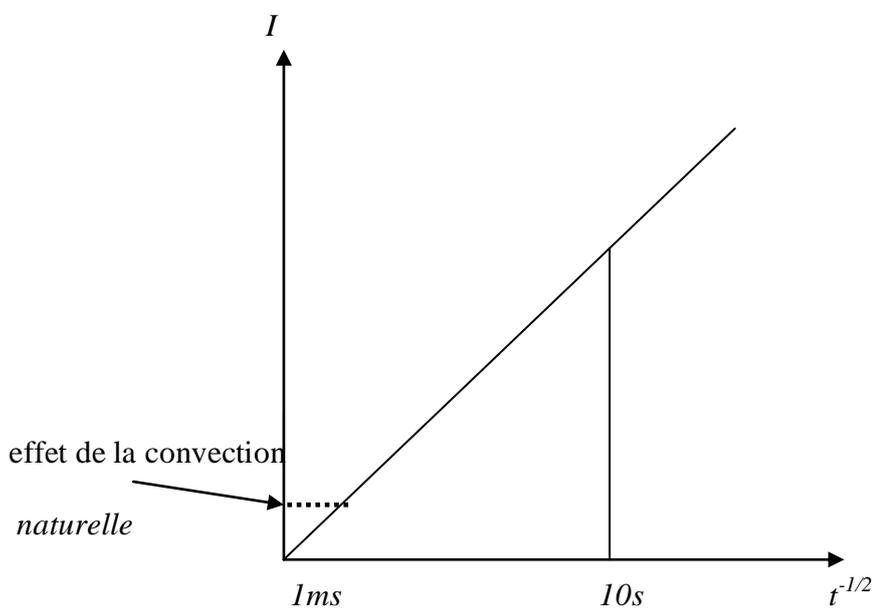


Figure II.2 : Variation du courant en fonction de  $t^{-1/2}$

Pour illustrer ces phénomènes, nous avons tracé un chronoampérogramme correspondant à un dépôt de cobalt sur un substrat de Cu (Figure II.3).

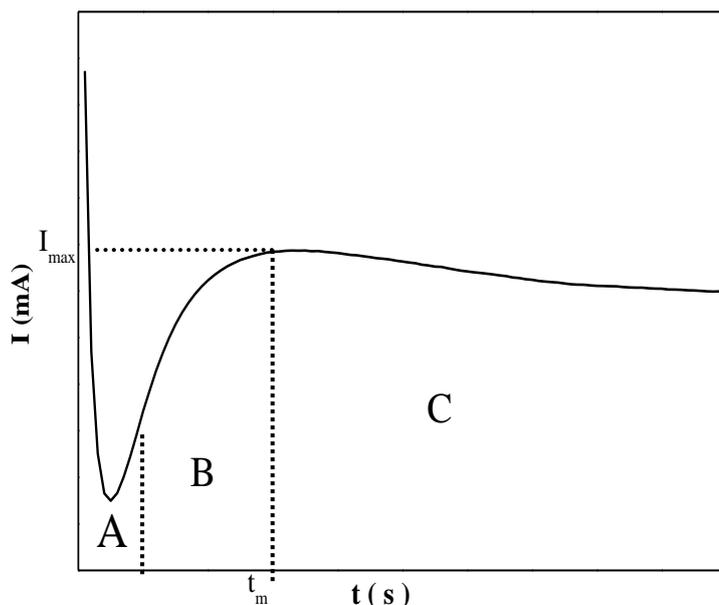


Figure II.3 : Réponse en courant lors d'un dépôt de Co sur un Substrat Cu pour un potentiel imposé de -1.2 V.

On peut distinguer trois zones dans la courbe :

\* La zone A : appelée zone d'induction, elle correspond au début de la nucléation, les germes se forment sur les sites actifs de la surface, appelés encore les centres de nucléation. Dans cette zone, le courant décroît rapidement, ce qui correspond à la charge de la double couche puis commence à croître. A ce stade, les germes se forment les uns indépendamment des autres et les zones de diffusion ne se recouvrent pas.

\* La zone B : correspond à une croissance des germes traduit par une augmentation de courant jusqu'à une valeur maximale. Dans cette zone les deux phénomènes opposés de recouvrement et non recouvrement des zones de diffusion peuvent avoir lieu.

\* La zone C : lors de la croissance des cristallites les zones de diffusion s'étendent ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus et le courant décroît selon l'équation de Cottrell.

### II-1-3 Dispositif expérimental des mesures électrochimiques

#### II-1-3-1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi, munie d'un couvercle de quatre orifices (Figure II.4). Un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la

solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires : électrode de travail, électrode de référence et la contre électrode (électrode auxiliaire).

### II-1-3-2 Electrodes

#### a) Electrodes de travail

Ce sont les différents substrats qui constituent les électrodes de travail. Trois types de substrats massifs ont été utilisés, **le cuivre, l'argent et le platine** : les trois métaux sont de grandes puretés ( plus de 99% ). Les surfaces des substrats sont les suivantes : Pour Cu environ de  $0.5 \text{ cm}^2$  ; Ag  $\approx 0,3 \text{ cm}^2$  ; Pt  $0,12 \text{ cm}^2$ .

Toute électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Avant chaque manipulation, l'électrode subit soigneusement un polissage mécanique au papier abrasif de fine granulométrie puis successivement un traitement de lavage et dégraissage à la soude NaOH dilué pendant 4mn, puis un décapage chimique et une neutralisation à l'acide chlorhydrique dilué pendant 3mn, Ces opérations sont réalisées pour enlever les diverses impuretés telles que les graisses, oxydes ..... enfin les électrodes sont rincées à l'eau distillée et séchées au papier doux.

#### b) Electrode de référence

Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode en argent-chlorure d'argent (Ag /AgCl ) à KCl saturé. L'électrode de référence est placée dans une allonge contenant l'électrolyte support et se terminant par un verre fritté.

Le potentiel standard du couple  $\text{Co}^{+II}/\text{Co}$  :  $E^\circ = -0,277 \text{ V/ENH} = -0,49 \text{ V/Ag.AgCl}$

#### c) Electrode auxiliaire

Ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est constitué d'un fil de platine placée dans le compartiment anodique. Pour éviter toute modification de la solution étudiée. Le fritté est maintenu parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

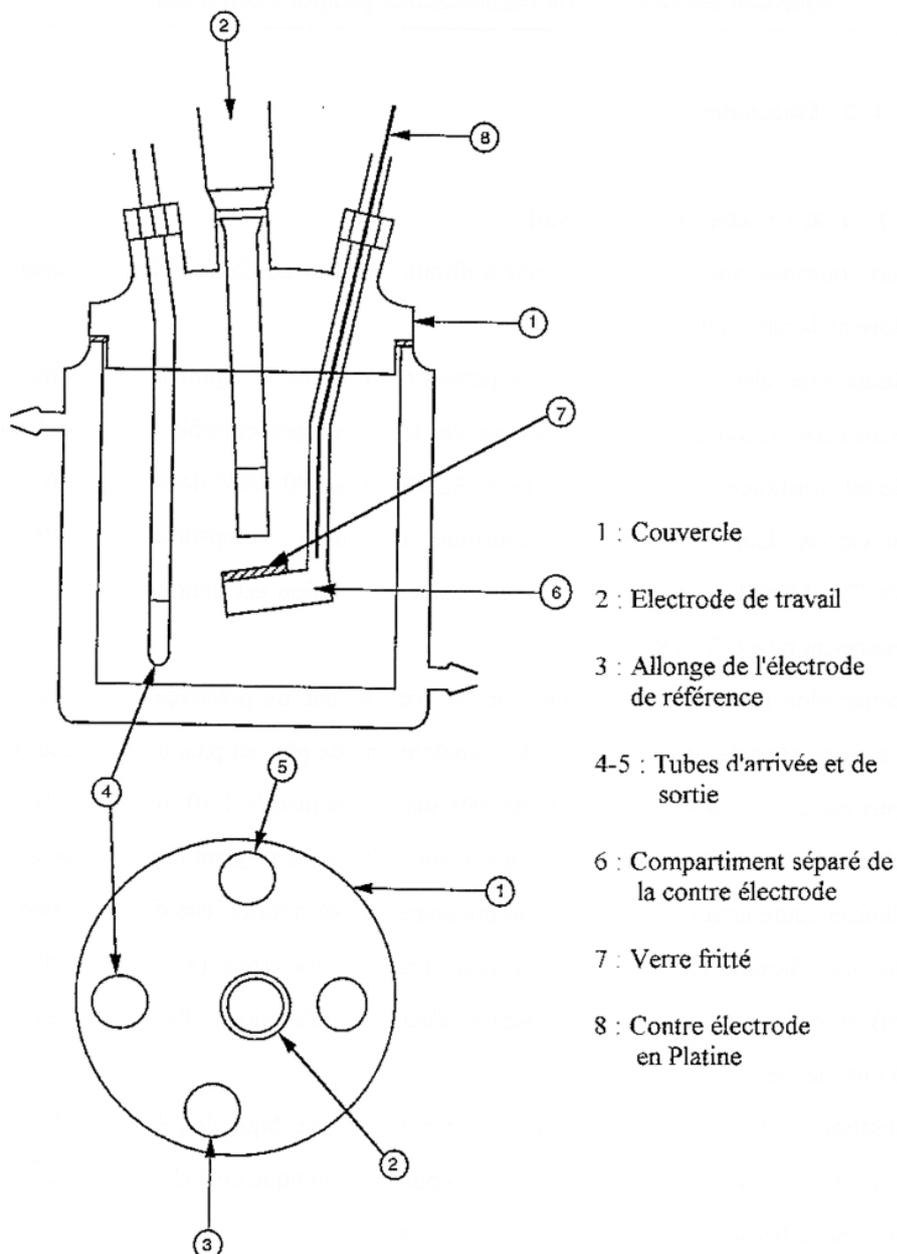


Figure II.4 : Cellule d'électrolyse

#### II-1-4 Choix du bain d'électrolyse

##### II-1-4-1 Bain d'électrolyse du cobalt

Les milieux simples de sulfates, chlorures et nitrates sont les plus utilisés dans l'électrodéposition des métaux tels que le cuivre, le cadmium, le nickel, le zinc...

Le bain sulfate a été choisi par plusieurs auteurs [35-39] dans l'électrodéposition du cobalt.

Les couches issues de ce genre de bain sont caractérisées par des structures moins rugueuses et souvent ces structures sont composées par un mélange des deux variétés allotropiques de cobalt cfc et hcp [40], en outre les milieux sulfates donnent des grains fins de cobalt [41]. Les milieux chlorures sont à leurs tours utilisés. Les structures qu'offrent ces genres de bains sont caractérisées par des grains volumineux. Selon les études présentées par E. Gomez et all [42] le potentiel de dépôt du cobalt dans les milieux chlorures est moins cathodique que celui observé dans le cas des dépôts à partir des milieux sulfates. Pour augmenter le rendement en courant dans l'électrodéposition du cobalt ou du nickel un bain à base de sulfamate est recommandé [43-47].

Dans notre étude un bain mixte à base de sulfates et chlorures à été choisi (bain de Watts) ou la concentration des ions chlorures est faible en comparaison avec celle des ions sulfates. Dans les bains de type Watts destinés au nickelage, les ions chlorures permettent d'obtenir des structures à grains fins. La sérieuse difficulté rencontrée dans ce processus est le phénomène de dégagement de l'hydrogène qui se manifeste par une réaction concurrente à celle du dépôt et par conséquent le rendement en courant utile se trouve fort loin de l'unité. La consommation des ion  $H^+$  au voisinage du catholyte (voisinage immédiat de l'électrode substrat) conduit à une élévation de pH ce qui entraîne l'hydrolyse des sels du métal à déposer avec formation d'autres substances qui à leurs tours risquent d'être insérés dans la texture du dépôt. Pour limiter ces phénomènes, nous avons ajouté à la solution électrolytique une quantité appropriée d'acide borique. Ce dernier joue le rôle d'un tampon et améliore la qualité du dépôt [48]. D'autres additifs organiques (tensio-actifs) peuvent être ajoutés au bain électrolytique dans le but de raffiner la structure de dépôt [49,50].

Il faut signaler que les phénomènes d'électrodéposition des métaux sont extrêmement sensibles à la pureté des bains utilisés. L'addition des agents tensioactifs rend encore l'étude plus délicate et la compréhension de leurs effets n'est pas simple et nécessite un travail de thèse à part, ce qui n'est pas notre propos ici. Pour ces raisons et d'autres, nous avons évité de n'ajouter aucun tensioactif dans les bains électrolytiques utilisés. Nous avons rassemblé dans le tableau II.1 les principaux éléments constitutifs des bains mixtes sulfates–chlorures utilisés dans la préparation des films de cobalt ainsi que la composition molaire de chaque élément.

Tableau II-1 : Composition chimique du bain mixte Sulfates-Chlorures de cobalt.

Composition	CoSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Concentration (mol/l)	0.1	0.01	0.5	0.5
Température (°C)	24			
pH	3.9			

#### II-1-4-2 pH du milieu électrolytique

L'influence du pH du milieu réactionnel est nette, que se soit dans un bain en chlorures ou en sulfates. La formation des variétés allotropiques est fortement gouvernée par le pH et la température du milieu [51]. Nous avons choisi de travailler à un pH voisin de 4.0 dans toute l'étude de dépôt de cobalt. Ce choix nous semble favorable à l'obtention de la phase pure du métal étudié et permet en l'occurrence de minimiser le dégagement de l'hydrogène. Le contrôle de pH se fait par addition de l'acide sulfurique.

#### II-1-4-3 Montage électrochimique

Le montage utilisé pour toute l'étude électrochimique et l'élaboration des films de Co par électrolyse est schématisé sur la figure II.5:

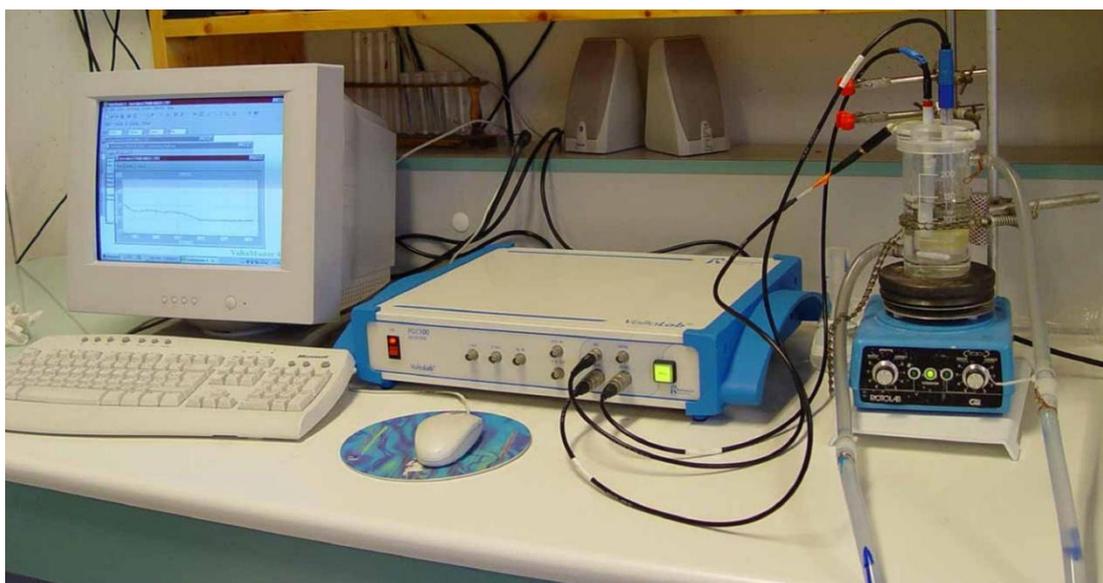


Figure II .5 : Montage expérimental : Cellule de travail , voltalab PGZ 402 piloté par un micro -ordinateur.

### II-1-5-Microscope électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces et d'analyse chimique des dépôts en couches minces.

Le principe d'un microscope électronique (figure II-6) à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon. Un microscope électronique à balayage est essentiellement constitué de :

- Un canon électron,
- Une colonne maintenue sous vide secondaire,
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs,
- Une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions,
- Des détecteurs permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon,
- Un système de visualisation d'images.

Un MEB peut servir à caractériser des électrodépôts avec un grandissement pouvant atteindre 100000 fois.

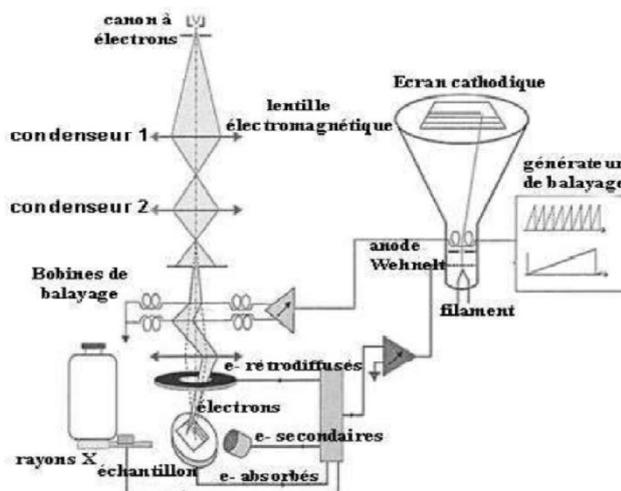


Figure-II-6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

**CHAPITRE III: Nucléation et croissance de cobalt sur les différents types de substrats tels que : Cu, Ag et Pt.**

Ce chapitre comporte une étude comparative sur la cinétique des dépôts de cobalt ainsi que le comportement électrochimique de toutes les électrodes substrats utilisées. Cette étude préliminaire nous semble utile pour situer et déterminer les domaines de potentiels et la cinétique des électrodépôts de cobalt sur les différents types de substrats.

Donc dans la première partie de ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement à une étude en voltammétrie cyclique de toutes les électrodes plongées dans le bain mixte sulfates chlorures (type watts). Le but de cette étude est de voir d'une part, le comportement électrochimique global du substrat dans le milieu électrolytique sans cobalt et d'autre part, la réactivité des ions métalliques  $\text{Co}^{2+}$  à déposer sur les différentes surfaces des électrodes substrats.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous présenterons également une étude complémentaire de nucléation et de croissance des cristaux de cobalt sur ces mêmes électrodes. Les phénomènes d'électrocristallisation ont été mis en évidence par chronoampérométrie sous différents potentiels imposés.

A la lumière des résultats obtenus, une décision sur le choix du substrat le plus adéquat sera dégagée à la fin de ce chapitre. Le substrat ainsi choisi constituera l'électrode de travail dans la suite de toute l'étude électrochimique réalisée dans ce travail.

### **III-1 Répartition des espèces constitutives du milieu électrolytique**

Nous rappelons que le principal électrolyte utilisé contenant le bain mixte est :  $\text{CoSO}_4=0,1\text{M}$  ;  $\text{CoCl}_2=0,01\text{M}$  ;  $\text{K}_2\text{SO}_4=0,5\text{M}$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3=0,5\text{M}$  à  $\text{pH}=3,9$ . Avant d'aborder l'étude cinétique de chaque système électrochimique, il est nécessaire de connaître les espèces majoritaires dans le bain électrolytique. La distribution des différentes espèces existantes dans un bain mixte sulfates chlorures doit prendre en considération les ions cobalteux  $\text{Co}^{2+}$  et leurs complexes avec les ions sulfates et les ions chlorures.

#### **III-1-a Les Chlorocomplexes de Co(II)**

Soit la concentration des ions  $\text{Co(II)}$  = 0,11 mole/l puisque  $\text{CoSO}_4=0,1\text{M}$  et  $\text{CoCl}_2=0,01\text{M}$ . Les espèces chlorures considérées sont :  $\text{CoCl}_3^-$ ,  $\text{CoCl}_2$  et  $\text{CoCl}^+$  [52].

Dans le bain mixte que nous avons utilisé la concentration totale des ions chlorures est faible ( $10^{-2}$  mole/l.) en comparaison à celle des ions sulfates (0.6 mol/l).

Pour cette concentration, la répartition des ions cobalteux et des chlorocomplexes de cobalt montre que les fractions des ions  $\text{CoCl}^+$ ,  $\text{CoCl}_3^-$  et  $\text{CoCl}_2$  sont négligeables tandis que les ions « libres » de  $\text{Co}^{2+}$  sont fortement majoritaires [53].

### III-1-b les sulfates complexes de Co(II)

Dans ce cas les produits considérés sont [54] :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoSO}_4$  et  $\text{Co}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

Le bain mixte sulfates-chlorures est un milieu assez complexe, ce qui rend difficile de déterminer la fraction de chaque espèce. Toutefois si nous examinerons attentivement les équilibres de complexation des ions sulfates avec les ions  $\text{Co}^{2+}$  d'une part, et la concentration assez faible des ions chlorures d'autre part, nous pouvons dans ces conditions considérer que ce milieu pourrait être assimiler à celui d'un milieu sulfate. Par ailleurs, il est très difficile d'évaluer l'activité ou le coefficient d'activité de l'ion sulfate dans le milieu réactionnel. La connaissance de ces paramètres s'avère très nécessaire pour connaître l'espèce majoritaire dans le milieu. Pour calculer le coefficient d'activité de l'ion sulfate, Il est possible d'utiliser les modèles théoriques basés sur l'utilisation des équations empiriques de Pitzer [55,56].

Donc la connaissance du coefficient d'activité est fondamentale, elle permet de déterminer la proportion de chaque espèce dans le bain. Pour pratiquement le même milieu, l'espèce prédominante obtenue avec une répartition de plus de 80% est  $\text{Co}^{2+}$  [53]. La prédominance de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  permet aussi de dire que la réaction électrochimique prépondérante qui se passe à l'électrode est la suivante :



Une fois que le bain électrolytique est parfaitement identifié, nous pourrons alors déterminer le potentiel thermodynamique de chaque couple existant dans la solution.

Le potentiel thermodynamique du couple Co(II)/Co mis en jeu est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{a_{\text{Co(II)}}}{a_{\text{Co}}} = -0,544 \text{ V}/(\text{Ag} / \text{AgCl})$$

$$E_{\text{H}^+ / \text{H}_2} = -0.06 \text{pH} = -0,448 \text{V}/(\text{Ag} / \text{AgCl})$$

**III-2 Etude électrochimique et nucléation du cobalt sur le substrat Cu****III-2.a Etude en voltammétrie cyclique :**

Avant de commencer cette manipulation, l'électrode subit soigneusement un polissage mécanique au papier abrasif de fine granulométrie puis successivement un traitement de dégraissage à la soude NaOH dilué, un décapage chimique et une neutralisation à l'acide chlorhydrique dilué et enfin un rinçage à l'eau distillée.

La première étape de cette étude, c'est à dire avant de réaliser les électrodépôts de cobalt, l'électrode substrat Cu a été testée en présence de l'électrolyte support (sans ions de  $\text{Co}^{2+}$ ). Le but de ce test est de voir dans quel domaine de potentiel le substrat Cu est stable. La (figure III.1.) montre le voltamogramme de cette électrode plongée dans l'électrolyte support contenant  $\text{K}_2\text{SO}_4$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Le voltamogramme est enregistré à partir d'un potentiel de départ de  $-0,1\text{V}$  avec un balayage dans le sens négatif où l'électrode est inactive jusqu'au potentiel de  $-1,2\text{V}$  qui correspond au courant de début dégagement d'hydrogène jusqu'à la borne cathodique de  $-1,3\text{V}$ . Le balayage dans le sens positif montre que l'électrode est passive de  $-0,1\text{V}$  à  $+0,2\text{V}$ . A partir de ce dernier potentiel la courbe montre un courant anodique évolutif qui correspond à l'oxydation de l'électrode substrat de cuivre. L'oxydation de Cu montre une branche anodique continue et non pas un pic, ceci démontre que Cu utilisé ici est un métal massif. Quand le balayage de potentiel est encore inversé dans le sens négatif à partir de  $0,4\text{V}$ , le courant devient cathodique avec un pic à environ  $-0,3\text{V}$  et sera associé à la réduction de la surface oxydée précédemment.

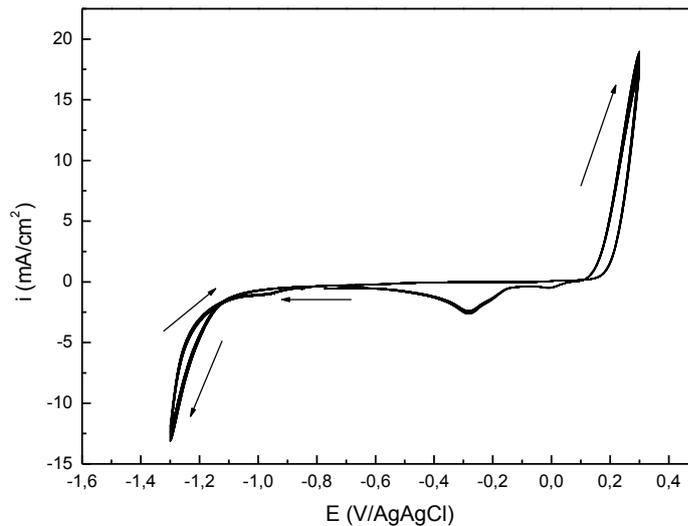


Figure III.1 : Voltammogramme du substrat Cu plongé dans l'électrolyte support contenant 0,5M  $K_2SO_4$  et 0,5M  $H_3BO_3$ ,  $V_b = 20$  mV/s.

L'électrode Cu est ensuite plongée dans le bain mixte contenant les ions Co(II), pour tracer le voltammogramme correspondant. La courbe de la figure III.2 est réalisée pour un domaine de balayage de 0.25 à -1.25 V et à une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Cette courbe montre les mêmes courants d'oxydo-réduction du substrat Cu décrit précédemment, et en plus lors du balayage aller on observe un courant cathodique qui apparaît à partir d'un potentiel d'environ -0.8 V. Le pic est caractéristique d'un dépôt de Cobalt. Au balayage retour un courant anodique important apparaît avec un pic à environ 0V. Ce pic est associé à la dissolution de la couche de cobalt précédemment formée. Au potentiel d'environ 0.13V apparaît un petit pic anodique intermédiaire. Ce comportement est probablement relatif à la formation d'une nouvelle phase ou d'un alliage entre le Cu et le Co. On remarque que le voltammogramme présente un croisement des branches aller et retour à un potentiel de nucléation d'environ -1V, ceci s'explique au début par une forte surtension nécessaire à la nucléation (formation des premiers germes sur la surface du substrat), ensuite cette surtension diminue ce qui montre que le processus se fait par croissance cristalline (le cobalt se dépose sur lui même). Ce genre de voltammogrammes constitue un moyen intéressant pour dire qu'il y a nucléation ou non sur le substrat.

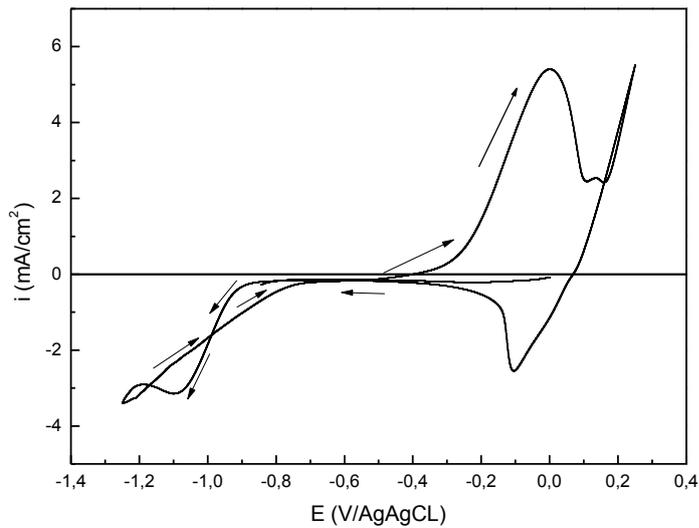


Figure III.2 : Voltammogramme de l'électrodéposition du Cobalt sur substrat Cu,

$$V_b = 20 \text{ mV/s}$$

### III-2.b Etude en chronoampérométrie

Les électrodépôts de cobalt ont été réalisés sous contrôle potentiostatique. L'électrode Cu est soumise à deux potentiels : -1,15, -1,2 V. l'électrodéposition a duré 35s. La courbe correspondante est représentée sur la Figure III.3. Les chronoampérogrammes  $I = f(t)$  pour les deux potentiels sont en général de même forme. On constate que le courant augmente jusqu'à atteindre un maximum  $I_{max}$  pendant un temps maximal  $t_{max}$ . Le courant ensuite diminue dans le temps conformément à la loi de Cottrell (voir chapitre I), et un régime pseudo stationnaire s'établit. Les mêmes résultats sont observés par plusieurs auteurs en étudiant l'électrodéposition des métaux sur une surface métallique [57-58]. Ces mêmes auteurs suggèrent que l'augmentation du courant observée peut être expliquée par la formation des premiers cristaux de cobalt (phénomène de germination). Le courant diminue rapidement au moment où des zones de diffusion sont développées autour des cristaux formés. Une fois développées, ces zones demeurent responsables de l'étape suivante où un régime de diffusion pur s'établit.

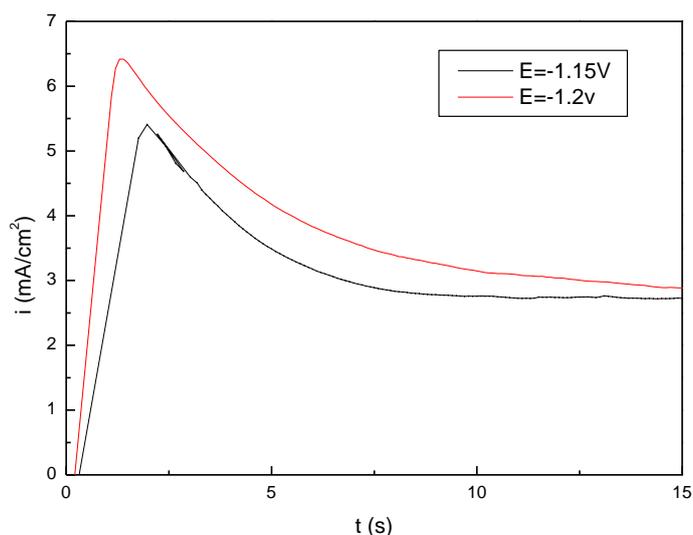
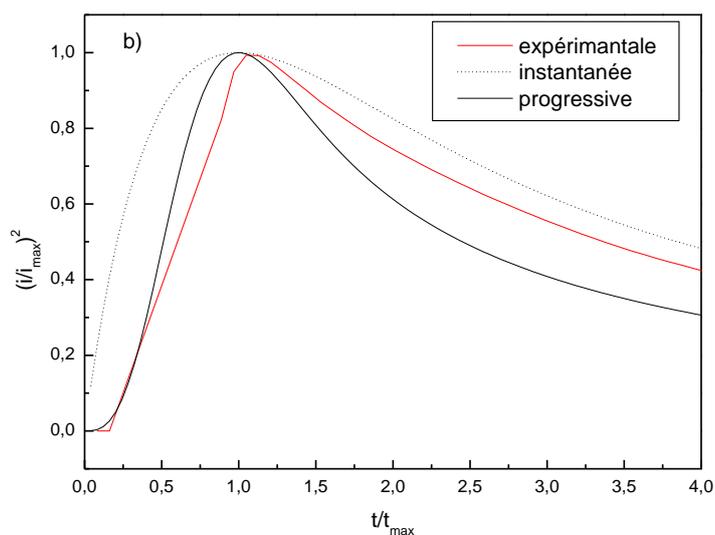
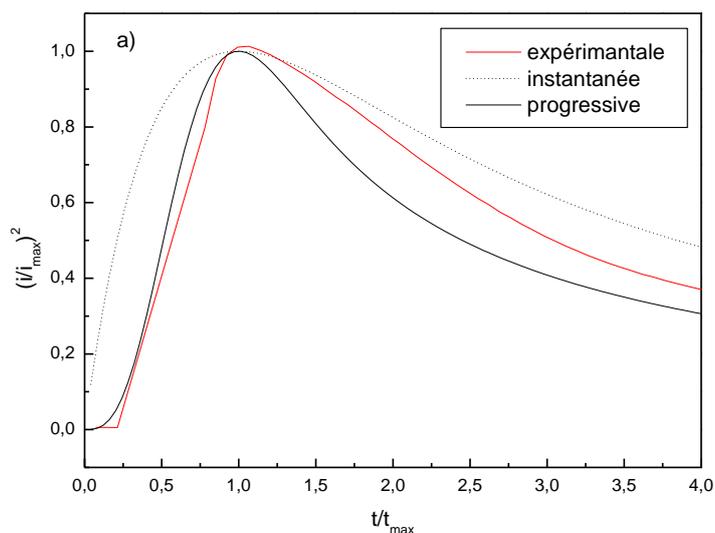


Figure III.3: Réponse en courant transitoire du Cobalt sur le substrat Cu,  $pH = 3,9$ .

Si on analyse ces courbes, on peut se rendre compte que le temps maximal  $t_m$  est en relation étroite avec le potentiel imposé à l'électrode substrat. En fait, en diminuant les potentiels, le temps maximal  $t_m$  augmente (2.05 s dans le cas d'un surpotentiel de -1,15 V. et 1.43 s dans le cas d'un surpotentiel de -1,2 V). Ceci implique qu'en régime surpotentiel l'accélération des phénomènes d'électrocristallisation est favorisée de plus en plus que les potentiels imposés sont suffisamment cathodiques vis-à-vis de la position d'équilibre.

### III-2.c Nucléation et croissance du Cobalt sur Cu

Les variations des courants de transition observées précédemment traduisent parfaitement les phénomènes qui se déroulent à la surface de l'électrode. Ainsi l'analyse du courant de transition dans les premiers stades de formation d'un dépôt est un outil important pour déterminer le mécanisme de nucléation. En se basant sur le modèle de Scharifker-Hills, nous avons procédé à l'analyse des courants de transition pour les deux potentiels imposés. Cette étude nous permet de connaître le mécanisme de nucléation et de croissance du dépôt de cobalt sur le substrat Cu. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures III.4a et III.4b pour des potentiels de -1,15V et -1,2 V respectivement.



**Figures III.4 :** Analyse du courant de transition en régime surpotentiel du dépôt de Co sur un substrat Cu ( $pH = 3,9$ ). Pour des potentiels de : a)  $-1.15V$  et b)  $-1.2V$

La comparaison des résultats expérimentaux obtenus, aux résultats du modèle théorique (courbes en trait plein et pointillés) pour un surpotentiel de  $-1,15 V$  révèle que la nucléation est progressive du début de processus jusqu'au temps maximal ( $2.05s$ ), puis elle tend presque vers un écart du modèle pour des temps supérieurs, ceci peut être dû à la réaction de l'hydrogène qui accompagne fortement le processus du dépôt.

Le courant de transition est également analysé pour un surpotentiel de -1,2 V. Les courbes correspondantes (Figure III.4 b.) montrent aussi que la nucléation subit une transition du mode progressif, d'une façon plus nette que précédemment, vers le mode instantané. Ce changement est dû probablement au fait qu'au début du processus les germes de cobalt se forment sur la surface du substrat de Cu, et à ce stade les germes se développent en fonction du temps (nucléation progressive). Après ce stade, la nucléation se fait par croissance cristalline et le cobalt se dépose sur lui-même en suivant le mode plus ou moins instantané qui se fait indépendamment du temps. On remarque que dans ce cas le temps  $t_{max}$  égal à 1.43s est inférieur à celui du cas précédent (2.05s), ce qui signifie qu'en régime surpotentiel, les premiers stades de formation des cristaux sur une surface étrangère se fassent en fonction des potentiels imposés à l'électrode.

### III-3 Etude électrochimique et nucléation du cobalt sur substrat Ag

#### III-3.a Etude en voltammétrie cyclique

De la même manière, les prétraitements de l'électrode substrat Ag ont lieu avant toute utilisation. Les conditions de température ambiante et de pH sont les mêmes que dans le cas du substrat Cu. On cherche d'abord le domaine d'activité de ce substrat plongé dans la solution d'électrolyte support (sans ions de  $\text{Co}^{2+}$ ), le voltamogramme tracé à une vitesse de balayage de 20 mV/s est représenté par la figure III.5.

Le but de ce teste est de voir dans quel domaine de potentiel le substrat Ag est stable. La courbe correspondante montre que cette électrode est évolutive pour un potentiel supérieur à 0,45 V, mais reste insensible dans le domaine de potentiel 0 à -1 V et ne subit aucune modification. Avec ce genre de substrat, le pic d'hydrogène apparaît à un potentiel de -1,1V donc légèrement moins cathodique que dans le cas de Cu. Ce comportement indésirable nous fait penser que la surtension de dégagement d'hydrogène est plus faible sur l'argent, et par conséquent le rendement de la réaction de dépôt de cobalt peut être inférieur en comparaison avec celui obtenu avec le substrat Cu.

Ce domaine de stabilité de Ag est plus grand que celui de Cu. La décharge des protons est observée à un potentiel d'environ de -1,1 V.

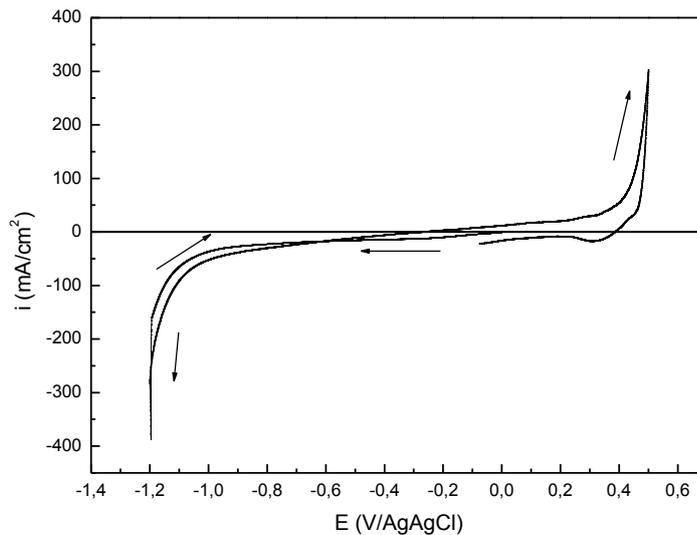


Figure III. 2.1 : Voltammogramme du substrat Ag plongé dans l'électrolyte support contenant 0,5M  $K_2SO_4$  + 0,5 M  $H_3BO_3$ .

L'électrode Ag est ensuite plongée dans le bain mixte contenant les ions Co(II), pour tracer le voltammogramme correspondant. La courbe de la figure III. 6. est réalisée pour un domaine de balayage de 0,2 à -1,2 V et à vitesse de balayage de 20 mV/s. Cette courbe montre que lors du balayage aller on observe un courant cathodique qui apparaît à un potentiel d'environ -0,8 V. Le pic est caractéristique d'un dépôt de Cobalt. Au balayage retour un courant anodique important apparaît avec un pic de potentiel d'environ -0,1 V. Ce pic est associé à la dissolution de la couche de cobalt précédemment formée. On remarque que le voltammogramme présente aussi un croisement des branches aller et retour, ceci s'explique par les mêmes phénomènes de nucléation décrit précédemment sur le substrat Cu.

On remarque selon cette courbe que le cobalt se dépose presque au même potentiel cathodique que dans le cas du substrat Cu. Donc du point de vue énergétique, le dépôt de cobalt est le même substrat à un autre.

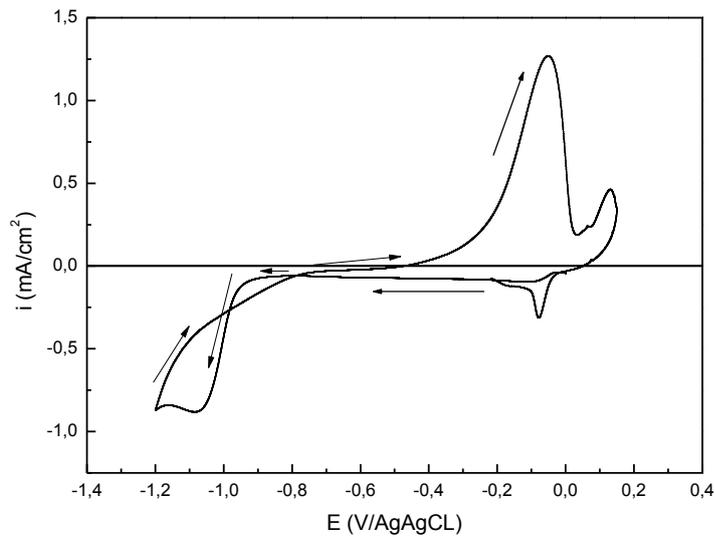


Figure III. 6: Voltamogramme d'électrodéposition du cobalt sur substrat Ag ,  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ .

### III-3.b Etude en chronoampérométrie

Les électrodépôts de cobalt ont été réalisés sous contrôle potentiostatique. L'électrode Ag est soumise à deux potentiels :  $-1.15 \text{ V}$ ,  $-1.2 \text{ V}$ . l'électrodéposition a duré 35 s. La courbe correspondante est représentée sur la (figure III. 7). Les chronoampérogrammes  $I = f(t)$  pour les deux potentiels sont en général de même forme.

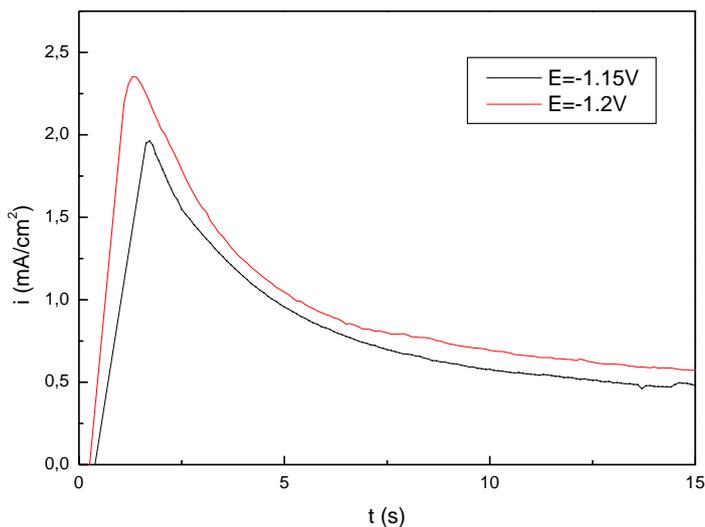


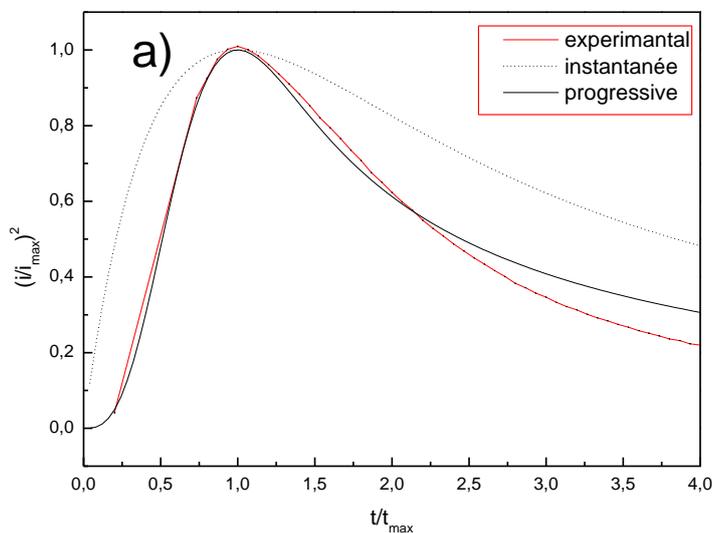
Figure III. 7 : Réponse en courant transitoire du Cobalt sur le substrat Ag,  $\text{pH} = 3,9$ .

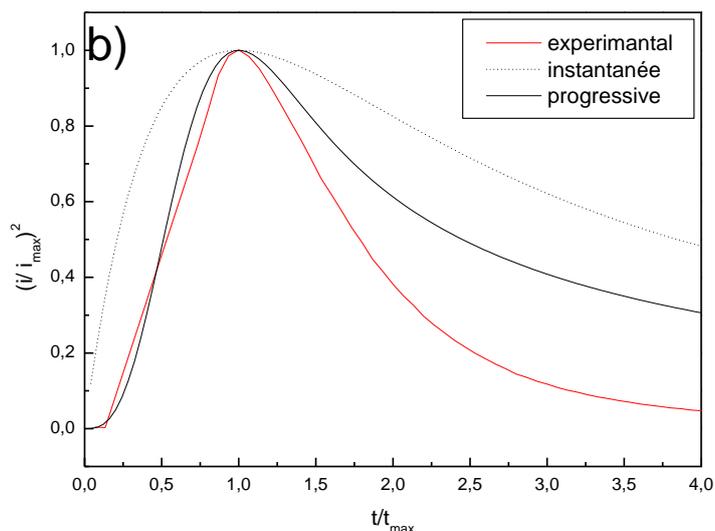
Si on analyse ces courbes, on peut se rendre compte que le temps maximal  $t_m$  est en relation étroite avec le potentiel imposé à l'électrode substrat. On constate que le courant maximal est important ( $2.34 \text{ mA/cm}^2$ ) pour un potentiel de  $-1,2 \text{ V}$ . Ce courant  $I_{max}$  est atteint pendant  $1.35 \text{ s}$  environ. En revanche pour un potentiel de  $-1,15 \text{ V}$ , le temps maximal est de  $1.70 \text{ s}$ , avec un courant maximal voisin de  $1.95 \text{ mA/cm}^2$ . Les maximums des courants sont bien clairs dans ce cas, et les allures des courbes correspondantes montrent que les phénomènes de nucléation et de croissance peuvent être étudiés sur le substrat Ag. Ces courbes montrent également que la nucléation est rapide pour les surpotentiels élevés.

Ces courbes chronoampérométriques montrent que la surface du substrat Ag est aussi susceptible de mettre également en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance.

### III-3.c Nucléation et croissance du Cobalt sur Ag :

Selon les courbes de la voltammétrie cyclique et les courbes de la chronoampérométrie, il est clairement évident qu'une germination aura lieu sur la surfaces du substrat Ag. Dans ce qui suit nous appliquerons le modèle de Scharifker-Hills, pour tracer l'évolution du courant normalisé en fonction de  $t/t_{max}$  (Figures III.8).





Figures III.8 : Analyse du courant de transition en régime surpotentiel du dépôt de Co sur un substrat Ag ( $pH = 3,9$ ). Pour des potentiels de : a)  $-1.15V$  et b)  $-1.2V$  .

Les résultats indiquent que la nucléation est progressive pour le régime de potentiel de  $-1,15$  et  $-1.2$  V. Le modèle s'adapte bien pour décrire une nucléation progressive aux temps inférieurs à  $t_{max}$ . Au-delà de ces limites, on observe un écart du modèle pour le potentiel de  $-1,2$  V qui peut être dû à d'autres phénomènes électrocatalytiques.

### III-4 Etude électrochimique et nucléation du cobalt sur substrat Pt

#### III-4.a Etude en voltammétrie cyclique

En examinant la courbe de la figure III.9. et si on tient compte du large domaine de stabilité, le substrat Pt nous semble encore meilleur à l'égard des autres substrats étudié.

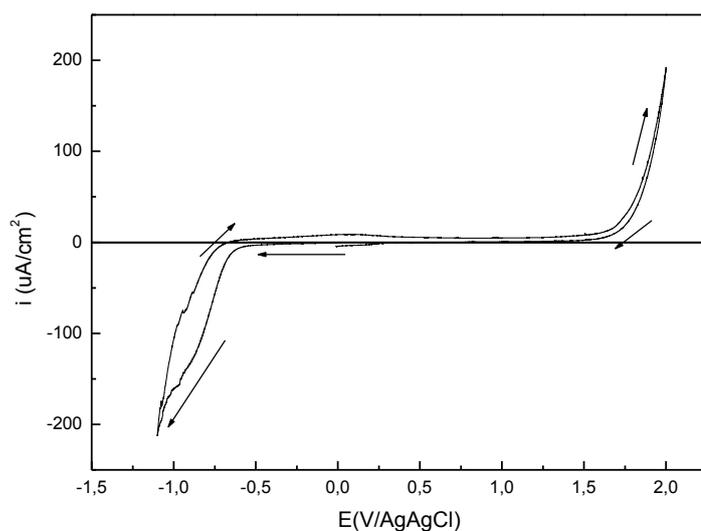


Figure III.9 : Voltammogramme du substrat Pt plongé dans l'électrolyte support contenant 0.5M  $K_2SO_4$  + 0.5 M  $H_3BO_3$  .

Dans le bain mixte, le voltammogramme du substrat Pt est montré sur la figure III.10. Un pic cathodique apparaît à un potentiel de -0.8 V. La boucle est due au croisement des branches aller et retour, elle est observable sur la courbe, indiquant le phénomène de nucléation. Le pic anodique de dissolution du cobalt apparaît également à partir d'un potentiel d'environ -0.5 V, encore il ya un autre pic de formation d'un alliage entre le Pt et le Cu qui apparaît à un potentiel d'environ -0.12 V. Ceci montre que le cobalt est plus noble sur ce type de substrat.

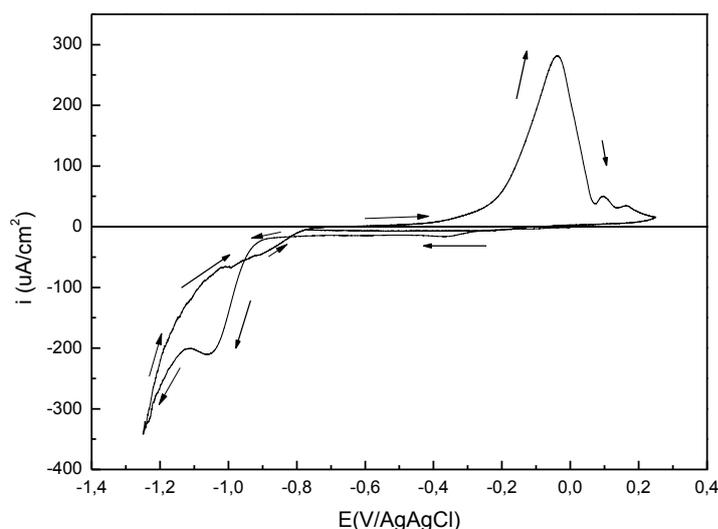


Figure III.10 : Voltammogramme de la déposition du Cobalt sur substrat Pt ,  $V_b = 20$  mV/s.

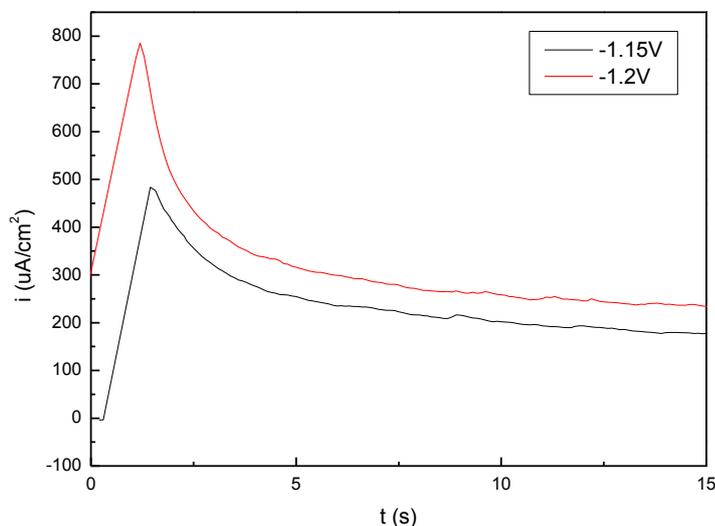
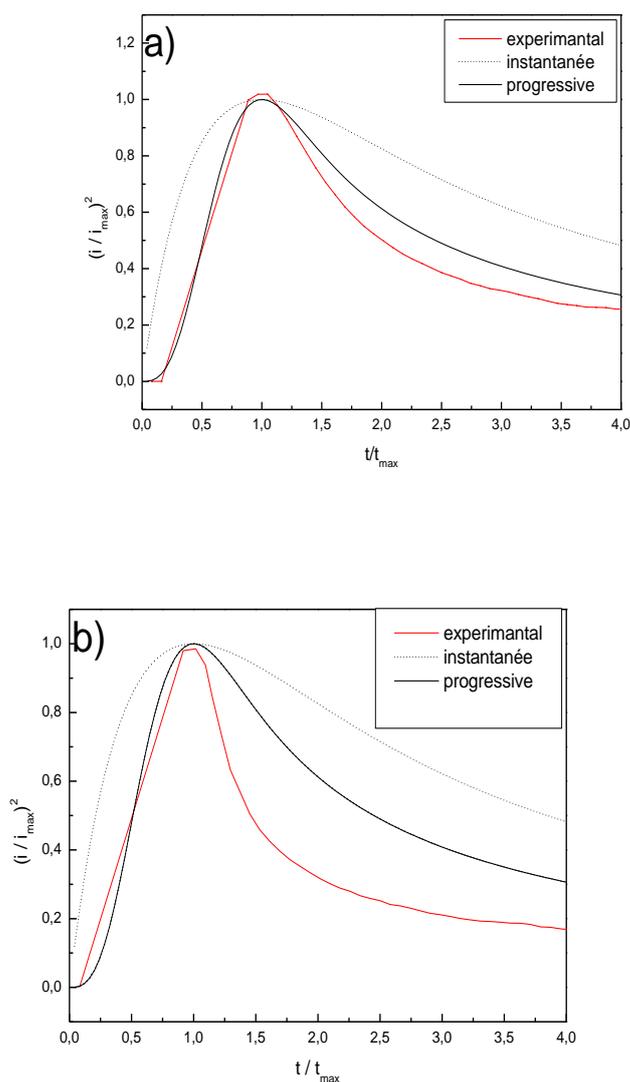
**III-4.b Etude en chronoampérométrie :**

Figure III.11 : Réponse en courant transitoire sur le substrat Pt,  $\text{pH} = 3.9$ .

Les maximums des courants sont bien clairs dans ce cas, et les allures des courbes correspondantes montrent que les phénomènes de nucléation et de croissance peuvent être étudiés sur le substrat Pt (Figure III.11.). Ces courbes montrent également que la nucléation est rapide pour les surpotentiels élevés (1.51 s dans le cas d'un surpotentiel de -1.15 V. et 1.24 s dans le cas d'un surpotentiel de -1.2 V)

**III-4.c Nucléation et croissance du Cobalt sur Pt :**

Selon les courbes de la voltammétrie cyclique et les courbes de la chronoampérométrie, il est clairement évident qu'une germination aura lieu sur la surfaces du substrat Pt. Dans ce qui suit nous appliquerons le modèle de Scharifker-Hills, pour tracer l'évolution du courant normalisé en fonction de  $t/t_{max}$  (Figure III.12.).



Figures III.12 : Analyse du courant de transition en régime surpotentiel de (a) -1,15V et

(b) -1,2V sur un substrat Pt, pH = 3,9.

Les résultats indiquent que la nucléation est progressive pour le régime de potentiel de -1,15 et -1,2 V. Le modèle s'adapte bien pour décrire une nucléation progressive aux temps inférieurs à  $t_{\max}$ . Au-delà de ces limites, on observe un écart du modèle qui peut être dû à la réaction de l'hydrogène qui accompagne fortement le processus du dépôt à -1,2V, et provoque probablement une diminution en rendement du courant cathodique.

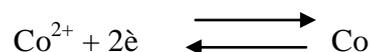
## CHAPITRE IV : Cinétique, croissance et caractérisation des électrodépôts de cobalt sur le substrat Cu

Au début de ce chapitre, on s'intéresse à la cinétique des réactions de dépôt des couches de Cobalt sur Cu et l'influence de quelques paramètres tels que la vitesse de balayage, le pH du bain électrolytique et la borne cathodique de potentiel.

Les électrodépôts de cobalt sont réalisés par électrolyse des bains mixtes décrits en chapitre II sur des substrats Cu. Par ailleurs, dans un passage de cette partie nous allons nous servir du modèle de Scharifker-Hills pour la détermination de quelques paramètres cinétiques liés à la réaction de dépôt. La deuxième partie de ce chapitre est exclusivement consacrée à l'élaboration des couches de cobalt, à leur caractérisation morphologique et structurale, et à la discussion des résultats obtenus.

### IV-1 Etude cinétique de dépôts de cobalt sur Cu

On rappelle bien que les espèces majoritaires dans le bain mixte sont les ions  $\text{Co}^{2+}$  d'où la réaction principale impliquée dans le dépôt électrochimique :



Cette réaction se passe sur une électrode immobile et de surface bien déterminée. Alors dans ce qui suit nous allons se lancer dans l'étude de la cinétique qui régit cette réaction.

#### IV-1-1 Influence de la vitesse de balayage

L'étude de l'influence de la vitesse de balayage sur l'allure des branches cathodiques qui correspondent à la réaction de dépôt est, du point de vue électrochimique, difficile à réaliser parce qu'elle est incontestablement couplée à la réaction de dégagement de l'hydrogène.

Par conséquent, nous sommes amenés à étudier la réaction anodique et analyser les courants de pics relatifs à l'oxydation. Pour cela, nous avons réalisé une étude voltampérométrique à plusieurs des vitesses de balayage : 10, 20, 50, 70 et 100 mV/s (Figure IV.1).

L'ensemble des courbes illustrées dans la figure (IV.1) sont caractérisées par des pics d'oxydation du cobalt qui apparaissent à un potentiel d'environ

0 V pour les faibles vitesses de balayage. Un léger déplacement de ces pics vers les potentiels positifs est observé quand on passe des faibles vitesses vers les fortes vitesses de balayage. Dans leur travaux, Grujicic et al. [59] montrent qu'en étude voltampérométrique,

les pics d'oxydation du cobalt subissent un déplacement vers les potentiels positifs. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que le potentiel de croisement de la branche aller et de la branche retour appelé potentiel de nucléation ou de croisement [60] symbolisé par des Nœuds ) tendent à se former pour les faibles vitesses de balayage vers des potentiels plus positifs par rapport aux autres nœuds qui se forment en balayant à de grandes vitesses. Donc pour mettre en évidence les phénomènes de nucléation par l'utilisation de la voltamétrie cyclique, un balayage de potentiel à faibles vitesses est plus commode [61,62].

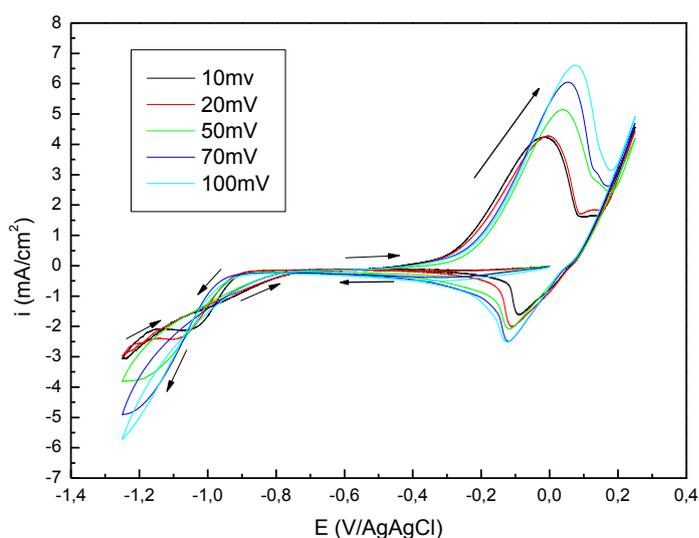


Figure IV.1: Voltampérométrie du système Co/Cu pour différentes vitesses de balayage à  $pH = 3.9$ .

L'analyse des courants de pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (Figure IV.1) montre que la variation est linéaire ce qui vérifie clairement que le processus anodique obéit à des lois établies pour une étape de diffusion.

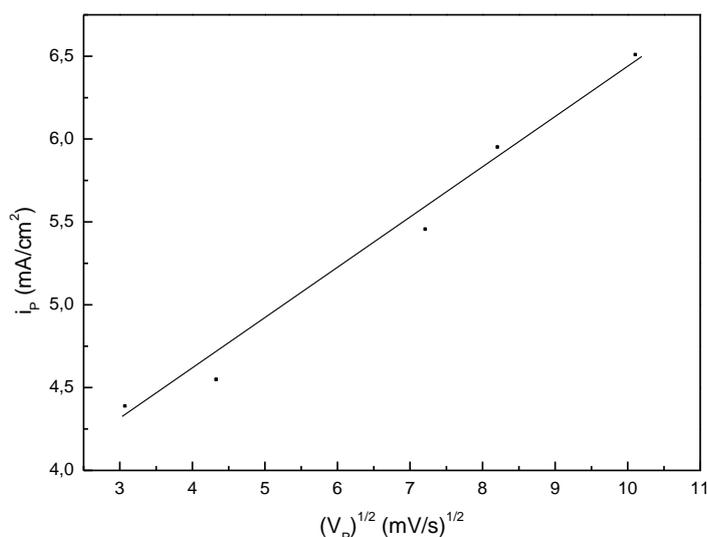


Figure IV.2: Variation des courants de pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage.

Les valeurs des différents potentiels des nœuds ( $E_n$ ) et les potentiels des pics ( $E_p$ ) ainsi que les valeurs des courants des pics anodiques  $I_p$  analysés sont portées dans le tableau IV-1.

Tableau IV.1: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour différentes vitesses de balayage.

V (mv/s)	10	20	50	70	100
$E_p$ (V)	-0.0119	-0.00401	0.0437	0.059	0.067
$E_n$ (V)	-0.735	-0.743	-0.751	-0.758	-0.767
$I_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	4.21	4.27	5.169	6.018	6.509

#### IV-1-2 Influence du pH de la solution électrolytique

En général, le procédé électrochimique utilisé dans notre étude pour la réalisation des électrodépôts de cobalt en régime surpotentiel sur des surfaces métalliques reflète pour la plupart le souci de réaliser des conditions de travail apportant un compromis entre le danger de formation des produits indésirables pouvant souiller le métal voulu, et celui du dégagement d'hydrogène provoquant la diminution du rendement de courant et la modification de la structure du métal électrodéposé. Dans ce qui suit nous allons présenter

une étude voltampérométrique faisant intervenir l'influence du pH du milieu réactionnel sur les électrodépôts de cobalt en régime surpotentiel. Nous nous limiterons dans cette étude à des pH uniquement acides, qui varient entre 2.1 et 3.8. Les courbes de voltampérométrie cyclique réalisées pour les différents pH sont représentées sur la figure IV.3.

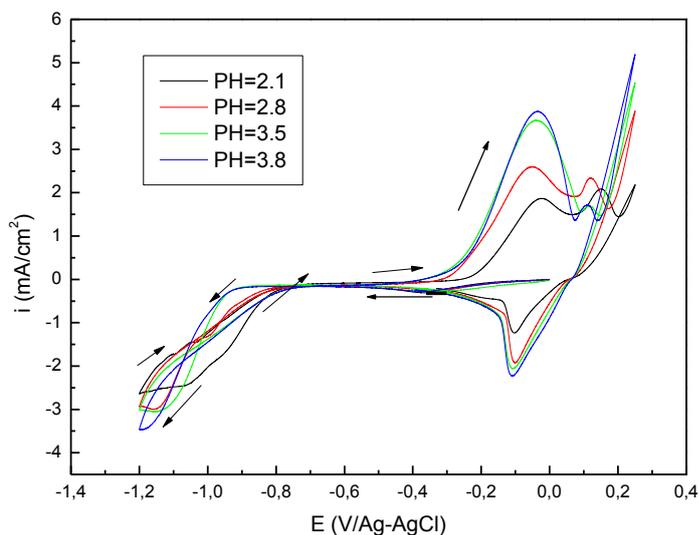


Figure IV.3 Voltampérométrie du système Co/Cu pour différentes valeurs de pH,  $V_b = 20$  mV/s.

En analysant ces courbes, on peut immédiatement constater qu'en général dans tout le domaine de pH, le dégagement d'hydrogène sur la surface de l'électrode n'est pas exacerbé avant le recouvrement total de celle-ci. Néanmoins, dans la condition où on opère à un pH = 2.1, la voltamétrie cyclique montre un début de dégagement d'hydrogène légèrement moins cathodique que pour les autres pH et ne fait pas apparaître une boucle de nucléation de façon nette.

Nous avons remarqué aussi, selon les courbes obtenus, que l'électrodéposition du cobalt est beaucoup plus résistante aux pH acides « proches de 2 » par rapport aux résultats obtenus par d'autres auteurs [53] dans les mêmes conditions. En effet, au même pH, ces auteurs présentent une courbe avec un début de dégagement d'hydrogène beaucoup moins cathodiques égal à -0,4V que pour notre cas à -0,8V. Ceci démontre probablement que les substrats massifs sont plus résistants aux pH acides que les substrats utilisés par ces auteurs qui sont constitués de couche mince.

En augmentant le pH, le comportement électrochimique devient de plus en plus favorable à un rendement élevé en production de cobalt. En effet, ceci est confirmé par les courbes des courants anodiques qui sont bien identifiables et caractéristiques de la dissolution de la couche de cobalt et leurs pics correspondants sont d'autant plus importants que le pH est moins acide. L'ensemble des voltampérogrammes enregistrés pour les quatre valeurs de pH montre, en plus du pic anodique associé à la dissolution des dépôts de cobalt, la présence d'un autre pic caractéristique de la formation d'alliage interfacial entre le cobalt et l'électrode Cu. En Conclusion, pour s'échapper au compromis de dégagement d'hydrogène et la possibilité de formation des produits indésirables à la surface de l'électrode substrat, nous avons choisi de préparer nos électrodépôts à un pH légèrement acide égal à 3,9 situé entre ( $3.5 < \text{pH} < 4.5$ ).

#### IV-1-3 Influence de la borne cathodique :

L'influence du surpotentiel cathodique appliqué à l'électrode substrat est évidente, les courbes correspondantes de la figure (IV.4) montrent que plus en balayant vers les potentiels négatifs, plus les courants des pics cathodiques enregistrés sont plus grands. Quant à la réaction d'oxydation, ces courbes montrent qu'il y a déplacement des pics vers les potentiels positifs, et les courants des pics anodiques deviennent de plus en plus considérables. Ce comportement électrochimique est énergétiquement prévisible, plus les surpotentiels cathodiques sont élevés plus la quantité de cobalt réduite sur la surface est importante.

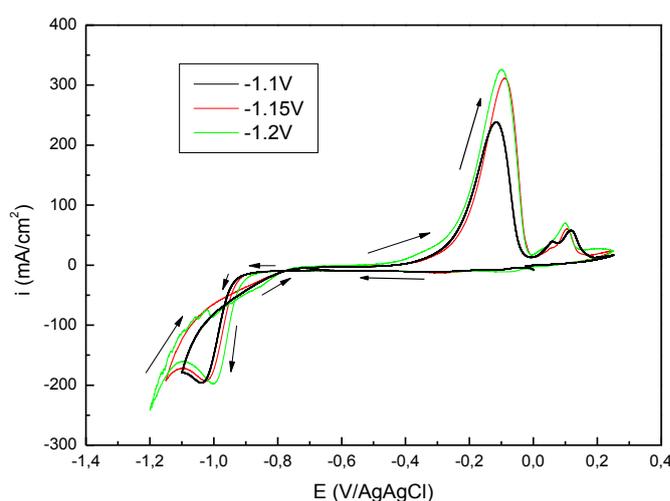


Figure IV.4 Voltampérométrie du système Co/Cu pour différentes bornes cathodiques

à  $\text{pH} = 3.9$ ,  $V_b = 20 \text{ mV/s}$ .

Les résultats de l'étude de l'influence de la borne cathodique montre que les potentiels d'inversement de courants (potentiels à courant nul) désignés par  $E_c$  (potentials of the overcrossing) sont situés autour de -0,7V. Selon les estimations théoriques, le potentiel  $E_c$  doit correspondre au potentiel thermodynamique rédox  $E_r$  du couple Co(II)/Co qui est égal à -0,544 V. La différence entre ces valeurs confirme la présence d'autres phénomènes dans le processus d'électrocristallisation tels que le dégagement d'hydrogène.

#### IV-1-4 : Détermination du coefficient de diffusion des ions cobalts sur Cu

Nous allons appliquer le modèle de Scharifker-Hills pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive sur la surface du substrat Cu pour différents potentiels (tableau IV.2). le mode de nucléation des cristallites de cobalt sur le cuivre est progressif aux premiers temps et tend vers un écart proche du type instantané aux temps supérieures. Le produit  $i_{max}^2 t_{max}$  nous permet d'estimer le coefficient de diffusion. La relation qui relie ce produit avec ce dernier est donnée par l'équation ci dessous [63-64] :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629 (zFc)^2}$$

$D$  : coefficient de diffusion,

$c$  : concentration de l'espèce électroactive,

$i_{max}$  courant maximal de transition en mode continu,

$t_{max}$  temps maximal relatif à  $i_{max}$ .

**Tableau IV.2** : Coefficient de diffusion des ions cobalts sur Cu .

E(V)	$10^5 \cdot D$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
-1.12	6.67
-1.15	8.10
-1.2	9.58

Les valeurs du coefficient de diffusion trouvées sont proches celles trouvées par Fabio et al [65], Selon Soto [60], la valeur du coefficient de diffusion associée au cobalt est égale à  $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans la littérature [66], cette valeur est  $0.73 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

## **IV-2 Elaboration et caractérisation des électrodépôts de Co par Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX.**

### **IV-2-1 Elaboration des électrodépôts de Co**

Les électrodépôts de Cobalt sur substrat de Cu ont été réalisés par la méthode de coulométrie en imposant un surpotentiel cathodique de -1,2V pendant 3 mn pour chaque échantillon. Les échantillons sont préparés dans le même bain électrolytique mixte pour trois valeurs de pH différentes pH : 2,1 ; 3,5 et 3,8.

### **IV-2-2 Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX.**

La première approche pour caractériser la surface des trois électrodépôts de cobalt est leur analyse « ex-situ » par micrographie MEB. Il a été montré dans la littérature que la taille des grains est étroitement liée à la composition et au pH du bain électrolytique, au potentiel appliqué à l'électrode, la durée de dépôts et d'autres paramètres [67-70]. Correia et al [71], suggèrent que les micrographies résultant de cette technique demeurent impuissantes pour visualiser les recouvrements des centres de croissance des cristallites en premiers stades de nucléation. La figure IV.4 représente une image MEB de la surface d'un dépôt réalisé à -1,2V et pH = 3,9.

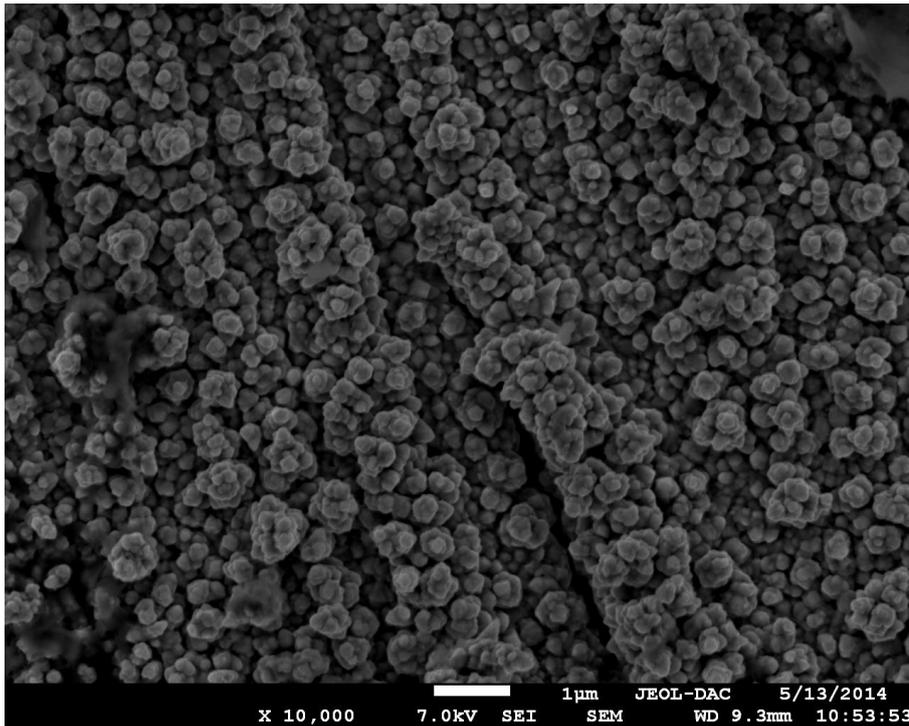


Figure IV-4 : Micrographie MEB d'un film de Co réalisé à -1.2 V et pH = 3.9

Cette image révèle une surface homogène et presque continue constituée par des grains de taille moyenne de 50 à 80 nm.

Par ailleurs, les images MEB des dépôts réalisés à pH plus acide (à 3,5 et 2,1) sont montrées sur la figure IV-5 et figure IV-6. Ces images montrent aussi une surface homogène avec une petite zone de croissance en îlot pour le dépôt à pH = 3,5 (figure IV-5) et surtout à pH=2,1 (figure IV-6). Ces 2 dernières images peuvent suggérer la possibilité de présence dans le dépôt de cobalt de plusieurs structures cristallines. Ces dernières peuvent être déterminées par d'autres méthodes physiques de caractérisation telles que la diffraction des RX.

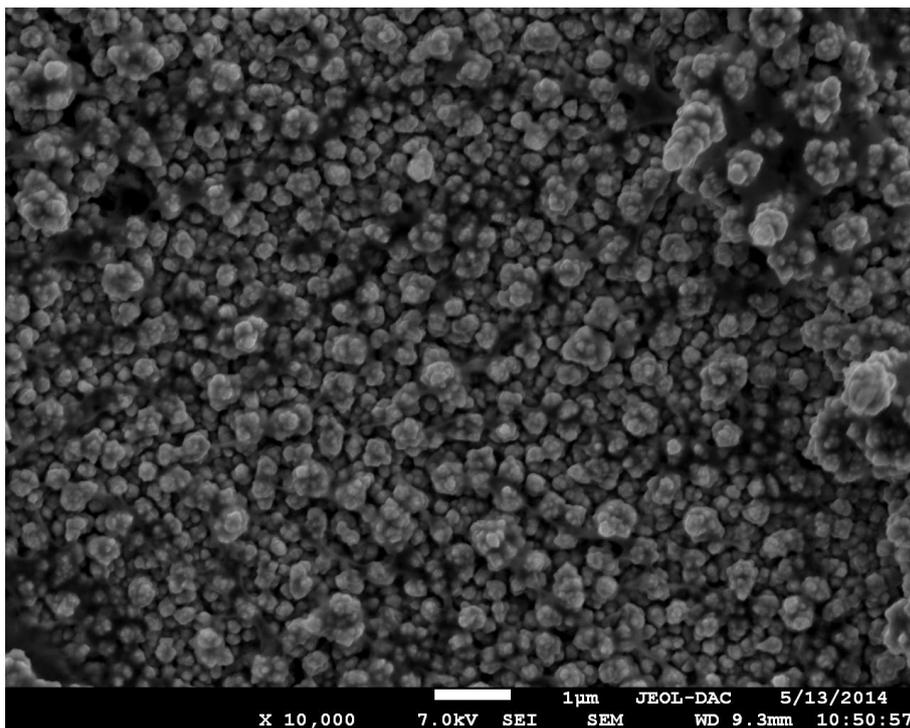


Figure IV.5: Micrographie MEB d'un film de Co réalisé à -1.2 V et pH = 3.5

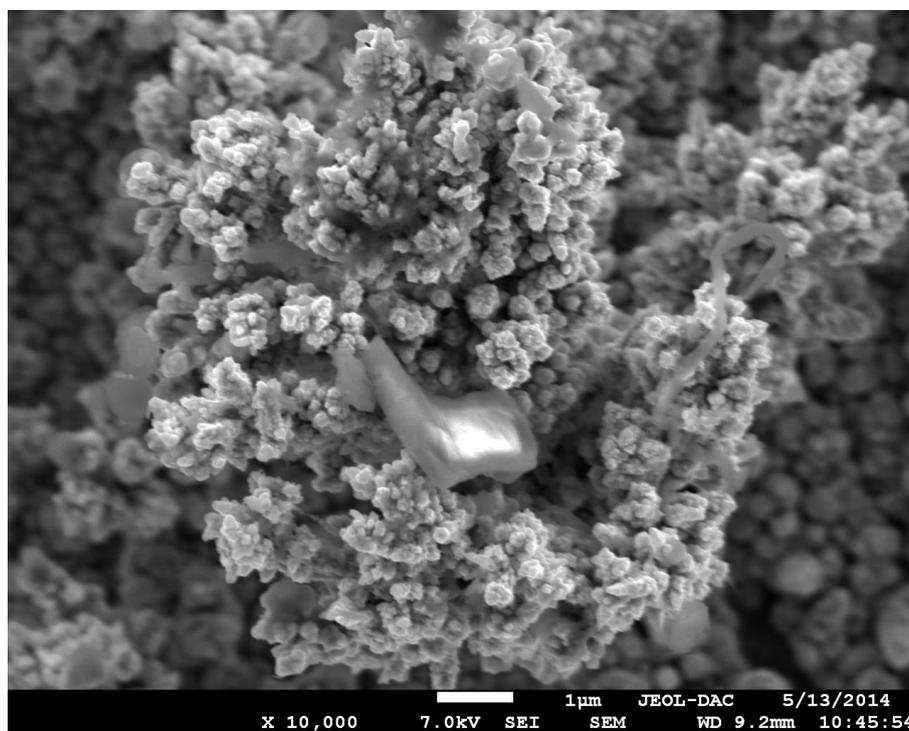


Figure IV.6 : Micrographie MEB d'un film de Co réalisé à -1.2 V et pH = 2.1

Pour voir la composition chimique de la surface de chaque dépôt étudié à différents pH, l'analyse EDX (l'analyse dispersive des rayons X) montre la présence d'un pic énorme de

cobalt dans toutes les surfaces étudiées. Les spectres des figures IV-7, IV-8 et IV-9 montrent bien que les surfaces ciblées par cette méthode d'analyse sont constituées majoritairement d'un dépôt homogène de cobalt.

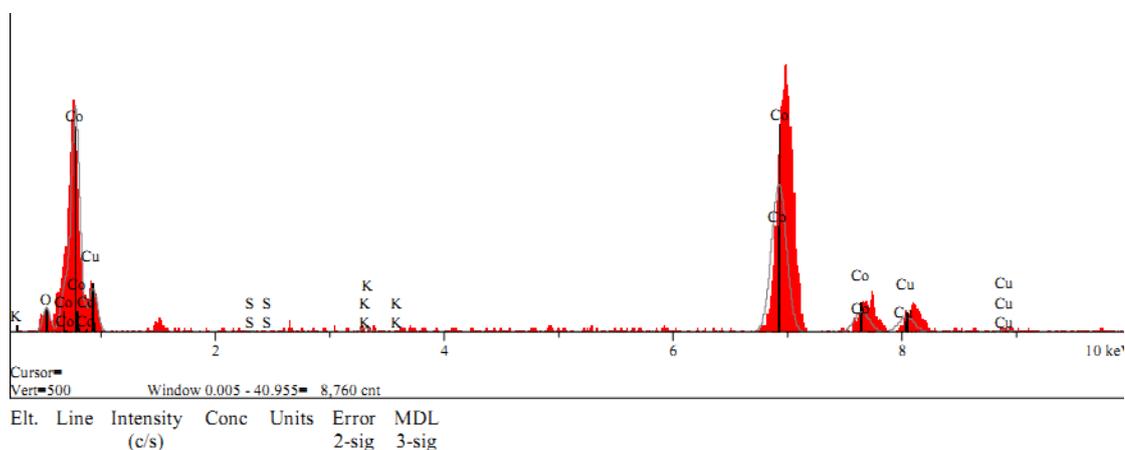


Figure IV.7 Spectres EDX du dépôt de Co sur le substrat Cu, bain mixte, pH = 2.1.

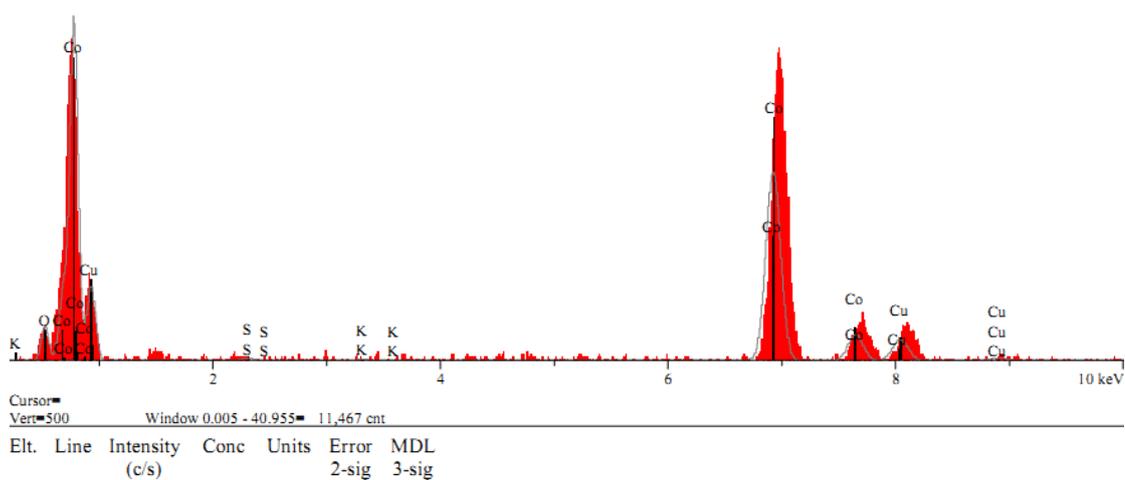


Figure IV.8 Spectres EDX du dépôt de Co sur le substrat Cu, bain mixte, pH = 3.5.

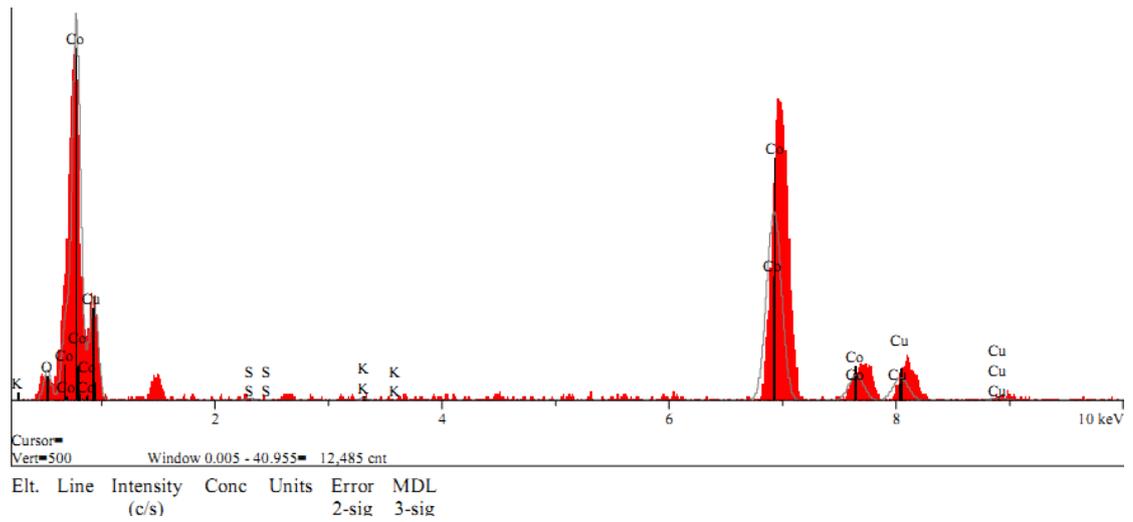


Figure IV.9 : Spectres EDX du dépôt de Co sur le substrat Cu, bain mixte, pH = 3.9.

### CONCLUSION GENERALE

En conclusion de ce travail, nous avons étudié quelques propriétés électrochimiques d'une série de substrats, tels que Cu, Ag et Pt, plongés dans un électrolyte mixte de sulfates et de chlorures dit "électrolytes de Watts". Cette étude qu'on pourrait caractériser comme une introduction à toute l'étude expérimentale, nous a permis de faire d'une part, une idée nette sur les domaines de stabilité thermodynamique des systèmes étudiés (Co/Substrat/électrolyte), et d'autre part de connaître le mode de nucléation du Cobalt sur l'ensemble des substrats utilisés. Quant à leurs emplois pour mettre en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance de cobalt, les études en régimes transitoires ont montré que l'ensemble de ces substrats est parfaitement apte pour ce genre d'étude.

Ainsi l'étude de l'électrodéposition du cobalt a permis aussi de déterminer par la méthode de voltammétrie cyclique, le domaine de potentiel de ce dépôt. Aussi, le croisement des branches cathodique et anodique sous forme de boucle, a été observé pour tous les substrats, qui indique le phénomène de nucléation. Par ailleurs, le Co déposé n'exerce pas un effet inhibiteur notable sur le dégagement de l'hydrogène à la surface des substrats étudiés, Ceci nous semble plus juste quand on se fixe à un milieu moyennement acide (PH=3,9).

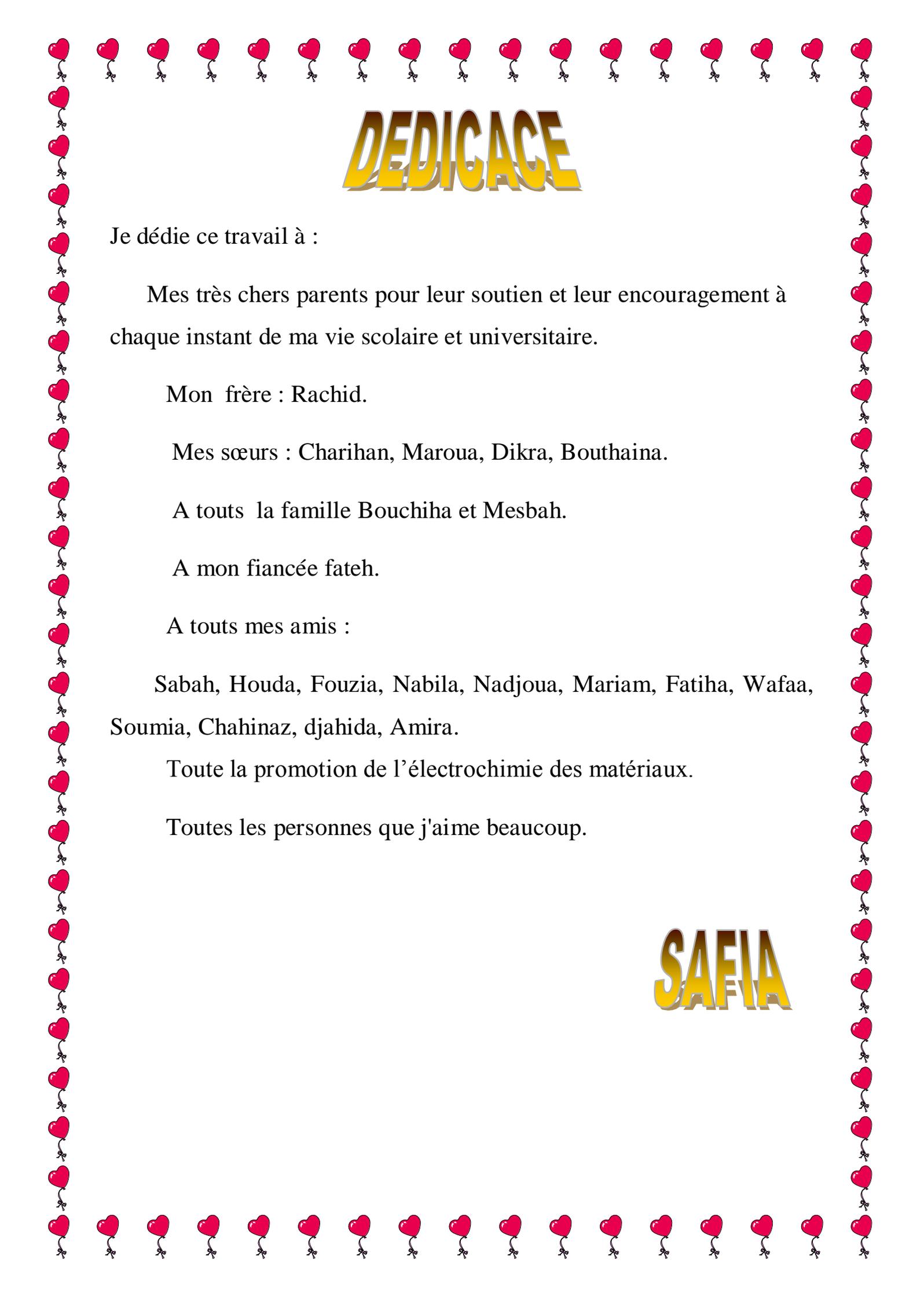
L'analyse du courant de transition dans les premiers stades de formation d'un dépôt est un outil important pour déterminer le mécanisme de nucléation. En se basant sur le modèle de Scharifker-Hills, nous avons procédé à l'analyse des courants de transition pour deux potentiels imposés à chaque substrat. Cette étude nous permet de connaître le mécanisme de nucléation et de croissance du dépôt de cobalt sur le cuivre par exemple. Ainsi, la comparaison des résultats expérimentaux obtenus, aux résultats du modèle théorique pour un surpotentiel de -1,15 V révèle que la nucléation est progressive du début de processus jusqu'au temps maximal puis elle tend presque vers un écart du modèle pour des temps supérieurs, ceci peut être dû à la réaction de l'hydrogène qui accompagne fortement le processus du dépôt.

Le courant de transition est également analysé pour un surpotentiel de -1,2 V. Les courbes montrent aussi que la nucléation subit une transition du mode progressif, d'une façon plus nette que précédemment, vers le mode instantané. Pour les autres substrats, l'électrodéposition de Co suit une nucléation de type plutôt progressif avec des écarts aux temps supérieurs à  $t_{max}$  avec une croissance contrôlée par la diffusion suivant le modèle de Scharifker et Hills.

L'électrochimie de ces systèmes nous a permis en outre de choisir le substrat cuivre avec des qualités espérées pour la réalisation des électrodépôts de cobalt. Dans le cadre de travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'électrodéposition de films minces de cobalt sur un substrat de Cu à partir d'un bain mixte. En déposant du Co sur le substrat Cu, nous avons remarqué que la réaction du dépôt du Co obéit à une cinétique de diffusion naturelle.

L'analyse détaillée des maximums de transition expérimentale  $i-t$  a permis de déterminer le nombre du coefficient de diffusion  $D$  des ions en solution. Par ailleurs, l'étude de l'influence du pH sur les dépôts de Co sur Cu a montré que les couches formées sont de bonnes qualités dans tout le domaine de pH étudié entre 2,1 et 3,9. Cette étude confirme bien, avec les résultats des images micrographiques (M.E.B.), la possibilité d'obtenir des dépôts métalliques de cobalt avec des couches régulières, très adhérentes et bien compactes sur un substrat de Cu dans un bain mixte sulfate-chlorure.

En perspective, Il nous semble important d'approfondir les connaissances affectées à l'élaboration des couches minces par voie électrochimique, notamment du lien des caractéristiques structurales, paramètres électrochimiques et propriétés magnétiques. La nature des substrats est un facteur non négligeable et devrait mériter un examen très particulier. En effet, l'électrodéposition des couches magnétiques sur les semi conducteurs est un exemple qui pourrait être un sujet attractif. De plus le choix du milieu électrolytique peut être très important.



# DEDICACE

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents pour leur soutien et leur encouragement à chaque instant de ma vie scolaire et universitaire.

Mon frère : Rachid.

Mes sœurs : Charihan, Maroua, Dikra, Bouthaina.

A tous la famille Bouchiha et Mesbah.

A mon fiancée fateh.

A tous mes amis :

Sabah, Houda, Fouzia, Nabila, Nadjoua, Mariam, Fatiha, Wafaa, Soumia, Chahinaz, djahida, Amira.

Toute la promotion de l'électrochimie des matériaux.

Toutes les personnes que j'aime beaucoup.

# SAFIA

## INTRODUCTION GENERALE

L'étude des premiers stades de l'électrodéposition d'un métal (M) sur un substrat différent (S) trouve son application dans divers domaines de la technologie moderne tels que la production des matériaux pour l'électrocatalyse, la microélectronique, les microcapteurs magnétiques, ... Ces microstructures sont généralement élaborées par des techniques plutôt physiques : pulvérisation cathodique, évaporation sous vide, et l'épitaxie par jets moléculaires. Ces techniques épitaxiales sous ultravide nécessitent des équipements assez lourds et des conditions de dépôt très particulières (température de substrat, vitesse de dépôt et surtout l'utilisation d'un substrat monocristallin).

Cependant, la méthode électrochimique est une technique alternative aux méthodes dites physiques. Elle est peu coûteuse et très simple à mettre en œuvre et qui utilise des substrats de formes géométriques différents. Les dépôts peuvent être réalisés à température ambiante ce qui évite énormément l'interdiffusion entre la couche déposée et le substrat. Cette technique a permis de produire avec succès des nanostructures de bonne qualité ayant des propriétés comparables aux structures obtenues par les techniques dites physiques [1].

Récemment, l'étude de l'électrodéposition des métaux et des alliages sur différents substrats a été largement étudiée [2,3]. En particulier, un intérêt considérable a été porté sur les études des mécanismes et les premiers stades d'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices [4,5]. Ainsi, pour contrôler les propriétés des couches obtenues, il est nécessaire de comprendre comment le dépôt se forme à l'échelle atomique dès les premiers instants de dépôt. Beaucoup de travaux ont montré la complexité du phénomène qui dépend de plusieurs paramètres à la fois comme la tension appliquée, la composition de l'électrolyte, l'état de surface..... Par ailleurs, la technique électrochimique est transportée à l'échelle industrielle et a prouvé son succès à la fabrication de supers réseaux de forme cylindrique d'une longueur de quelques micromètres et de diamètre de l'ordre de 40 nm [6,7].

Dans son principe l'électrodéposition des métaux, est opérée le plus souvent à partir des solutions de leurs sels simples, les sulfates, les chlorures, les nitrates... Le processus global à l'électrode substrat sera dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés suivi de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la surface.

Il est admis que l'électrodéposition d'un métal à partir des solutions aqueuses se produit le plus souvent à un potentiel plus cathodique que le potentiel d'équilibre du métal

## INTRODUCTION GENERALE

---

correspondant (OPD : Over Potential Deposition). Donc, l'un de ses principaux paramètres est le potentiel de déposition qui le potentiel appliqué à l'électrode de travail. Ceci a un effet majeur sur le mode de nucléation et de croissance des couches électrodéposées. L'étude des premiers instants de dépôt constitue un axe de recherche très important dans le domaine de l'étude des nanostructures et il fait partie de cette nouvelle science qu'on appelle la nanotechnologie.

L'objectif donc de ce travail est d'étudier le processus de l'électrodéposition du cobalt sur différents substrats métalliques en particulier sur le cuivre. Les électrodépôts de cobalt et ses alliages, de par leurs propriétés magnétiques, sont largement utilisés dans l'industrie électronique et informatique telle que les tambours magnétiques et des systèmes d'enregistrement des mémoires [8,9]. Les alliages à base de cobalt possèdent une grande résistance à la corrosion dans un large domaine de température [10]. Les alliages à base de cobalt possèdent une grande résistance à la corrosion dans un large domaine de température. Dans de ce travail, nous avons porté notre choix sur le cuivre comme substrat pour l'élaboration des couches minces à base de cobalt dans le but d'étudier la cinétique de dépôt pour diverses raisons : le cuivre, en plus de sa bonne conductivité électrique, son prix meilleur que les autres métaux et aussi du fait que l'électrodéposition sur Cu est plus apte que sur les autres en comparaison de leur différence de surtension d'hydrogène

. Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre, fait le point sur le dépôt électrolytique d'un métal sur une surface métallique, nous donnerons les théories de l'électrodéposition en milieu aqueux. Une approche théorique de la croissance cristalline en milieu liquide, et en particulier le modèle de nucléation de Scharifker-Hills seront également traités.

Le chapitre II décrit les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration et la caractérisation morphologique et structurale de nos électrodépôts.

Le troisième chapitre fait le début de l'étude expérimentale de ce mémoire. En premier temps nous présenterons une étude électrochimique préliminaire sur toute la série des substrats décrits précédemment, cette étude nous a permis de cibler le substrat voulu pour la réalisation de nos dépôts. Le quatrième chapitre est quasiment consacré à l'élaboration et la caractérisation des électrodépôts magnétiques de cobalt élaborés sur le substrat Cu. Enfin une conclusion générale termine ce mémoire.

## Liste des figures

### Chapitre I

<i>Figure I.1. Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution.....</i>	<i>6</i>
<i>Figure I.2 Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure I.3 Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.4. Définition des régimes surtension et sous-tension.....</i>	<i>10</i>
<i>Figure I.5. Représentations schématique des trois modes lors de croissance d'un métal M sur un substrat S.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure I.6. Représentation schématique d'une nucléation de type Instantanée.....</i>	<i>14</i>
<i>Figure I.7. Représentation schématique d'une nucléation de type progressive.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I.8. <math>\log I = f(\log t)</math> montrant la transition de <math>I(t^{3/2})</math> à <math>I(t^{1/2})</math>.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure I.9. Plan schématique des germes hémisphériques ( • ) entourés par leurs zones de diffusion.....</i>	<i>18</i>
<i>Figure I.10. Représentation schématique du développement des zones de diffusion.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure I.11 Courant transitoire <math>i(t)</math> typique d'un processus de nucléation-croissance..... ;.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure I.13. Transitoires normalisés <math>\frac{i^2}{i_{max}^2}</math> pour une nucléation progressive et une nucléation instantanée.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.14: Allure générale d'un voltampérogramme avec ses grandeurs principales.....</i>	<i>24</i>

## Chapitre II

<i>Figure II.1 : Variation du courant en fonction du temps pour un saut de potentiel <math>E_i</math> à <math>E_f</math> (Contrôle cinétique par la diffusion)</i> .....	32
<i>Figure II.2 : Variation du courant en fonction de <math>t^{-1/2}</math></i> .....	33
<i>Figure II.3 : Réponse en courant lors d'un dépôt de Co sur un Substrat Cu pour un potentiel imposé de -1.2 V</i> .....	33
<i>Figure II.4 : Cellule d'électrolyse</i> .....	36
<i>Figure II .5 : Montage expérimental : Cellule de travail,voltalable PGZ 402</i> .....	37
<i>Figure-II-6 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage</i> .....	38

## Chapitre III

<i>Figure III.1 : Voltammogramme du substrat Cu plongé dans l'électrolyte support contenant 0,5M <math>K_2SO_4</math> et 0,5M <math>H_3BO_3</math>, <math>V_b = 20</math> mV/s</i> .....	42
<i>Figure III.2 : Voltamogramme de l'électrodéposition du Cobalt sur substrat Cu, <math>V_b=20</math>mV/s</i> .....	43
<i>Figure III.3: Réponse en courant transitoire du Cobalt sur le substrat Cu, <math>pH = 3,9</math></i> .....	44
<i>Figures III.4 : Analyse du courant de transition en régime surpotentiel du dépôt de Co sur un substrat Cu (<math>pH = 3,9</math>).Pour des potentiels de : a) -1.15V et b) -1.2V</i> .....	45
<i>Figure III. 2.1 : Voltammogramme du substrat Ag plongé dans l'électrolyte support contenant 0,5M <math>K_2SO_4</math> + 0,5 M <math>H_3BO_3</math></i> .....	47
<i>Figure III. 6: Voltamogramme d'électrodéposition du cobalt sur substrat Ag, <math>V_b= 20</math> mV/s</i> .....	48
<i>Figure III. 7 : Réponse en courant transitoire du Cobalt sur le substrat Ag, <math>pH = 3,9</math></i> .....	48
<i>Figures III.8 : Analyse du courant de transition en régime surpotentiel du dépôt de Co sur un substrat Ag (<math>pH = 3,9</math>).Pour des potentiels de : a) -1.15V et b) -1.2V</i> .....	50

<i>Figure III.9 : Voltammogramme du substrat Pt plongé dans l'électrolyte support contenant 0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> .....</i>	<i>51</i>
<i>Figure III.10 : Voltamogramme de l'électrodéposition du Cobalt sur substrat Pt, V<sub>b</sub>= 20 mV/s. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figure III.11 : Réponse en courant transitoire sur le substrat Pt, pH =3.9.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III.12 : Analyse du courant de transition en régime surpotentiel de (a) -1,15V et (b) -1,2V sur un substrat Pt, pH = 3,9.....</i>	<i>53</i>
<b>Chapitre IV</b>	
<i>Figure IV.1: Voltampérométrie du système Co/Cu pour différentes vitesses de balayage à pH = 3.9.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure IV.2: Variation des courants de pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure IV.3 Voltampérométrie du système Co/Cu pour différentes valeurs de pH, V<sub>b</sub>= 20 mV/s. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figure IV.4 Voltampérométrie du système Co/Cu pour différentes bornes cathodiques à pH = 3.9, V<sub>b</sub> = 20 mV/s.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure IV-4 : Micrographie MEB d'un film de Co réalisé à -1.2 V et pH = 3.9.....</i>	<i>61</i>
<i>Figure IV.5: Micrographie MEB d'un film de Co réalisé à -1.2 V et pH = 3.5.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure IV.6: Micrographie MEB d'un film de Co réalisé à -1.2 V et pH = 2.1.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure IV.7 Spectres EDX du dépôt de Co sur le substrat Cu, bain mixte, pH = 2.1.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure IV.8 Spectres EDX du dépôt de Co sur le substrat Cu, bain mixte, pH = 3.5.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure IV.9 Spectres EDX du dépôt de Co sur le substrat Cu, bain mixte, pH = 3.9.....</i>	<i>64</i>

## **LISTE DES TABLEAUX**

<i>Tableau I.1. Valeurs du coefficient de diffusion de quelques éléments chimiques .....</i>	<i>28</i>
<i>Tableau II-1 : Composition chimique du bain mixte Sulfates-Chlorures de cobalt.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau IV.1: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour différentes vitesses de balayage.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau IV.2 : Coefficient de diffusion des ions cobalts sur Cu.....</i>	<i>59</i>

## LES REFERENCES

- [1] J. O'M. Bockris, S.U.M. Khan, "Surface Electrochemistry", Plenum Press, New York(1993) 833.
- [2] L.Mentar, M.R.Khalladi, A. Azizi, A. Kahoul, *Mater*,64(2010) 2403.
- [3] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson, *Instrumental methods in electrochemistry*. Ellis Horwood, Chichester(1985).
- [4] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4736.
- [5] S. Jaya, T. Prasada Rao, G. Prabhakara Rao, *Electrochim. Acta* 32(1987) 1073.
- [6] A. Blondel et al., *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3019.
- [7] E. Peter, T. Kadar, L. Becsei, T. Toth, J. Pogany, L.Tarnoczi, T. Kamasa, P. B, I. Lang, G. Cziraki, A. Schwarzacher, *W. J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3311.
- [8] M. P. Pileni, In *Nanoscale Materials in Chemistry*; Klabunde, K. J., Ed.; John Wiley and Sons Inc.: New York, 2001; Chapter 2, p 61.
- [9] D. Ferri, T. Bürgi, T. A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3187.
- [10] W. J. Scott, A. K. Datye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3708.
- [11] P. Van Znat, "Microchip fabrication", McGraw-Hills, New York (1997); S. M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hills, New York (1983).
- [12] J. O. Dukovic, "Current distribution and shape change in electrodeposition of thin films formicroelectronic fabrication" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p117 (1993).
- [13] C. D. Mee, E. D. Daniel (eds.) "Magnetic Recording Technology", 2nd Ed., McGraw-Hills, New York (1995).
- [14] P. C. Andricacos, L. T. Romankiw; "Magnetically soft materials in data storage: theirproperties and electrochemistry" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p227 (1993).
- [15] P. Allongue, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.23, B. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White (eds.) Plenum Press, New York, P.239.
- [16] J. Lipkowski, P.N. Ross (eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York (1998).

- [17]. B. Trémillion, "Electrochimie analytique et réactions en solution", Eds Masson, (1993).
- [18]. C. Amatore, "Physical electrochemistry", Eds Rubinstein, Marcel Dekker: New York, (1995).
- [19] E. Bauer. Z. Kristallogr, 110 (1958) pages, 372-394.
- [20] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879.
- [21] B. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 13.
- [22] D. J. Astley, J. A. Harrison, H. R. Thirsk, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 172.
- [23] M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Eds Pergamon Press, Oxford, 1966
- [24] G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson, Electrochim. Acta, 19 (1974) 657.
- [25] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, Electrochim. Acta, 2 (1960) 22.
- [26] S. Toshev, A. Milchev, E. Vassileva, Electrochim. Acta, 21 (1976) 1055.
- [27] A. Milchev, B. R. Scharifker, G. J. Hills, J. Electroanal. Chem., 132 (1982) 277.
- [28] M. Avrami, J. Chem. Phys 1939, 7, 1103; 1940, 8, 212 ; 1941, 9, 177
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "*Electrochimie Principe, méthodes et applications*", Ed. Masson Paris (1983) p.113.
- [30] R. Rochaix, "*Electrochimie Thermodynamique-Cinétique*", Ed. Nathan, (1996) p.120.
- [31] B. Trémillon, "*Electrochimie Analytique et Réactions en Solution*", Ed. Masson, Paris (1983) p. 29.
- [32] R. Greef, R. Peat, D. Pletcher, Instrumental Methods in Electrochemistry, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited, New York (1985).
- [33] R. Sercik, C. Z. Chem. Soc. 13 (1948) 349.
- [34] H. Matsuda, Y. Ayab, Z. Electrochem. 59 (1955) 494.
- [35] S. Armanov, Electrochimica Acta, 45 (2000) 3323.
- [36] R. Lopez, J. Herreros, A. Garia-Arribas, J.M. Barandiaran, M.L. Fdez-Gubieda

**J. Mag. Mag. Mat. 196 (1999) 53**

[37] A. Azizi, A. Sahari, M.L. Felloussia, G. Schmerber, C. Meny, A. Dinia, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 320.

[38] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiama, H. Fukishima, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 48

[39] E. Gomez and E. Valles, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 693.

[40] P.M. Dariel, L.H. Bennett, D.S. Lashmore, P.Lubitz, M. Rubinstein, W.L. Lechter, M.Z. Harford, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4067.

[41] D.S. Lashmore, P.M. Dariel, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1218.

[42] M. A. Lenoble, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France (2002).

[43] D. Tench, J. White, *J. electrochem. Soc.* 137 (1990) 3061.

[44] F. J. Pablo, V. A. Ezequiel, R.C. Salvarezza, H.G. Solari, *Phys. Rev. E* 66, 042 (2002) 601.

[45] J. Scoyer, R. Winand, *Surf. Techno.* 5 (1977) 169.

[46] G. Charlot, "*Les réactions chimiques en solution*", Masson et Cie, Paris (1969).

[47] C. F. Waish, M. E. Herron, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 (1991) 217.

[48] R.M. Smith, A. E. "*Critical stability constants*", Plenum Press. New York (1999).

[49] K.S. Pitzer. "*Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations*", *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 268.

[50] K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5701.

[51] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.* 166 (2000) 154.

[52] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartorelli, *Proceedings of the Magnetic materials, processes and devices VI. The Electrochemical Society*, V 2000 (2001)137.

[53] A. Sahari, these de doctorat en Sciences, Université F. Abbas de Setif (Algerie) 2006.

- [54] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 397 (1997) 111.
- [55] D. Grujicic, B. Pecic, Electrochim. Acta, 49 (2004) 4719.
- [56] Southampton, Electrochemistry Group. In T.J. Kemp. Ed. Instrumental Methods in Electrochemistry, Chichester, UK, (1985).
- [57] M. Vago, Campodall' Orto, I. Rezzano, E.S. Forzani, E. J. Calvo, J. Electroanal. Chem. 566 (2004) 177.
- [58] A. Bouyaghroumni, P. V. Vittori, Can. Metall.Quart. 35 (1996) 245.
- [59] K. H. Lee, Gyeung H. Kim, Won Y. Jeung, Electrochem. Commun. 4 (2002) 605.
- [60] L. Ricq, F. Lallemand, M.P. Gigandet, J. Pagetti, Surf. Coat. Technol.138 (2001) 278.
- [61] J. Chunxin, G. Oskam, P. C. Searson, Surf. Sci. 492 (2001) 115.
- [62] B. R. Scharifker, G. J. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [63] P. C. Searson, T. P. Moffat; *Critical. Rev. Surf. Chem.* 3 (1994) 171.
- [64] R. Albata, E. Gomez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 709.
- [65] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 111.
- [66] A. N. Correa, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Electroanal. Chem. 488 (2000) 110.
- [67] F. R. Bento, L. H. Mascaro, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 502.
- [68] B. Trémillon, "*Electrochimie analytique et réactions en solution*" Ed. Masson,
- [69] R. Albata, E. Gomez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 709.
- [70] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 397 (1995) 111.
- [71] A. N. Correa, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, J. Electroanal. Chem. 488 (2000) 110.