

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

## **Thèse**

Présentée par :

**Messaoudi Yazid**

En vue de l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : **Chimie Appliquée**

**THEME :**

**Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de  
Co-Mo obtenues par déposition électrochimique**

Soutenue le : /06/2014  
Devant le jury composé de :

Président :	L. Kaaboub	Professeur	UFA-Sétif-1
Rapporteur :	A. Azizi	Professeur	UFA-Sétif-1
Examineurs :	A. Kahoul	Professeur	UFA-Sétif-1
	L. Makhloufi	Professeur	UAM-Bejaia
	K. Belhamel	Professeur	UAM-Bejaia
	A. Merrouche	Professeur	U. M'Sila
Invité :	N. Fenineche	Professeur	U. Belfort-Montbéliard

# Remerciements

*Cette thèse présente mes travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université de Ferhat Abbas Sétif-1 sous la direction de Monsieur le Professeur Azizi Amor.*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Aziz Amor pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je lui présente ma plus grande reconnaissance pour m'avoir transmis une partie de son savoir en électrodéposition et son goût pour la recherche, mais également pour la confiance qu'il m'a donné en m'acceptant au sein de son laboratoire.*

*Je suis très honoré par la présence, de Monsieur L. Kaaboub, Professeur à l'Université de Sétif-1, je le remercie d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Monsieur A. Kahoul, Professeur à l'Université de Sétif-1, Messieurs L. Makhloufi et K. Belhamel, Professeurs à l'Université de Béjaia et Monsieur A. Merrouche, Professeur à l'Université de M'Sila d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur le Professeur N. Fenineche, de l'Université de Belfort-Montbéliard pour son aide constant pour la réalisation de ce travail. Je le remercie aussi de sa participation au jury comme membre invité.*

*Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seul, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je citerai en premier Monsieur Guy Schmerber Ingénieur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), pour son aide continu pour la réalisation de ce travail ; fourniture des substrats, mesures structurales (DRX) et magnétique (AGFM). Egalement, Monsieur M. R. Khelladi, pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie. Je remercie tous les collègues du laboratoire avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté, je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.*

*Au-delà du cadre scientifique de cette thèse, j'adresse d'infini remerciements à mes parents pour avoir eu confiance en moi et pour m'avoir soutenu durant ce long parcours d'étudiant.*

*Pour terminer, ce sont plus que des remerciements que j'adresse à une personne qui se reconnaîtra... qui partage ma vie... et qui sait combien je lui suis reconnaissant de tout ce qu'elle a pu faire pour moi.*

# *Table des matières*

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## **Chapitre I Revue bibliographique**

I. Revue bibliographique .....	5
I.1 Approche bibliographique sur les Systèmes Micro-Electromécaniques MEMS .....	5
I.1.2 Historique .....	7
I.1.3 Définitions et classifications .....	9
I.1.4 Procédés de dépôt de couches minces pour MEMS .....	10
I.1.4.1 Dépôt résultant d'une transformation physique .....	11
I.1.4.2 Dépôt résultant d'une réaction chimique .....	13
I.2 Principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux .....	15
I.2.1 Interface électrode-électrolyte .....	16
I.2.2 Cinétique à l'interface électrode-électrolyte .....	18
I.2.3 Nucléation et croissance électrochimique .....	25
I.2.3.1 Nucléation .....	25
I.2.3.2 Croissance électrochimique.....	30
I.3 Electrodéposition des alliages .....	31
I.3.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages .....	31
I.3.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages .....	33
I.3.3 Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages .....	35
I.3.4 Effet des additifs organique sur l'électrodéposition des métaux et alliages .....	36
I.4 Survol de la littérature .....	37
I.4.1 Propriétés et applications du Cobalt .....	37
I.4.2 Propriétés et applications du molybdène .....	38
I.4.3 La codéposition induite du Mo avec les éléments du groupe de fer .....	39
I.5 Conclusion .....	44
Références .....	45

## **Chapitre II Techniques d'élaborations et de caractérisations des dépôts**

II.1 Montage électrochimique .....	48
II.1.1 Cellule électrochimique .....	49
II.1.2 Les électrodes .....	50
II.2 Méthodes expérimentales .....	51

II.2.1 Techniques électrochimiques .....	51
II.2.1.1 Voltammétrie cyclique (VC) .....	51
II.2.1.2 Chronoampérométrie (CA) .....	54
II.2.1.3 Rendement en courant (R <sub>C</sub> ) .....	55
II.2.1.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) .....	56
II.2.2 Caractérisation ex-situ des dépôts .....	60
II.2.2.1 Mesure de l'épaisseur .....	60
II.2.2.2 Analyses morphologique par microscopie .....	60
a) Microscopie à force atomique (AFM) .....	60
b) Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	63
II.2.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) .....	65
II.2.2.4 Caractérisation magnétiques .....	67
a) Le ferromagnétisme .....	67
b) Courbe d'hystérésis .....	68
II.3 Conclusion .....	70
Références .....	71

### **Chapitre III Influence des additifs organiques sur le processus de l'électrodéposition des alliages de Co-Mo**

III.1 Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition .....	73
III.1.1 Détermination des concentrations des ions métalliques .....	76
III.1.2 Choix du potentiel de déposition .....	77
III.2 Mécanisme de nucléation et de croissance de codépot Co-Mo .....	79
III.2.1 Courbes courant-temps .....	79
III.2.2 Nucléation et croissance de Co-Mo en absence des additifs .....	80
III.3 Effet des additifs organiques sur l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo .....	82
III.3.1 Ajout des additifs .....	82
III.3.2 Ajout de saccharine .....	83
III.3.3 Ajout de citrate .....	85
III.3.4 Effet des additifs sur le rendement en courant .....	87
III.3.5 Influence des additifs sur le mécanisme de nucléation et croissance .....	88
III.3.5.1 Courbes transitoires .....	88
III.3.5.2 Nucléation et croissance en présence des additifs .....	89
III.4 Influence des additifs sur les propriétés de corrosion des codépôts de Co-Mo .....	92
III.4.1 Courbes de polarisation (Courbes de Tafel) .....	92

III.4.2 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique .....	95
III.5 Conclusion .....	99
Références .....	100

#### **Chapitre IV Influence des additifs sur les propriétés des codépôts de Co-Mo**

IV.1 Détermination des épaisseurs de codépôts .....	103
IV.2 Effet des additifs sur la morphologie .....	105
IV.2.1 Etude par microscope à force atomique .....	105
IV.2.2 Etude par microscope électronique à balayage .....	108
IV.3 Caractérisation structurale de codépôts.....	112
IV.4 Effet des additifs sur les propriétés magnétiques .....	116
IV.5 Conclusion .....	120
Références .....	122
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>124</b>

# Introduction

## **Introduction**

L'ère des nanomatériaux a commencé historiquement en 1959 lorsque R. Feynman évoqua les potentialités des toutes petites particules de matière condensée : "Je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accèderons à un beaucoup plus grand nombre de propriétés de la matière". Progressivement, les décennies suivantes ont confirmé théoriquement et expérimentalement l'intuition contenue dans ces propos. En effet, lorsque la taille des grains élémentaires des matériaux devient inférieure à la taille critique associée à une propriété donnée, cette dernière devient ajustable.

Aujourd'hui, que ce soient les industriels pour la miniaturisation et l'innovation de dispositifs technologiques ou les laboratoires de recherche appliquée et fondamentale, l'investissement et l'engouement pour les nanomatériaux ne cessent de croître. Les couches minces magnétiques qui appartiennent à cette classe de matériaux ont été très étudiés ces dernières années en raison de leurs applications industrielles très diverses tels que, tête de lecture/écriture, mémoire vives non volatiles, capteurs magnétorésistifs, tête d'enregistrement, mémoire de calculateur ...etc.

Les couches minces d'alliages à base de cobalt ont reçu un intérêt grandissant dans divers domaines d'applications technologiques spécifiques [1-5], tel que dans les systèmes micro-électromécaniques (MEMS) et les dispositifs magnétiques de stockage de l'information (MRAM) [6]. Il est bien admis que l'incorporation du molybdène dans ces alliages modifie considérablement leurs propriétés magnétiques [7], améliore leur dureté et également leur résistance à la corrosion [8]. Ces nouvelles propriétés spécifiques rendent ces alliages de Co-Mo très prometteurs pour divers applications de ces systèmes en micro-électronique et micro-magnétique. Le coût élevé de ces systèmes provient principalement du fait que ces nanomatériaux sont généralement synthétisés par des méthodes de cristallisation directionnelle, d'ailleurs non adaptée pour une production industrielle de microsystèmes électromécaniques qui puisse répondre à la demande actuelle de miniaturisation. L'utilisation de systèmes à base de films minces répond mieux à ce défi.

L'électrochimie est une méthode de choix pour la synthèse de nanomatériaux à basse dimensionnalité tels que des films minces voire des nanofils. En effet, la synthèse par dépôt électrochimique est une méthode considérablement plus simple et plus économique que les méthodes classiques d'élaboration telles que l'épitaxie par jets moléculaire (MBE), la pulvérisation cathodique, l'ablation laser ou la déposition chimique en phase vapeur

impliquant des composés organométalliques, méthodes conduisant à des épaisseurs limitées et dans des conditions de synthèse contraignantes. L'électrodéposition permet la croissance, à température et atmosphère ambiantes, de films uniformes sur des épaisseurs allant de l'échelle nanométrique à quelques millimètres sur de grandes surfaces (régulières ou non).

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est admis que l'ajout de faibles quantités des additifs inorganique/ ou organiques dans le bain d'électrodeposition conduit à des modifications importantes des propriétés des dépôts. La quantité requise de ces additifs est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. Si la quantité d'additif incorporé est faible, elle est généralement considérée comme bénéfique, dans le cas contraire le dépôt peut avoir des effets néfastes sur ces propriétés. Ainsi, afin d'obtenir des films magnétiques à faible champ coercitif, différents additifs ont été utilisés dans les bains électrolytiques [9, 10]. L'action générale des additifs est exprimée à travers le nivellement et la brillance des surfaces des électrodépôts, l'amélioration de la structure cristalline [11, 12], le raffinement de la taille des grains et la réduction des contraintes résiduelle [13, 14].

Ce travail de thèse intitulé "*Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique*" est pour but d'étudier l'effet de deux additifs, à savoir la saccharine ( $C_7H_5NO_3S$ ) et le citrate de sodium ( $Na_3C_6H_5O_7$ ), sur les propriétés des couches minces des alliages de Co-Mo élaborées par électrodéposition (chronoampérométrie) sur un substrat de ruthénium (Ru).

Cette thèse est subdivisée comme suit :

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique détaillée sur les Systèmes Micro-Electro-Mécanique (MEMS) avec un rappel historique sur l'évolution de ces systèmes, les aspects théoriques de l'électrodéposition, le phénomène de nucléation-croissance et aussi les différents paramètres ayant une influence sur la qualité des dépôts entre autres : les additifs organiques. A la fin de cette partie une synthèse bibliographique sur la déposition induites des films magnétiques de Co-Mo a été présentée.

Le deuxième chapitre a été consacré essentiellement aux différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la synthèse des différents dépôts. Aussi tout au long de ce chapitre, les méthodes d'analyse et techniques de caractérisation morphologique, structurale et magnétique ont été présentées.

Le troisième chapitre fait l'objet de l'étude électrochimique de l'effet des additifs organiques, le choix a porté sur la saccharine et le citrate de sodium. L'étude a été axée sur les

premiers instants de dépôt des germes d'alliages Co-Mo obtenus sur un métal de ruthénium. Ce chapitre se termine par une étude de l'influence de ces deux additifs sur la résistance des dépôts à la corrosion à l'aide des courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le chapitre quatre englobe les résultats des caractérisations réalisées sur les différents échantillons telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et à force atomique (AFM), la diffraction des rayons-X (DRX) et la magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM).

Enfin, ce travail se termine par une *conclusion générale*, ou un bilan de l'étude et de possibles perspectives sont données.

**Références**

- [1] P.L. Cavallotti, A. vicenzo, M. Bestetti J. Surf. Coat. Technol. 76 (2003) 169.
- [2] D. Kim, D.Y. Park, B.Y. Yoo, Electrochem. Acta 48 (2003) 819.
- [3] I. Tabakovic, S. Riemer, V. Inturi, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 219.
- [4] T. Osaka, Electrochem. Acta. 45 (2000) 3311.
- [5] G. Shan et J. Nelson J. Electrochem. Soc. 152 (2005) C190.
- [6] M. Duch, J. Esteve, E. Gomez et al. J. Electroanal. Chem., 149 (2005) C201.
- [7] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem., 517 (2001) 109.
- [8] V.Q. Kinh, E. Chassaing, M. Saurat, Electrodep. Surf. Treat., 3 (1975) 205.
- [9] N. Robertson, H.L. Hu, C. Tsang, IEEE Transactions on Magnetics 33 (1997) 2818.
- [10] T. Osaka, T. Yokoshima, D. Shiga, K. Imai, K. Takashima, Electrochem. Sol. Stat. Let. 6 (2003) C53.
- [11] S.R. Brankovic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov, in: M. Paunovic, M. Schlesinger, *Applications to Magnetic Recording and Microelectronic Technologies, Modern Electroplating V*, John Willey and Sons Inc., 2010, chapitre 27.
- [12] E.I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern, J.W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson, L.T. Romankiw, H. Xu, IBM J. Res. Dev. 49 (2005) 103.
- [13] S.R. Brankovic, N. Vasiljevic, T.J. Klemmer, E.C. Johns, J. Electrochem. Soci. 152 (2005) C196.
- [14] J. George, S.-E. Bae, D. Litvinov, J. Rancheler, S.R. Brankovic, J. Electrochem. Soci., 155 (2008) D589.

# Chapitre I

**Revue bibliographique**

## **I. Revue bibliographique :**

### **I.1 Approche bibliographique sur les Systèmes Micro-Electromécaniques MEMS [1]**

Le terme utilisé pour définir les Systèmes Micro-Electromécaniques (MEMS) varie dans différentes parties du monde. Aux États-Unis, ils sont surtout appelés MEMS, alors qu'en Europe, ils sont appelés «Microsystems Technology" tandis qu'au Japon ils sont appelés "Micro-Machined Devices".

Les systèmes micro-électromécanique, (Micro-Electromechanical Systems ou MEMS) englobent des processus technologiques de base utilisés pour fabriquer des éléments mécaniques et électromécaniques miniaturisés (dispositifs et systèmes). De tels dispositifs sont fabriqués en utilisant une large gamme de technologie ayant en commun la capacité de créer des structures avec des précisions à l'échelle micrométrique et même à l'échelle nanométrique. Les dimensions critiques des dispositifs MEMS peuvent varier en dessous d'un micron sur l'extrémité inférieure de l'échelle dimensionnelle, jusqu'à plusieurs millimètres. De même, les types de dispositifs MEMS peuvent varier de structures relativement simples n'ayant aucun élément en mouvement, aux systèmes électromécaniques extrêmement complexes avec plusieurs éléments en mouvement sous le contrôle de la microélectronique intégrés. Ces dispositifs ont la capacité de sentir, commander et réagir à l'échelle microscopique et de produire des effets à l'échelle macroscopique.

Généralement, MEMS sont constitués de: microstructures mécaniques, microcapteurs, microactionneurs et systèmes microélectroniques, le tout est intégré dans une seule puce en silicium comme il est schématisé sur la figure I.1. Les microcapteurs détectent des changements dans l'environnement du système par la mesure des phénomènes mécaniques, thermiques, magnétiques, chimiques ou électromagnétiques.

Les systèmes Microélectroniques traitent cette information et la transforment en signal aux micro-actionneurs pour réagir et créer une certaine forme de changements dans l'environnement.

#### **➤ Transducteur**

Un transducteur est un dispositif qui transforme une forme de signal ou d'énergie en une autre forme. Le terme de transducteur peut inclure à la fois des capteurs et actionneurs et c'est le terme le plus utilisé dans les MEMS.

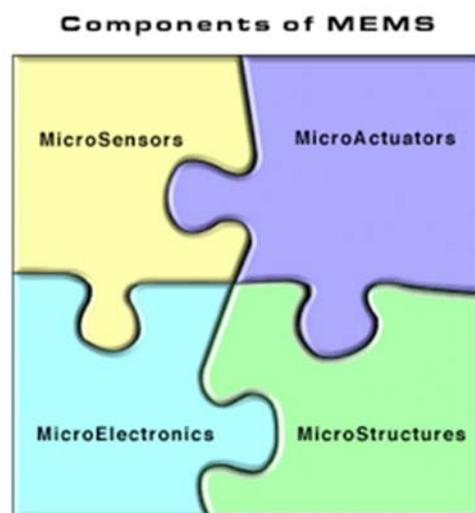
### ➤ Capteur

Un capteur est un dispositif qui mesure l'information à partir d'un milieu environnant et fournit un signal de sortie électrique en réponse au paramètre mesuré. Au fil des années, cette information (ou phénomène) a été classé en fonction du type des domaines d'énergie. Ces domaines d'énergie comprennent:

- ❖ Mécanique : la force, la pression, la vitesse, l'accélération, la position,
- ❖ Thermique : la température, l'entropie, la chaleur, le flux de chaleur,
- ❖ Chimie : la concentration, la composition, la vitesse de réaction,
- ❖ Radiation : l'intensité d'ondes électromagnétiques, phase, longueur d'onde, la polarisation, facteur de réflexion, indice de réfraction, la transmittance,
- ❖ Magnétique : intensité du champ, la densité de flux, moment magnétique, la perméabilité,
- ❖ Électricité : la tension, le courant, la charge, la résistance, la capacité, la polarisation.

### ➤ Actionneur

Un actionneur est un dispositif qui convertit un signal électrique en une action. Il peut créer une force et même de manipuler d'autres dispositifs mécaniques ou de l'environnement pour exécuter une fonction utile.



**Figure I.1:** Illustration schématique des composants MEMS.

MEMS présente plusieurs avantages en tant que technologie de fabrication. En premier lieu, la nature interdisciplinaire de la technologie des MEMS et de ses techniques de micro-usinage, ainsi que la diversité de ses applications a conduit à une gamme sans précédente de dispositifs et les synergies entre les domaines précédemment indépendants (par exemple la biologie et la microélectronique). Deuxièmement, MEMS avec ses techniques de fabrication permet d'obtenir des composants et appareils avec des performances et fiabilité élevées, en plus des avantages évidents de réduction de la taille physique, le volume, le poids et le coût. Troisièmement, MEMS fournit la base pour la fabrication de produits qui ne peuvent pas être faits par d'autres méthodes. Ces facteurs rendent MEMS potentiellement une technologie beaucoup plus omniprésente que des puces de circuits intégrés.

### I.1.2 Historique

À partir d'une vision au début des années 1950, les MEMS ont progressivement fait leurs chemins sur les laboratoires de recherche et dans les produits de tous les jours. Au milieu des années 1990, des composants MEMS ont commencé à apparaître dans de nombreux produits commerciaux et applications incluant les accéléromètres utilisés pour contrôler le déploiement des airbags dans les véhicules, capteurs de pression pour des applications médicales et des têtes d'impression jet d'encre. Aujourd'hui, les dispositifs MEMS sont également présents dans les écrans de projection et de micropositionneurs dans les systèmes de stockage de données. Cependant, le plus grand potentiel pour des dispositifs MEMS réside dans de nouvelles applications dans les télécommunications, le biomédical et les zones de contrôle de processus.

L'histoire des MEMS est utile pour illustrer sa diversité, défis et applications. La chronologie qui suit résume certains des principaux stades d'évolution des MEMS.

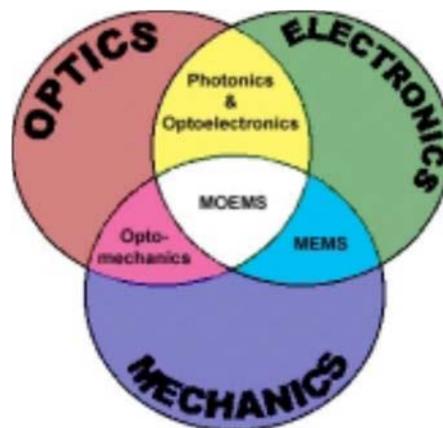
1950s	1958	Commercialisation des jauges en silicium.
	1959	"Il ya beaucoup de place en bas" - Richard Feynman donne un exposé au California Institute of Technology. Il émet un défi au public en offrant 1000 \$ à la première personne à créer un moteur électrique plus petit que 1/64 <sup>ème</sup> de pouce.
1960s	1961	Premier capteur de pression en silicium démontré.
	1967	Invention de micro-usinage de surface. Westinghouse a créé le transistor porte résonnant à effet de champ. Description de

		l'utilisation d'un matériau sacrificiel pour dispositifs micromécaniques libres du substrat en silicium.
1970s	1970	Premier Accéléromètre en silicium démontré.
	1979	Première buse à jet d'encre micro-usiné.
1980s	Début des années 1980	Premières expériences en surface micro-usinés en silicium.
	1982	Transducteur de pression sanguine jetable.
	1982	"Silicon as a Mechanical Material ". Papier Instrumental pour inciter la communauté scientifique - référence pour les propriétés des matériaux et les données de gravure pour le silicium.
	1982	LIGA Processus démontré.
	1988	Première conférence sur MEMS.
1990s		De nouveaux procédés de micro-usinage développés dans le but d'améliorer les capteurs.
	1992	MCNC démarre le processus de Multi-User MEMS sponsorisé par la Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA).
	1992	Première charnière micro-usiné et l'introduction du processus Bosch DRIE.
	1993	Première accéléromètre micro-usiné en surface vendue (Analog Devices, ADXL50).
	1994	Gravure profonde par ion réactive est brevetée.
	1995	Développement rapide des Bio-MEMS.
2000s		Industrialisation et commercialisation massive de MEMS.
	2001	Accéléromètres Triaxis apparaissent sur le marché.
	2002	Premiers Outils de nanoimpression annoncés.
	2003	Introduction des Microphones MEMS dans des applications de volume.
	2003	Discera commence l'échantillonnage des oscillateurs MEMS.
	2004	Les ventes de puces DLP de TI ont augmenté auprès de 900

	millions de dollars.
2005	Analog Devices a livré son deux cents milles millionième MEMS capteur inertielle.
2006	Accéléromètres Triaxis packagées plus petits que 10 mm <sup>3</sup> deviennent disponibles.
2006	Apparition des Gyroscopes MEMS double axe sur le marché.
2006	Perpetum lance une moissonneuse aux énergies de vibration.

### I.1.3 Définitions et classifications

Dans cette section on trouve des définitions de certains termes clés et classifications associées aux MEMS. Elle est destinée à aider le lecteur à se familiariser avec les termes les plus courants. La figure I.2 illustre les classifications de la technologie des microsystèmes (Micro-Systems Technology ou MST).



**Figure I.2.** Classifications de la technologie des microsystèmes.

Bien que MEMS sont également appelé MST, MEMS est une technologie de processus utilisé pour créer ces dispositifs ou des systèmes mécaniques minuscules, et par conséquent, il s'agit d'un sous-ensemble de MST [2-5]. Il y a des chevauchements considérables entre les domaines en termes de technologie d'intégration et de leurs applications, et donc il est extrêmement difficile de catégoriser les dispositifs MEMS en termes de domaine de détection et / ou de leur sous-ensemble de MST. La vraie différence entre les MEMS et les MST, c'est que MEMS a tendance à utiliser des procédés de semi-

conducteurs pour créer une pièce mécanique. En revanche, le dépôt d'un matériau de silicium par exemple, ne constitue pas un produit MEMS mais est une application de MST.

Micromachining est relié à la création de petites pièces telles que les lentilles, les pignons, etc. avec des fonctionnalités mécanique. Les systèmes Micro-Opto-Electro-Mécaniques (MOEMS) sont également un sous-ensemble de MST, et avec MEMS forment les domaines technologiques spécialisés en utilisant des combinaisons de pièces miniaturisés optiques, électroniques et mécaniques. Les dispositifs MEMS fonctionnant comme des actionneurs ou capteurs de processus et instrumentation biochimiques sont appelé BioMEMS.

Microfluide se réfère à la collection des pompes, des vannes, des canaux fluidiques, des mélangeurs et des réacteurs ayant des structures avec des dimensions de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$  ou moins. Les biopuces, en verre, en silicium ou en polymère, facilitent la réaction avec l'ADN, des protéines ou d'autres réactifs biologiques dans le but de traitement biochimique ou pour obtenir des informations sur la matière traitée. Ces dispositifs sont utilisés pour la recherche scientifique, le développement de médicaments, l'agriculture et la surveillance environnementale.

#### **I.1.4 Procédés de dépôt de couches minces pour MEMS [1]**

L'un des éléments de base dans la fabrication des MEMS est la possibilité de déposer des couches minces de matériau. Des films minces avec des épaisseurs qui peuvent varier de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. Il existe une grande variété de procédés et de technologies de dépôt de couches minces qui proviennent de processus purement physiques ou purement chimique. :

- Les dépôts qui se produisent à cause d'une transformation physique comme :
  - Dépôt physique en phase vapeur (**Physical Vapor Deposition** ou PVD)
  - Pulvérisation cathodique (Sputtering)
  - Coulage (Casting)

Le point commun entre ces processus c'est que la matière déposée est physiquement déplacé sur ou vers le substrat. En d'autres termes, il n'y a pas de réaction chimique qui forme le matériau sur le substrat.

- Dépôts qui se produisent en raison d'une réaction chimique:
  - Dépôt chimique en phase vapeur (**Chemical Vapor Deposition** ou CVD)

- Oxydation thermique
- Electrodéposition

Ces procédés exploitent la création de matières solides à partir de réactions chimiques dans des milieux gazeux et / ou liquides ou avec le matériau de substrat.

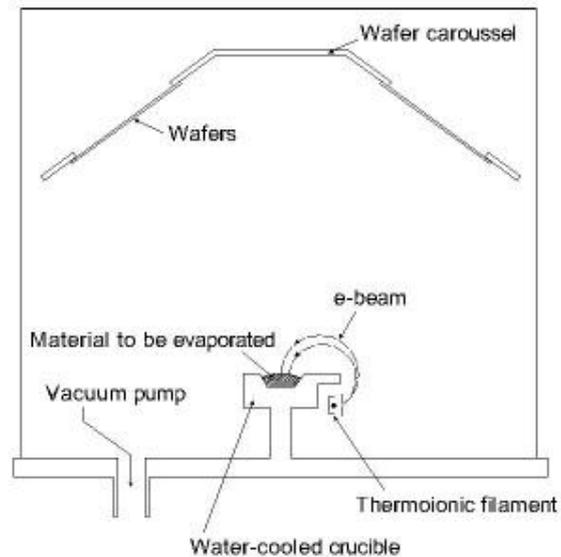
#### **I.1.4.1 Dépôt résultant d'une transformation physique**

##### **a) Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition ou PVD)**

PVD couvre un certain nombre de technologies de dépôt dans laquelle le matériau est libéré à partir d'une source et transféré au substrat. Les deux technologies les plus importantes sont l'évaporation et la pulvérisation.

##### **➤ L'évaporation**

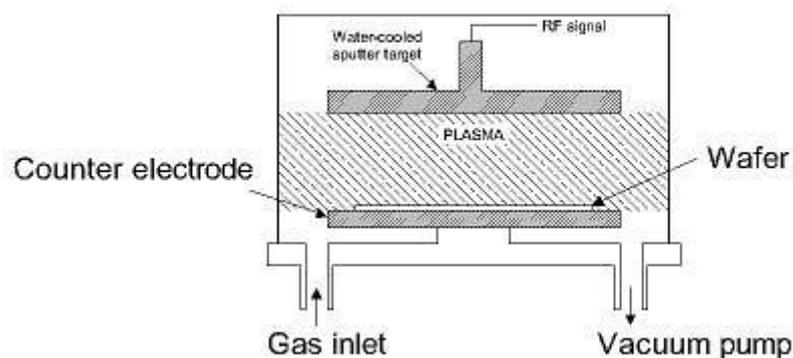
Dans l'évaporation, le substrat est placé à l'intérieur d'une chambre à vide avec le bloc (source) du matériau à déposer. Le matériau de base est ensuite chauffé jusqu'à l'ébullition et l'évaporation. Le vide est nécessaire pour permettre aux molécules de s'évaporer librement dans la chambre, pour se condenser ensuite sur toute la surface de substrat. Ce principe est le même pour toutes les technologies d'évaporation, seule la méthode utilisée pour le chauffage (évaporation) du matériau à déposer est différente. Il existe deux méthodes d'évaporation, l'évaporation par faisceau d'électrons et l'évaporation résistive. Pour l'évaporation par faisceau d'électrons, un faisceau d'électrons est focalisé vers la source de matière provoquant un échauffement local et l'évaporation. Dans l'évaporation résistive, un plateau de tungstène, contenant le matériau de base, est chauffé électriquement avec un courant élevé pour faire évaporer le matériau. Un diagramme schématique d'un système typique de l'évaporation par faisceau d'électrons est indiqué sur la figure I.3.



**Figure I.3:** Exemple de système d'évaporation de matériaux par faisceau d'électrons.

➤ **Pulvérisation (Sputtering)**

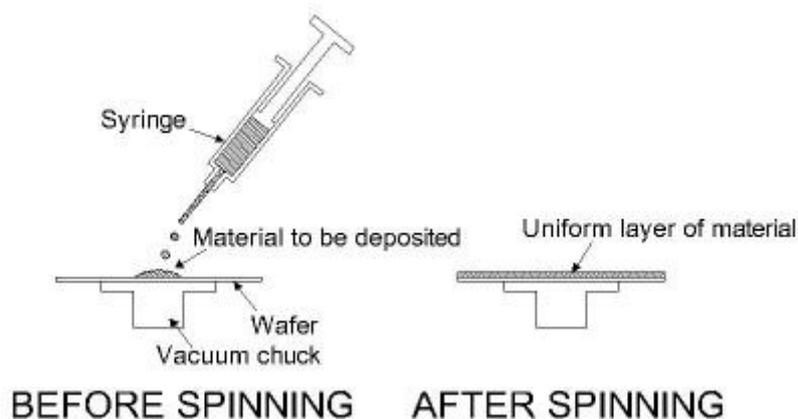
Pulvérisation cathodique est une technique dans laquelle la matière est libérée de la source à une température bien inférieure à l'évaporation. Le substrat est placé dans une chambre à vide (Figure I.4) avec la matière source (la cible), un gaz inerte (tel que l'Argon) est introduit à basse pression. Un plasma de gaz est formé à l'aide d'une source d'énergie de Radio Fréquence (RF), le gaz devienne ionisé et accélérés vers la surface de la cible, ce qui provoque le détachement des atomes de la cible sous forme de vapeur et se condense sur toutes les surfaces, y compris le substrat.



**Figure I.4:** Système de pulvérisation RF.

## b) Coulage

Dans ce procédé, le matériau à déposer est dissous sous forme liquide dans un solvant. Le matériau peut être appliqué sur le substrat par pulvérisation ou par rotation. Une fois le solvant évaporé, un mince film du matériau reste sur le substrat. Ceci est particulièrement utile pour les matériaux polymères, qui peuvent être facilement dissous dans des solvants organiques. Les épaisseurs des films peuvent varier d'une monocouche de molécules jusqu'à quelques dizaines de micromètres. Au cours des dernières années, la technologie de coulage a également été appliquée pour former des films de matériaux sur des substrats en verre. Le processus de coulage centrifuge est illustré dans la figure I.5.



**Figure I.5:** Le procédé de coulage à rotation utilisé en photolithographie.

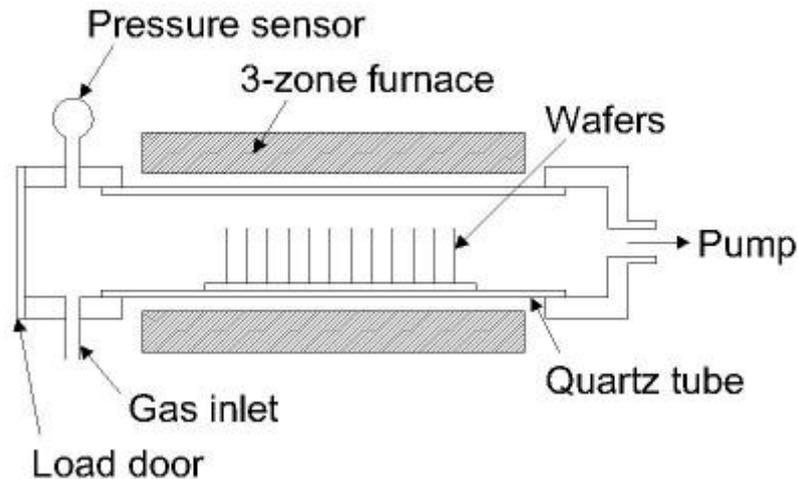
### I.1.4.2 Dépôt résultant d'une réaction chimique

#### a) Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD)

Dans ce procédé, le substrat est placé à l'intérieur d'un réacteur dans lequel un certain nombre de gaz sont introduits, une réaction chimique se produit entre ces gaz et le produit de cette réaction est un matériau solide qui se condense sur toutes les surfaces à l'intérieur du réacteur.

Les deux importantes technologies de CVD pour MEMS sont la CVD à basse pression (**L**ow **P**ressure CVD ou LPCVD) et CVD par Plasma (**P**lasma **E**nhanced CVD ou PECVD). Le processus LPCVD produit des couches avec une excellente uniformité d'épaisseur et de matériaux spécifiques. Les principaux problèmes posés pour ce procédé sont la température de dépôt élevée (supérieure à 600 °C) et la vitesse de dépôt relativement lente. Le procédé

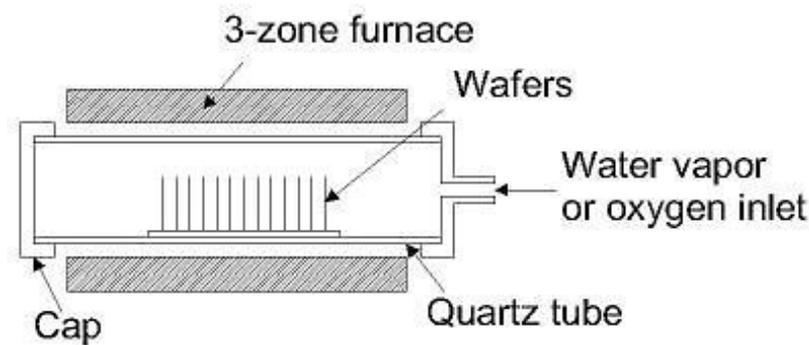
PECVD peut fonctionner à des températures plus basses (inférieure à 300 °C) grâce à l'énergie supplémentaire fournie aux molécules de gaz par le plasma dans le réacteur.



**Figure I.6:** Schéma d'un réacteur LPCVD à parois chaudes.

### b) Oxydation thermique

C'est l'une des méthodes de base de déposition. Il s'agit simplement d'oxyder la surface du substrat dans une atmosphère riche en oxygène. La température est portée à 800 °C-1100 °C pour accélérer le processus. C'est aussi la seule technologie de déposition qui consomme une partie de substrat. La croissance du film est repoussée par la diffusion d'oxygène dans le substrat, ce qui signifie que la croissance du film est en fait vers le bas dans le substrat. Comme l'épaisseur de la couche oxydée augmente, la diffusion de l'oxygène sur le substrat devient plus difficile conduisant à une relation parabolique entre l'épaisseur du film et le temps de l'oxydation pour des films plus épais que 100 nm. Ce procédé est naturellement limité à des matériaux qui peuvent être oxydés, et il ne peut se former que des films qui sont des oxydes de ce matériau. C'est le procédé classique utilisé pour former du dioxyde de silicium sur un substrat de silicium. Un diagramme schématique d'un four typique d'oxydation de la tranche est indiqué sur la figure ci-dessous.



**Figure I.7:** Four d'oxydation des plaquettes.

### c) Électrodéposition

L'électrodéposition de couches minces est une alternative au procédé de dépôt sous vide, comme la pulvérisation cathodique, dépôt par plasma, ou par dépôt chimique en phase vapeur. Ses principaux avantages sont, la déposition peut avoir lieu à température ambiante et à pression d'atmosphère et des propriétés de couches minces peuvent être contrôlées par un choix judicieux des paramètres d'électrodéposition.

La section suivante traite du mécanisme de dépôt électrochimique (électrocrystallisation), qui comprend également les approches pour comprendre le processus de fabrication de films minces.

## I.2 Principes fondamentaux de l'électrodéposition des métaux

La déposition électrochimique des métaux et des alliages comporte la réduction des ions métalliques à partir des électrolytes aqueux, organiques et des sels fondus. La réduction des ions métalliques dans des solutions aqueuses est représentée comme suite :



Quatre types de sujets fondamentaux sont impliqués dans le processus représenté par la relation (I.1):

1. *Interface métal-solution comme lieu du procédé de dépôt* : cette interface a deux composants ; d'un côté le métal d'autre la solution électrolytique. Pour comprendre cette interface, il est nécessaire de connaître la structure électronique de métal, la structure moléculaire d'eau et les propriétés des solutions ioniques.

2. *Cinétique et mécanisme du processus de dépôt* : la vitesse de déposition  $v$  est définie comme étant le nombre de mole de  $M^{z+}$  déposé par second et par unité de surface :

$$v = k[M^{z+}] \quad (I.2)$$

Où  $k$  représente la constante de vitesse de réduction de  $[M^{z+}]$  et elle est donnée par l'expression :

$$k = \frac{k_B T}{h} \left( -\frac{\Delta G_e^\ddagger}{RT} \right) \quad (I.3)$$

Où  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $h$  est la constante de Planck,  $\Delta G_e^\ddagger$  est l'énergie d'activation électrochimique, et  $R$  est la constante de gaz parfait. L'énergie d'activation électrochimique est une fonction de la tension de l'électrode  $E$  :

$$\Delta G_e^\ddagger = f(E) \quad (I.4)$$

L'interprétation de  $\Delta G_e^\ddagger$  est reliée à la mécanique quantique.

3. *Processus de nucléation et de croissance des couches de métal* : c'est l'étude de la formation de nucléis à la surface de l'électrode et la croissance des monocouches et les multicouches.
4. *Structure et propriétés des dépôts* : c'est une étude qui se base sur une variété de techniques et méthodes d'analyse de surface pour déterminer les propriétés électriques, magnétiques et physiques des dépôts de métaux et d'alliages.

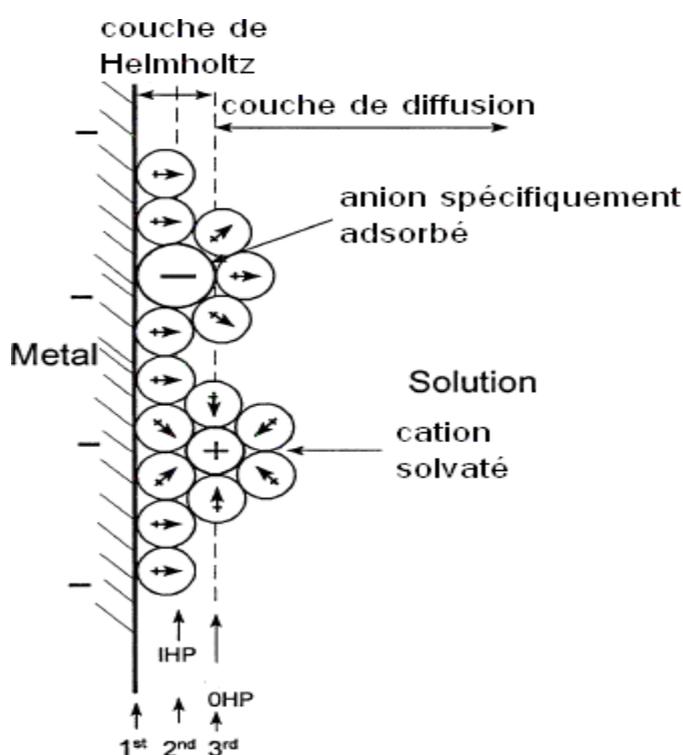
Pour comprendre l'électrodéposition, on devrait connaître les concepts de base de ce processus, par conséquent, ces principes fondamentaux sont présentés et décrits dans ce chapitre.

### I.2.1 Interface électrode-électrolyte [6, 7]

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé de un ou de plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique

(dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). La réaction électrochimique agit en tant que commutateur entre les deux types de conductivité et permet à un courant électrique de passer à l'interface. En l'absence d'une réaction électrochimique, l'interface bloque le transport de charge, se comportant comme un condensateur qui peut être chargé ou déchargé.

L'interface électrode -électrolyte est donc le cœur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques. L'approche classique de Helmholtz (1874) décrit la double couche électrique d'une interface métal-électrolyte comme un condensateur plat de dimensions moléculaires (Figure I.8). Le premier plan est la surface de métal avec sa charge excessive, les autres plans sont constitués par les ions solvatés à l'approche la plus étroite. Les ions solvatés qui forment le plan externe de Helmholtz (OHP) et qui sont retenus par les forces purement électrostatiques sont principalement des cations solvatés. Tandis que le plan interne de Helmholtz (IHP) est déterminé par les anions spécifiquement adsorbés. La double couche électrochimique est caractérisée par sa grande capacité qui s'étend entre 20 et 50  $\mu\text{Fcm}^{-2}$ .



**Figure I.8 :** Schéma de l'interface électrode-électrolyte.

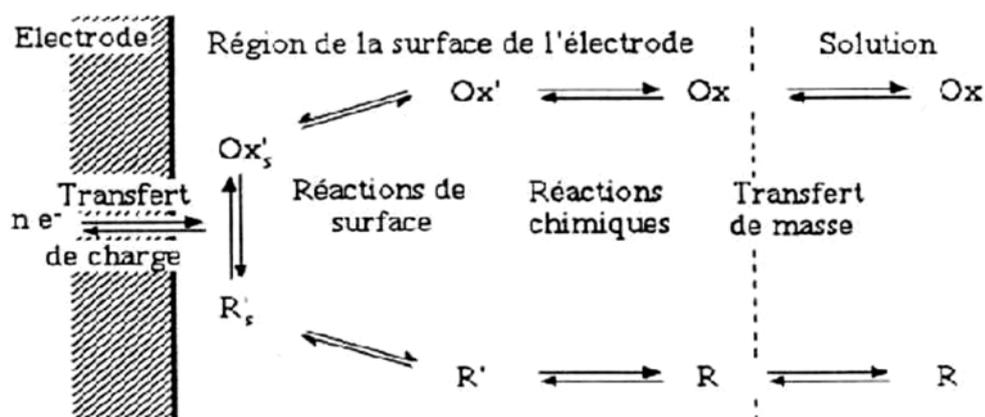
### I.2.2 Cinétique à l'interface électrode-électrolyte [6-8]

Lorsqu'une électrode fait part d'une cellule électrochimique qui subit un passage du courant électrique, son potentiel diffèrera de potentiel d'équilibre. Si  $E$  est le potentiel d'équilibre de l'électrode (en absence d'un courant externe) et  $E(I)$  est le potentiel de la même électrode lors du passage d'un courant externe, la différence  $\eta$  entre ces deux potentiels :

$$\eta = E(I) - E \quad (I.5)$$

est nommé la surtension ( $\eta$ ).

La surtension  $\eta$  est exigée pour surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, ce qui se compose habituellement d'un certain nombre de réactions partielles qui sont schématisées dans la figure I.9



**Figure I. 9 :** Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique.

- *Le transfert de charge  $\eta_{tc}$*  : ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique, ce transfert se fait entre l'électrode et ions ou molécules.
- *Transport de masse  $\eta_{tm}$*  : dans ce processus, les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de la solution mère vers la surface de l'électrode ou de la surface vers la solution mère. Le transport des ions en solution peut résulter de :
  - *La diffusion* : est un déplacement d'espèce chargé ou non sous l'effet d'un gradient de concentration.
  - *La migration* : est un transport d'espèces chargées créé par un gradient de potentiel électrique.

- *La convection* : est un déplacement forcé ou naturel de fluide.
- *Réactions chimiques  $\eta_r$* : certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface de l'électrode.
- *La cristallisation  $\eta_c$* : c'est le processus où se fait l'incorporation des atomes dans le réseau cristallin.

La surtension  $\eta$  de la réaction globale est donc considérée comme la somme de ces quatre surtensions partielles.

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c \quad (I.6)$$

i) *Transfert de charge : relation de Butler-Volmer*

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left[ e^{+\frac{\alpha_a nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_a) nF}{RT}\eta} \right] \quad (I.7)$$

Où  $i$  est la densité de courant,  $T$  est la température,  $i_0$  est la densité de courant d'échange,  $R$  est la constante des gaz parfait,  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge,  $\eta$  est la surtension,  $n$  est le nombre d'électrons échangés, et  $F$  est la constante de Faraday.

Cette équation représente la relation entre la densité du courant  $i$  et la surtension  $\eta$  en termes de deux paramètres, la densité du courant d'échange  $i_0$  et le coefficient de transfert  $\alpha$ .

La figure I.10 décrit la variation de la densité du courant partiel et de la densité du courant total en fonction de la surtension  $\eta$ .

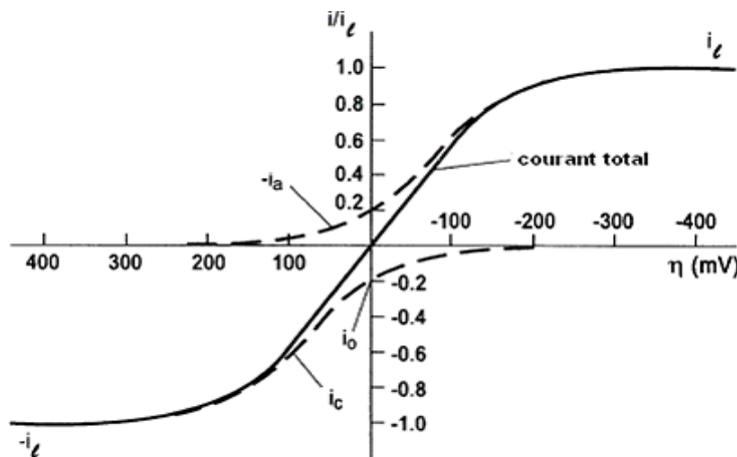


Figure I.10 : Variation de  $i$  en fonction de  $\eta$ .

**Pour  $\eta$  grande :** dans ce cas la densité de courant partiel approche à la densité de courant total, on peut donc négliger une partie devant l'autre.

Si  $\eta$  est grande dans le sens anodique, la deuxième partie de l'équation de Butler-Volmer peut être négligée :

$$i = i_{ox} = i_0 e^{+\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta} \quad (I.8)$$

Introduisant le logarithme décimal on trouve

$$\eta = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i \quad (I.9)$$

Cette équation correspond à la relation de Tafel où :

$$a = \frac{-2.3RT}{\alpha nF} \log i_0 \text{ et } b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

**Pour  $\eta$  faible :** à ces conditions on a

$$\frac{\alpha_a nF}{RT} \eta \ll 1 \text{ et } \frac{(1-\alpha_a) nF}{RT} \eta \ll 1$$

En utilisant l'approche

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

L'équation de Butler-Volmer devient

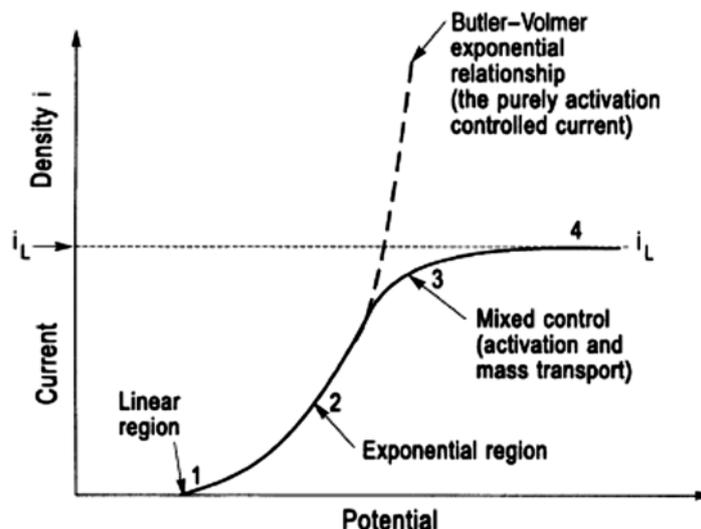
$$i = i_0 \left[ \left( 1 + \frac{\alpha_a nF}{RT} \eta \right) - \left( 1 - \frac{(1-\alpha_a) nF}{RT} \eta \right) \right] \quad (I.10)$$

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (I.11)$$

Cette relation n'est valable que pour les valeurs de  $\eta$  inférieures à 0.01 V, quand le potentiel de l'électrode est proche de potentiel d'équilibre, le courant varie linéairement avec la surtension.

## ii) *Transport de matière et la cinétique à l'électrode*

La relation de Butler-Volmer est appliquée dans le cas où la vitesse du système électrochimique est contrôlée par le transfert de charge mais elle est limitée quand la vitesse de réaction est limitée par le transfert de matière vers l'électrode.

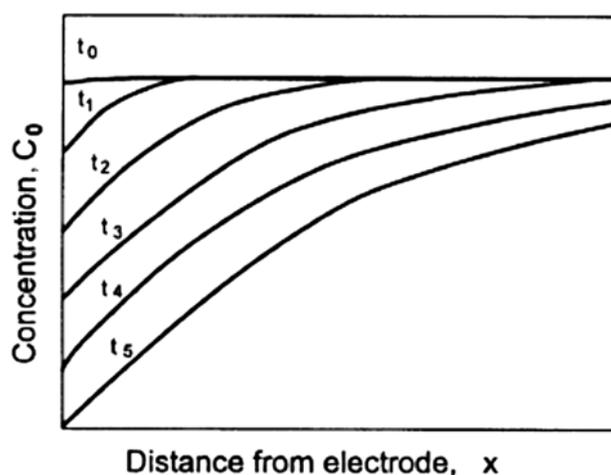


**Figure I.11 :** Les quatre régions dans la relation générale courant-potentiel.

Initialement, avant le début de l'électrolyse à  $t_0$ , la concentration de la solution est constante à toute distance  $x$  de l'électrode et elle égale à la concentration au centre de l'électrolyte. Lorsqu'un courant constant est appliqué à l'électrode de travail la réaction :



se produise à la surface de l'électrode, l'espèce Ox est consommé et sa concentration diminue à l'interface



**Figure I.12 :** Variation de la concentration de réactif durant l'électrolyse  $t_0, t_1, t_2, t_3, t_4, t_5$  présentent le temps passé depuis le début de l'électrolyse.

Durant l'électrolyse, lors de l'application d'un courant constant, il y a une diminution progressive de la concentration à l'interface et cette diminution se propage de plus en plus

loin de l'électrode pendant le déroulement de l'électrolyse ce qui signifie que la concentration à l'interface est en fonction de deux paramètres :

1- La distance  $x$ ,

2- Le temps de l'électrolyse,

$[Ox] = f(x,t)$  comme le montre la figure I.12. La variation de la concentration de l'espèce Ox à l'électrode ( $x = 0$ )  $C_{Ox}(x = 0, t)$  est donnée par l'équation

$$C_{Ox}(0, t) = C^0 - \frac{2i\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi}\sqrt{D_{Ox}}} \quad (I.13)$$

Où  $D_{Ox}$  est le coefficient de diffusion de l'espèce Ox

Depuis que la vitesse d'une réaction électrochimique est reliée à  $dn/dt$  ce qui représente le flux de réactif à l'électrode qui est donné par la loi de Fick :

$$\frac{dn}{dt} = D_{Ox} \left( \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (I.14)$$

Donc la densité de courant à la surface est donné par :

$$i = nFD_{Ox} \left( \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (I.15)$$

Dans le cas extrême, le courant atteint sa valeur maximale quand  $C_{x=0}$  est nul, cette valeur représente le courant limite de diffusion et elle est donné par :

$$i_l = nFD_{Ox} \frac{c_b}{\delta} \quad (I.16)$$

A cette valeur limite, l'espèce Ox est réduite dès qu'il atteindra la surface de l'électrode, à ces conditions, la concentration d'Ox égale 0 à la surface de l'électrode et la vitesse de réaction est contrôlée par le transport de l'espèce Ox à l'électrode.

### iii) Autres réactions intervenant lors du processus à l'électrode

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seules étapes déterminantes de la cinétique électrochimique, il vient parfois de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la réaction. Un exemple de ce type de réaction est la déposition électrochimique à partir d'un ion complexé, dans ce cas la réaction électrochimique est précédée par une réaction chimique :





La cinétique de la réaction à l'électrode est donc constituée de 3 étapes :

1. Le transfert de  $[ML_x]^{2+}$  et  $[M^{2+}]$  à l'interface ;
2. La transformation chimique selon la réaction (I.30) ;
3. Le transfert de charge à l'espèce électrochimiquement actif  $[M^{2+}]$  ;

Un autre exemple de réaction chimique est l'évolution cathodique de l'hydrogène, ce type de réaction présente une grande importance scientifique et technologique. Cette importance provient de fait que l'électrodéposition de certains métaux de transition est accompagnée simultanément par l'évolution de l'hydrogène. Si on considère que la diffusion de proton vers la surface de l'électrode et l'évolution de la molécule d'hydrogène sont des processus rapide, dans ce cas le mécanisme de l'évolution cathodique de l'hydrogène est constitué de deux étapes [6]:

*Etape 1* : transfert de charge



*Etape 2* : combinaison d'hydrogène



Cette étape est compliquée de fait que la combinaison peut se faire de deux façons :



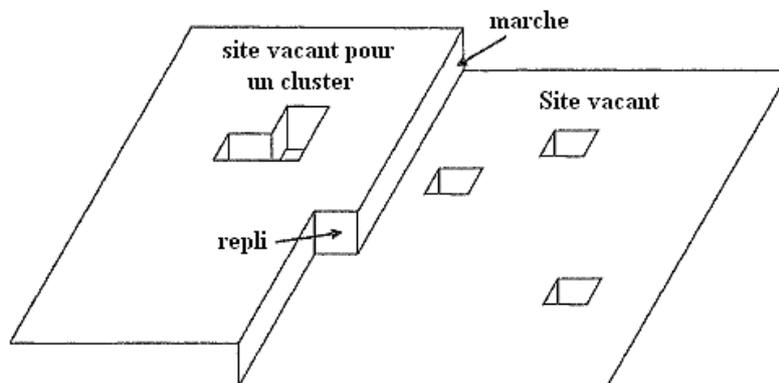
Ou



*iv) Adsorption et diffusion en surface*

Lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte, tous les sites de la surface sont équivalents et la déposition des ions métalliques à partir de la solution est conceptuellement simple : l'ion perd une partie de sa gaine de solvatation, il est adsorbé sur la surface de métal et il est déchargé simultanément. Après un léger réarrangement des atomes de surface il est ensuite incorporé dans la surface de l'électrode. Les détails du processus sont peu compris, mais il semble que l'étape de décharge est généralement l'étape déterminante.

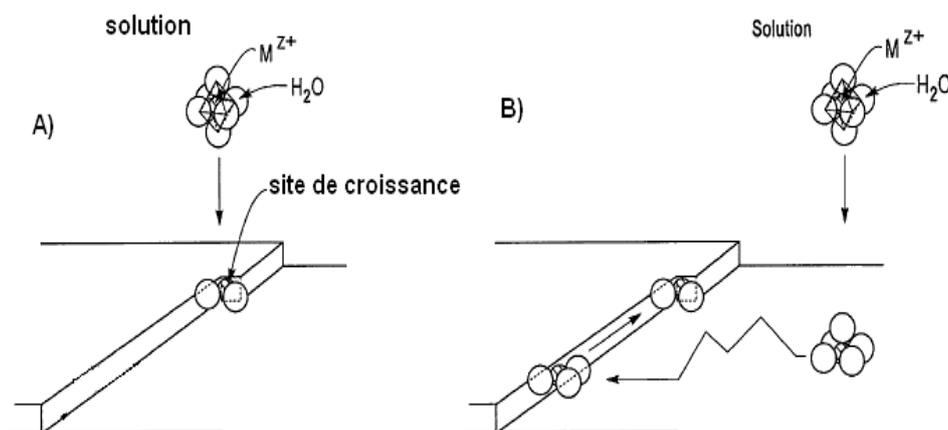
En revanche, la surface de l'électrode offre une variété de sites pour la déposition métallique.



**Figure I.13 :** Schéma des différents sites de nucléation sur une surface d'électrode.

La figure I.13 présente les différents sites pour la nucléation et la croissance. Un site vacant est formé par le manque d'un atome, plusieurs sites vacants ensemble forment un site vacant pour cluster. Les marches sont particulièrement importantes pour la croissance cristalline, avec des atomes aux replis, ou des atomes en position demi-cristal, jouant un rôle spécial. Quand un métal est déposé sur une telle surface, les sites vacants sont rapidement remplis.

Il y a deux voies différentes pour la déposition du métal: déposition direct de la solution vers un emplacement de croissance, ou la formation d'un adatom puis la diffusion à la surface vers un bord de marche pour se placer dans un site de croissance (Figure I.14).



**Figure I.14 :** processus d'électrodéposition : A) Déposition directe. B) Adsorption puis la diffusion.

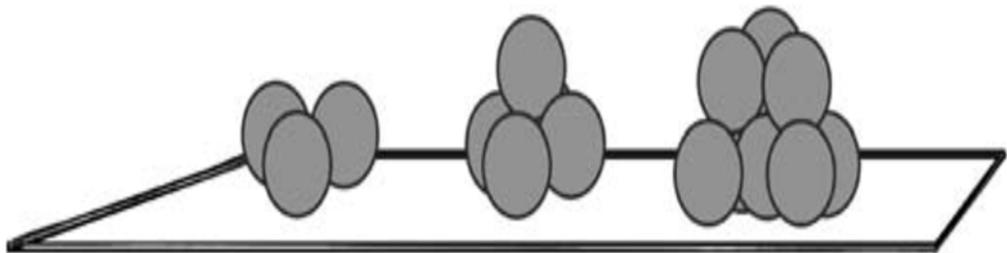
### I.2.3 Nucléation et croissance électrochimique

#### I.2.3.1 Nucléation [6, 8]

La première interprétation théorique de la croissance cristalline en milieu électrolytique en termes de modèles atomiques a considéré la surface du substrat comme un cristal parfait, mais les surfaces parfaites n'ont pas de site pour la nucléation. Erdey-Gruz et Volmer [10] ont formulé le premier modèle de nucléation et de croissance de la déposition électrochimique en 1930, plus tard, Frank et Burton et al [11] se sont rendus compte que les surfaces des substrats ont des imperfections et une variété de sites de croissance, cette considération a introduit un grand changement sur l'interprétation théorique de processus de déposition.

##### a) Nucléation tridimensionnelle (3D)

Dans l'électrodéposition la nucléation se fait à la surface de substrat, si les nucléi formés croissent dans les trois dimensions, on parle d'une nucléation tridimensionnelle. Le nucléi est un cluster de quelques atomes (Figure I.15) et il peut être considéré comme une semi-sphère.

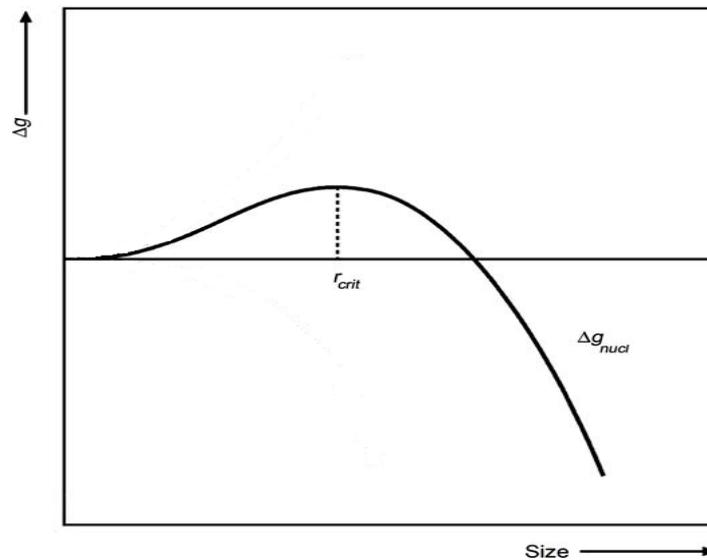


**Figure I.15 :** Nucléation tridimensionnelle (3D).

L'énergie de Gibbs de nucléi formé en fonction de la taille de cluster (le rayon de la demi-sphère) est donnée par l'équation :

$$\Delta G_{nucl} = \frac{2\pi}{3} r^3 \frac{zF|\eta|}{V_m} - 2\pi r^2 \sigma \quad (I.23)$$

Où  $r$  est le rayon de cluster,  $V_m$  est le volume d'une mole de métal et  $\sigma$  est l'énergie libre de la surface. La figure I.16 présente la variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.



**Figure I.16** : Variation de l'énergie libre de nucléi en fonction de la taille de cluster.

Il est bien clair que les clusters de petites tailles ne sont pas stables.  $r_{crit}$  est la taille critique où les nucléis deviennent stable, elle peut être dérivée à partir de  $d\Delta G_{nucl}/dr=0$  on obtient :

$$r_{crit} = -\frac{2\sigma}{zF|\eta|} V_m \quad (I.24)$$

en remplaçant l'équation (I.37) dans l'équation (I.36) on obtient :

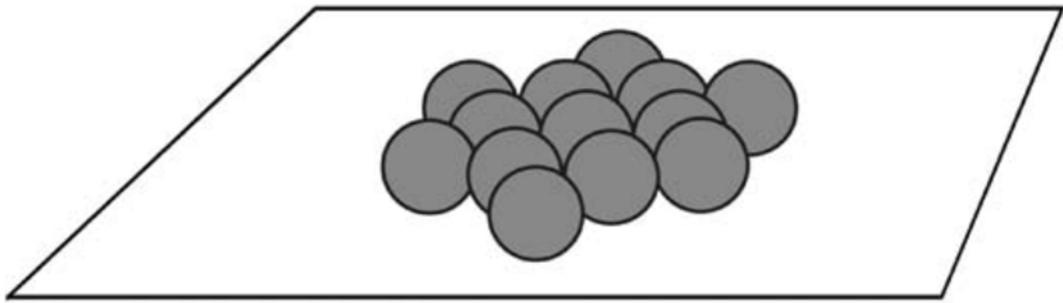
$$\Delta G_{crit} = \frac{8\pi V_m^2 \sigma^3}{3z^2 F^2 |\eta|^2} \quad (I.25)$$

Avec le volume critique de nucléi ( $V_{crit}=(4\pi/3)r_{crit}^3$ ) en divisant par le nombre d'Avogadro le volume molaire on obtient :

$$N_{crit} = \frac{16\pi N_A V_m^2 \sigma^3}{3z^3 F^3 |\eta|^3} \quad (I.26)$$

#### b) Nucléation bidimensionnelle (2D)

Parfois des nucléis bidimensionnels se forment à la surface (Figure I.17), des monocouches croissent à cause des fortes interactions entre le substrat et le métal déposé comme dans le processus de déposition sous tension (Under Potential Deposition ou UPD)



**Figure I.17** : nucléation bidimensionnelle (2D).

Le cluster formé de  $N$  atomes a presque une forme circulaire. Des équations semblables à celles de la nucléation tridimensionnelle peuvent être dérivées pour la nucléation bidimensionnelle.

*c) Nucléation instantanée et progressive*

En général la nucléation d'un métal sur un substrat différent est supposée de prendre place dans les sites actifs de surface telles que les marches ou à des défauts de surface. La densité des sites actifs  $N_0$  représente le nombre total de sites possible pour la nucléation et il peut dépendre du potentiel. La densité de nucléi en fonction de temps,  $N(t)$ , est donnée par la relation[12]

$$N(t) = N_0[1 - e^{-A_N t}] \quad (\text{I.27})$$

Où  $A_N$  est la constante de vitesse de nucléation.

Il y a deux cas limites pour cette équation pour les étapes initiales de la nucléation (petites valeurs de  $t$ ) :

1. Pour une grande constante de nucléation, l'équation se réduit à

$$N \approx N_\infty \quad (\text{I.28})$$

Ce qui veut dire que tous les sites sont convertis en nucléis instantanément, c'est pourquoi elle est appelée nucléation instantanée.

2. Pour  $A$  petite et  $t$  petit, et en utilisant l'approche  $-e^{-At} \approx -1 - At$  l'équation devient

$$N \approx A_N N_\infty t \quad (\text{I.29})$$

Dans ce cas le nombre de nucléis est en fonction de temps et la nucléation est dite progressive.

Hills, Schiffrin et Thomson [13] ont calculé le courant de  $N_0$  nucléis qui croissent indépendamment les uns des autres :

$$i = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} N_0 t^{1/2} \quad (\text{I.30})$$

Ils ont également calculé une équation pour une augmentation progressive du nombre de centres de nucléation :

$$i = \frac{2}{3} zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} N_0 A_N t^{3/2} \quad (\text{I.31})$$

Sur la base de ces considérations, Scharifker et Hills ont dérivé les équations qui décrivent les courantes transitoires [14, 15]. L'équation de la densité de courant en fonction de temps pour la nucléation instantanée est :

$$i(t) = \frac{zF\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \left\{ 1 - \exp \left[ -N_0 \pi D t \sqrt{\left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)} \right] \right\} \quad (\text{I.32})$$

L'équation de la densité de courant en fonction de temps pour la nucléation progressive est :

$$i(t) = \frac{zF\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{2}{3} A N_0 \pi D t \sqrt{\left(\frac{8\pi c M}{\rho}\right)} \right] \right\} \quad (\text{I.33})$$

La normalisation des équations (I.45) et (I.46) donne alors :

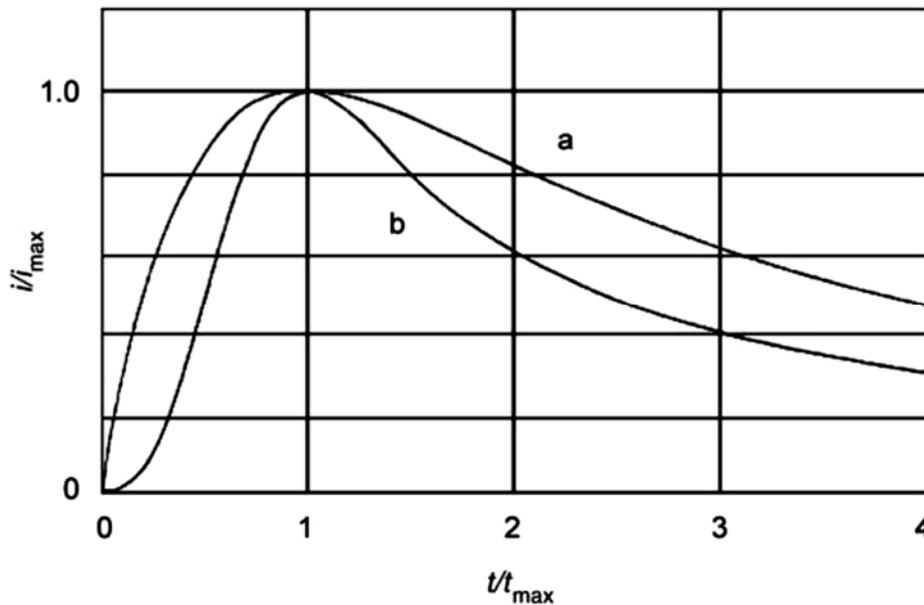
Pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[ 1 - \exp \left( -1.2546 \frac{t}{t_{max}} \right) \right]^2 \quad (\text{I.34})$$

Pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2} \right) \right]^2 \quad (\text{I.35})$$

La confrontation des données expérimentaux avec ces deux cas extrêmes permet de déterminer le type de nucléation (Figure I.18).



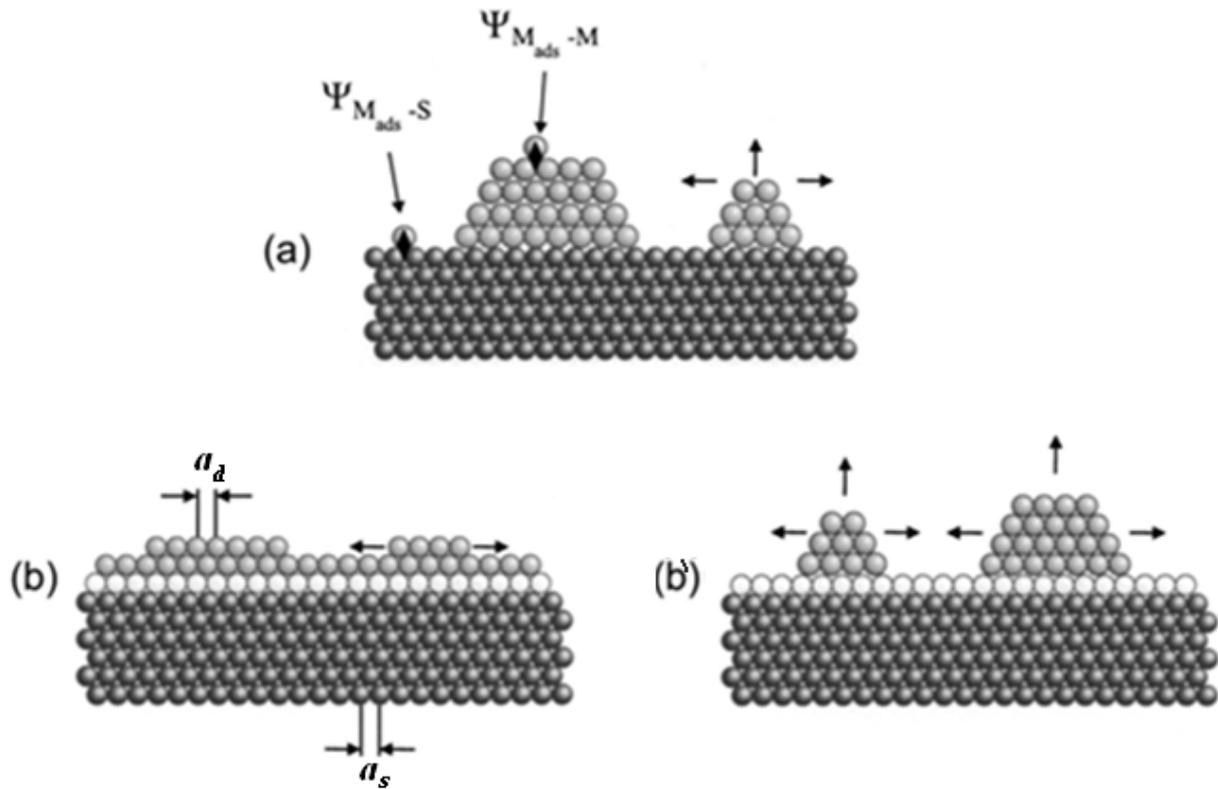
**Figure I.18** : Nucléation instantanée et nucléation progressive, selon les Eqs. (I.34) et (I.35),  
 a) Nucléation instantanée et b) Nucléation progressif.

### I.2.3.2 Croissance cristalline

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper. Il est généralement admis qu'il existe trois modes de croissance cristalline sur une surface [16]. Lors de l'électrocristallisation d'un métal Me sur un substrat étranger on a en premier lieu la formation de Me-adatome [17]. Les énergies d'interactions adatome-adatome (Me-Me)  $\Psi_{Me-Me}$  et adatome-substrat (Me-S)  $\Psi_{Me-S}$  et aussi le désaccord paramétrique  $f$  (ou misfit) entre la couche déposée et le substrat sont les paramètres déterminants du mode de croissance [18] :

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s} \quad (I.36)$$

Où  $a_s$  et  $a_d$  sont respectivement les paramètres de maille en volume des phases stables du substrat et du dépôt.



**Figure I.19 :** Représentation schématique des différents modes de croissance cristalline.

On considérant le processus de l'électrocristallisation à des conditions proches de l'équilibre, (faible surtension et effet cinétique faible), et en ne tenant pas compte de la formation d'alliages, deux modes peuvent être schématiquement illustrées (Figure I.19).

- i)  $\Psi_{Me-S} \ll \Psi_{Me-Me}$  : la nucléation et la croissance à trois dimensions prend place dans la gamme de surtension ( $\eta = E - E_{Me/Me^+} < 0$ ) ce qui correspond au mécanisme de *Volmer-Weber* [20] (Figure I.19 a), dans ce cas la croissance ne dépend pas de facteur de désaccord paramétrique ( $f$ ).
- ii)  $\Psi_{Me-S} \gg \Psi_{Me-Me}$  : Dans ce cas, une ou plusieurs monocouches de Me peut être déposée dans la gamme sous-tension ( $\eta = E - E_{Me/Me^+} > 0$ ), deux mode de croissance sont possibles qui dépendent de facteur de désaccord paramétrique [19] :
  - Si  $f$  est petit la croissance se fait selon le mécanisme couche par couche ou de *Frank-van Der Merwe* (2D) [20] (Figure I.19-b).
  - Si  $f$  est grand la croissance débite couche par couche et se poursuit en îlots selon le mode *Stranski-Krastanov* (2D-3D) [21] (Figure I.19-b').

### I.3 Electrodeposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

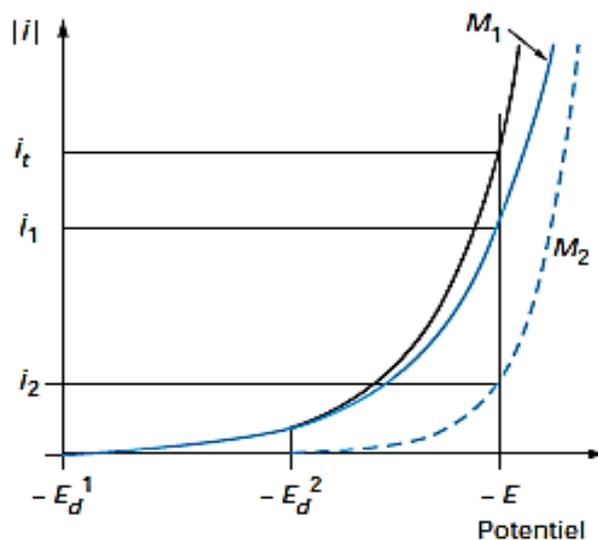
#### I.3.1 Thermodynamique de l'électrodeposition des alliages

Soient deux métaux  $M_1$  et  $M_2$ , l'électrodeposition de ces deux métaux est possible s'il existe un potentiel  $E$  où les densités du courant partiel de chacun des deux métaux,  $i_1$  et  $i_2$ , ne sont pas nulles. Lorsque les deux métaux ne forment pas des composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire :

$$E_d^{alliage} = E_d^1 = E_d^2 \quad (I.37)$$

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (I.38)$$

Où  $E_d^1$  et  $E_d^2$  sont les potentiels de déposition de  $M_1$  et  $M_2$  respectivement,  $E_1^0$  et  $E_2^0$  les potentiels standards,  $z_1$  et  $z_2$  nombres d'électrons échangés,  $a_1$  et  $a_2$  activités des ions métalliques et  $\eta_1$  et  $\eta_2$  surtensions de déposition.



**Figure I.20 :** Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants  $M_1$  et  $M_2$ .

La figure I.20 montre que dans la zone de potentiels entre  $E_d^1 (i = 0)$  et  $E_d^2 (i = 0)$ , seul le métal  $M_1$  se dépose. La formation du codépôt apparait lorsque le potentiel est inférieur à  $E_d^2 (i = 0)$ , le potentiel de décharge du constituant le plus noble. Au potentiel  $E$ , il passe un courant total  $i_T = i_1 + i_2$ . La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants  $i_1$  et  $i_2$ . La fraction du courant  $\frac{i_1}{i_T}$  sert à déposer le métal  $M_1$  et la fraction du courant  $\frac{i_2}{i_T}$  sert à déposer le métal  $M_2$ .

Brenner [22] a classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition :

➤ *Codéposition régulière*

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [23-31]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible [26, 32-34].

➤ *Codéposition irrégulière*

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition de l'alliage.

➤ *Codéposition à l'équilibre*

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leur état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

➤ *Codéposition anormale*

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition des alliages du groupe de fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la

solution d'électrolyte. C'est le cas, de l'électrodéposition d'alliages suivants : Fe-Ni [35], Fe-Co [36], Zn-Co [37], Zn-Ni [38], Zn-Fe [39] et Ni-Co [40].

➤ *Codéposition induite*

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer, le cobalt ou le nickel [41, 42]. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

### I.3.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages

Considérons un électrolyte composé de deux éléments métalliques  $M_1$  et  $M_2$ . Ainsi dans un processus de l'électrodéposition, la densité du courant total est la somme de toutes les densités de courants partiels. Le dépôt de l'alliage binaire implique au moins deux réactions partielles, mais en général d'avantage : une pour la décharge de chacun des deux métaux et l'autre pour la réduction de l'eau :

$$i_T = \sum_i i(M_i) + i_H \quad (I.39)$$

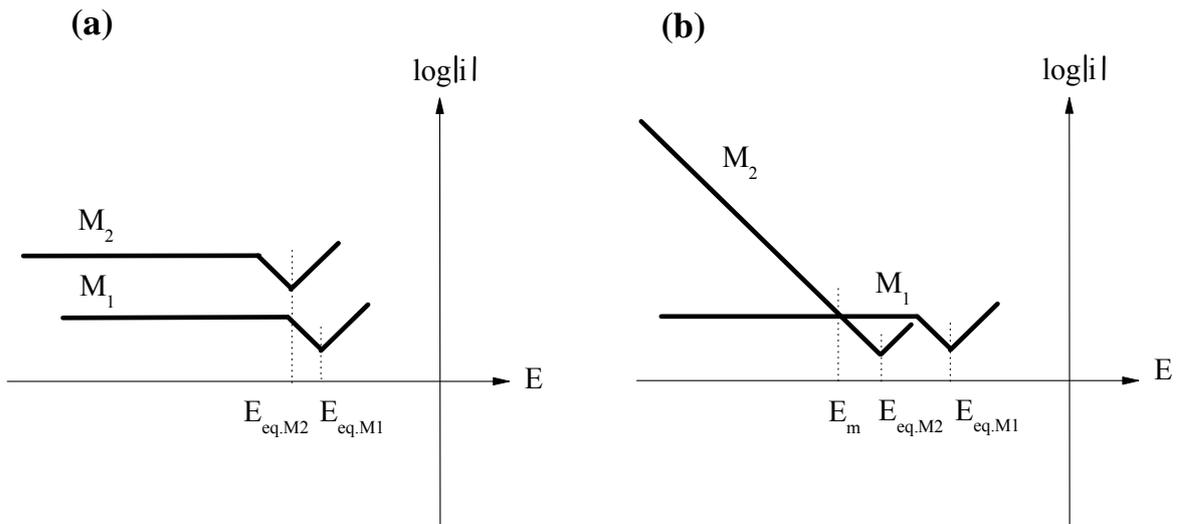
Avec

$$\sum_i i(M_i) = i_{M_1} + i_{M_2} \quad (I.40)$$

Où  $i_{M_1}$  et  $i_{M_2}$  sont les densités de courant partielle de réduction des espèces  $M_1$  et  $M_2$ , et  $i_H$  la densité du courant partielle correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce  $M_1$  et  $M_2$  au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces densités de courants partiels :

$$X_{M_1} = \frac{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}}\right)}{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}} + \frac{i_{M_2}}{n_{M_2}}\right)} \quad (I.41)$$

Où  $n_{M_1}$  et  $n_{M_2}$  les nombres d'oxydation des espèces  $M_1$  et  $M_2$ , respectivement.



**Figure I.21 :** Courbes  $\log i = f(E)$  de deux métaux  $M_1$  et  $M_2$ , où  $M_1$  est plus noble que  $M_2$ , (a) la déposition des deux métaux est régie par la diffusion, (b) la déposition de  $M_1$  est régie par la diffusion, celle de  $M_2$  par le transfert de charge.

La figure I.21 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité :

- ✓ Dans le cas (a) : la déposition des deux métaux est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.
- ✓ Dans le cas (b) : la déposition de l'espèce  $M_1$  est régie par la diffusion, alors que celle de  $M_2$  est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre  $E_{eq,M1}$  et  $E_m$  (potentiel imposé), l'alliage est majoritairement composé de l'élément  $M_1$ , puis majoritairement composé de l'élément  $M_2$  pour des potentiels inférieurs.

Landolt [43] a classé la déposition des alliages en trois groupes. Sa classification est basée sur la cinétique de processus de déposition, c'est-à-dire à la fois le transfert de charge et le transport de matière :

➤ *Codéposition non interactive*

Les densités de courant partielles de dépôts de chacun des métaux sont indépendantes les unes des autres : elles sont les mêmes que si les éléments étaient déchargés séparément. C'est un cas assez rare, observé pour les dépositions de Cu-Ni dans certaines conditions particulières.

➤ *Codéposition couplés par le transfert de charge*

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

- ✓ Codéposition inhibée : le transfert du métal  $M_1$  est ralenti par celui de  $M_2$ . C'est le cas du dépôt d'alliage Zn-Ni ou la décharge du nickel est considérablement inhibée par celle du zinc.
- ✓ Codéposition catalysée : le transfert du métal  $M_1$  est accéléré par celui de  $M_2$ . C'est le cas du dépôt des alliages de métaux du groupe de fer. Pour les alliages Fe-Ni, la décharge du fer est catalysée par celle du nickel.

➤ *Codéposition couplée par le transport de matière*

La densité de courant partielle de dépôt du métal  $M_1$  dépend du transport de l'espèce X. Par exemple, la réduction d'une espèce complexée peut relâcher des ligands à la surface de la cathode qui modifient les conditions d'équilibre de complexation et par conséquent, influent sur la vitesse de réduction du métal codéposé.

### **I.3.3 Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages**

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt engendré (propriétés physico-chimiques et mécaniques) dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tels que :

- Le potentiel ou la densité du courant imposé à la cathode,
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse,
- La nature et la composition du bain,
- Les conditions hydrodynamiques (agitation de la solution),
- La nature du métal à déposer,
- La nature du substrat et son état de surface,
- La température d'électrolyse,
- Le pH de la solution,
- Les additifs organiques ou minéraux.

L'effet de chaque paramètre peut être prédit, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire. Dans notre étude nous nous limitons à l'effet des additifs organiques.

### I.3.4 Effet des additifs organique sur l'électrodéposition des métaux et alliages

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents organiques est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. Durant les travaux de développement d'un matériau magnétique performant, de nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de l'ajout de ces composés organiques dans les bains d'électrolyse lors de l'électrodéposition de tous ces films magnétiques [44-48]. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline [49-51], la taille de grain raffiné [46, 47] et les contraintes résiduelles réduites [52-54]. Le tableau I.2 répertorie quelques additifs et leurs fonctions.

Type de substance	Fonction	Exemple
Sel de métal	Fournir les ions métalliques	Ni (II)-sulfate, Cu (II)-sulfate
Agent tensioactif	Réduire la tension de surface de l'électrolyte	Lauryl sulfate, alkylsulfonates fluorés
Acide faible	Tamponner le pH	L'acide borique
Agent complexant	Stabiliser l'électrolyte, influence la sélectivité du procédé de dépôt en électrodéposition d'alliage	1,2-Ethylendiamine Citrate
Sels	Augmenter la conductivité de l'électrolyte	Le chlorure de sodium
Brillanteur	Améliorer ou causer une surface brillante du dépôt	Thiourea
Niveleur	Réduire la rugosité de la surface du dépôt	Coumarine

**Tableau 1.2 :** Exemple des constituants chimiques des solutions d'électrolytes et de leurs fonctions.

La saccharine, comme additif organique, a longtemps été utilisée dans l'électrodéposition pour réduire les contraintes internes des dépôts et à affiner la structure du grain [55]. Les molécules de saccharine sont adsorbées d'une manière réversible sur les sites actifs de la surface de l'électrode, ce qui bloque les sites actifs et réduit la vitesse de croissance des cristaux. De plus, la diffusion en surface des atomes adsorbés est entravée par des molécules organiques adsorbées [56]. La saccharine est particulièrement efficace pour réduire les contraintes résiduelles et l'amélioration de la qualité du film [56]. La présence de la saccharine dans les solutions d'électrodéposition a comme conséquence leur incorporation dans le dépôt magnétique [54, 57-61]. Si la quantité de saccharine incorporés est petit, il est généralement considéré comme bénéfique [47, 57]. Cependant, la présence importante de sulfures ou S-contenu dans les molécules organiques en dépôt magnétique peut avoir un effet néfaste sur la résistance à la corrosion de l'alliage [62].

D'autre part, lorsque la déposition à haut débit est nécessaire, le métal est déposé à partir d'une solution simple ne contenant pas d'agent complexant. Jusqu'au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, l'agent complexant le plus couramment utilisé était le cyanure. De nombreux métaux tels que Au, Ag, Cu, Ni, Co, Cd et Zn ont été déposés à partir des bains alcalins contenant du KCN. Cette pratique a été abandonnée pour des considérations environnementales, en dépit du fait que c'était la plus satisfaisante du point de vue technique. Le cyanure a été remplacé par d'autres agents complexant, des poly-acides organiques, principalement ayant deux ou plusieurs groupes carboxyliques, tels que le citrate. L'objectif principal de la formation du complexe est de ralentir la cinétique de la réaction d'électrodéposition. En effet, la diminution de la densité de courant d'échange correspond à l'augmentation de la résistance faradique, c'est à dire la résistance associée au processus de transfert de charge. Cela conduit généralement à une meilleure uniformité de la couche déposée et une meilleure fluidité et la brillance du dépôt [63].

## **I.4 Survol de la littérature**

### **I.4.1 Propriétés et applications du Cobalt [64]**

Situé entre le fer et le nickel dans le tableau périodique, le cobalt a de nombreuses propriétés similaires à ces deux autres métaux de transition plus familiers. Sa température de fusion (1493 °C), densité (8,85 g/cm<sup>3</sup>), coefficient de dilatation thermique (13,8 / K), la conductivité thermique (69,0 W/m·K), et le module élasticité (210 GPa) sont tous assez similaires aux valeurs de fer et de nickel. Toutes les trois sont ferromagnétique, mais la

température de Curie de cobalt, 1123 °C est considérablement plus élevée que celle du fer (770 °C) ou de nickel (358 °C). Le cobalt peut se présenter en deux structure cristalline, l'hexagonal compacte (hcp) et cubique à face centré (cfc). Cette structure est largement influencée par les principaux éléments d'alliage de cobalt où le chrome, le tungstène et le molybdène stabilisent la phase hcp, tandis que le fer et le nickel stabilisent la structure cfc. L'utilisation du cobalt peut être classé comme métallurgiques et non métallurgiques. Les utilisations non métallurgiques incluent l'utilisation de composés de cobalt dans les produits chimiques (par exemple, les catalyseurs et les adhésifs...). Les utilisations métallurgique incluent la résistance à la chaleur, l'usure et la corrosion, l'utilisation du cobalt dans les alliages à base de nickel (le plus grand secteur d'utilisation du cobalt), alliages à base de fer, matériaux magnétiques... etc.

#### I.4.2 Propriétés et applications du molybdène [63]

Molybdène (Mo) est un métal blanc argenté, dur, assez ductile et réfractaire approprié pour les alliages qui sont nécessaires pour présenter une combinaison de haute résistance et une rigidité à des températures plus élevées que 1650 °C. Les propriétés de molybdène sont listées dans le Tableau I.3.

Propriétés	Valeur pour Mo
Numéro atomique	42
Masse atomique, M (g mol <sup>-1</sup> )	95.9
États d'oxydation	2, 3, 4, 5, 6
Structure cristalline	Bcc
Densité, ρ (g cm <sup>-3</sup> )	10.1
Température de fusion (°C)	2,607
Coefficient de dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )	5.5×10 <sup>-6</sup>
Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	147
Module de Young d'élasticité (GPa)	343
Dureté (MPa)	1,500-6,500

**Tableau I.3** Propriétés de molybdène.

On trouve du molybdène dans les minerais de molybdénite ( $\text{MoS}_2$ ) et wulfénite ( $\text{PbMoO}_4$ ). Le molybdène a le cinquième point de fusion le plus élevé de tous les éléments. Sa conductivité électrique est la plus élevée de tous les métaux réfractaires, environ un tiers de celle de Cu, mais plus élevées que celles de Ni, Pt et Hg. Il a une grande conductivité thermique, environ 50 % supérieure à celle de Fe, des aciers et des alliages à base de nickel, et par conséquent le Molybdène trouve une large utilisation en tant que résistant de chaleur. Ses propriétés mécaniques incluent la résistance à la traction élevée (il est plus souple et plus ductile que W). Son module d'élasticité spécifique élevé le rend attrayant pour les applications qui nécessitent à la fois une grande rigidité et un faible poids. La conductivité thermique élevée, faible coefficient de dilatation thermique et une faible chaleur spécifique de Mo fournir une résistance aux chocs thermiques et fatigue; ces propriétés sont également importants dans les applications électroniques. Plus de Mo est consommée annuellement que tout autre métal réfractaire. La principale utilisation de Mo est comme un élément d'alliage dans les aciers alliés, les outils en aciers, aciers inoxydables, et alliages à base de nickel et à base de cobalt. Dans ces matériaux, il augmente la trempabilité, la ténacité, et la résistance à la corrosion. Le molybdène est important dans l'industrie des missiles, où il est utilisé pour les parties structurelles à haute température. Dans les industries électriques et électroniques, le Mo est utilisé comme cathode supports pour les appareils radar, chapeaux d'extrémités de magnétron, les dissipateurs thermiques d'assemblage de Si pour les montages de puces de semi-conducteurs et des couches pulvérisées pour portails et des interconnexions sur des microcircuits intégrés.

#### **I.4.3 La codéposition induite du Mo avec les éléments du groupe du fer**

Certains éléments, tels que W, Mo, Ge et P ne peuvent être déposés seuls à partir de leurs solutions aqueuses. Néanmoins, ils peuvent être facilement codéposés avec des éléments du groupe du fer. Le terme de "*codéposition induite*" a été utilisé par Brenner en 1963 [22] pour décrire la situation où "*Un métal qui ne peut être déposé seul de sa solution aqueuse est codéposé en présence d'un autre métal, en formant un alliage*".

Ce terme a été d'abord utilisé pour décrire le dépôt chimique de l'alliage Ni-P [65], et plus tard pour l'électrodéposition des alliages de W et Mo avec les métaux du groupe du fer. Il est d'un grand intérêt du point de vue scientifique, ainsi que pour le développement des bains d'électrodéposition de comprendre le mécanisme de la codéposition induite. Cela peut sans

doute être considéré comme anormale dans le sens où la composition de l'alliage ne peut être prédite à partir des comportements électrochimiques des éléments d'alliage individuels.

Une des premières études approfondies sur l'électrodéposition des alliages de Mo avec des métaux du groupe du fer a été présentée par Brenner [22], où il a étudié les effets des conditions opératoires sur la teneur en Mo dans les alliages élaborés à partir de différents bains.

Les bains acides, pour l'électrodéposition des alliages de Mo, ont été divisées en deux types: des bains qui sont entièrement inorganique, et ceux qui contiennent des poly-acides organiques comme agents chélateurs. L'addition d'agents complexant organiques, tel que les acides qui ont plusieurs groupes carboxyliques, améliore considérablement la qualité des dépôts et augmente la teneur en Mo dans les alliages électrodéposées. Ceci a été attribué à la formation des complexes et l'insertion des composés de Mo partiellement réduits.

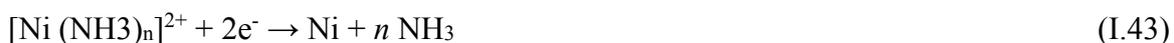
Les bains alcalins, qui sont considérés comme préférentiel, ont été répartis en plusieurs types, à savoir: les bains ammoniacaux, pyrophosphate, carbonate et des bains caustiques contenant des agents complexant organiques. Les bains ammoniacaux ont été les plus appropriés pour la codéposition des alliages M-Mo (avec M est un métal du groupe du fer) La présence d'ammoniac libre dans les bains a été prétendu être essentiel; car ce type de bain avait un rendement élevé. D'autre part, la concentration de Mo dans le dépôt était supérieure à sa concentration d'ions métalliques dans le bain.

Cependant, une théorie qui a été jugée satisfaisante pour expliquer la codéposition induite de Mo à partir de bain de pyrophosphate a été proposée par Myers [66]. Selon ce modèle, une couche d'hydroxyde de Mo et de métaux du groupe du fer se forme sur la cathode. L'hydroxyde du métal du groupe du fer modifie la perméabilité du film de manière à pouvoir être pénétré par les ions molybdates.

Ernst et Holt ont proposé une autre théorie [67, 68]. Selon cette théorie, le Mo est déposée en premier sous forme d'oxyde qui, en présence du métal du groupe du fer, pourrait être réduit en métal par l'hydrogène. Le nombre d'électrons non appariés dans le métal du groupe du fer était considéré comme un indice de sa capacité à former une liaison avec l'hydrogène et par conséquent de réduire l'oxyde de Mo [22].

Au cours des dernières années, plusieurs nouveaux articles ont été publiés, tentant d'expliquer le mécanisme de codéposition induite de Mo avec les métaux du groupe du fer. Podlaha et Landolt [69-71] ont étudié la codéposition de l'alliage Ni-Mo à partir de solutions de citrate ammoniacal. Ils ont examiné l'influence des conditions d'élaboration sur la composition de l'alliage à l'aide d'une électrode à disque tournant. Lorsque la concentration de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  en solution était beaucoup plus grande que celle de  $\text{MoO}_4^{2-}$  (à savoir  $\text{NiSO}_4$  1,0 M et 0,005 M  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), la teneur en Mo dans l'alliage augmentait avec la vitesse de rotation. Cela montre qu'une limitation partielle de transport de masse des ions molybdate était impliquée, ce qui a abaissé la teneur en Mo dans le dépôt. D'autre part, lorsque la concentration de  $\text{MoO}_4^{2-}$  dans l'électrolyte était de 0,4 M et celle de  $\text{Ni}^{2+}$  était de 0,005 M, la composition de l'alliage s'est avérée indépendante de la vitesse de rotation. En plus des effets de convection évoqués ci-dessus, il a été constaté que l'augmentation de la concentration des ions de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la concentration de  $\text{Cit}^{3-}$  (dans la limite de 0,75 M) ou la température a entraîné une augmentation de la teneur en Mo dans le dépôt sur une large gamme de densités de courant [69].

Sur la base des observations décrites ci-dessus, il a été postulé que le précurseur pour la déposition de l'alliage Ni-Mo est un complexe métallique intermédiaire mixte adsorbé sous forme de  $[\text{Ni-Cit}(\text{MoO}_2)]_{\text{ads}}^-$ . Cet intermédiaire peut être réduit, permettant ainsi la déposition de Mo. L'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , complexé soit avec le  $\text{Cit}^{3-}$  ou avec le  $\text{NH}_3$ , peut être réduit en parallèle avec Mo, selon les équations suivantes



La réaction de dégagement d'hydrogène est considérée comme une réaction secondaire, ce qui conduit à une réduction du courant efficace à des degrés variables, en fonction de la composition du bain et les conditions de l'électrodéposition. Dans les solutions neutres ou alcalines, cette réaction peut être écrite comme suite :



La séquence de réaction qui conduit à la codéposition induite de Mo avec Ni (ainsi qu'avec Co et Fe) est supposée être comme suite :



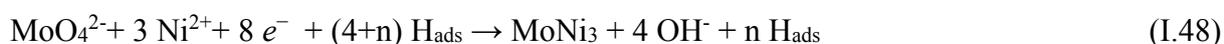


Ainsi, dans des solutions contenant un rapport de concentration  $[\text{MoO}_4^{2-}]/[\text{Ni}^{2+}]$  élevé, la formation de l'intermédiaire de Ni-Mo est limitée par la diffusion de  $[\text{NiCit}]^-$  vers la surface de la cathode. Comme la vitesse de dépôt des deux métaux est couplée, la composition de l'alliage ne varie pas avec la vitesse de rotation. En revanche, si la concentration de  $\text{Ni}^{2+}$  dans la solution est comparable ou supérieure à celle de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , la vitesse de formation de l'intermédiaire Ni-Mo est limitée par le transport de molybdate, tandis que le Ni peut être déposé en parallèle et sa vitesse de déposition étant indépendante de la vitesse de transport de masse. Augmentant soit la vitesse de rotation ou la concentration de molybdate la densité de courant partiel de déposition de Mo sera également augmenter, tandis que celle de déposition de Ni ne sera pas affecté [69]. Ainsi, il a été prouvé hors de tout doute que la codéposition induite de Mo avec le Ni ou autres métal du groupe du fer était dépendante de l'existence des ions de métaux du groupe du fer en solution.

Un autre mécanisme de codéposition induite de Mo a été suggéré par Chassaing et al. [72]. Pour l'électrodéposition d'alliages Ni-Mo à partir d'une solution de citrate d'ammoniaque. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées afin de mieux comprendre les différentes réactions qui se produisaient à la surface de l'électrode lors de la déposition. Le mécanisme proposé est basé sur une réduction multi-étape d'espèces molybdate. Une couche  $\text{MoO}_2$  est formée par réduction de l'ion molybdate comme dans l'équation I.58. Ensuite, si  $\text{Ni}^{2+}$  libre est présent en solution, cet oxyde peut d'abord se combiner avec le Ni, selon la réaction suivante :



Une couche de 25 nm d'épaisseur avec un rapport atomique Ni / Mo de 4:1 a bien été détecté par spectroscopie d'émission atomique et Energie Dispersive de rayons X (AES et EDX). L'oxyde mixte de Ni-Mo est revendiqué pour catalyser la réaction d'évolution d'hydrogène (REH). Ensuite, lorsque la polarisation est augmentée, l'oxyde mixte est encore réduit à un composé qui inhibe la REH à la surface et qui est plus catalytique pour la réduction d'ions molybdate et de nickel, formant un alliage selon la réaction:



La REH est prétendu avoir lieu dans ce cas en raison de la fonction alcool de l'ion citrate, qui est une réaction peu probable dans des solutions à pH 9,5. Dans la dernière étape, à polarisation plus élevée, la décharge de Mo est limitée par la diffusion, en raison de la faible concentration de molybdate dans l'électrolyte, ce qui diminue la teneur en Mo dans l'alliage déposé.

La formation d'un intermédiaire, qui est ensuite réduit pour former Mo soit avec Ni, Fe ou Co agissant comme un catalyseur, a été également affirmé, par des études in situ de spectroscopie Raman [73, 74]. Bien que la composition exacte de l'intermédiaire n'ait pas été identifiée dans ces études, il a été démontré que, à faible polarisation cathodique, les principales espèces à la surface de l'électrode étaient des polymolybdates, qui pourraient être réduits en Mo (IV) à une polarisation cathodique plus élevée. Les espèces de Mo (IV) pourraient être encore réduites à des atomes Mo seulement lorsque des cations du métal du groupe du fer étaient présents dans l'électrolyte.

Crousier et al. [75] ont examiné le rôle de dégagement d'hydrogène dans le procédé de dépôt d'alliages Ni-Mo sur différents substrats (carbone vitreux, Ni et Pd). Il a été constaté que sur les substrats Ni et carbone vitreux des dépôts brillants et lisses ont été formés, tandis que sur le Pd aucun dépôt n'a été formé. Cette observation est liée à l'absorption et la diffusion de l'hydrogène atomique en Pd, ce qui empêche sa disponibilité pour le processus de déposition d'alliage. Par conséquent, il a été conclu que l'hydrogène joue un rôle important dans l'électrodéposition de l'alliage.

Gómez et al. [76] ont électrodéposés l'alliage magnétique Co-Mo à partir d'un bain de sulfate de citrate sur des électrodes de carbone. Bien que l'objet de leur étude n'était pas d'élucider le mécanisme de la codéposition induite, il a été persuadé que l'hydrogène ne pourrait être responsable de la formation de Mo dans le système Co-Mo, parce que sa concentration était assez faible et parce qu'un autre mécanisme devait expliquer le rôle de citrate ou anions polycarboxylates présents en solution. Le processus de dépôt de l'alliage a été favorisé lorsque le molybdate était présent en solution en faibles concentrations. Ainsi, les auteurs ont adopté le modèle de Podlaha et Landolt, selon lequel un complexe mixte de cobalt (II), de citrate et de dioxyde de molybdène est adsorbé à la surface puis réduit pour former le Mo.

**I.5 Conclusion**

Ce chapitre nous a permis en premier lieu d'avoir une idée sur les systèmes micro-électro-mécanique ainsi d'avoir un aperçu sur l'historique de développement de ces minuscules composantes qui font partie de notre vie quotidienne. En second lieu, nous avons donné des principes fondamentaux sur l'électrodéposition des métaux, où on a vu les différents phénomènes et lois de nucléation et de croissance électrochimique qui interviennent lors de la déposition des métaux et alliages. Enfin, une étude bibliographique sur l'électrodéposition induite du Mo avec les éléments du groupes du fer a été présentée afin de voir les effets des différents paramètres sur le processus de la déposition induite et les propriétés des dépôts.

**Références :**

- [1] R. Ghodssi, P. Lin, *MEMS Materials and Processes Handbook* Springer (2011).
- [2] G.T.A. Kovacs, *Micromachined Transducers Source book*, McGraw-Hill, New York, (1998).
- [3] K.S. Lion, *Transducers: Problems and Prospects, IEEE Transactions on Industrial Electronics and Control Instrumentation*, Vol. IECI-16, No.1, pp. 2-5, July 1969.
- [4] White, R.M., A Sensor Classification Scheme, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol UFFC-34, No.2, pp. 124-126, March 1987.
- [5] L. Ristic, *Sensor Technology and Devices*, Artech House, London (1994).
- [6] M. Paunovic, M. Schlesinger. "Fundamentals of Electrochemical Deposition", John Wiley & Sons Inc. second edition (2006).
- [7] W. Schmickler, "Interfacial Electrochemistry" Oxford University Press (1996).
- [8] Waldfried Plieth "Electrochemistry for Materials Science" Elsevier (2008).
- [9] I. Tafel, *Z. Phys. Chem.* 50, 641 (1905).
- [10] T. Erdey-Gruz et M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* A150, (1930) 203
- [11] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London* A243 (1951) 299.
- [12] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [13] G.J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thomson, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 657.
- [14] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [15] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [16] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, "Electrochemical Phase Formation and Growth: an introduction to the initial stages of metals deposition" VCH Weinheim Germany (1996).
- [17] W. Obrentov, I. Schmidt et W.J. Lorenz, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 209
- [18] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.
- [19] M. Volmer, *Kinetik Der Phasenbildung*, Steinkopf, Dresden, (1939).
- [20] F.C. Frank, J.H van Der Merwe, *Proc. R. Soc.* A198 (1949) 205.
- [21] L. Krastanov, Stranski, *Sitzber. Akad. Wiss Wien*, B 146 (1938) 797
- [22] A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principle and Practice", Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [23] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [24] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63.
- [25] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 261.
- [26] L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1513.
- [27] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C731.

- [28] R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, *Electrochem. Commu.* 10 (2008) 1909.
- [29] I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M. G. Mahjani, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 33 (2008) 4367.
- [30] S. K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bahattacharya, G. K. Dey, *J. Alloys. Compd.* 475 (2009) 676.
- [31] M. Safak, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Mater.* 304 (2006) e784.
- [32] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [33] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.
- [34] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, *J. Alloys. Compd.* 453 (2008) 15.
- [35] J. Zarpellon, H. F. Jurca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, D. H. Mosca, *J. Colloid. Interf. Sci.* 316 (2007) 510.
- [36] J-Y. Fei, G. D. Wilcox, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2693.
- [37] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2897.
- [38] E. Gomez, E. Pelaez, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 469 (1999) 139.
- [39] A. N. Correia, S. A. S. Machado, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1733.
- [40] M. Svensson, U. Wahlstrom, G. holmbom, *Surf. Coat. Technol.* 105 (1998) 218.
- [41] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 137.
- [42] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 29.
- [43] D. Landolt, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1075.
- [44] L.T. Romankiw, D.A. Thompson, US Patent 4,295,173 (1981).
- [45] N. Robertson, H.L. Hu, C. Tsang, *IEEE Trans. Magn.* 33 (1997) 2818.
- [46] I. Tabakovic, S. Riemer, V. Inturi, P. Jallen, A. Thayer, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 219.
- [47] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, *Nature* 392 (1998) 796.
- [48] T. Osaka, T. Yokoshima, D. Shiga, K. Imai, K. Takashima, *Electrochem. Solid St. Lett.* 6 (2003) C53.
- [49] T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai, Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soci.* 146 (1999) 3295.
- [50] E.I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, Y. Hsu, P. Kern, J. W. Lam, M. Ramasubramanian, N. Robertson, L.T. Romankiw, H. Xu, *IBM J of Res. Dev.* 49 (103) (2005).

- [51] S.R. Brankovic, N. Vasiljevic, N. Dimitrov, in: M. Paunovic, M. Schlesinger (Eds.), “*Applications to Magnetic Recording and Microelectronic Technologies, Modern Electroplating V*”, John Willey and Sons Inc., 2010, p. 573 (Chapter 27).
- [52] B.N. Popov, K.-M. Yin, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1321.
- [53] I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, V. Venkatasamy, M. Kief, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 9035.
- [54] S. Riemer, J. Gong, M. Sun, I. Tabakovic, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2009) D 439.
- [55] H. Natter, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19525.
- [56] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1186.
- [57] S.R. Brankovic, N. Vasiljevic, T.J. Klemmer, E.C. Johns, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C 196.
- [58] J. Edwards, *Trans. Inst. Met. Finish.* 39 (1962) 52.
- [59] S.R. Brankovic, R. Haislmaier, N. Vasiljevic, *Electrochem. Solid St. Lett.* 10 (2007) D 67.
- [60] T. Osaka, M. Takai, Y. Sogawa, T. Momma, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, *J. Electrochem Soc.* 146 (1999) 2092.
- [61] J. George, S. E. Bae, D. Litvinov, J. Rancheler, S.R. Brankovic, *J. Electrochem Soc.* 155 (2008) D589.
- [62] G.S. Frankel, V. Brusica, R.G. Schad, J.W. Chang, *Corros. Sci.* 35 (1993) 63.
- [63] C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco, *Modern Aspects of Electrochemistry No. 42* chapitre 4 Springer (2008).
- [64] J.R. Davis, *Alloying : understanding the basics*, ASM International USA (2011)
- [65] A. Brenner, D. E. Couch, E. K. Williams, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 44 (1950) 109.
- [66] H. S. Myers, PhD thesis, Columbia University, USA 1941.
- [67] D. W. Ernst, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.* 102(1955) 461.
- [68] D. W. Ernst, R.F. Amlie, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 686.
- [69] E. J. Podlaha. D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) L149.
- [70] E. J. Podlaha. D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 885.
- [71] E. J. Podlaha. D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 893.
- [72] E. Chassaing, K. V. Quang, R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* 19 (1989) 839.
- [73] Z. J. Niu, S. B. Yao, S. M. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* 455 (1998) 205.
- [74] Y. Zeng, Z. Li, M. Ma, S. Zhou, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 36.
- [75] J. Crousier, M. Eyraud, J. P. Crousier, J. M. Roman, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 749.
- [76] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 109.

# Chapitre II

**Techniques d'élaborations et de caractérisations des  
codépôts**

Ce second chapitre présente une description générale des différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration (électrochimiques) et de caractérisation (structurales, morphologiques et magnétiques) de nos échantillons. Une description des conditions d'élaboration, de l'électrolyte, et le montage effectué permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leurs tours présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur performance dans l'étude de l'électrodéposition des métaux. Les méthodes de d'analyse de la composition élémentaire (EDX), de la morphologique (MEB et AFM) et de la structure (DRX) permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus par les techniques électrochimiques. Les propriétés magnétiques de couches élaborées ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) à température ambiante.

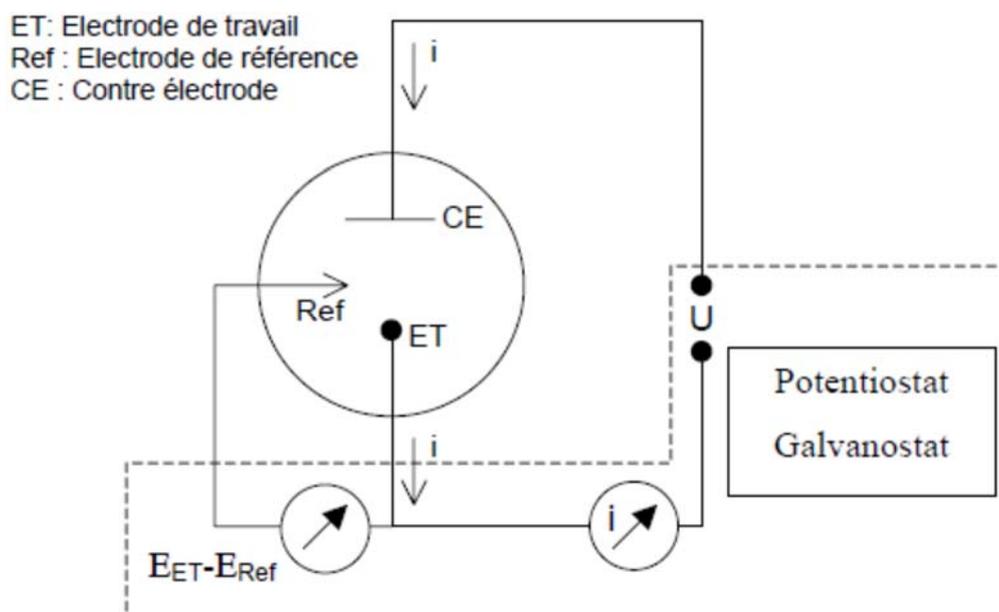
## **II.1 Montage électrochimique**

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée.

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les méthodes principalement utilisées sont la voltammétrie cyclique et la chronoampèremétrie.

Le dispositif électrochimique généralement utilisé peut être schématisé comme le montre la figure II.1. Ce type de montage peut être utilisé dans les expériences à potentiel contrôlé ou à courant contrôlé.

Dans le premier cas, on utilise la fonction potentiostat du potentiostat/galvanostat. Elle va permettre d'ajuster la différence de potentiel  $U$  imposée entre la contre électrode et l'électrode de travail de façon à fixer celle entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ( $E_{ET}$   $E_{ER}$ ), afin qu'elle s'ajuste à la valeur désirée par l'expérimentateur.



**Figure II.1:** Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique.

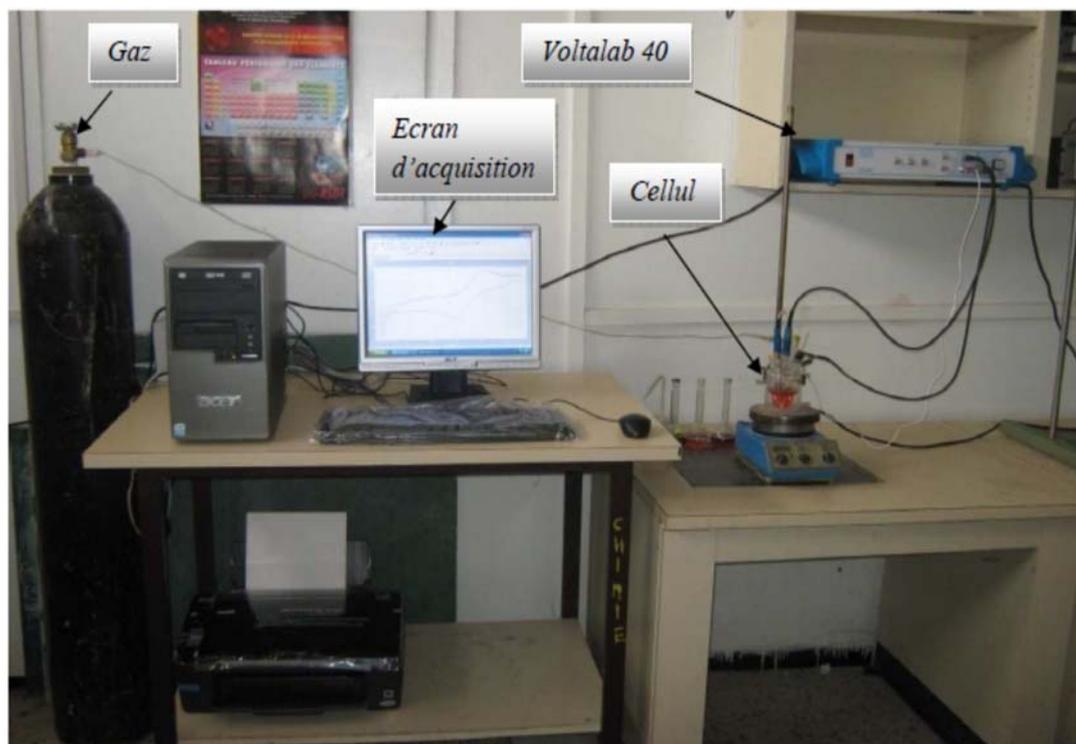
Ce montage permet de s'affranchir des réactions parasites qui pourraient avoir lieu à la contre-électrode et qui causeraient une dérive de la différence de potentiel imposée. On enregistre l'évolution en fonction du temps du courant  $i(t)$  qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Dans le deuxième cas, on utilise la fonction galvanostat de l'appareil. On impose l'intensité du courant  $i$  qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode. On mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ( $E_{ET} - E_{ER}$ ). Bien que l'asservissement en courant ne nécessite pas l'utilisation d'une électrode de référence, il est préférable de lire le potentiel par rapport à celle-ci afin de pouvoir comparer des expériences différentes. En effet, l'électrode de référence nous donne un repère en potentiel.

### II.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes (Figure II.2). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée l'azote.

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab 40.

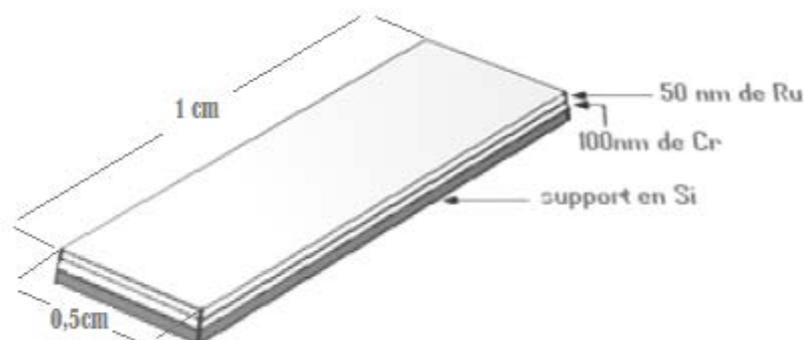


**Figure II.2 :** *Dispositif expérimental.*

### II.1.2 Les électrodes

Le montage à trois électrodes utilisé est constitué de :

- L'électrode de référence : qui est au calomel saturé (ECS :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCL}$  :  $E_{\text{ref}} = 0.24$  V/ENH)
- L'électrode auxiliaire (anode ou contre électrode) est une plaque de platine de  $1\text{cm}^2$  de surface.
- l'électrode de travail est le substrat de dépôt, il est constitué d'un wafer de silicium d'orientation (100) sur laquelle ont été déposés par évaporation sous vide (sputtering) successivement 100 nm de chrome (Cr) qui joue le rôle d'une couche d'accrochage et 50 nm de ruthénium (Ru) une couche tampon.



**Figure II.3 :** *Electrode de travail (substrat).*

## II.2 Méthodes expérimentales

### II.2.1 Techniques électrochimiques

#### II.2.1.1 Voltammétrie cyclique (VC) [3-5]

Sur les bases de la polarographie, une variété de techniques électroanalytiques instrumentales a été élaborée et employée. De toutes les méthodes disponibles pour étudier les processus à l'électrode, les méthodes à balayage de potentiel sont probablement les plus utilisées. Ils consistent d'appliquer une variation continue de potentiel en fonction du temps à l'électrode de travail. Les techniques de balayage de potentiel sont utilisées généralement à des électrodes stationnaires mais elles peuvent être utilisées aussi à des électrodes hydrodynamiques. Son utilisation principale a été pour diagnostiquer les mécanismes des réactions électrochimiques, pour l'identification des espèces présentes en solution et pour l'analyse semi-quantitative de la vitesse de réaction.

La technique voltammétrique enregistre le courant traversant l'électrode de travail en fonction du temps lors de l'application d'un balayage de potentiel, la variation de potentiel est une fonction linéaire de temps :

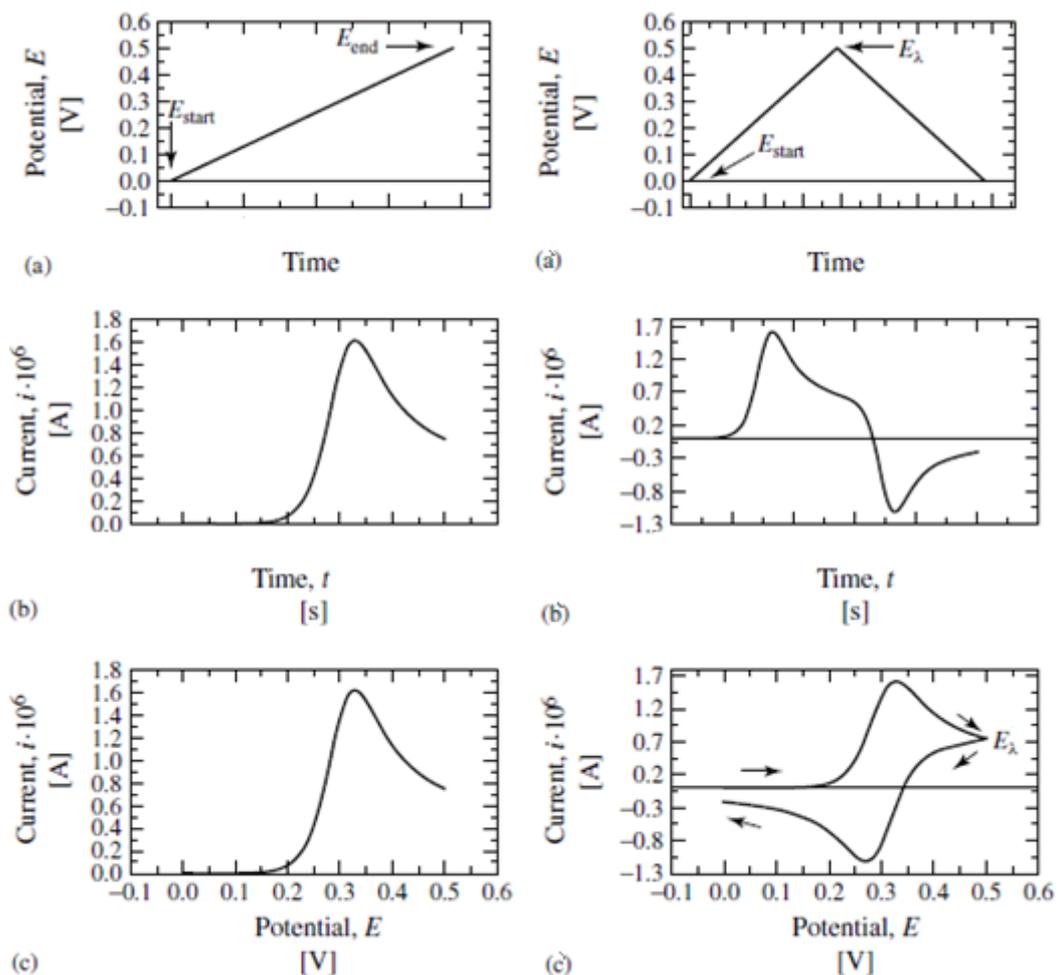
$$E(t) = E_{in} \pm vt \quad (\text{II.1})$$

Où  $E_{in}$  est le potentiel initial (à  $t=0$ ), le signe (+) pour la direction anodique et le signe (-) pour la direction cathodique. Du moment où le potentiel varie aussi avec le temps, les résultats sont habituellement présentés comme  $i$  en fonction de  $E$  (Figure II.2).

La modélisation des voltampérogrammes n'est pas évidente. En effet, elle met en jeu un nombre important de paramètres tels que la vitesse de balayage en tension ( $v_b$ ), le potentiel d'inversion du sens de balayage sans compter ceux de la réaction électrochimique elle-même. L'étude théorique de ce type de courbe nécessite la résolution des équations de diffusion par des méthodes intégrales utilisant des transformées de Laplace et des produits de convolution. Cette résolution n'est pas le propos de ce mémoire et ne sera donc pas développée ici. Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel.

En effet, lors du balayage aller ( $E_{in} < E(t) < E_f$ ), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme (Figure II.4). On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ( $E_f < E(t) < E_{in}$ ), il va

y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique. Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique

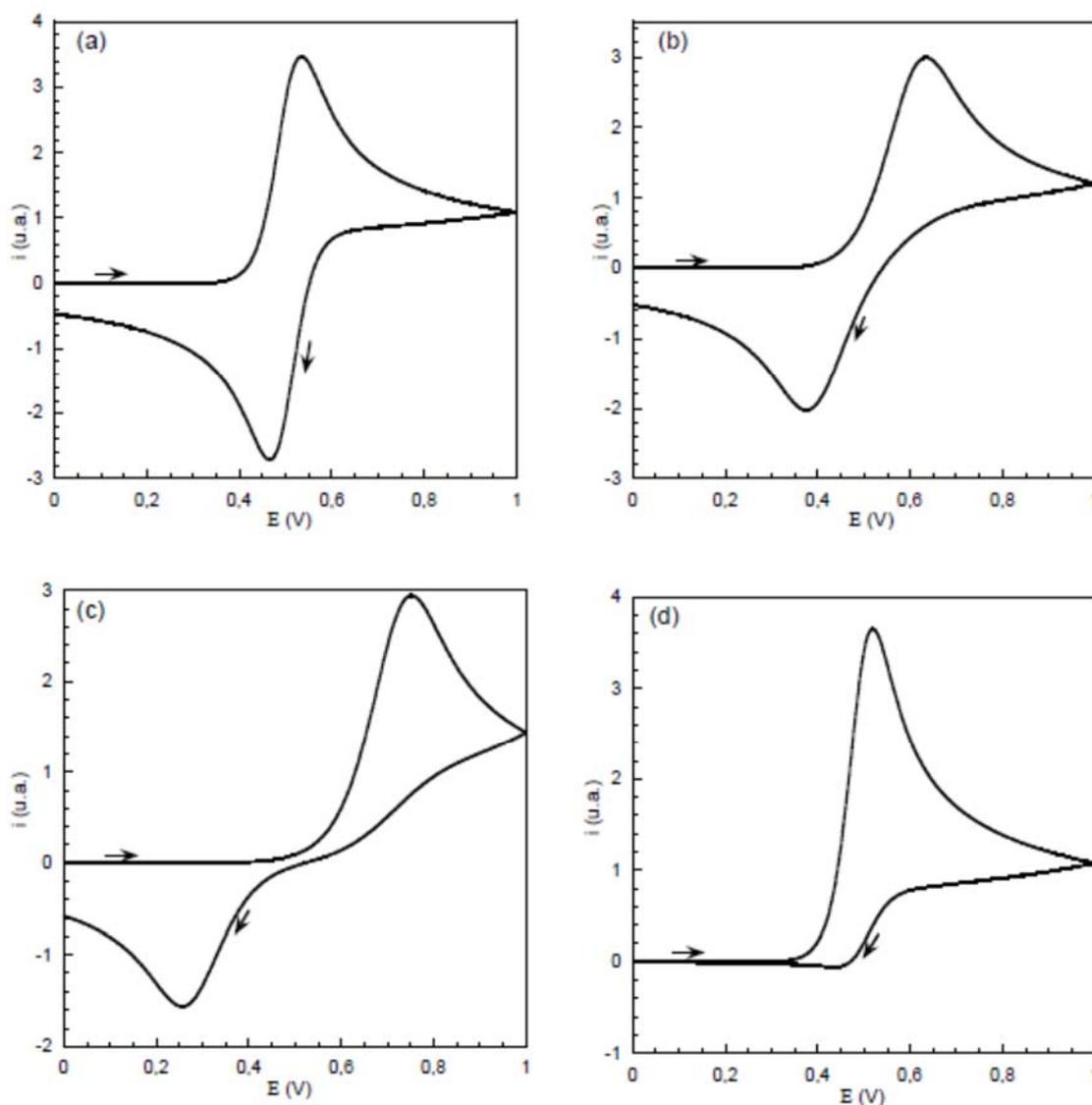


**Figure II.4 :** Signales de balayage de potentiel et les résultats typiques de la voltamétrie linéaire (à gauche) et de la voltamétrie cyclique (à droite).

La figure II.5 représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents systèmes. Le sens de balayage en potentiel est représenté par des flèches sur les graphiques. De l'observation des courbes de la figure II.5, il est possible de constater que pour un système "rapide" l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas

des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subit une transformation rapide par réaction chimique, on voit que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage allé ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

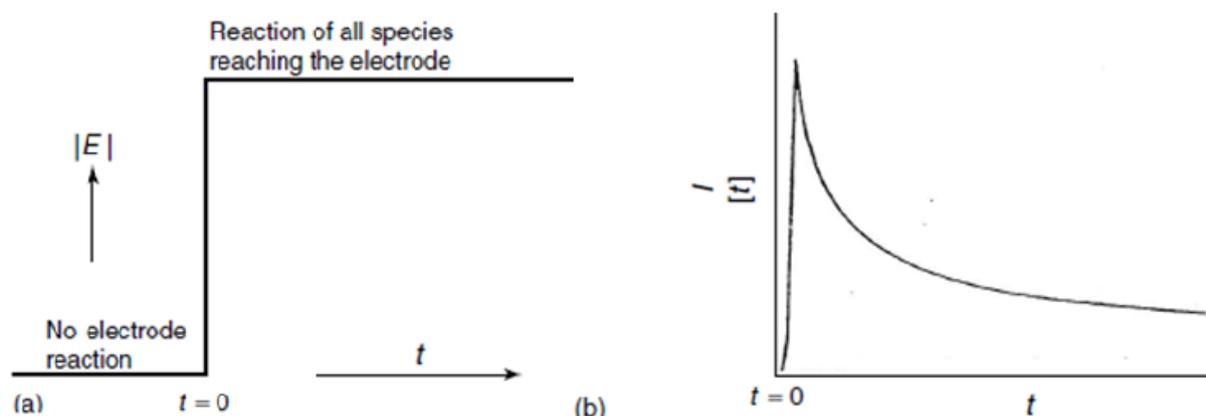
La voltampérométrie cyclique est donc une technique électrochimique relativement simple à mettre en œuvre. Elle apporte des informations sur les processus réactionnels en électrochimie. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé cette technique de façon qualitative afin de mettre en évidence certains paramètres expérimentaux.



**Figure II.5 :** Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système "rapide", (b) Cas d'un système "quasi-rapide", (c) cas d'un système "lent", (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique. (les flèches sur les graphiques indiquent le sens du balayage en potentiel).

### II.2.1.3 Chronoampérométrie [3-5]

Les techniques transitoires et pulsionnelles sont aujourd'hui une partie essentielle de l'armurerie des techniques employées par les chimistes. Parmi ces techniques on cite la chronoampérométrie. Elle s'agit d'effectuer un saut de potentiel et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps. Le terme potentiostatique vient du fait que le potentiel est maintenu constant pendant le temps d'observation. Le potentiel de l'électrode est initialement fixé à une valeur  $E_1$  où le courant faradique est pratiquement nul (aucune réaction ne se déroule à la surface de l'électrode). A l'instant  $t_0$  le potentiel est brusquement porté à une valeur  $E_2$  où la réaction électrochimique a eu lieu. On enregistre la courbe du courant  $i$  en fonction de la durée  $\Delta t = t - t_0$ .



**Figure II.6 :** *Le saut de potentiel lors de la chronoampérométrie : a) saut de potentiel appliqué. b) La réponse chronoampérométrique.*

Afin d'interpréter la réponse obtenue, on utilise la relation de Butler-volmer reliant le courant au potentiel, et les équations de transport de matière. Toutefois, ces calculs sont dans la plupart des cas délicats et nécessitent des résolutions numériques ou des approximations. Cependant, il est possible de se placer dans des conditions expérimentales permettant la simplification du problème.

Une situation classique est d'imposer un échelon de potentiel de forte amplitude à une électrode plongée dans une solution contenant une seule espèce Ox. Dans ce cas, la concentration de l'espèce électro active est proche de zéro au voisinage de l'électrode. Le courant est alors contrôlé uniquement par les processus de transport. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, et étant dans des conditions de diffusion pure on a :

$$\frac{\partial C_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \left( \frac{\partial^2 C_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \right) \quad (II.2)$$

On résout cette équation de diffusion avec comme conditions limites :

Pour  $t = 0$  et  $x \geq 0 \longrightarrow C_{Ox} = C_{Ox}^*$ ;  $C_{Red} = 0$ ,

Et pour  $t > 0 \longrightarrow C_{Ox}(0,t) = 0$ .

En appliquant la transformée de Laplace et en utilisant les conditions limites, il est possible d'exprimer le profil de concentration de l'espèce Ox à l'électrode en fonction du temps.

L'équation (1.25) nous permet alors de déterminer la relation entre le courant  $i(t)$  et le temps.

$$i(t) = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi t}} \quad (II.3)$$

Cette relation porte le nom d'équation de Cottrel. Dans ce type d'expérience, si l'expression (II.3) est valable, il est possible d'exprimer le courant de façon indépendante du potentiel imposé. Cette technique est ainsi très utilisée en électrochimie puisqu'elle permet de déterminer de façon relativement simple certains paramètres du système étudié.

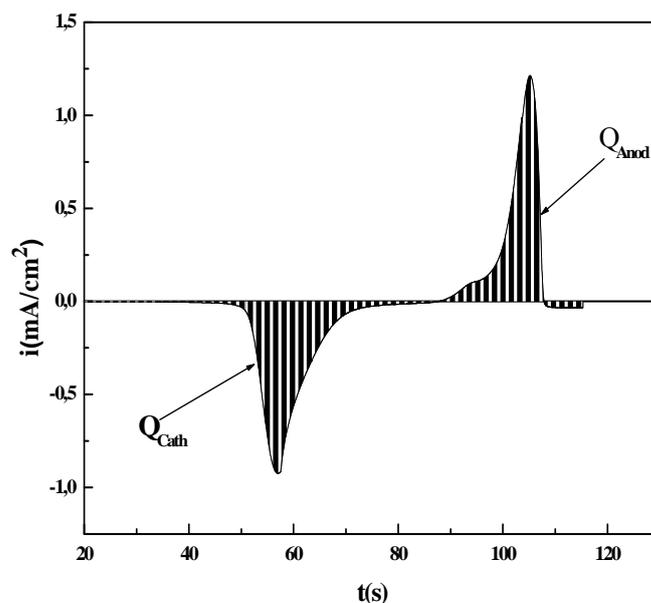
### II.2.1.2 Rendement en courant ( $R_C$ )

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [6, 7] :

$$R_C = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (II.4)$$

Avec  $Q_{anod}$  la quantité d'électricité anodique (dissolution) et  $Q_{cath}$  la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale de la surface (Figure II.7).



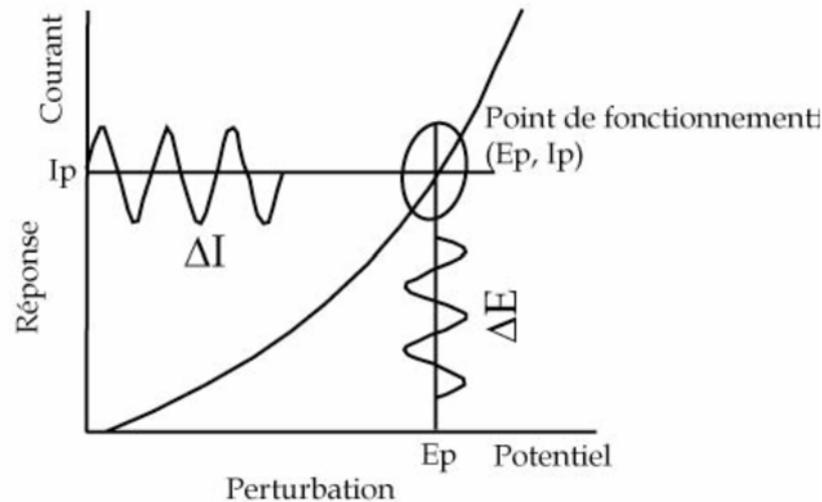
**Figure II.7 :** Voltamogramme  $i=f(E)$  convertit en  $i=f(t)$ .

### II.2.1.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Elle fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction [8,9]. Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale  $E$  de pulsation  $2\pi f$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal (figure II.8).

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  sont couramment utilisées:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-Im Z(2\pi f)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $Re Z(2\pi f)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert  $\ln [Z(2\pi f)]$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\ln(f)$ .



**Figure II. 8** : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

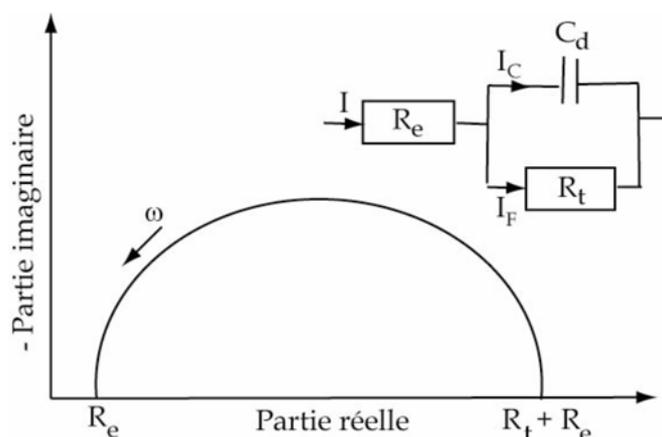
Seule la représentation dans le plan de Nyquist a ici été utilisée. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

➤ *Transfert de charge*

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_C$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \quad (\text{II.5})$$

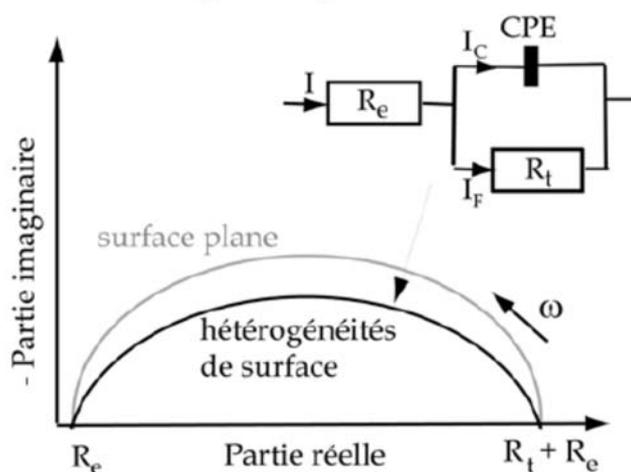
L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.9) [10,11]. La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique.



**Figure II. 9 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [12].

➤ *Hétérogénéités de surface*

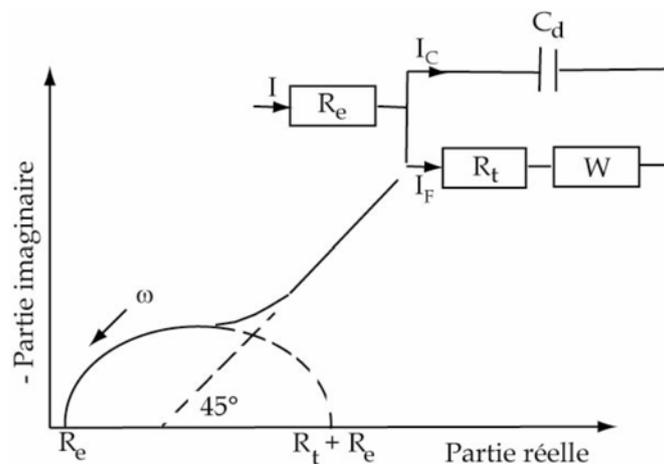
Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [13]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (figure II.10) [14]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE) [15].



**Figure II. 10 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [16].

➤ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite le processus à la surface de l'électrode, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.11). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion,  $W$ , montée en série avec la résistance de transfert de charge,  $R_t$ .

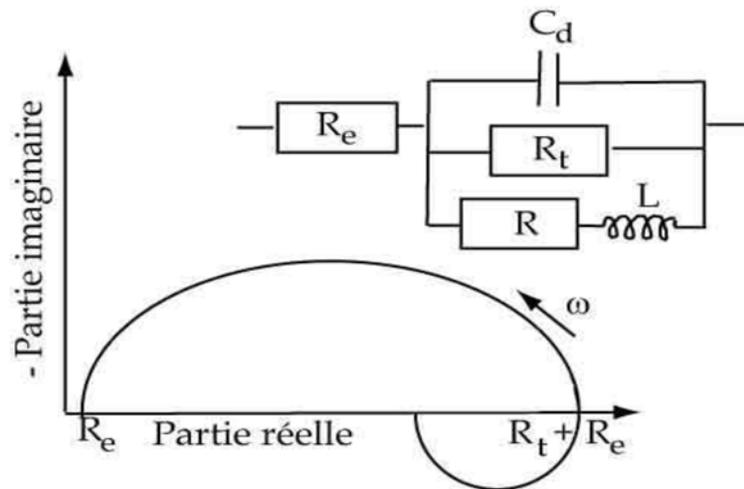


**Figure II. 11 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [12].

L'impédance de Warburg,  $W$ , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée  $ZD$  [18]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche.

➤ Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.12) [19]. Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles [20].



**Figure II. 12 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [21].

## II.2.2 Caractérisation ex-situ des dépôts

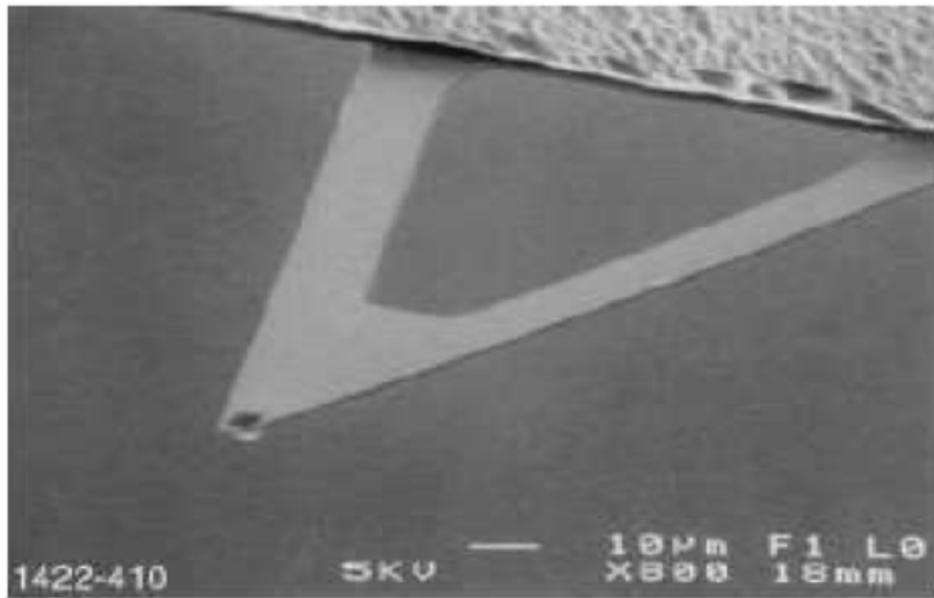
### II.2.2.1 Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des dépôts est déterminée par une méthode tactile à l'aide d'un profilomètre Altysurf 500 produit par la société Altimet, équipé d'un palpeur micro-force en tungstène, avec une précision de l'ordre de 20 nm.

### II.2.2.2 Analyses morphologique par microscopies

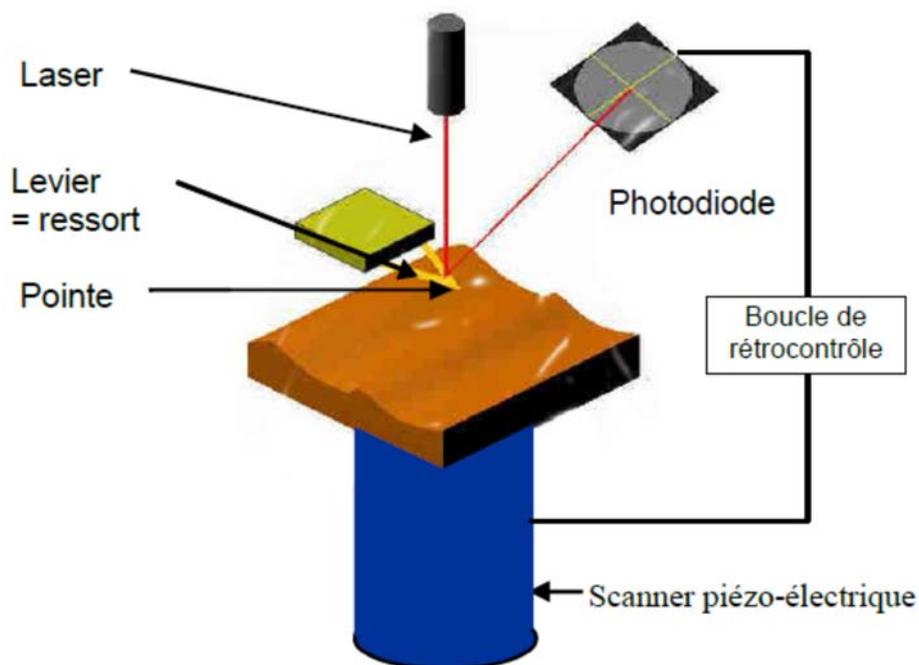
#### a) Microscope à force atomique (AFM) [22]

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant l'implantation de la pointe sur un bras de levier, comme on le voit sur la figure II.13.



**Figure II.13 :** Images SEM d'une pointe standard utilisée en AFM

Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple (Figure II.14) : un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du cantilever et capté par une photodiode dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm. La photodiode est composée de 4 quadrants de façon à décomposer les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface.

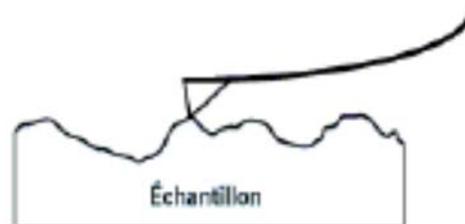


**Figure II.14 :** Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes :

➤ *Mode contact*

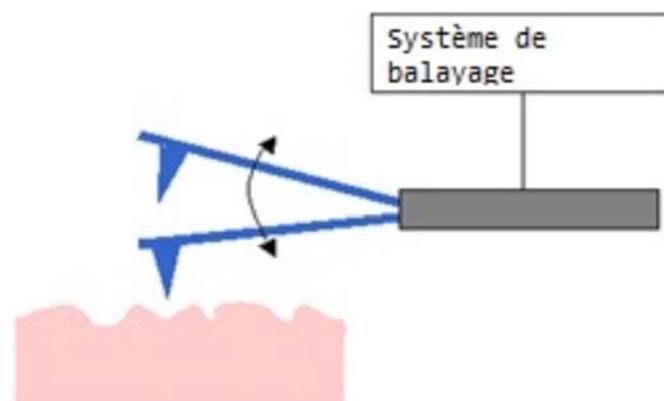
Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.



**Figure II.15 :** *Illustration du mode contact.*

➤ *Mode contact intermittent ou tapping*

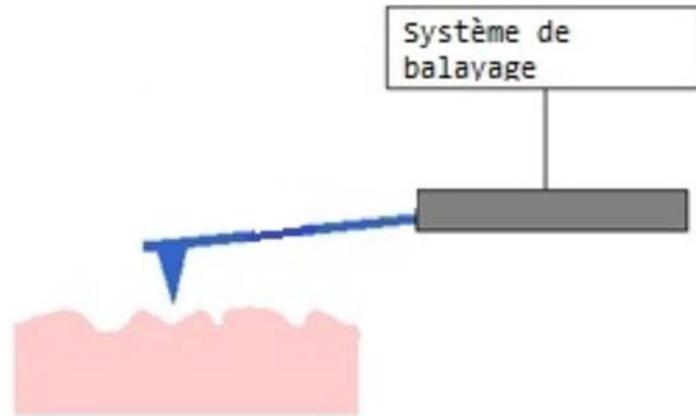
Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur  $z$  de l'échantillon.



**Figure II.16 :** *Illustration du mode tapping*

➤ *Mode non-contact*

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.



**Figure II.17 :** *Illustration du mode non contact*

**b) Microscope Electronique à Balayage (MEB) [23, 24]**

Parmi toutes les techniques de caractérisation des matériaux, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un analyseur RX fait partie des moyens d'investigation analytiques puissants.

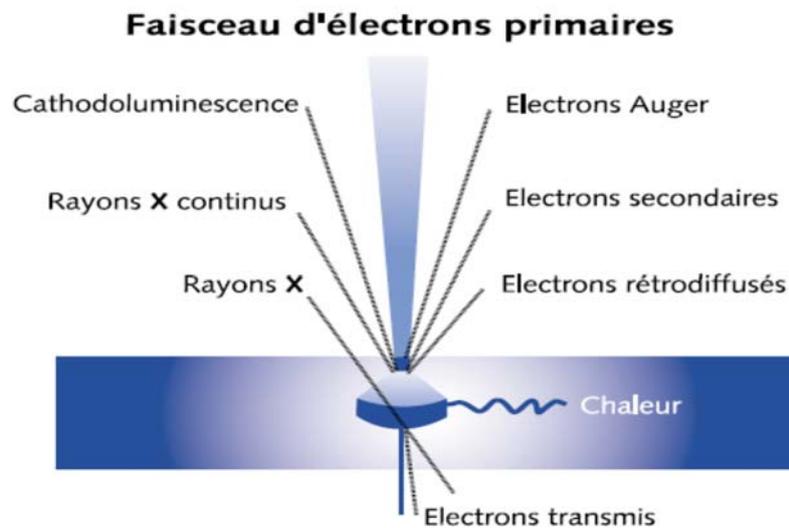
Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de 1nm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels).

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou low vacuum) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (échantillon biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide. Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une sonde électronique. Son fonctionnement se base sur l'utilisation du

canon thermoélectronique : un faisceau d'électrons est produit par le chauffage sous vide d'un filament de tungstène ou d'une cathode d'hexa borure de lanthane (LaB<sub>6</sub>). Il est attiré par une anode et accéléré par une tension d'accélération modulable pour venir, après avoir traversé des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices, percuter la surface de l'échantillon en le balayant suivant 2 axes perpendiculaires. Au contact avec le faisceau incident, l'échantillon réémet un certain nombre de signaux d'énergies différentes. Dans le cas du microscope électronique à balayage seul, les signaux récupérés sont composés (Figure II.18) :



**Figure II.18 :** *Interactions électrons matières*

- d'électrons dits "secondaires" de faible énergie (inférieure à 50 électrons-volts) provenant de couches peu profondes de l'échantillon (environ une dizaine de nanomètres). Les électrons secondaires fournissent des renseignements sur la topographie.
- d'électrons dits "rétrodiffusés" d'énergie cinétique élevée (supérieure à 50 électrons-volts) issus d'une profondeur d'émission de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les électrons rétrodiffusés fournissent des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon et des images en contraste de numéro atomique.

Parmi les autres signaux réémis de couches plus ou moins profondes de l'échantillon, on peut citer :

- les électrons Auger donnant des renseignements sur les premières couches atomiques de la surface.
- les photons X qui donnent la composition élémentaire de l'échantillon au point d'impact avec le faisceau et qui proviennent d'une profondeur de plusieurs microns.

En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique, on obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé. Actuellement, la quasi-totalité des microscopes électroniques à balayage est équipée en version de base d'un détecteur de rayons X car cet ensemble permet de compléter une imagerie électronique par une composition élémentaire.

### II.2.2.3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X [25, 26]

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [27]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.19). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [28] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.6})$$

Avec :

- $d_{hkl}$  : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.
- $\theta$  : l'angle entre le faisceau de rayon X.
- $n$  : l'ordre de la réflexion.
- $\lambda$  : longueur d'onde.

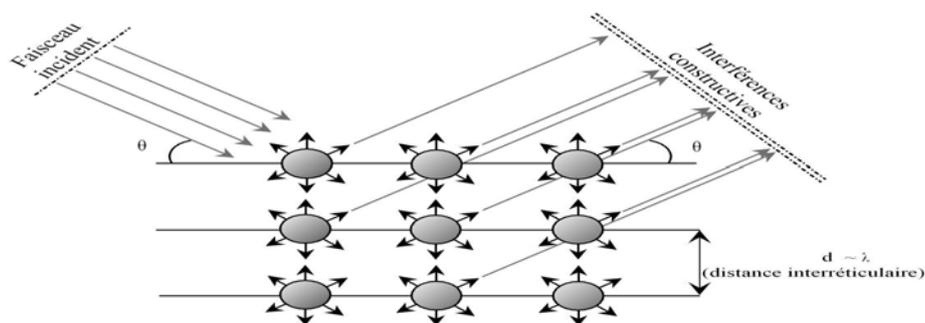


Figure II.19 : Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

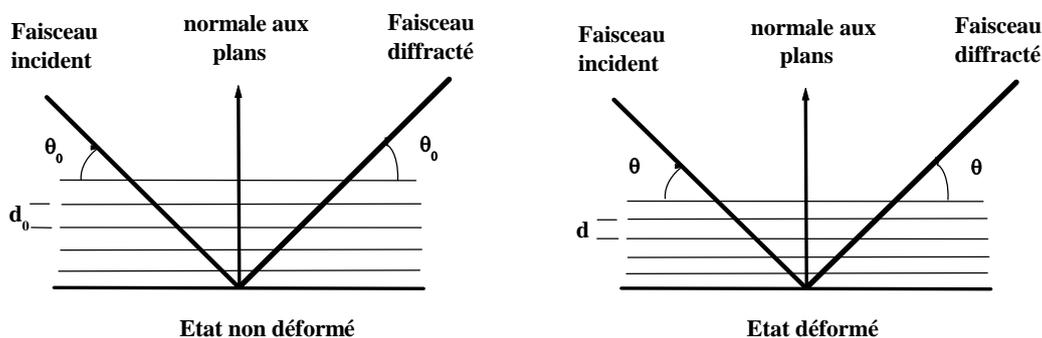
A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [29] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 7})$$

Où :

- $D$  : taille moyenne des cristallites (nm).
- $\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- 0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.
- $\theta$  : angle de diffraction.

La distance interréticulaire des plans (hkl) est reliée à la position  $2\theta$  de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique du cristal va se traduire par une variation de cette distance  $d_{hkl}$ , les plans (hkl) ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de  $d$  et par la suite en fonction de  $2\theta$  (Figure II.20), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte. Dans cet état, la distance interréticulaire des plans (hkl) est  $d_0$  qui est fonction des paramètres du matériau sans contrainte [30].



**Figure II.20 :** Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin.

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation de la mécanique. Les déformations correspondent aux variations des distances interréticulaires qui se traduiront par un déplacement de la raie de diffraction d'une quantité  $\Delta 2\theta$  donnée par la différentiation de la loi de Bragg. Pour une déformation conventionnelle :

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} - 1 \quad (\text{II. 8})$$

Où  $d_0$  est la distance interarticulaire initiale dans l'état non déformé,  $d$  est la distance interarticulaire dans l'état déformé,  $\theta_0$  est l'angle de diffraction initial et  $\theta$  est l'angle de diffraction dans l'état déformé.

Les mesures du spectre de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre *SIEMENS-D500*, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ( $\theta/2\theta$ ). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , ayant une longueur d'onde de  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ .

#### II.2.2.4 Caractérisation magnétiques

##### a) Le ferromagnétisme [31]

Un matériau ferromagnétique est un matériau qui à l'échelle macroscopique acquiert une forte aimantation sous l'action d'un champ faible et qui possède à l'échelle mésoscopique (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) un moment magnétique spontané, et cela même en l'absence de champ magnétique appliqué. Cette organisation des moments magnétiques implique qu'il existe des interactions d'échange entre ces moments, capables de s'opposer au désordre que tend à produire l'agitation thermique. Expérimentalement, au-delà d'une certaine température appelée *température de Curie*,  $T_c$ , l'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement. Au-dessus de cette température, l'agitation thermique l'emporte sur les interactions d'échange. La première interprétation phénoménologique du ferromagnétisme des solides fut donnée par P. Weiss en 1907. Pour interpréter le ferromagnétisme, il postula l'existence dans la matière d'un champ *ad hoc*, nommé plus tard *champ moléculaire*, pour rendre compte de l'interaction responsable de l'alignement des moments magnétiques des atomes.

Dans les métaux de transition, et particulièrement dans le cas de ceux de la série  $3d$ , l'interaction d'échange est essentiellement due aux électrons de conduction  $3d$  dont les

orbitales se recouvrent entre sites voisins. En effet, la densité d'états des orbitales  $s$  étant très faible, leur contribution est négligeable dans l'interaction d'échange. Compte tenu du caractère délocalisé des électrons de conduction des métaux de transition, un modèle de magnétisme itinérant est nécessaire pour décrire le magnétisme. Stoner, en 1938, introduisit un modèle de gaz d'électrons soumis à un champ moléculaire et obéissant au principe de Pauli. Il montra que l'état ferromagnétique est stable tant que le critère suivant est satisfait :

$$I.N(E_F) > 1 \quad (\text{II.9})$$

Où  $I$  représente le terme de couplage d'échange répulsif entre électrons des bandes de spins opposés et  $N(E_F)$ , la densité d'état locale au niveau de Fermi. Ce critère du ferromagnétisme de Stoner traduit le résultat de la compétition entre:

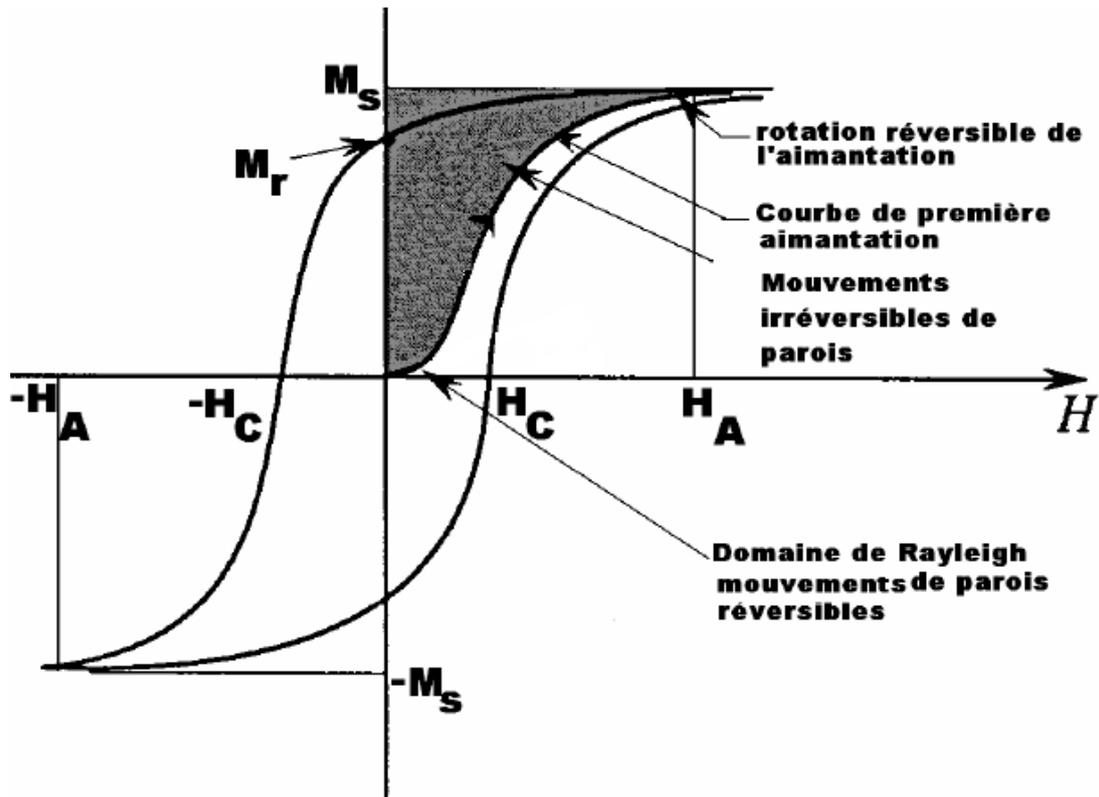
- le gain d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons de la bande  $3d^{\downarrow}$  à la bande  $3d^{\uparrow}$ .
- la perte d'énergie associée à la polarisation de la bande  $3d$ , c.à.d. liée à la variation d'énergie d'interaction entre les électrons.

Le transfert d'électrons crée un déséquilibre entre les bandes qui va induire un moment magnétique.

#### b) Courbe d'hystérésis [32]

Lorsqu'un champ magnétique  $H_a$  est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible, ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles. Si le champ appliqué  $H_a$  dépasse une certaine valeur critique  $H_{ac}$ , les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles. Si le champ appliqué  $H_a$  est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). Tous les moments sont parallèles donc à  $H_a$ .

Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ  $H_a$ , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente  $M_R$  pour  $H=0$ . Cette aimantation rémanente  $M_R$  ne peut être réduite à une aimantation nulle qu'en appliquant un champ  $-H_C$  opposé à l'aimantation. Le champ  $-H_C$  nécessaire pour annuler l'aimantation est le *champ coercitif*.



**Figure II.21:** Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. Le cycle est obtenu en appliquant un champ  $H_a$  élevé, c'est la courbe de première aimantation qui est réversible sur une petite partie de la courbe (domaine réversible de Rayleigh). L'aimantation atteint alors une aimantation à saturation  $M_s$ . Si le champ baisse, l'aimantation  $M$  passe par l'aimantation rémanente  $M_R$  à champ nul. L'aimantation devient nulle pour  $H = H_C$  ou  $H = -H_C$

Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine  $(0,H)$ ;  $(H,-H)$ ;  $(-H,H)$  et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente ( $M_R$ ) et le champ coercitif ( $H_C$ ) et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation saturation à  $(S = M_R/M_S)$ . Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau.  $M_R$  et  $H_C$  sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques. Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente  $M_R$  et un fort champ coercitif  $H_C$ . Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif  $H_C$  faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs. Pour les mémoires

magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif  $H_c$  ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques.

### **II.3 Conclusion**

Ce chapitre souligne les conditions d'élaborations et les différentes techniques expérimentales de caractérisation au cours de ce travail. Les méthodes électrochimies sont utilisées pour l'étude de processus de nucléation et croissance et pour élaborer les dépôts. Enfin, les méthodes de caractérisations (SIE, DRX, MEB, AFM et AGFM) sont utilisées pour caractériser les couches minces de l'alliage Co-Mo électrodéposé par la chronoampérométrie.

Le prochain chapitre sera consacré à une étude électrochimique sur l'effet des additifs organiques sur le processus de déposition et de nucléation de l'alliage Co-Mo ainsi que l'influence de saccharine et de citrate sur les propriétés anticorrosion des films de Co-Mo élaboré à partir de différentes baignes.

**Références bibliographiques**

- [1] Y. Radé, *"Revêtements métalliques par voie électrolytique"*, Techniques de l'Ingénieur, p 10 (1983).
- [2] C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco *"Modern Aspects of Electrochemistry"* No. 42 chapitre 4 Springer (2008).
- [3] A. J. Bard, L.R. Faulkner *"Electrochemical Methods Fundamentals and Application"* John Wiley & Sons, Inc. second edition (2001).
- [4] M. A. Brett et A.M.O. Brett, *"Electrochemistry Principles, Methods, and Applications"*, Oxford University Press Inc., New York (1994).
- [5] Cynthia G. Zoski, *"Handbook of Electrochemistry"*, Elsevier (2007).
- [6] S. M. S. I. Dulal, H, J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 934.
- [7] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 669.
- [8] C. Gabrielli *"Méthodes électrochimiques : Mesures d'impédances"*, Techniques de l'Ingénieur p 2210 (1994).
- [9] M. Orazem, B. Tribollet, *"Electrochemical Impedance Spectroscopy"* John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2008).
- [10] Y. Surme, A.A. Gurten, E. Bayol et E. Ersoy, *J. Alloy Comp.*, 485 (2009) 98.
- [11] B. Trachli, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université Ibn Tofail (Maroc), (2001).
- [12] K. Rahmouni, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6) - Université Ibn Tofail (Maroc) (2005).
- [13] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach et J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 176 (1984) 275.
- [14] D. Landolt, *"Traité des Matériaux"*, publié par Presses polytechniques et universitaires romandes (1993).
- [15] R. de Levie, *J. Electroanal. Chem.*, 261 (1989) 1.
- [16] P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 149.
- [17] L.M. Gassa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Juttner et W.J. Lorenz, *J. of Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 677.
- [18] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pebere et B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2109.
- [19] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 957.

- [20] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, *Electrochim. Acta*, 53, (2008) 4528.
- [21] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, *Corr. Sci.*, Vol. 38 (1996) 1935.
- [22] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Renne I, France (2009).
- [23] P. Echlin "*Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*" Springer, (2009).
- [24] S. Amelinckx, D. van Dyck, "*Electron Microscopy*" VCH Weinheim Germany (1997).
- [25] M. Dupeux, "*Science des Matériaux*", édition Dunod, Paris (2004).
- [26] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray Diffraction*", 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA USA, (1978).
- [27] A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [28] P. Lavarture, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [29] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [30] J. Peng, Thèse de Doctorat, ENSAM de Paris, France (2006).
- [31] P. Papon, J. Leblond, Paul H.E. Meijer, "*Physique des Transitions de Phases*", Dunod, Paris (2000).
- [32] L.N. Mendome, thèse Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2007).

# Chapitre III

**Influence des additifs organiques sur le processus de  
l'électrodéposition des alliages de Co-Mo**

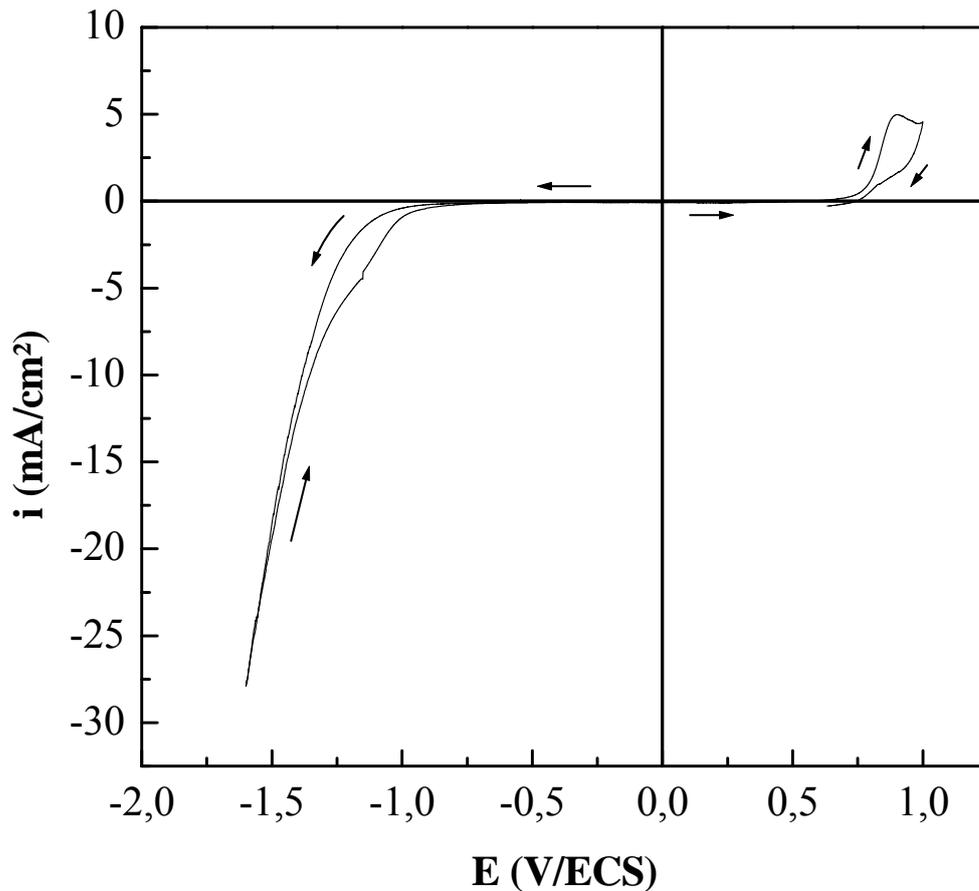
La méthode électrochimique est généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces par la chronoampérométrie car elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces, comme la nucléation ou la diffusion. En outre, elle est précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation. Dans ce chapitre nous allons, en premier lieu, optimiser les conditions d'électrodéposition des couches minces de Co-Mo sans ajout des additifs organiques ainsi la détermination de mécanisme de nucléation et de croissance à l'aide du modèle théorique de Scharifker-Hills. Ensuite nous nous intéresserons à l'étude des effets des additifs sur le processus de déposition de l'alliage Co-Mo et les propriétés de corrosion des dépôts de Co-Mo.

### **III.1 Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition**

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage Co-Mo est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). Notre électrode de travail est constituée d'une plaque de Ru d'une surface totale égale à 0,25 cm<sup>2</sup>.

Comme on a vu dans le chapitre II, la voltammétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat de ruthénium et de déterminer son domaine de stabilité. La figure III.1 présente le voltampérogramme de notre substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support (1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>).

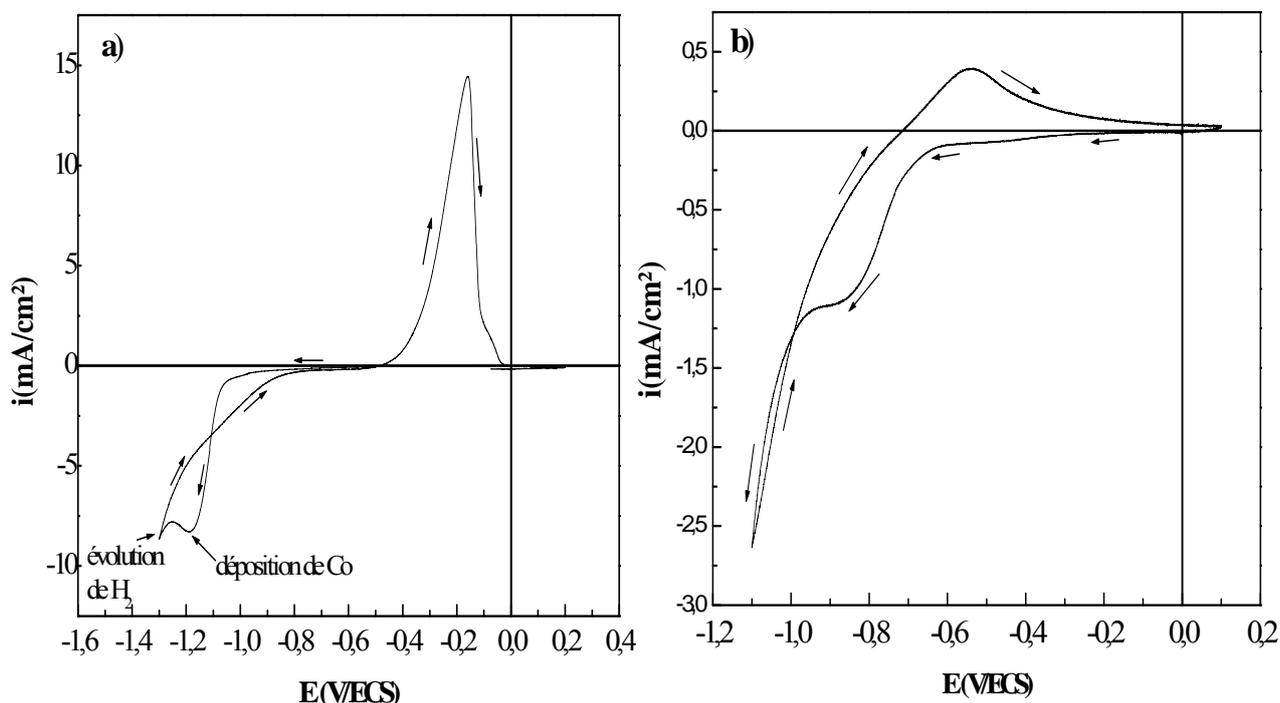


**Figure III.1 :** Voltampérogramme du substrat de Ru plongé dans l'électrolyte support ( $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$ ),  $v_b = 20\text{ mV/s}$  et  $\text{pH} = 4$ .

On voit bien sur cette courbe que notre substrat est stable dans la gamme de potentiel entre  $0.65\text{ V}$  et  $-1.6\text{ V}$ . En l'absence des ions métalliques dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses et elle commence à partir de  $-0.9\text{ V/ECS}$  [1].

Avant de passer à l'étude de l'alliage Co-Mo, une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat dans des bains contenant respectivement des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$  semblerait nécessaire. La figure III.2 présente les voltammogrammes de notre substrat plongé dans deux solutions différentes :

a)  $0.2\text{ M CoSO}_4$  et b)  $0.1\text{ M Na}_2\text{MoO}_4$  plus l'électrolyte support composé de  $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$ . La valeur du pH a été ajustée à 4 par l'ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{NOH}$  et la vitesse de balayage a été de  $20\text{ mV/s}$



**Figure III.2 :** Voltampérommes du substrat de Ru plongé dans : a) 0.2 M  $\text{CoSO}_4$  et b) 0.1 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  avec l'électrolyte support (1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),  $\text{pH} = 4$  et  $v_b = 20$  mV/s

Lors du balayage aller, pour la solution contenant que les ions Co, on observe l'apparition d'un pic de réduction des ions  $\text{Co}^{2+}$  centré à - 1.19 V, suivi par une augmentation du courant correspondant à la réduction des protons (Figure III.2a). En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à - 0,15 V apparaît dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Co déjà formé dans le balayage aller. Tandis que pour la solution de Mo, la branche cathodique est constituée d'un pic situé à - 0.88 V qui correspond à la réduction des ions molybdates suivi par une augmentation de densité du courant comme conséquence de la réaction d'évolution d'hydrogène. Lorsque le sens de balayage est inversé, un pic anodique apparaît à - 0.54 V.

On remarque aussi dans le voltampéromme de Co la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à - 0.77 V, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline d'une nouvelle phase [2]. Il est intéressant de noter que la déposition d'un métal sur lui-même (cobalt sur cobalt) se réalise à des surtensions inférieures à celle de la déposition d'un métal sur un substrat de nature différente (cobalt sur ruthénium dans notre cas).

Par contre, pour la solution de molybdate, on remarque l'absence d'un tel croisement, qui peut être expliqué par l'absence des phénomènes de nucléation et de croissance, cela est dû à la formation de l'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_2$ ) qui occupe les sites de nucléation et bloque ainsi la déposition de Mo à la surface de l'électrode. Cela explique effectivement la difficulté de l'électrodéposition de Mo à partir d'une solution aqueuse et par conséquent nécessite la présence d'un métal du groupe de fer, ce qui est connu sous le nom de la déposition induite. Ce mécanisme a été très étudié dans la littérature [3-6]

### **III.1.1 Détermination des concentrations des ions métalliques**

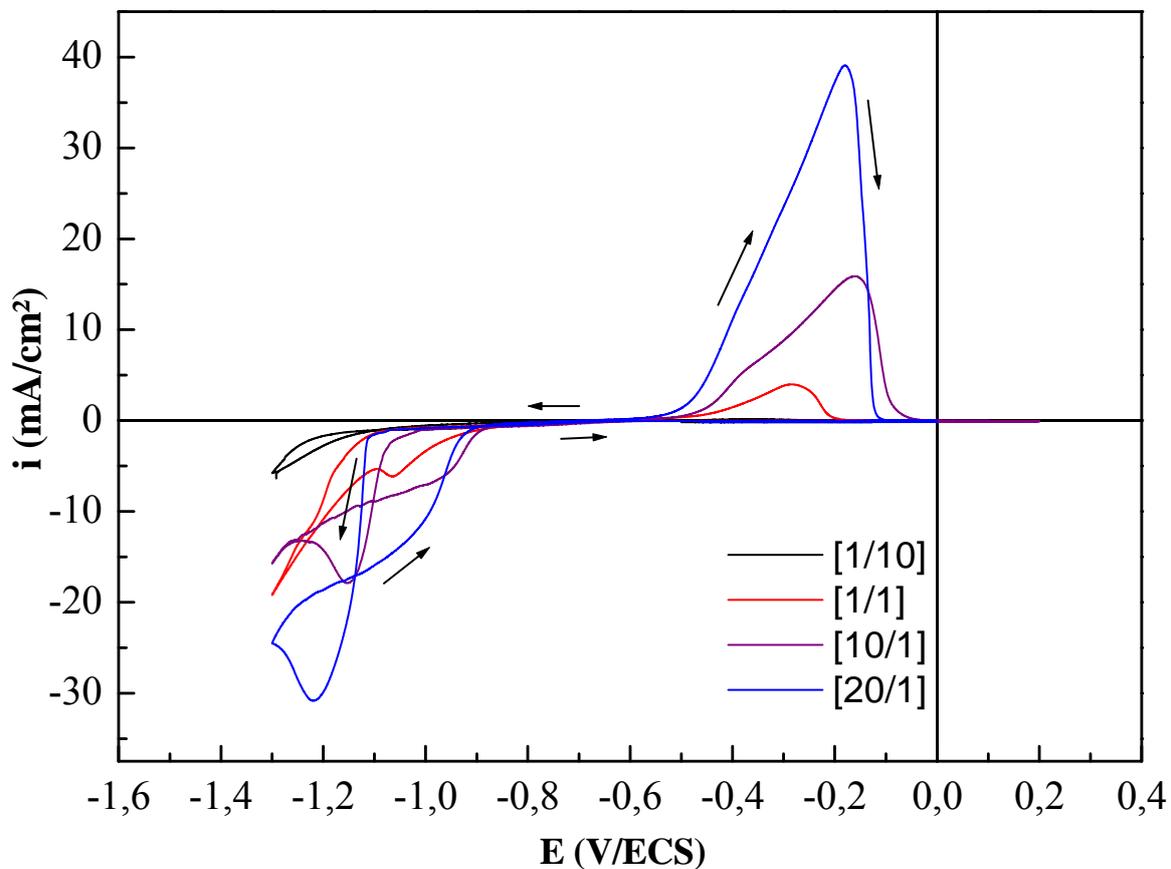
Pour procéder à l'élaboration des dépôts de l'alliage Co-Mo, en jouant sur le rapport de concentration  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{MoO}_4^{2-}]$ , plusieurs bains à différentes compositions ont été étudiés par la technique de la voltammetrie cyclique. Le tableau III.1 présente la composition des électrolytes utilisés dans ce travail.

$[\text{Co}^{2+}] / [\text{MoO}_4^{2-}]$	1/10	1/1	10/1	20/1
$[\text{Co}^{2+}]$ (mol/l)	0.01	0.1	0.1	0.2
$[\text{MoO}_4^{2-}]$ (mol/l)	0.1	0.1	0.01	0.01

**Tableau III.1 :** Différentes concentrations des bains électrolytiques utilisés.

Les voltampérogrammes correspondants à ces différentes concentrations sont représentés sur la figure III.3. Ces courbes montrent que des croisements des branches anodiques et cathodiques sont enregistrés pour les rapports [1/1], [10/1] et [20/1] ce qui est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface de substrat. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo est fortement influencée par la composition des bains électrolytiques. En effet, l'addition des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans les bains de  $\text{MoO}_4^{2-}$  provoque le déplacement des branches de réductions vers les potentiels les plus négatifs selon l'ordre de composition : [1/10], [1/1], [10/1] et [20/1]. On note aussi que la densité du courant cathodique (et anodique) augmente au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  augmente dans les bains électrolytiques. Il est évident donc que la présence des ions  $\text{MoO}_4^{2-}$  en quantité comparable avec celle du  $\text{Co}^{2+}$  inhibe la cinétique des réactions cathodiques et rend alors difficile le processus global à la surface de l'électrode. On remarque aussi dans la partie anodique, la présence d'un double pic pour les rapports [1/1] et [10/1]. Ce type de pic

est observé également par Gomez et al. [5], qui l'a expliqué comme étant le pic de dissolution du dépôt formé lors du balayage aller et qui est composé de deux espèces.



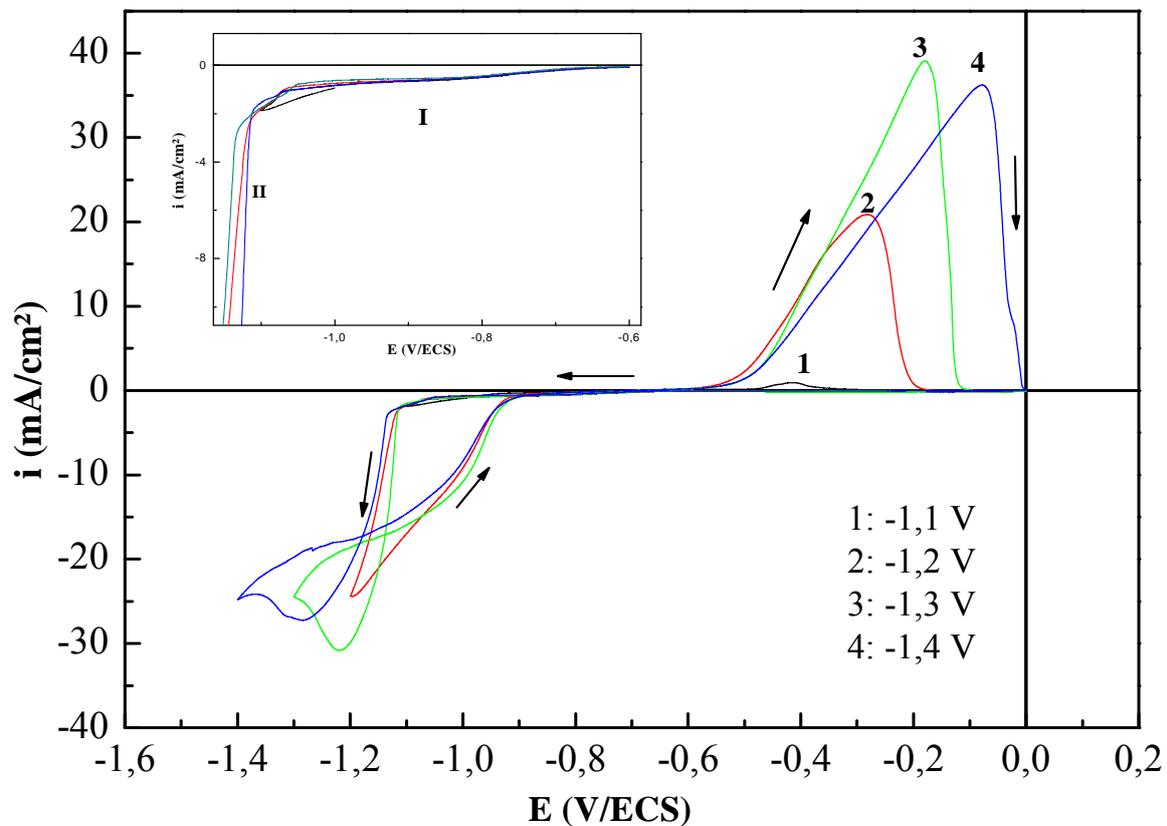
**Figure III.3 :** Voltampérogrammes réalisés à différents rapports  $[Co^{2+}]/[MoO_4^{2-}]$ , avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Par comparaison des voltampérogrammes enregistrés pour les différents rapports de concentrations, on peut dire que la présence des ions  $MoO_4^{2-}$  dans la solution avec de faible concentration favorise la déposition de l'alliage Co-Mo, par contre lorsque la concentration de  $MoO_4^{2-}$  devient importante on aura la formation de l'oxyde de Mo ( $MoO_2$ ) qui empêche la déposition de l'alliage, ceci est en accord avec les travaux de la littérature [7, 8].

### III.1.2 Choix du potentiel de déposition

Pour étudier l'effet de potentiel appliqué sur la déposition de l'alliage Co-Mo, plusieurs voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de la limite cathodique. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.4. En fonction du potentiel limite, on voit que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. Lors de balayage retour, on

observe un pic d'oxydation large avec un décalage vers les potentiels les plus positifs. Lorsqu'on varie le potentiel limite de -1.1 V jusqu'à -1.3 V, la densité du courant cathodique augmente et l'application d'un potentiel supérieur à -1.3 V réduit cet effet ; ceci est dû probablement à la réaction de dégagement d'hydrogène. Un zoom de début de la partie cathodique montre qu'une faible densité du courant a été enregistrée (zone I) qui est attribuée à la formation de l'oxyde de molybdène suivi par le début de la déposition de l'alliage (zone II). Donc pour que l'alliage puisse se déposer il faut appliquer un potentiel supérieur à un potentiel du seuil qui devient de plus en plus négatif lorsqu'on augmente la concentration des molybdate en solution [7- 9].



**Figure III.4 :** Voltampérogrammes obtenus à partir de 0.2 M Co SO<sub>4</sub>+ 0.01 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> en présence de 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 0.5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> à différents potentiels limites.

Le rendement de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge ayant traversé l'électrode lors du dépôt et la charge du pic de dissolution, ce rendement est calculé suivant la relation suivante [10]:

$$Rc = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (III.1)$$

Les valeurs du rendement calculées à partir des voltampérogrammes de la figure III.4 sont représentées dans le tableau ci-dessous :

$E_{\text{limit}}$ (V/ECS)	-1.1	-1.2	-1.3	-1.4
Rc (%)	35.26	71.74	65.34	60.47

**Tableau III.2 :** Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées.

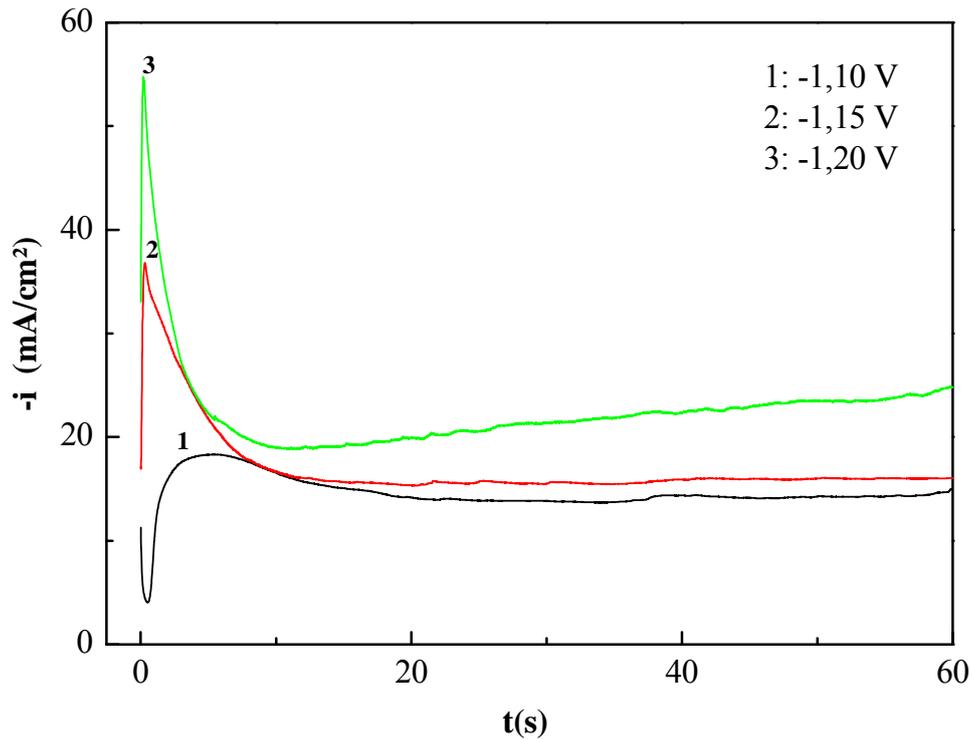
De ces valeurs de rendement, on remarque l'influence des réactions concurrentes à savoir la réaction de formation de l'oxyde de Mo et la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagnent le processus de l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo. Le rendement est maximal pour un potentiel appliqué égal à -1.2 V, après cette valeur la réaction de dégagement d'hydrogène devient de plus en plus prépondérante.

### III.2 Mécanisme de nucléation et de croissance de codépôt Co-Mo

Dans cette partie, la détermination du mécanisme de nucléation et de croissance a été étudiée à l'aide du modèle théorique de Scharifker-Hills, ce dernier est basé sur l'exploitation des courbes chronoampérométriques.

#### III.2.1 Courbes courants-temps

En se basant sur l'étude voltammétrique précédente, les dépôts ont été préparés à partir d'une solution contenant 0.2 M  $\text{CoSO}_4$  + 0.01 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  avec de l'électrolyte support (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) à  $\text{pH} \approx 4$ . Les électrodépôts ont été réalisés sous contrôle potentiostatique où les potentiels appliqués ont été choisis en tenant compte de potentiel de formation de l'oxyde de molybdène et de potentiel de dégagement d'hydrogène. La figure III.5 rassemble les courbes transitoires  $i(t)$  obtenues à différents potentiels appliqués (-1.1, -1.15 et -1.2 V) pour un dépôt d'alliage Co-Mo de rapport [20/1]. Les courbes commencent par un saut du courant qui correspond à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant croît pour atteindre un maximum  $i_{\text{max}}$  pendant un  $t$  égale à  $t_{\text{max}}$ , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement [11].



**La figure III.5 :** Réponse courant-temps de la déposition de l'alliage Co-Mo pour différents potentiels.

Ensuite, le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode, cette partie est décrite par l'équation de Cottrell [12]. Ces courbes  $i-t$  montrent aussi une dépendance normale avec la surtension, où une augmentation de la densité du courant avec le potentiel appliqué a été observée et le processus de l'électrodéposition devient plus rapide.

### III.2.2 Nucléation et croissance de Co-Mo en absence des additifs

Comme il a été mentionné précédemment, le modèle de Scharifker-Hills repose sur l'exploit des courbe transitoire courant-temps, pour cela, il est nécessaire de mettre les équations des transitoire sous forme adimensionnelles selon les équations suivantes [11]:

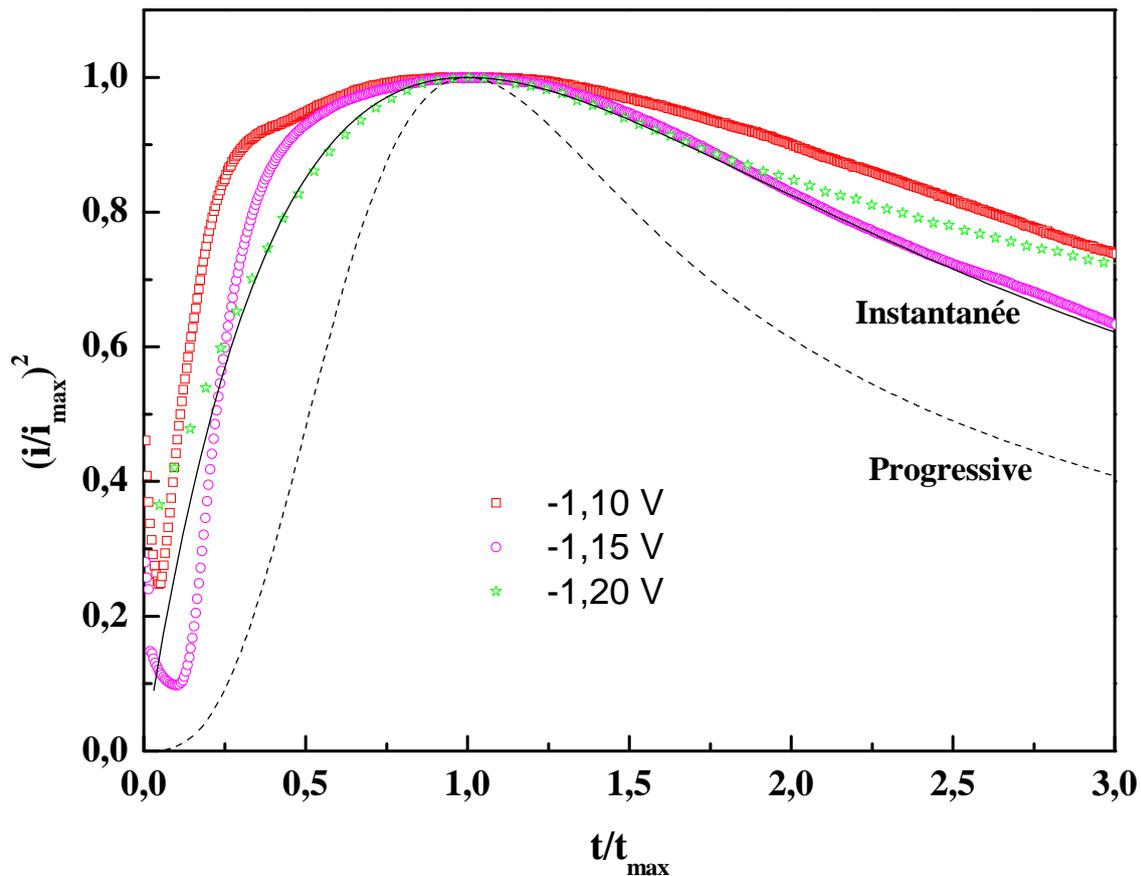
Pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2546 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad (III.2)$$

et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad (III.3)$$

La figure III.6 présente les transitoires normalisés des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo. Les courbes théoriques correspondantes à des nucléations progressive et instantanée sont également montrées.



**Figure III.6 :** Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills [11].

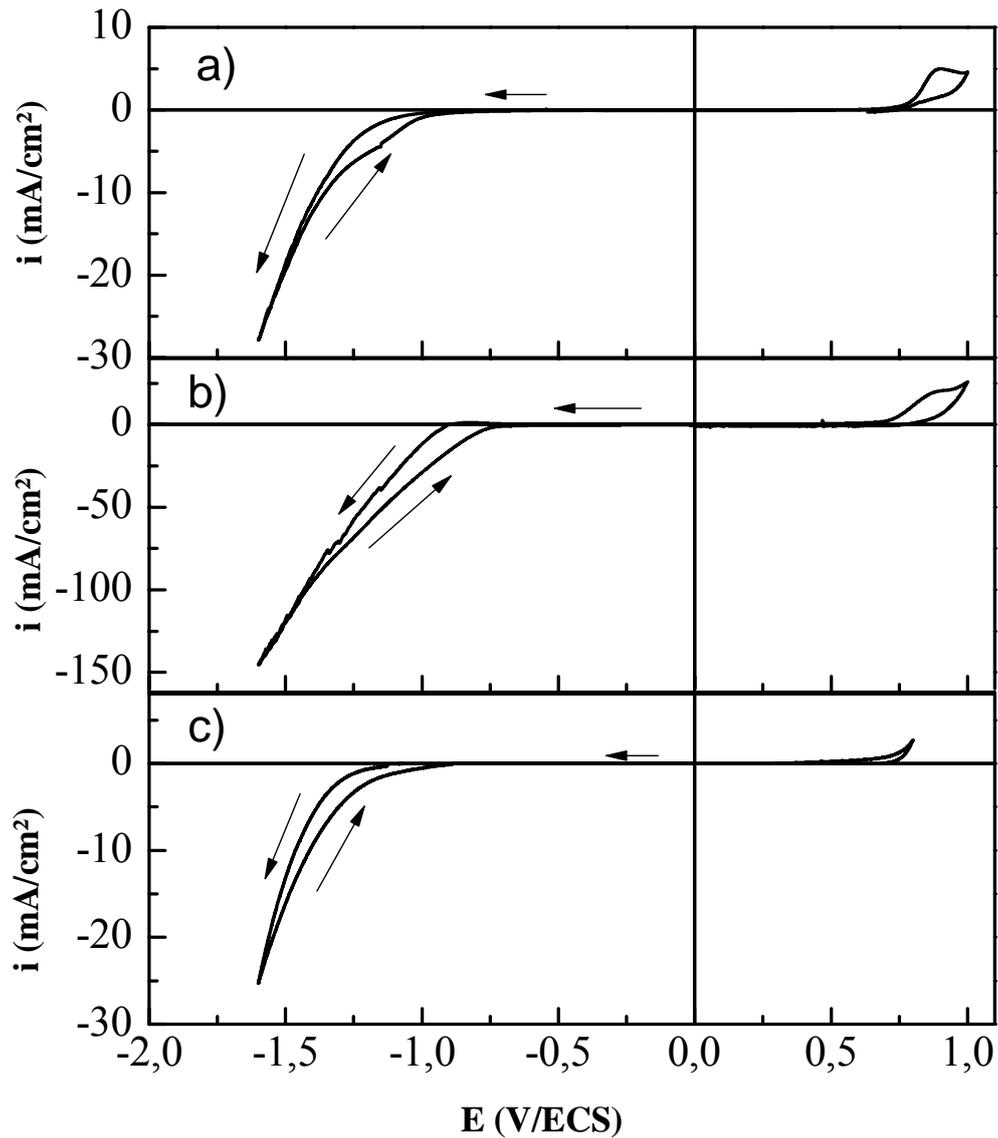
Pour une surtension relativement faible -1.1 V, qui fait partie de la zone I, les données expérimentales divergent de modèle théorique de Scharifker-Hills, dès les premiers instants de dépôt. Ceci est dû à l'existence d'autres réactions prépondérantes que la déposition de l'alliage Co-Mo et en premier lieu la réaction de formation des oxydes de molybdène [6-8]. Pour le potentiel -1,15 V qui se situe entre la zone I et la zone II, on remarque que pour les valeurs de  $t/t_{max}$  comprises entre 0 et 1 les données expérimentales divergent de la courbe

théorique, cette divergence est due à la formation des oxydes de molybdène. En dépassant le  $t/t_{\max} = 1$ , et lorsque le régime de diffusion s'établit, on voit bien que la courbe suit parfaitement le mode instantané, cela peut être expliqué par la diffusion des ions  $\text{Co}^{2+}$  vers la surface, car la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans la solution est très grande par rapport aux ions  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Pour un potentiel appliqué de  $-1,20$  V, les courbes expérimentales suivent parfaitement le mode instantané de nucléation. Ceci veut dire que les atomes s'incorporent au dépôt au niveau de sites de nucléation préexistants, sans création de nouveaux centres de nucléation et la nucléation se produit ainsi indépendamment du temps. Les sites de nucléation sont probablement localisés au niveau des bords de marches ou des défauts présents sur les terrasses de la surface du substrat. On note également qu'une déviation des courbes expérimentales des courbes théorique a été observée lorsque  $t > 1.5 t_{\max}$ . Cette déviation des courbes est liée à la réaction de dégagement d'hydrogène. Donc aux premiers stades de déposition de Co-Mo, à cet potentiel et jusqu'à une limite  $t/t_{\max} > 1.5$ , la réaction d'électrodéposition de Co-Mo est prépondérante. Au-delà de cette limite, la déposition de l'alliage est accompagnée par le dégagement d'hydrogène. Ceci montre clairement que le choix judicieux du potentiel de déposition permet de réaliser des dépôts compacts avec les propriétés désirées.

### **III.3 Effet des additifs sur la déposition de l'alliage Co-Mo**

#### **III.3.1 Ajout des additifs**

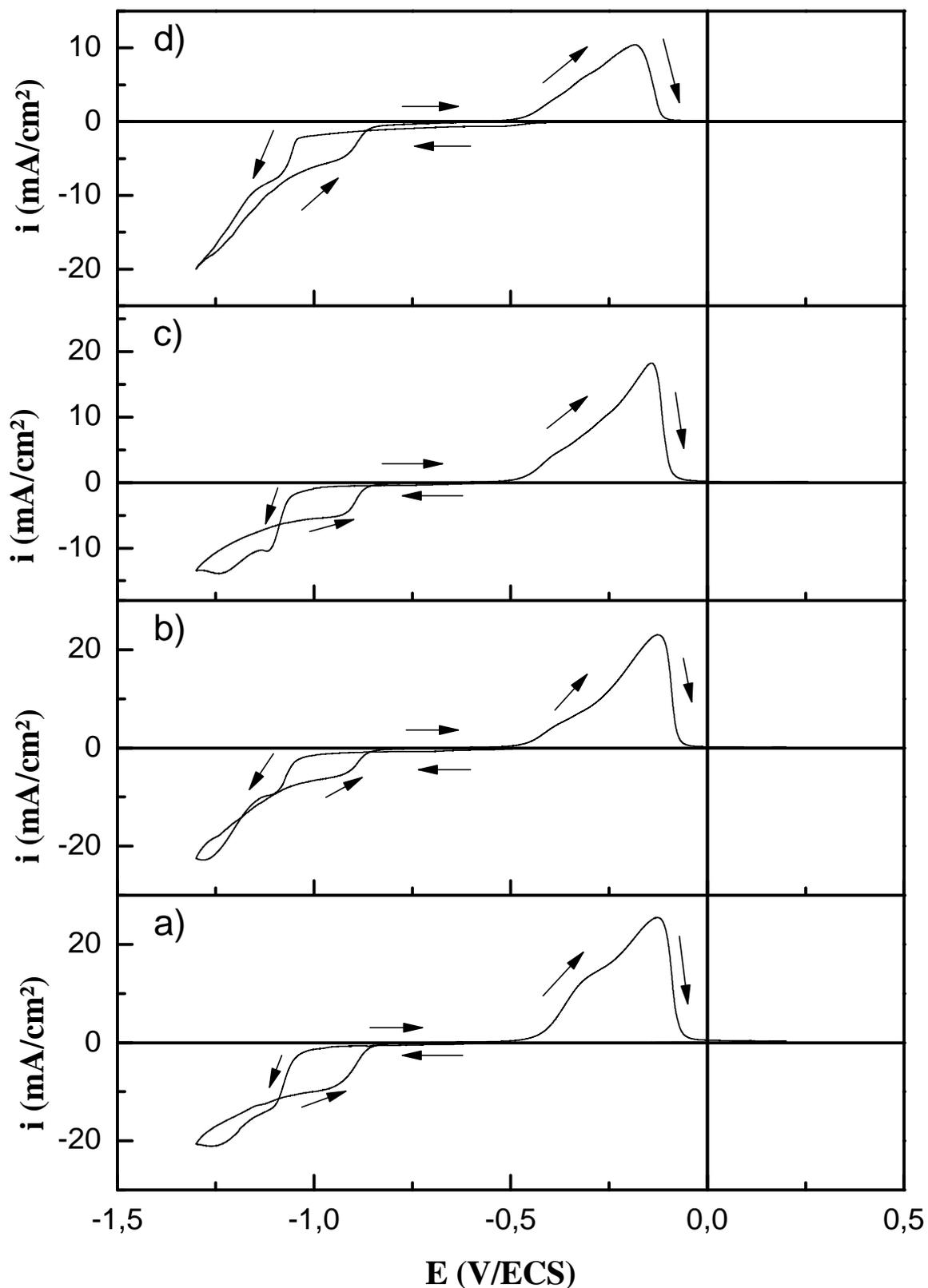
L'ajout des additifs organique se fait en premier lieu dans l'électrolyte support afin de voir si les substances ajoutées subissent des réactions électrochimiques ou pas lors du passage du courant à travers la solution électrolytique. La figure III.7 rassemble les voltamogrammes réalisés à partir d'un bain sans additifs (Figure III.7.a), bain contenant des citrates comme additif (Figure III.7.b) et bain contenant des saccharines (Figure III.7.c). Effectivement, cette dernière figure montre bien qu'aucune réaction électrochimique ne se déroule à la surface de l'électrode que ce soit en présence des additifs ou sans additifs à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses.



**La figure III.7** Voltampérogramme du substrat de Ru plongé dans :a) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , b) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 4 g/l Saccharine et c) 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 0,2 M Citrate, respectivement.

### III.3.2 Ajout de la saccharine

Pour mettre en évidence l'effet de la saccharine sur la cinétique de déposition de l'alliage Co-Mo, on a effectué une série de mesure voltamétrique à partir des bains contenant des ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  et différentes concentrations de saccharine en plus de l'électrolyte support. La figure III.8 rassemble les réponses voltammétriques de notre électrode de travail plongé dans les bains contenant différentes quantités de saccharine.

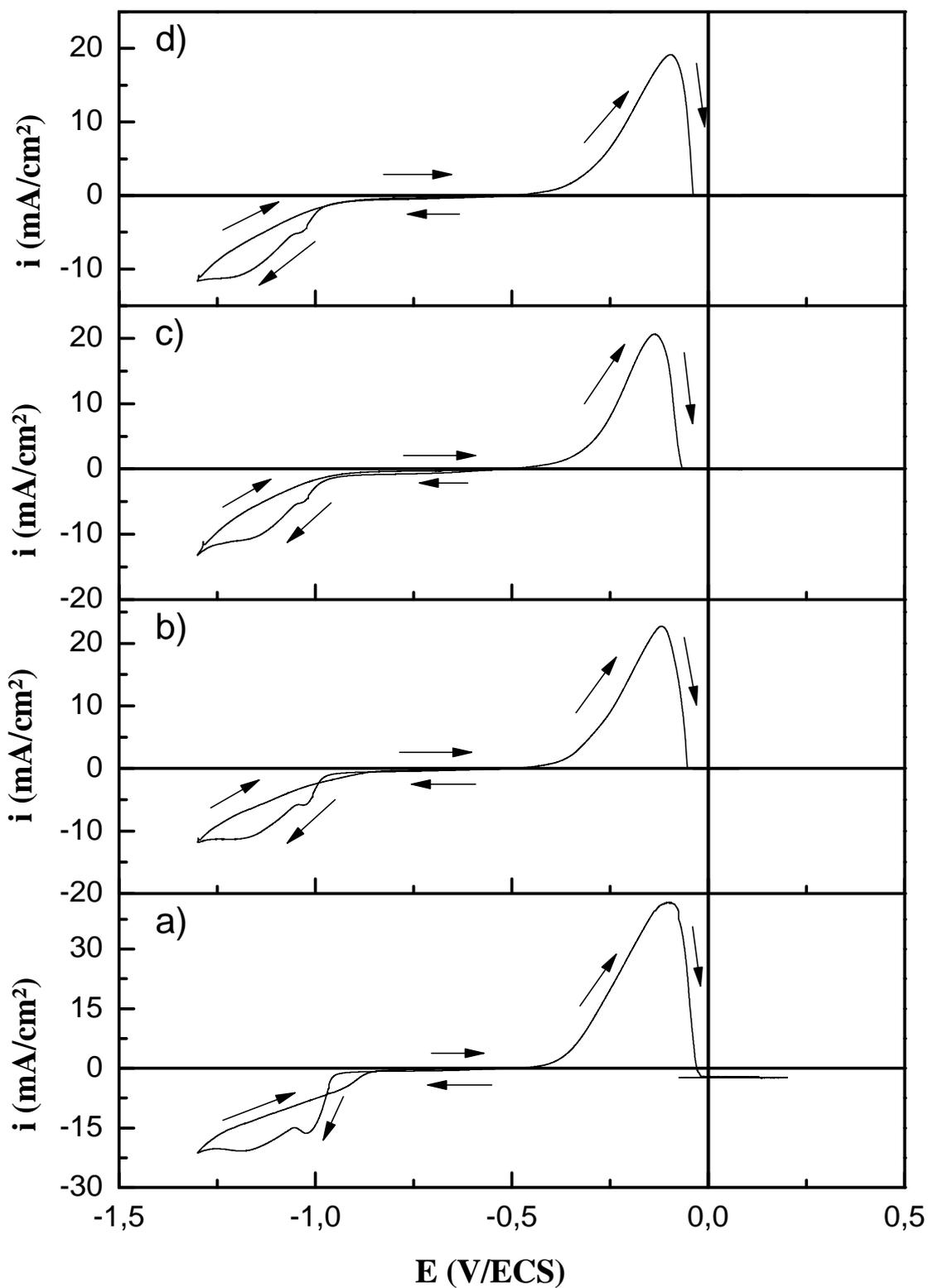


**Figure III.8** Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Ru lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo en présence de différentes concentrations de Saccharine : a) 1 g/l, b) 2 g/l, c) 3 g/l et d) 4 g/l, respectivement.

En comparant les courbes de la figure III.8 avec la courbe 3 de la figure III.4, on voit clairement que l'ajout de la saccharine aux bains électrolytiques provoque la diminution de l'intensité des pics anodiques et cathodiques où la densité du courant diminue au fur et à mesure que la concentration de la saccharine augmente dans la solution. Ceci indique que la cinétique de déposition de l'alliage Co-Mo est devenue moins rapide qu'en absence de l'additif. Cet effet peut être expliqué par l'adsorption des molécules de la saccharine à la surface de l'électrode, bloquant ainsi les sites de nucléations et de croissance et rendant le processus de déposition plus difficile et plus lent [13]. On remarque aussi la présence des croisements des branches anodiques et cathodiques caractéristiques des processus de nucléation et de croissance. D'autre part, lors du balayage aller, en plus de deux zones de potentiels, enregistrées dans le cas de dépôt sans additifs et qui sont attribuées à la formation des oxydes de molybdène (zone I) et à la déposition de l'alliage (zone II), un pic intermédiaire apparaît en présence de saccharine aux environs de -1,1 V. Cela est une conséquence des réactions cathodiques qui se déroulent à la surface de l'électrode. On note aussi que la zone de formation des oxydes débute de plus en plus tôt en augmentant la concentration de la saccharine. En inversant le sens du balayage, il y a apparition d'un double pic entre -0,45 et -0,02 V relié aux dissolutions de dépôt formé lors du balayage aller et qui est constitué de l'oxyde de molybdène (formé dans la zone I) et de l'alliage Co-Mo (formé dans la zone II).

### **III.3.3 Ajout de citrates**

La figure III.9 présente les courbes voltamétriques enregistrées en présence de différentes concentrations de citrate pour voir l'effet de cet additif sur la cinétique ainsi que sur le mécanisme de formation de l'alliage Co-Mo. D'après cette dernière figure, il est clair que l'ajout du citrate influe remarquablement sur le mécanisme et la cinétique de déposition de l'alliage Co-Mo. En effet, l'augmentation de la concentration des citrates cause la diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques ce qui veut dire que le processus de déposition est devenu plus lent par rapport au dépôt sans additif. On remarque aussi l'apparition d'un pic intermédiaire entre la zone du potentiel de formation de l'oxyde de molybdène et celle de formation de l'alliage dans la partie cathodique ; tandis que dans la partie anodique un seul pic apparaît à la place du double pic dans le cas de dépôt sans additifs. Cette dernière observation indique que les oxydes de molybdène formés au début du balayage aller ont été réduits en molybdène métallique.



**Figure III.9 :** Voltampérogrammes cycliques de l'électrode de Ru lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo en présence de différentes concentrations de citrates : a) 0,05 M, b) 0,1 M, c) 0,15 M et d) 0,2 M, respectivement.

### III.3.4 Effet des additifs sur le rendement en courant

Pour voir l'effet des additifs sur le processus de l'électrodéposition, le rendement en courant ( $R_c$ ) au cours du processus de la codéposition a été déterminé. Le  $R_c$  de dépôt a été calculé à partir du rapport entre la charge du pic de dissolution ( $Q_{Ox}$ ) et la charge du pic de déposition ( $Q_{Red}$ ). Les films minces d'alliage Co-Mo ont été obtenus en faisant des balayages cathodiques et anodiques à partir des bains contenant différents additifs avec différentes concentrations. Les valeurs des quantités de charges de réduction et d'oxydation ainsi que le rendement sont présentées sur le tableau III.3.

<b>Additif ajouté</b>	<b><math>Q_{Red}</math> (mC/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>Q_{Ox}</math> (mC/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>R_c = Q_{Ox} / Q_{Red} * 100</math> (%)</b>
Sans additif	509,2	365,1	71,7
1 g/l Saccharine	473,4	274,8	58,0
2 g/l Saccharine	446,4	256,0	57,3
3 g/l Saccharine	427,8	219,5	51,3
4 g/l Saccharine	399,0	102,9	25,8
0,05 M Citrates	386,4	307,5	79,5
0,1 M Citrates	154,7	113,0	73,0
0,15 M Citrates	142,5	91,8	64,4
0,2 M Citrates	138,1	78,2	56,6

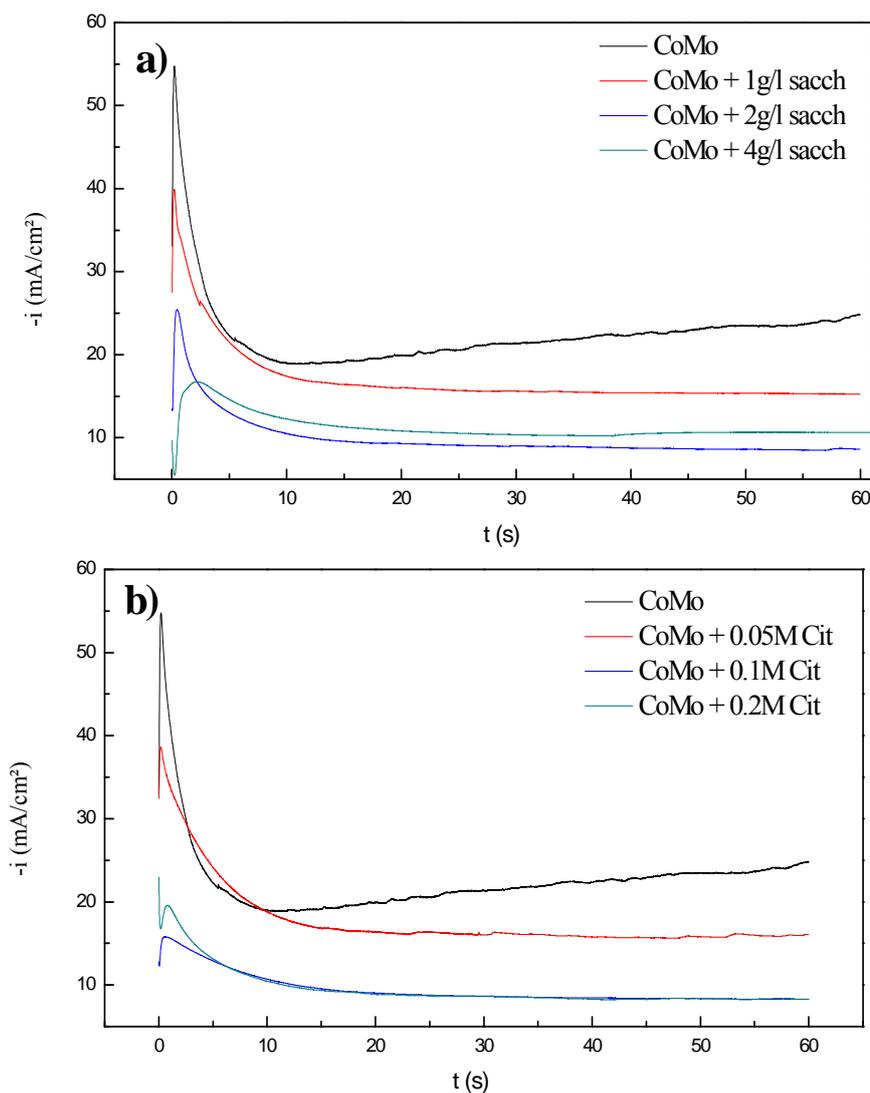
**Tableau III.3 :** Rendement en courant de la réaction de déposition des dépôts de l'alliage Co-Mo préparés à partir de bains contenant deux additifs avec différentes concentrations.

A partir des valeurs du tableau III.3, on peut dire que le  $R_c$  est influencé par la nature de l'additif et par sa concentration. En effet, la comparaison de ces valeurs de  $R_c$  avec celle du dépôt sans additifs (71,7 %) montre bien que le rendement diminue considérablement avec l'ajout de la saccharine pour atteindre un rendement de 25 % seulement pour une concentration de 4 g/l. Cette réduction de  $R_c$  peut être liée en premier lieu à un fort effet inhibiteur de la saccharine qui s'adsorbe à la surface du substrat et gêne le processus de déposition de l'alliage Co-Mo. Par contre pour le citrate, le  $R_c$  passe de 72 % pour un dépôt sans additifs à 79,5 % pour un dépôt obtenu à une concentration de 0,05 M de citrate. Ensuite, le  $R_c$  diminue avec l'augmentation de la quantité de citrate ajouté.

### **III.3.5 Influence des additifs sur le mécanisme de nucléation et croissance**

#### **III.3.5.1 Courbes transitoires**

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants de dépôts sur le substrat, qui détermine ensuite la croissance dans des étapes ultérieures. Le processus de nucléation de Co-Mo sur l'électrode Ru a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps (courbes de transitions). Une série des transitoires en absence et en présence des deux additifs organiques à différente concentration, est représentée sur la figure III.10. Il est clair que tous les transitoires présentent une forme typique d'un processus de nucléation avec une croissance tridimensionnelle (3D) des germes limitée par la diffusion hémisphérique des espèces électroactives [14]. Ces transitoires, présentant un comportement similaire, sont caractérisées par une diminution rapide du courant en un temps très court, ce qui correspond à la charge de la double couche. Ensuite, par une augmentation du courant dû à la croissance isolée de tous les germes ou les cristallites de Co-Mo et au nombre croissant de ces germes présents à la surface de l'électrode. Au cours de cette étape, le transport des espèces électroactives aux germes formés sur la surface se fait par des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque germe individuel. Comme ces germes grandissent, la coalescence de ces zones de diffusion avec des germes hémisphériques voisins localisées donne une augmentation maximale du courant à un temps maximal, suivie d'une diminution du courant, dû à la diffusion planaire sur l'électrode. On note aussi, que les courbes réalisées en présence d'additifs organiques présentes des  $i_{\max}$  inférieurs à celle de la courbe sans additif. Cet effet montre clairement l'influence des additifs sur la cinétique de déposition de l'alliage Co-Mo qui se manifeste par la diminution de la vitesse de déposition des films. Ceci est une conséquence des phénomènes d'adsorption pour la saccharine et de complexations pour les citrates lors de leur ajout dans les bains de dépositions.

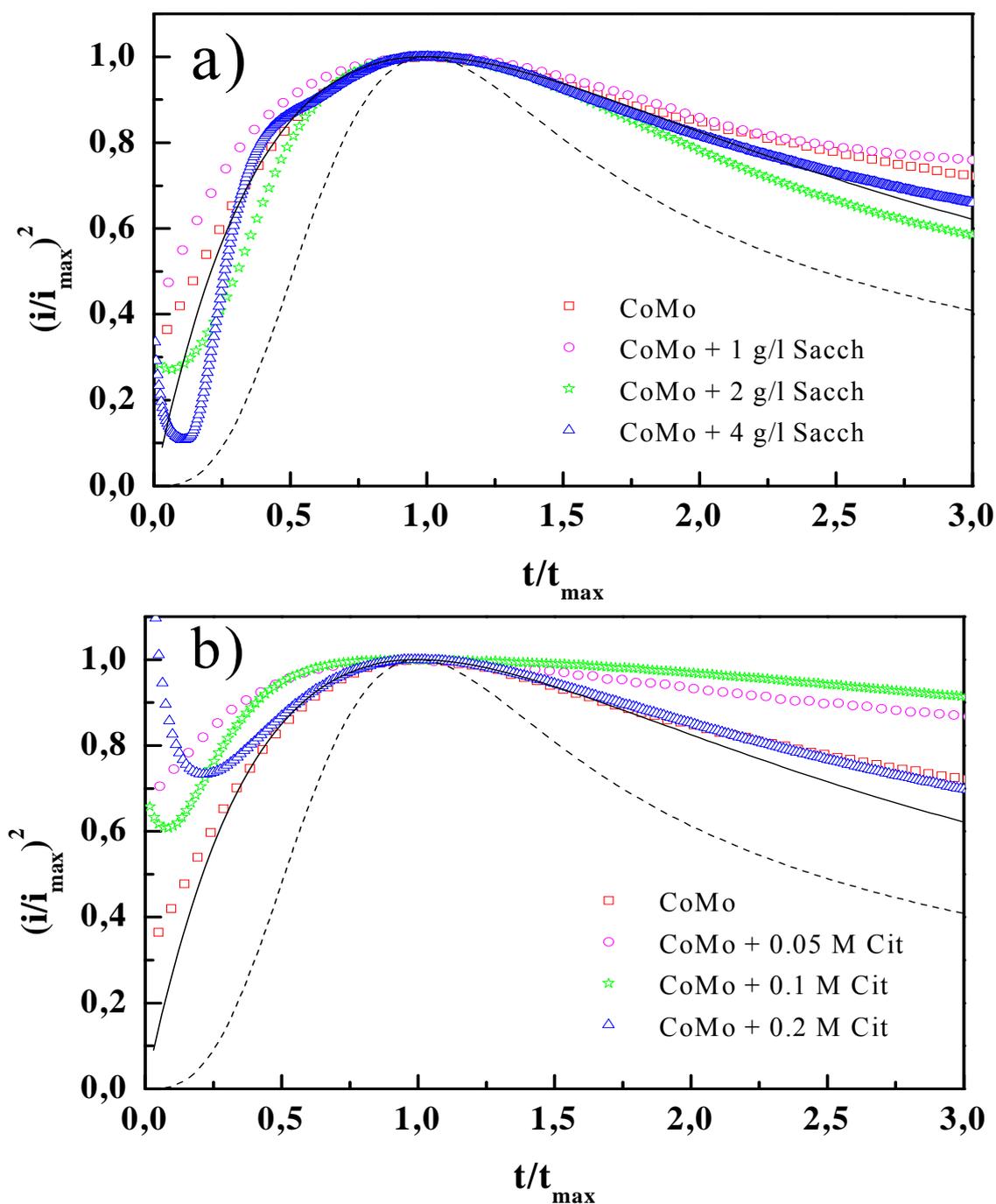


**Figure III.10 :** Courbes transitoires des électrodépôts de l'alliage Co-Mo sur Ru préparés en absence et en présence de deux additifs : a) Sacchrine et b) Citrate.

### III.3.5.2 Nucléation et croissance en présence des additifs

L'effet des additifs sur le mode de nucléation-croissance a été étudié à l'aide du modèle de Scharifker-Hills. En effet les courbes chronoampérométriques de la figure III.10 sont normalisées selon les équations III.5 et III.6 et superposées aux courbes théoriques (Figure III.11). Cette dernière figure montre bien que le type de nucléation suit le mode instantané en présence de l'additif saccharine. Ce mode a été observé aussi en absence de saccharine. En fait, l'ajout de la saccharine aux bains de déposition avec différentes concentrations n'affecte pas le mode de nucléation instantané qui signifie que les atomes de cobalt et de molybdène occupent l'ensemble des sites de nucléation disponibles sur la surface du substrat dès le début du processus de déposition. Dans ce cas, l'action de la saccharine se

traduit par la diminution de la densité du courant ce qui veut dire que la saccharine diminue la vitesse de déposition en s'adsorbant à la surface de l'électrode au niveau des sites actifs, inhibant ainsi la déposition de l'alliage Co-Mo. Tandis que l'ajout des citrates en faibles quantités (0,05 et 0,1 M) provoque la divergence des courbes expérimentales du modèle théorique. En arrivant à une concentration de citrate égale à 0,2 M, les données expérimentales empruntent le mode de nucléation instantanée. Ce comportement est expliqué par la présence de différentes espèces électro-actives comme conséquence des réactions de formations des complexes de citrates avec les différents ions présents dans les bains électrolytiques. Evidemment, il est très connu que le citrate est un agent complexant, son ajout aux électrolytes est en général pour but de ralentir la cinétique de la réaction d'électrodéposition par la formation des complexes [15-17]. L'interprétation des données expérimentales est souvent liée à des problèmes relatifs à l'évaluation de la composition de la solution de déposition. L'ajout de citrate de sodium dans des bains contenant des ions de  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$  conduit à une variété de réactions de complexations produisant divers complexes dans la solution tels que  $\text{CoCit}^-$ ,  $\text{HCoCit}$ ,  $\text{H}_2\text{CoCit}^+$ ,  $\text{HMoO}_4\text{Cit}^{4-}$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4\text{Cit}^{3-}$  en plus des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}$ . L'abondance de ces complexes dépend surtout des conditions de travail tels que le pH de la solution et la quantité de citrate ajouté. Dans notre cas, en travaillant dans un milieu acide ( $\text{pH} = 4$ ), les espèces présentes en solution sont :  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{CoCit}^-$ ,  $\text{HCoCit}$  et  $\text{HMoO}_4\text{Cit}^{4-}$  et leur prédominance est liée à la concentration de citrate en solution. En effet, la présence de citrate dans les bains de déposition en faibles concentrations (0,05 et 0,1 M) permet l'existence de tous les complexes mentionnés dernièrement [18, 19], et l'application du potentiel de déposition met en compétition tous ces espèces lors des premiers stades de nucléation et de croissance, ce qui rend le modèle théorique de Scharifker-Hills non adapté dans ces conditions. Par contre lorsque la concentration de citrate est égale ou supérieure à celle du cobalt, les espèces prédominantes sont  $\text{HCoCit}$ , et  $\text{HMoO}_4\text{Cit}^{4-}$  dans ce cas le modèle de Scharifker-Hills est bien adapté.



**Figure III.11 :** Transitoires des courants normalisés  $i/i_{\max}$  en fonction de  $t/t_{\max}$  lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo sur Ru en présence de deux additifs : a) Saccharine et b) Citrate. Les courbes théoriques sont également représentées en ligne continue pour une nucléation instantané et discontinue pour une nucléation progressive.

### **III.4 Influence des additifs sur les propriétés de corrosion des codépôts**

#### **III.4.1 Courbes de polarisation (courbes de Tafel)**

Des expériences de corrosion ont été effectuées afin de voir si la résistance à la corrosion était affectée par l'ajout des additifs lors de l'élaboration des dépôts. Les mesures électrochimiques de corrosion ont été réalisées à l'aide de dépôts de Co-Mo élaborés en absence et en présence de deux additifs et avec différentes concentrations. Avant chaque test de corrosion le dépôt a été immergé dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (milieu corrosif) pendant 15 minutes à température ambiante. Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de potentiel de -1000 mV à +1000 mV avec une vitesse de balayage de 1 mV. S<sup>-1</sup>. Les courbes de Tafel obtenues sont présentées sur la figure III.12. Le potentiel de corrosion E<sub>corr</sub> et la densité du courant de corrosion i<sub>corr</sub> sont tirés directement de la courbe de polarisation par la projection du point d'intersection des droites de Tafel sur les axes des potentiels et des densités du courant respectivement. Quant aux valeurs de la résistance de polarisation R<sub>P</sub>, elles sont calculées à l'aide de l'équation de Stern-Geary [20] qui relie R<sub>P</sub> à i<sub>Corr</sub> :

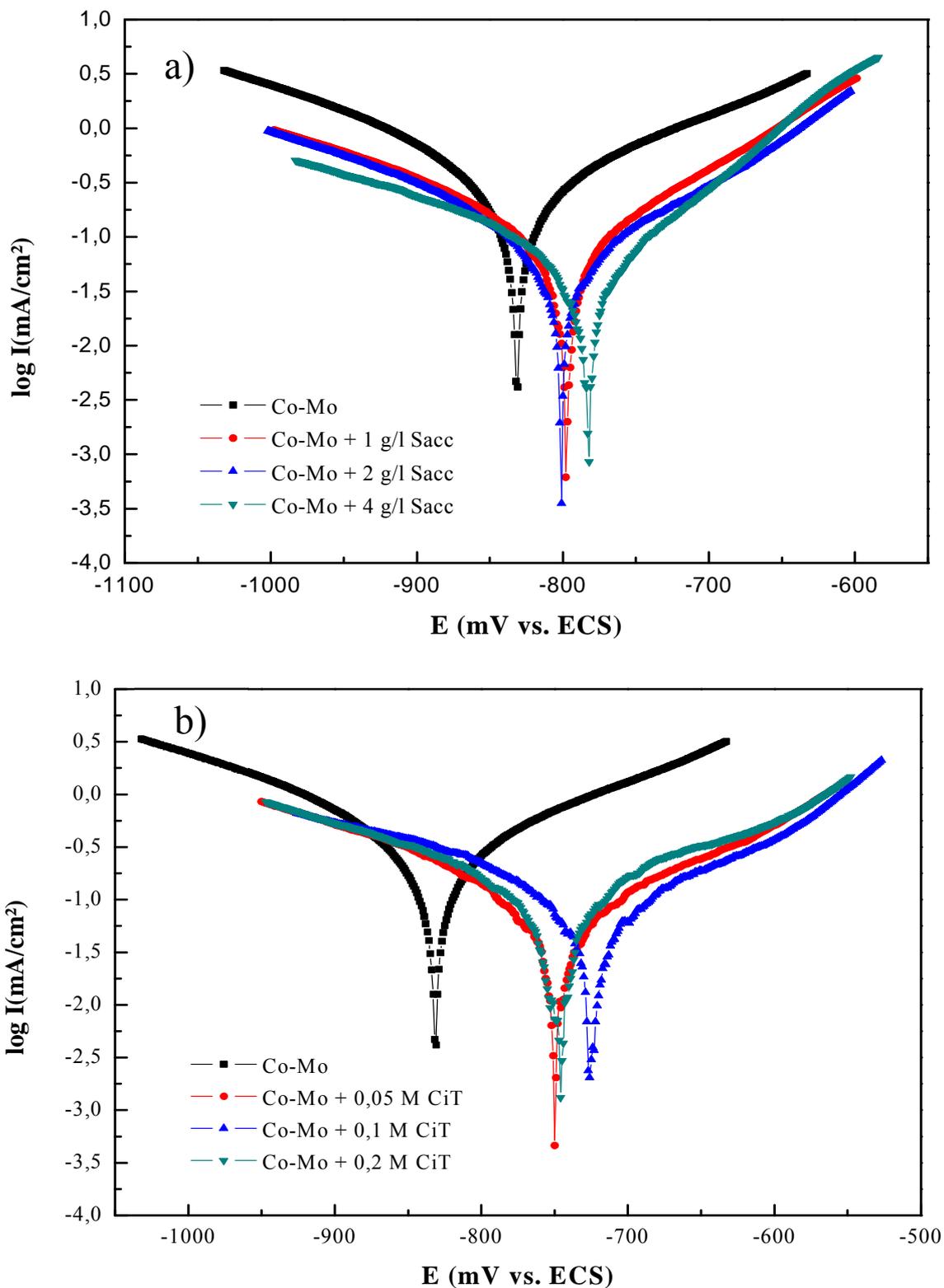
$$R_P = \frac{\beta_a \beta_b}{2,303 (\beta_a + \beta_b) i_{Corr}} \quad (III.4)$$

Avec  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les pentes anodique et cathodique de Tafel.

Les valeurs de E<sub>Corr</sub>, i<sub>Corr</sub> et R<sub>P</sub> sont rassemblées dans le tableau III.4 La résistance à la corrosion des dépôts électrodéposés en présence de saccharine ou de citrate est beaucoup meilleure que celle du dépôt préparé sans additifs dû à leurs potentiels de corrosion plus positif, densités de courant faible et résistances de polarisation élevées. D'autre part, l'efficacité inhibitrice, produit par l'effet des additifs ajoutés dans les bains de déposition, est définie comme suite [21] :

$$IE\% = \frac{i_{Corr}^0 - i_{Corr}}{i_{Corr}^0} \times 100 \quad (III.5)$$

$i_{Corr}^0$  et  $i_{Corr}$  sont les valeurs de densité de courant de corrosion correspondant aux dépôts préparés en absence et en présence des additifs, respectivement.



**Figure III.12 :** Courbes de polarisation anodique et cathodique, obtenus à température ambiante dans une solution  $H_2SO_4$  (0,5M), pour des dépôts préparés en présence de deux additifs à différentes concentrations: a) Saccharine et b) Citrate.

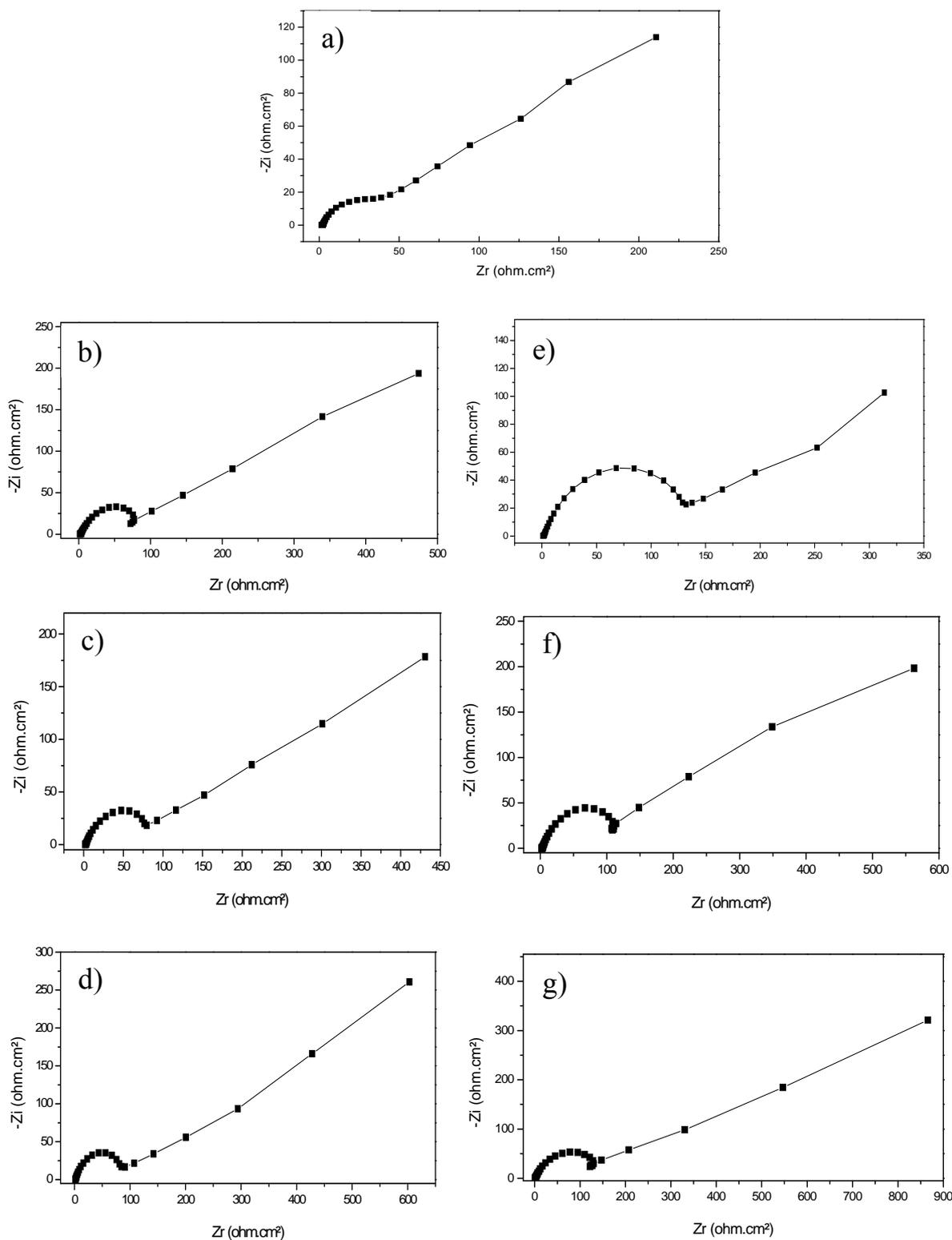
A la lumière des résultats du tableau III.4 on remarque que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation des concentrations des additifs dans les bains de déposition où elle atteint 92,72 % pour le dépôt préparé dans une solution contenant 0,2 M de citrate et 97,27 % pour celui déposé en présence de 2 g/l de saccharine. On note aussi que l'efficacité inhibitrice diminue lorsque la concentration de saccharine est de 4 g/l. Cet effet est probablement dû à une augmentation de la taille des grains dans ce cas. Il est connu qu'un matériau avec de petite taille de grain présente une résistance à la corrosion plus élevée qu'un matériau composé de grain de tailles importantes en raison de la répartition uniforme du courant de corrosion sur une faible surface fournie par des grains de faibles tailles pour une corrosion localisée [21]. Des résultats similaires ont été observés par. Tao et al. lors de leurs études sur les propriétés des dépôts électrolytiques de cuivre [22].

<b>Echantillons</b>	<b>E<sub>corr</sub> mV</b>	<b>i<sub>corr</sub> mA/cm<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>p</sub> ohm.cm<sup>2</sup></b>	<b>IE %</b>
Sans additifs	-831,5	0,4835	113,48	/
1 g/l saccharine	-797,5	0,1445	345,02	70,11
2 g/l saccharine	-800,3	0,1285	393,02	73,42
4 g/l saccharine	-782,6	0,0352	458,20	92,72
0,05 M citrate	-748,8	0,0230	113,13	95,24
0,1 M citrate	-722,6	0,0132	536,11	97,27
0,2 M citrate	-745,7	0,1180	827,98	75,60

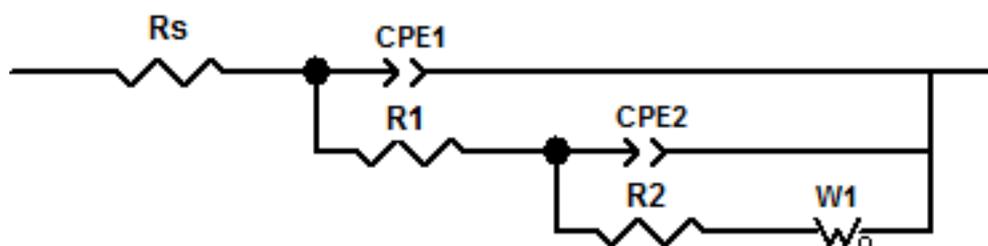
**Tableau III.4 :** Paramètres cinétiques électrochimiques obtenus par la technique potentiodynamique sur des dépôts Co-Mo préparés en présence et en absence d'additifs, dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 M) à température ambiante.

### **III.4.2 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Dans le but de mieux comprendre l'effet de l'ajout des additifs sur les processus de corrosion des couches minces d'alliage Co-Mo, une étude par spectroscopie électrochimique a été effectuée sur différents dépôts élaborés en absence et en présence de saccharine et de citrate. La figure III.13 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface dépôt | solution, obtenus au potentiel d'abandon avec une amplitude de 10 mV dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Ces graphes sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région de haute fréquence (HF) et une droite dans la partie basse fréquence (BF). Ce type de diagramme indique généralement que deux phénomènes se produisent durant le processus de corrosion. Le premier se manifeste par l'apparition de la boucle capacitive qui traduit la présence du phénomène de transfert de charge et sa localisation dans les hautes fréquences indique que c'est un processus rapide. Tandis que le deuxième phénomène révélé par l'apparition de la droite dans la zone de basses fréquences représente le processus de diffusion qui est considéré comme un processus lent. On observe de plus que le diamètre de la boucle capacitive qui représente, rappelons-le, la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ), est plus important dans le cas des dépôts préparés en présence de saccharine ou de citrate qu'en absence d'additifs. Cette dernière observation montre bien que l'ajout des additifs dans les bains de déposition a permis d'améliorer la résistance des dépôts de Co-Mo à la corrosion, autrement dit, les électrons sont difficilement transférés de la surface des dépôts vers le milieu corrosif. D'autre part, la taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration d'additif ajouté et la valeur de  $R_t$ , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de du demi-cercle, atteint ces maxima aux concentrations 2 g/l de saccharine et 0,2 M de citrate. Ces résultats sont validés par la modélisation du processus de corrosion à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE). On note aussi que la déviation par rapport au demi-cercle idéal est généralement liée à la dispersion de la fréquence [23-25] ainsi que l'inhomogénéité de la surface et de la résistance de transfert de masse [26]. Un circuit équivalent, comme celui de la figure III.15, a été utilisé pour représenter tous les processus impliqués dans la réponse électrique du système [27].



**Figure III.13 :** Diagrammes de Nyquist, obtenus à température ambiante dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,5 M), pour des dépôts préparés : en absence d'additif (a), en présence de différentes concentration de saccharine (b) 1 g/l, c) 2 g/l et d) 4 g/) et en présence de différentes concentration de citrate (e) 0,05 M, f) 0,1 M et g) 0,2 M.



**Figure III.14 :** Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données d'impédance pour les dépôts de Co-Mo, préparés en présence et en absence d'additifs, dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M à température ambiante.

Dans ce schéma  $R_s$  représente la résistance de la solution,  $R_1$  est la résistance de transfert de charge et peut être définie également comme la résistance de polarisation,  $CPE_1$  et  $CPE_2$  sont les éléments de phase constante,  $R_2$  une autre résistance de polarisation et  $W$  est l'impédance de Warburg. Les différents éléments du circuit ont été évalués par une procédure de fitting à l'aide de Z-View (version 2.80, 2002, Scribner Associates, Inc.). Dans le CEE présenté dans la figure III.14, le CPE est utilisé à la place d'un élément capacitif équivalant de la double couche électrochimique pour obtenir un fitting précis des ensembles des données expérimentales. L'impédance  $Z$  de CPE est donnée par la relation suivante [28] :

$$Z_{CPE} = [Q(J\omega)^n]^{-1} \quad (III.6)$$

Avec  $Q$  est la constante de CPE,  $J^2 = -1$  est le nombre imaginaire,  $\omega$  est la fréquence angulaire et  $n$  est un exposant de CPE qui peut être utilisé comme une mesure de l'inhomogénéité ou de la rugosité de la surface de l'électrode. Dépendant de la valeur de  $n$ , le CPE peut représenter : une résistance ( $n = 0$ ,  $Q = 1/R$ ), un condensateur ( $n = 1$ ,  $Q = C$ ), une inductance ( $n = -1$ ,  $Q = 1/L$ ) ou une impédance de Warburg ( $n = 0,5$ ,  $Q = W$ ). Les paramètres obtenus par le fitting des données expérimentales en utilisant le CEE sont listés dans le tableau III.5.

L'exploitation des diagrammes permet la mesure, aux hautes fréquences, de la résistance de l'électrolyte  $R_s$ , en série avec l'impédance de l'électrode. La connaissance de  $R_s$  permet de corriger du terme du chute ohmique la valeur de transfert de charge.

Il est clair, à partir des valeurs du tableau III.5, que l'ajout de saccharine ou de citrate dans les solutions de dépôt cause l'augmentation des valeurs de  $R_1$  et  $R_2$  et la diminution de  $CPE_1$  et  $CPE_2$  au fur et à mesure que leurs concentrations augmentent.

Concentration d'additif	$R_s$ ( $\Omega$ )	$CPE_1$ ( $\mu F$ )	$n_1$	$R_1$ ( $\Omega$ )	$CPE_2$ ( $\mu F$ )	$n_2$	$R_2$ ( $\Omega$ )	$W$
Sans additif	2,17	24,35	0,93	49,83	157,49	0,62	251,13	$3,11 \cdot 10^{-4}$
1 g/l Sacch.	2,50	7,28	0,75	77,14	65,88	0,58	646,28	$3,69 \cdot 10^6$
2 g/l Sacch.	2,34	9,31	0,76	104,40	54,54	0,63	643,66	$6,03 \cdot 10^{-8}$
4 g/l Sacch.	1,81	5,53	0,88	107,70	54,49	0,63	644,92	$6,37 \cdot 10^{-7}$
0,05 M Citrate	1,78	3,64	0,78	127,00	97,21	0,56	257,55	$1,41 \cdot 10^6$
0,1 M Citrate	3,03	4,50	0,89	125,42	92,10	0,61	158,20	$4,38 \cdot 10^6$
0,2 M Citrate	1,53	3,08	0,71	169,74	133,25	0,44	414,11	$3,00 \cdot 10^{-5}$

**Tableau III.5 :** Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur des dépôts Co-Mo, préparés en présence et en absence d'additifs, dans une solution de  $H_2SO_4$  (0,5 M) à température ambiante en utilisant le circuit équivalent présenté dans la Fig.III.15.

Les résultats du système Co-Mo peut être interprétés comme suit : la capacité de la double couche est dans la gamme de 3,64 – 24,35  $\mu F$  et simulée comme un élément de phase constante ( $CPE_1$ ) avec des valeurs de  $n_1$  proche de 0,8, ce comportement correspond à un condensateur qui représente une surface avec certaines imperfections telles que la rugosité et la porosité [29]. Pour la première résistance  $R_1$ , elle est attribuée aux réactions d'oxydation de cobalt et de molybdène à la surface de dépôt, après cette oxydation un film des oxydes de Co et Mo est formé à la surface. Ce dernier film est caractérisé par sa grande résistance  $R_2$  dû au caractère passive de cette couche d'oxyde. D'autre part, la capacité de ce film est simulée par un élément de phase constante ( $CPE_2$ ) des valeurs de  $n_2$  proches de 0,5, ce qui indique le phénomène de transport de matière a eu lieu à travers la couche d'oxydes formée [27, 30, 31].

### **III.5 Conclusion**

Cette partie de thèse a bien montré que l'élaboration des couches minces d'alliage Co-Mo est réalisable par voie électrochimique mais dans certaines conditions

- Le processus d'électrodéposition de l'alliage Co-Mo est gêné par la formation des oxydes de molybdène ; pour cela l'utilisation de  $\text{Co}^{2+}$  en excès dans les bains de déposition est recommandée car la déposition de Co-Mo est du type induite et l'utilisation des bains de déposition contenant des concentrations de  $\text{MoO}_4^-$  similaires ou supérieures à celles de  $\text{Co}^{2+}$  inhibe l'électrodéposition de dépôts de Co-Mo par la formation des oxydes de Mo qui bloquent ainsi les sites de nucléation.
- L'étude par voltamétrie cyclique a montré que le potentiel de formation des oxydes de Mo est plus positif que celui de déposition de l'alliage. Donc pour que la déposition de l'alliage ait lieu il faut appliquer un potentiel plus négatif qu'un potentiel de seuil pour éviter la formation des oxydes de Mo. D'autre part, l'application d'un potentiel plus négatif intensifié la réaction de dégagement d'hydrogène. De ces dernières constatations, on a choisi de travailler avec un potentiel de -1,2 V.
- L'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills pour l'étude de nucléation-croissance a révélé que l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo est contrôlé par la diffusion des espèces électrochimiques et que le processus de nucléation est instantané suivi par une croissance tridimensionnelle (3D).
- L'ajout des additifs avait un effet remarquable sur le processus de déposition de l'alliage Co-Mo. En effet, la présence de saccharine ou de citrate a causé une réduction importante de la vitesse de déposition, par deux façons selon la nature de l'additif (adsorption pour la saccharine ou complexations pour le citrate).
- L'effet des additifs sur les propriétés anticorrosion des dépôts est très important car les dépôts de Co-Mo préparés en présence de saccharine ou de citrate ont montré une grande résistance à la corrosion par rapport au dépôt préparé en absence d'additifs.

**Références :**

- [1] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, " *Surface Electrochemistry*", Plenum Press, New York (1993) 833.
- [2] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, " *Instrumental Methods in Electrochemistry*", Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [3] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, Surf. Coat. Techn. 197 (2005) 238.
- [4] E. Gómez, E. Pellicer, M. Duch, J. Esteve, E. Vallés, Electrochim. Acta 51 (2006) 3214.
- [5] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 568 (2004) 29.
- [6] W. Plieth " *Electrochemistry for Materials Science*" Elsevier (2008).
- [7] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.
- [8] Qiaoying Zhou, Hongliang Ge, Guoying Wei et Qiong Wu, J. U. Scie. Tech. Beijing. 15 (2008) 611.
- [9] E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. App. Electrochem. 33 (2003) 245.
- [10] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, J. Electrochim. Soc. 147 (2000) 189.
- [11] B. R. Scharifker, G. J. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [12] A. J. Bard, L.R. Faulkner, " *Electrochemical methods Fundamentals and Application*", John Wiley & Sons, Inc. Second edition 2001.
- [13] C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco, " *Modern Aspects of Electrochemistry*", No. 42 Chapitre 4 Springer (2008).
- [14] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225.
- [15] E.J. Podhala, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 885.
- [16] E.J. Podhala, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 893.
- [17] E.J. Podhala, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1672.
- [18] A. Survila, S. Kanapeckaitė, I. Valsiūnas, and V. Yasulaitienė, Russ. J. Electrochem. 46, (10) (2010) 1167.
- [19] N. Tsyntaru, H. Cesiulis, M. Donten, J. Sort, E. Pellicer, E. J. Podlaha, Surf. Engin. App. Electrochem. 48 (6) (2012) 491.
- [20] M. Stern, A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56.
- [21] F. Su, C. Liu, P. Huang, Wear, 300 (2013) 114.
- [22] S. Tao, D.Y. Li, Nanotechnology, 17 (2006) 65.
- [23] M. El Achouri, Kertit, S., Goultaya, H.M., Nciri, B., Bensouda, Y., Perez, L., Infante, M.R., Elkacemi, K. Prog. Org. Coat. 43 (2001) 267.

- [24] K.F. Khaled, N. Hackerman, *Electrochem. Acta* 49 (2004) 485.
- [25] K.F. Khaled, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 104.
- [26] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 65.
- [27] E.M. Sherif, Su-Moon Park, *Corr. Sci.* 48 (2006) 4065.
- [28] S.S. Abdel-Rahim, K.F. Khaled, N.S. Abd-Elshafi, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3269.
- [29] R. Vera, F. Bastidas, M. Villarroel, A. Oliva, A. Molinari, D. Ramirez, R. Rio, *Corros. Sci.* 50 (2008) 729.
- [30] N.A. Al-Mobarak, K.F. Khaled, Mohamed N.H. Hamed, K.M. Abdel-Azim *Arab. J. of Chem.* 4 (2011) 185.
- [31] N.A. Al-Mobarak, K.F. Khaled, Mohamed N.H. Hamed, K.M. Abdel-Azim, N.S. Abdelshafi, *Arab. J. of Chem.* 3 (2010) 233.

# Chapitre IV

**Influence des additifs organiques sur les propriétés  
des électrodépôts de Co-Mo**

L'étude électrochimique, réalisée dans le chapitre précédent, nous a permis de déterminer les paramètres adéquats pour élaborer les électrodépôts de Co-Mo en absence et en présence des additifs. Ces derniers ont été préparés dans les mêmes conditions de déposition : potentiel appliqué, pH, température, concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$ , concentration des molybdates, aire de l'électrode. Le seul paramètre varié entre les échantillons préparés est la concentration des additifs ajoutés dans les bains d'électrodéposition. La préparation des échantillons dans ces conditions permet de bien voir l'effet des additifs et leurs concentrations sur les propriétés des dépôts. Le tableau IV.1 récapitule les conditions de déposition de dépôts de Co-Mo destinés à l'étude des effets additifs sur les propriétés des électrodépôts.

<b>Bains de déposition</b>	<b>Sans additifs (A) échantillons (E<sub>1</sub>)</b>	0.2 M $\text{Co SO}_4$ + 0.01M $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ +1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ et 0.5 M $\text{H}_3\text{BO}_3$
	<b>Avec saccharine échantillons (E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub>)</b>	A + x (x est la concentration de saccharine : 1 g/l pour E <sub>2</sub> , 2 g/l pour E <sub>3</sub> et 4 g/l pour E <sub>4</sub> )
	<b>Avec citrate échantillons (E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub> et E<sub>7</sub>)</b>	A + y (y est la concentration de citrate : 0,05 M pour E <sub>5</sub> , 0,1 M pour E <sub>6</sub> et 0,2 M pour E <sub>7</sub> )
<b>pH de la solution</b>	<b>4</b>	
<b>Température (°C)</b>	<b>20</b>	
<b>Potentiel de déposition (V)</b>	<b>1,2</b>	
<b>Quantité de charge mC /cm<sup>2</sup></b>	<b>20</b>	

**Tableau IV.1 :** Conditions d'électrodéposition des dépôts de Co-Mo.

Cette partie de thèse sera donc consacrée à la caractérisation des dépôts de Co-Mo, en présence et en absence des deux additifs, en effectuant des analyses et des mesures pour :

- Déterminer les épaisseurs des dépôts par un profilomètre.
- Etudier la topographie et la morphologie des surfaces des dépôts à partir des images réalisées par microscope à force atomique (AFM) et microscope électronique à balayage (MEB).

- Déterminer la structure cristalline des dépôts par la technique de diffraction des rayons X (DRX).
- Déterminer les propriétés magnétiques (cycles d'hystérésis) des couches à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

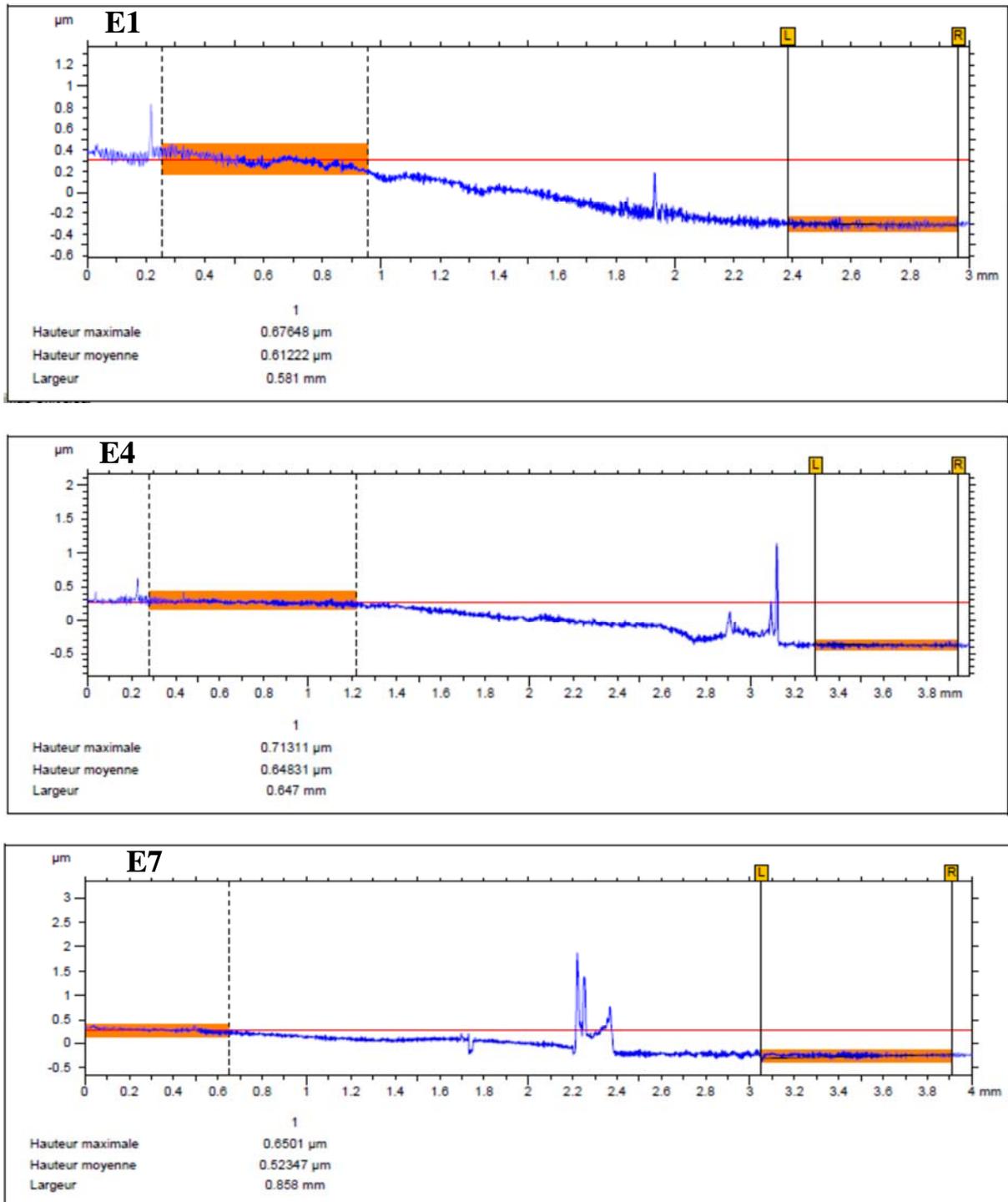
#### **IV.1 Détermination des épaisseurs des dépôts**

On commence la caractérisation des dépôts par la détermination des épaisseurs des couches électrodéposées à l'aide d'un profilomètre Altysurf 500. On note ici que les dépôts sont élaborés tous dans les mêmes conditions, à l'exception des concentrations des additifs (Tableaux IV.1). La figure IV.1 montre des graphes de profilomètre pour la détermination des épaisseurs correspondant aux échantillons E<sub>1</sub>, E<sub>4</sub> et E<sub>7</sub> respectivement. Dans ces mesures, le palpeur a effectué un balayage de la surface de l'échantillon en partant de la partie non recouverte de surface (partie sélectionnée à droite de la courbe) vers la partie revêtu par le dépôt en déterminant ainsi l'épaisseur qui représente la différence en hauteur. Le tableau IV.2 présente les épaisseurs de différents échantillons (E<sub>1</sub>- E<sub>7</sub>).

Echantillon	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
Epaisseur	612.22	817.8	665.45	648.31	631.31	607.59	523.47

**Tableau IV.2 :** *Epaisseurs des échantillons E<sub>1</sub> – E<sub>7</sub> mesurées à l'aide du profilomètre Altysurf 500.*

Les valeurs du dernier tableau montre clairement que les conditions opératoires (Tableau IV.1), optimisées durant l'étude électrochimique dans le chapitre précédent, ont permis d'obtenir des films minces de Co-Mo homogènes en épaisseurs (de l'ordre de 600-700 nm).



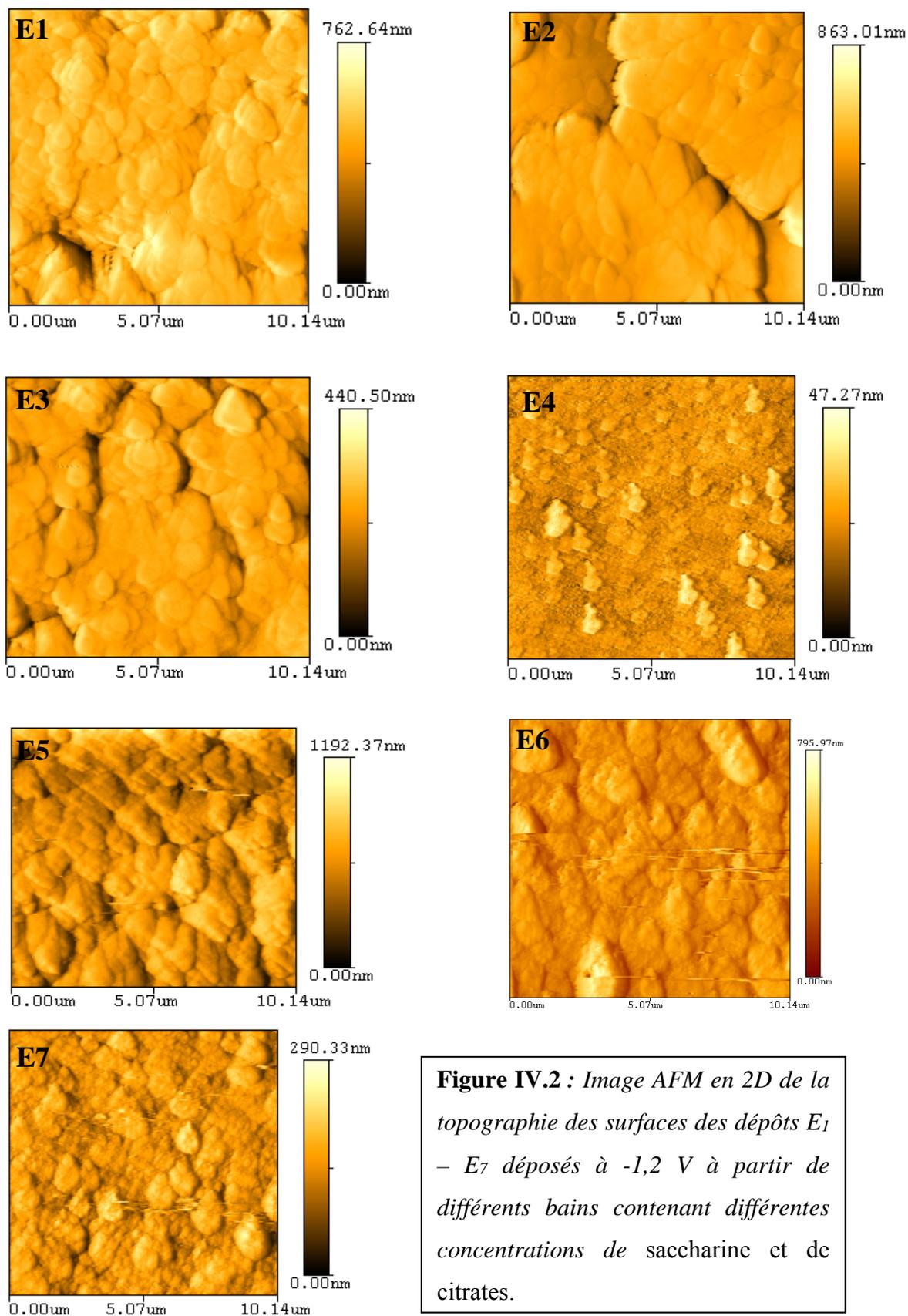
**Figure IV.1 :** Graphes de profilomètre pour la détermination des épaisseurs des échantillons (E1, E4 et E7).

## **IV.2 Effet des additifs sur la morphologie**

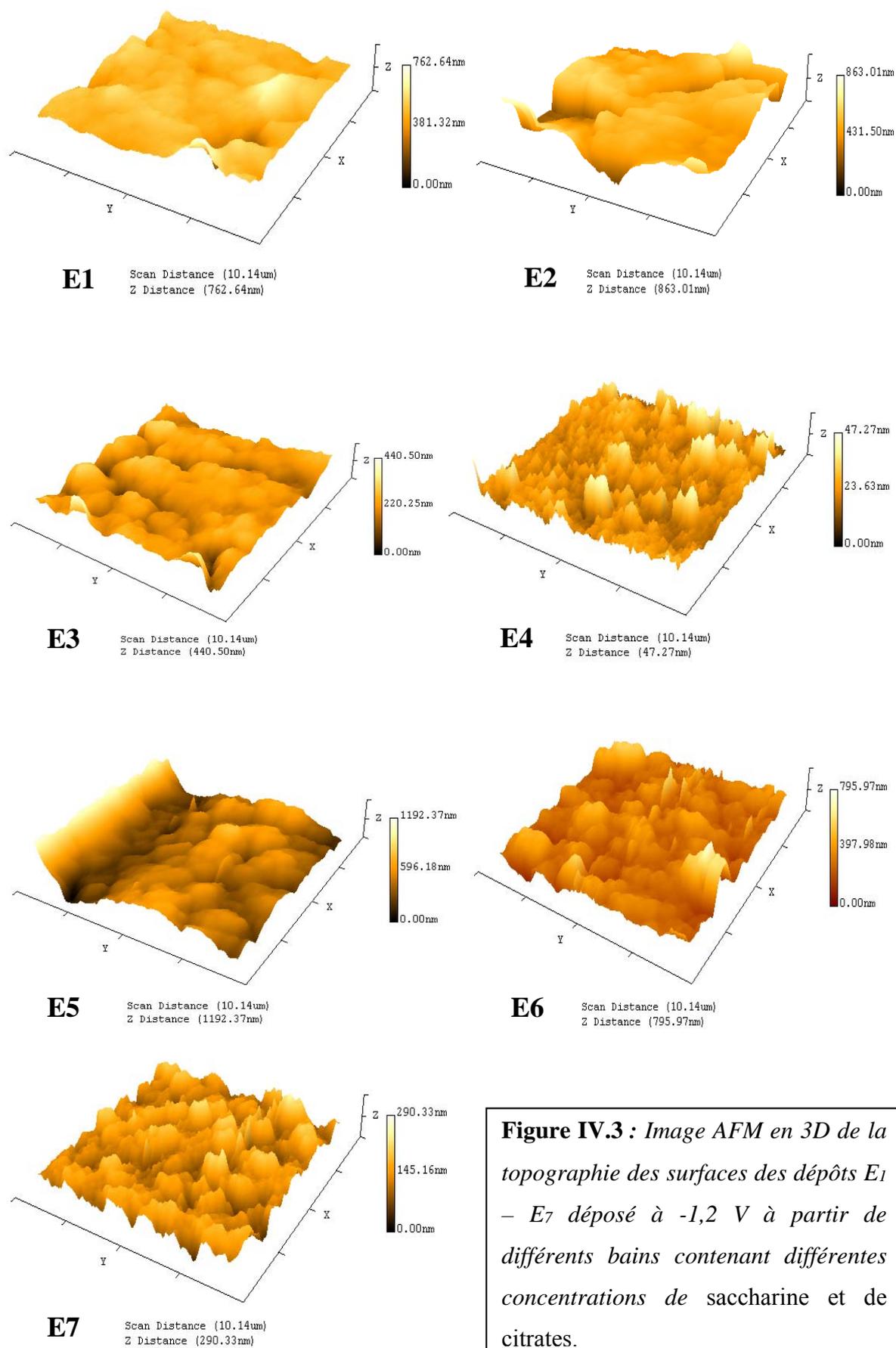
### **IV.2.1 Etude par microscope à force atomique**

La rugosité de surface est l'une des paramètres topographique les plus importants qui peut être tirée à partir de l'analyse des informations obtenues par AFM [1-4]. Les résultats sont exprimés sous forme de rugosité moyenne ( $R_m$ ) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface [5]. La variation de ces paramètres, exprimés en nm, donne une description générale sur l'influence de la saccharine et de citrate sur la rugosité de surface.

Les figures IV.2 et IV.3 présentent des images AFM en 2D et en 3D des échantillons E<sub>1</sub>- E<sub>7</sub> électrodéposés potentiostatiquement dans les conditions mentionnées plus haut. Les images montrent que les dépôts sont formés de grains organisés en îlots avec la présence de quelques trous qui sont dûs au dégagement des bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode. En fait, durant l'électrodéposition de l'alliage Co-Mo, une partie du courant est consommée par la réaction de réduction d'hydrogène. Ce dernier est adsorbé à la surface du substrat en inhibant ainsi la vitesse de déposition de l'alliage dans certains sites de surface ce qui conduit à l'apparition des trous observés sur les images. D'autre part, la rugosité de surface (Tableau IV.3) a été influencée significativement par la quantité de saccharine ou de citrate ajoutée. En effet, le dépôt sans additifs (E<sub>1</sub>) présente des valeurs de 38,33 et 62,06 nm pour  $R_m$  et RMS, respectivement. L'ajout des additifs en faible quantité conduit à l'augmentation de la rugosité au maximal (E<sub>2</sub> et E<sub>5</sub>) qui diminue en augmentant la concentration des additifs en solutions pour atteindre les valeurs minimales aux grandes concentrations de saccharine et de citrate (E<sub>4</sub> et E<sub>7</sub>). Ces résultats confirment bien les propriétés de nivellement, de raffinement et de brillantage de saccharine et de citrate utilisés dans notre travail [6].



**Figure IV.2 :** Image AFM en 2D de la topographie des surfaces des dépôts E<sub>1</sub> – E<sub>7</sub> déposés à -1,2 V à partir de différents bains contenant différentes concentrations de saccharine et de citrates.



**Figure IV.3 :** Image AFM en 3D de la topographie des surfaces des dépôts E1 – E7 déposé à -1,2 V à partir de différents bains contenant différentes concentrations de saccharine et de citrates.

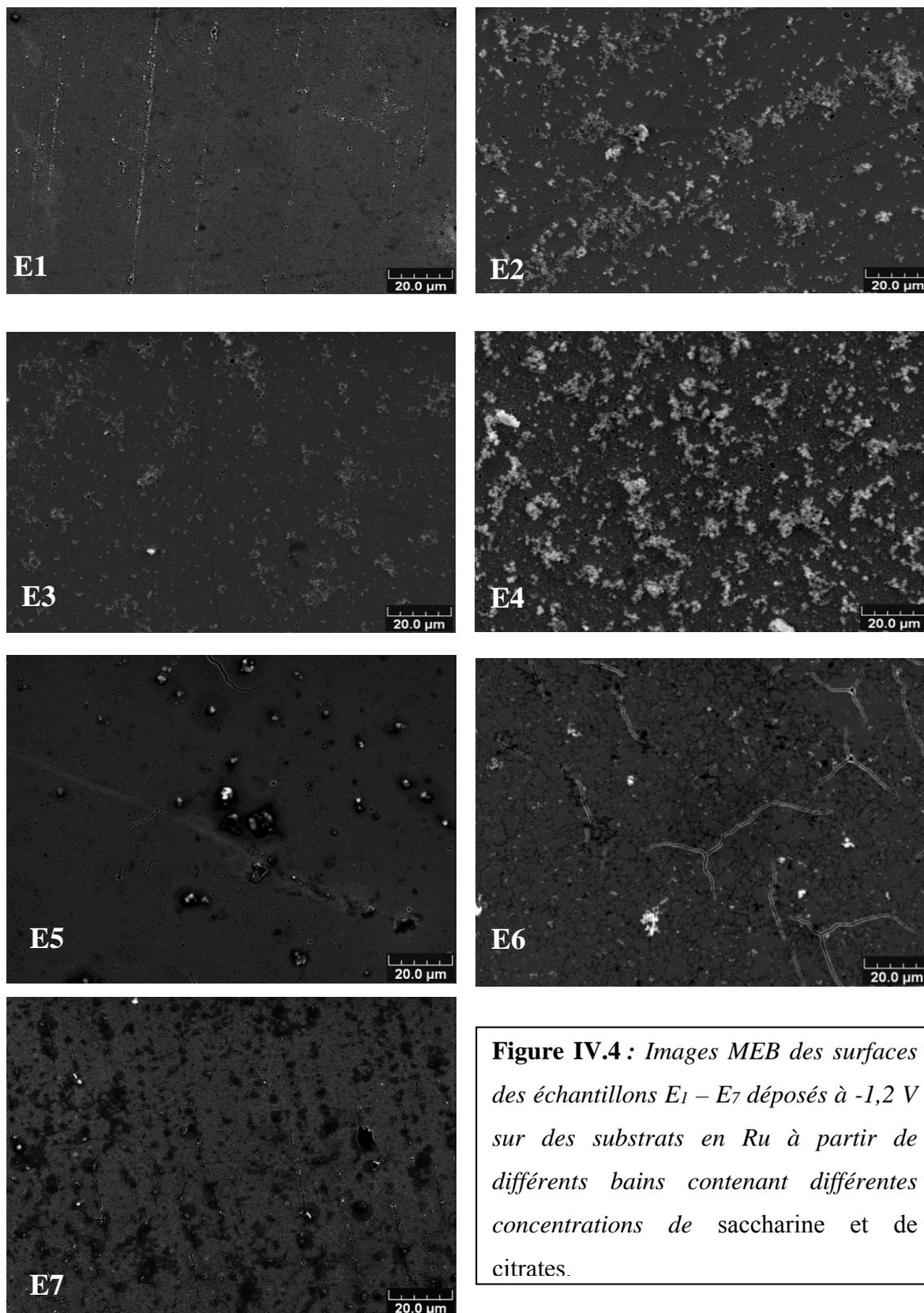
<b>Echantillon</b>	<b>R<sub>m</sub> (nm)</b>	<b>RMS (nm)</b>
<b>E<sub>1</sub></b>	38,33	62,06
<b>E<sub>2</sub></b>	115 ,89	152,63
<b>E<sub>3</sub></b>	59,60	80,67
<b>E<sub>4</sub></b>	25,22	31 ,71
<b>E<sub>5</sub></b>	65,84	90,45
<b>E<sub>6</sub></b>	31,19	42,11
<b>E<sub>7</sub></b>	3,71	5,20

**Tableau IV.3 :** Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons E<sub>1</sub> – E<sub>7</sub>.

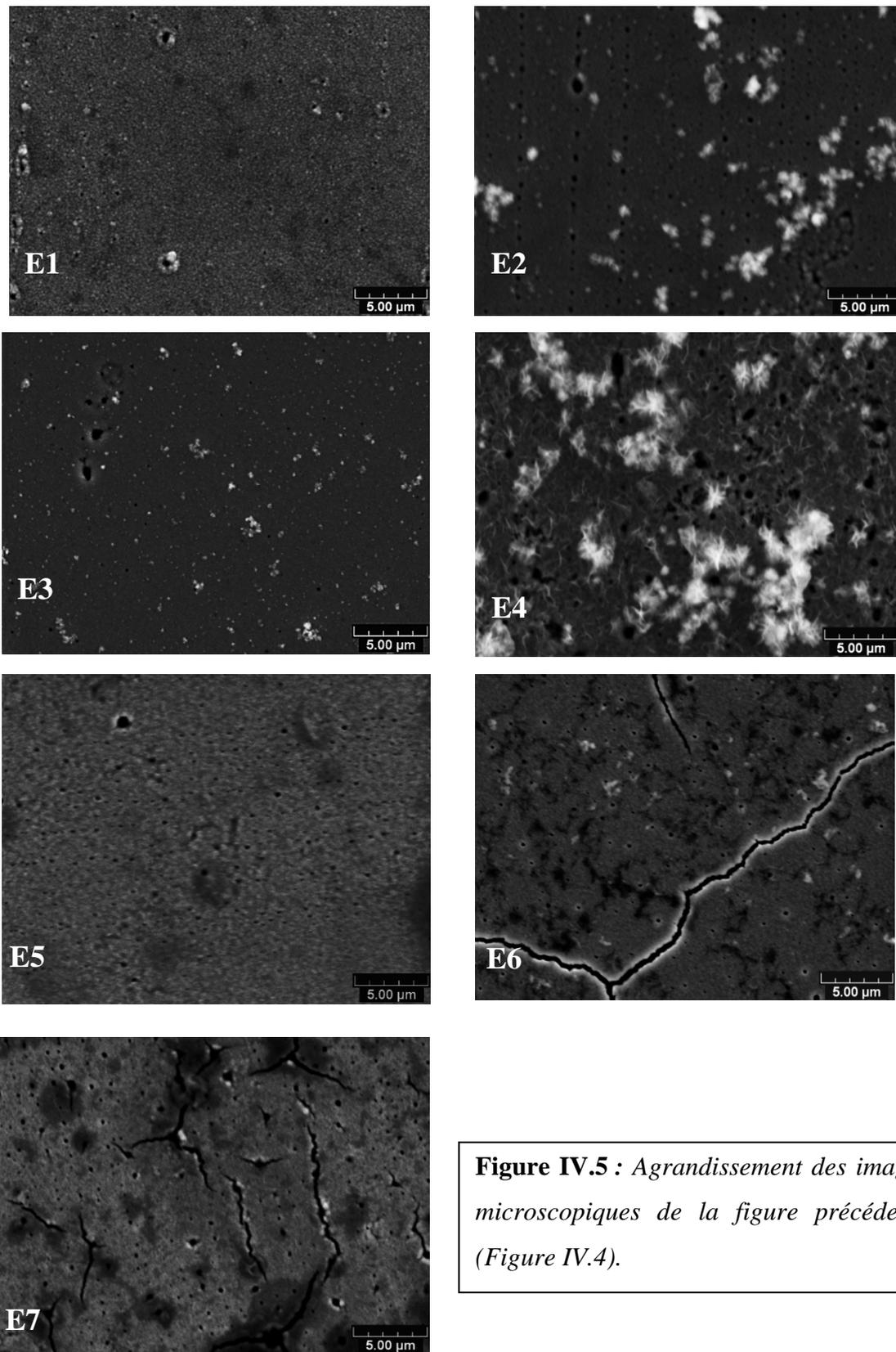
#### **IV.2.2 Etude par microscope électronique à balayage**

Afin de compléter l'étude morphologique initiée dans le paragraphe précédent, il s'est avéré nécessaire de réaliser une caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) des échantillons E<sub>1</sub>-E<sub>7</sub>, complétée par une analyse élémentaire de composition des dépôts.

Les Figures IV.4 et IV.5 présentent des images MEB des échantillons E<sub>1</sub>-E<sub>7</sub> à faible et grand agrandissement, respectivement. Ces images ont été réalisées par un microscope électronique à balayage JEOL JSM 5800 LV au Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériaux, les Procédés et le Surfaces (LERMPS) de l'Université de Belfort-Montbéliard. Il est clairement visible que la morphologie de surface de dépôt obtenu à partir de bain sans additifs diffère des dépôts obtenus à partir de bains contenant de saccharine ou de citrate. En absence d'additifs (échantillon E<sub>1</sub>), la surface de dépôt est caractérisée par une structure granulaire régulière et recouvre presque la totalité de la surface du substrat. Tandis que les couches obtenues dans les mêmes conditions mais en présence de saccharine (échantillons E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>4</sub>) ont de grains plus fins par rapport au dépôt sans additifs. Des flocons blancs apparaissent et deviennent de plus en plus denses au fur et à mesure que la concentration de saccharine augmente. En revanche, lorsque le citrate est ajouté aux bains électrolytiques (échantillons E<sub>5</sub>, E<sub>6</sub> et E<sub>7</sub>), la surface des dépôts présente également une structure granulaire mais avec beaucoup de fissures. Ces derniers sont probablement dûs à un intense dégagement d'hydrogène car ces images



**Figure IV.4 :** Images MEB des surfaces des échantillons E<sub>1</sub> – E<sub>7</sub> déposés à -1,2 V sur des substrats en Ru à partir de différents bains contenant différentes concentrations de saccharine et de citrates.



**Figure IV.5 :** Agrandissement des images microscopiques de la figure précédente (Figure IV.4).

montrent que les fissures sont centrées au tour des sites de dégagement d'hydrogène et se propagent à la surface pour atteindre les sites voisins. Des phénomènes similaires en présence de citrate ont été montrés dans la littérature lors des études de l'influence des citrates sur les propriétés des dépôts électrolytiques de Co-Mo [7-10]. Ces images MEB confirment bien la structure granulaire des dépôts observés précédemment lors de l'étude menée par AFM, ainsi que la présence des trous qui résultent de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent les processus d'électrodéposition à partir de solutions aqueuses [11, 12].

D'autre part l'analyse élémentaire de la composition des couches effectuée par Energie Dispersive de rayons X (EDX) montre que les échantillons ont presque le même pourcentage des éléments cobalt et molybdène sauf l'échantillon E<sub>6</sub> qui a un pourcentage en molybdène élevé (20 %) (Tableau IV.4). Cette similarité en composition peut être expliquée par les conditions expérimentales similaires qui ont permis d'obtenir des dépôts de même épaisseurs. On note aussi que l'oxygène marque sa présence dans les dépôts mais avec des faibles pourcentages (< 1 %). L'incorporation de l'oxygène dans les dépôts est expliquée par la présence d'une très faible quantité de l'oxyde de molybdène qui n'est pas complètement réduit en molybdène métallique ou par l'oxydation de dépôts après la fin de déposition.

Echantillon	Composition		
	Co (wt %)	Mo (wt %)	O (wt %)
E <sub>1</sub>	93.15	6.68	0.17
E <sub>2</sub>	92.09	7.35	0.56
E <sub>3</sub>	93.26	6.53	0.21
E <sub>4</sub>	92.12	7.18	0.70
E <sub>5</sub>	92.53	7.24	0.22
E <sub>6</sub>	79.97	19.21	0.82
E <sub>7</sub>	90.95	8.80	0.25

**Tableau IV.4 :** *Composition chimique des alliages de Co-Mo obtenu par EDX pour les échantillons E<sub>1</sub> – E<sub>7</sub>.*

### **IV.3 Caractérisation structurale des dépôts**

Après les analyses morphologiques effectuées par AFM et MEB, les différents échantillons ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX). Ces mesures ont été réalisées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Les expériences de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre D5000 Siemens sur un goniomètre  $\theta/2\theta$ , le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

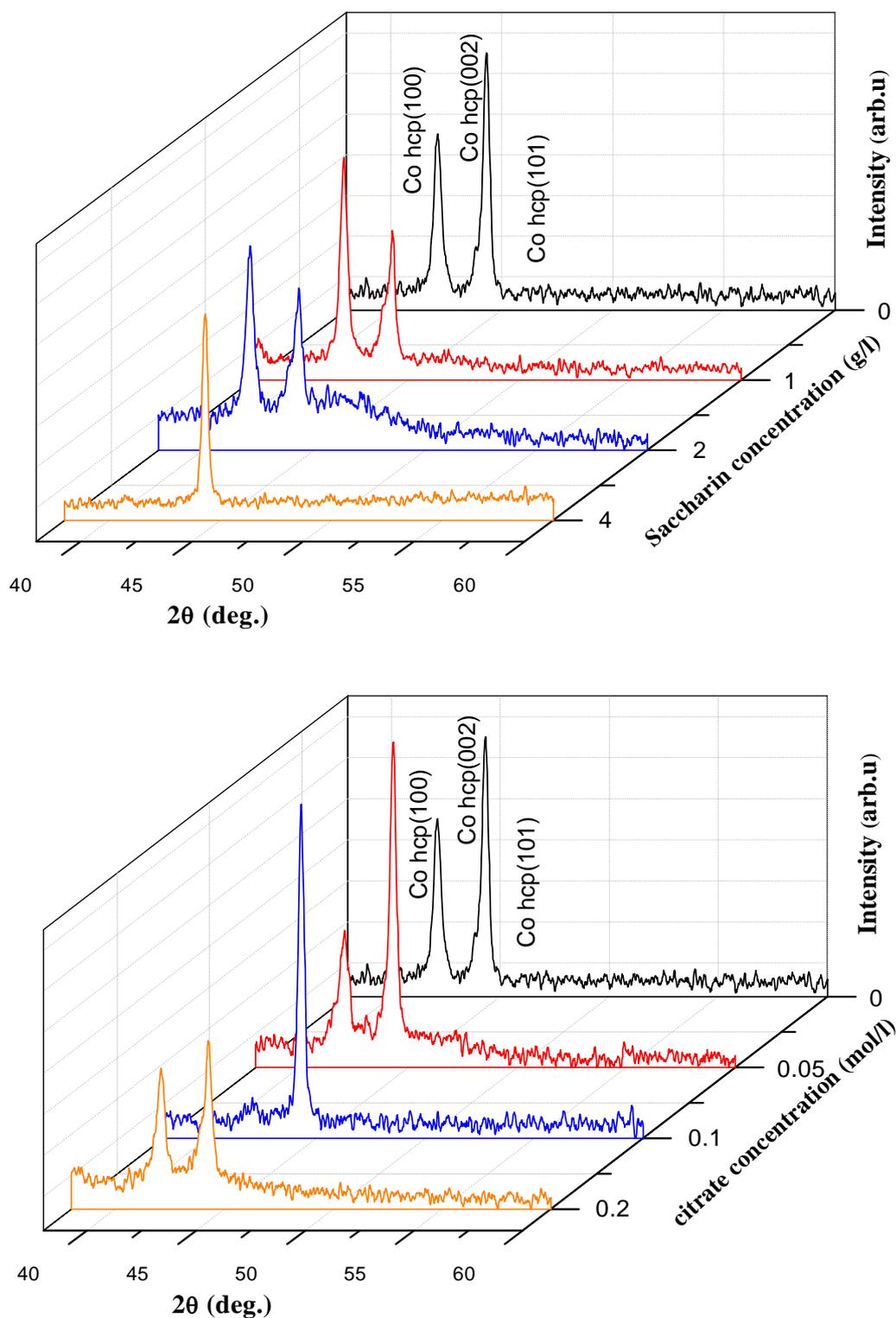
La figure IV.6 présente les diffractogrammes correspondants aux échantillons E1-E7 qui ont été préparés à partir de plusieurs bains contenant deux additifs avec différentes concentrations. En général, l'ensemble des diagrammes indique la présence de deux pics situés à  $2\theta = 42,12^\circ$  et  $44,31^\circ$ . L'indexation de ces pics a été faite à l'aide du fichier JCPDS N° 00-005-0727 correspondant au cobalt pur de structure hexagonale compacte (hcp). Selon ce fichier, ces deux pics correspondent aux orientations (100) et (002) de la phase hcp de cobalt. On remarque l'apparition d'un faible pic vers  $2\theta = 46,74^\circ$  sur le diagramme de l'échantillon E3 correspondant à l'orientation (101) de la phase hcp de Co. La même structure a été observée par Gomez et al. [13].

Par ailleurs, on observe que les pics des spectres sont légèrement décalés par rapport aux positions de pics de cobalt pur tirés à partir du fichier JCPDS. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces films. Cela peut être expliqué par la variation des paramètres de maille du cobalt qui est dû à l'incorporation des atomes de Mo dans le réseau cristallin de cobalt. Pour cela, on a estimé la taille des grains ( $D$ ), les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) ainsi que le taux de contraintes ( $\epsilon$ ) des différents dépôts élaborés.

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [14] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV. 1})$$

Où  $D$  est la taille moyenne des cristallites (nm),  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\lambda$  est longueur d'onde de la radiation  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$  Cu) et  $\theta$  est la position du pic.



**Figure IV.6 :** *Diffractionnogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Co-Mo électrodéposé sur des substrats de Ru à partir de bains contenant :A) saccharine B) citrate avec différentes concentrations.*

Les différentes valeurs de ces tailles de cristallites calculées à partir de cette dernière relation sont rassemblées dans le tableau IV.5. Ces tailles sont déterminées selon l'orientation (002) l'orientation la plus intense. Les résultats montrent que la taille des cristallites varie en fonction de l'additif ajouté et de sa concentration. En effet, l'utilisation des électrolytes contenant 1 g/l et 2 g/l de saccharine pour la déposition des échantillons E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> a permis de diminuer la taille des cristallites de ces deux échantillons jusqu'à 36,0 et 37,3 nm respectivement par rapport à celle du dépôt E<sub>1</sub> (53,6 nm), tandis que l'utilisation de saccharine avec 4 g/l fait augmenter la taille de cristallite jusqu'à 73,9 nm. En revanche, l'ajout de citrate dans les bains de déposition a un effet inverse par rapport à l'ajout de saccharine où on constate que la présence de citrate en faibles concentrations fait augmenter la taille des cristallites (E<sub>5</sub> et E<sub>6</sub>) et cette dernière diminue en augmentant la concentration de citrate dans la solution de déposition (E<sub>7</sub>).

Concernant les paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) pour la structure hcp, ils sont donnés par les équations suivantes [15] :

$$\text{➤ } a = d \left( \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 (a/c)^2} \right) \quad (\text{IV.2})$$

$$\text{➤ } c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \quad (\text{IV.3})$$

Où  $d$  est la distance interréticulaire,  $(h, k, l)$  sont les plans interréticulaires,  $a$  est l'arête des bases hexagonales (hcp) et  $c$  est la hauteur du prisme. Egalement ces paramètres sont rassemblés dans le tableau IV.5. La comparaison des paramètres de maille tirés à partir des résultats DRX avec les valeurs du cobalt massif ( $a_{Co} = 2.5031 \text{ \AA}$  et  $c_{Co} = 4.0605 \text{ \AA}$ ) montre une faible différence qui est dû à l'introduction des atomes de molybdène dans le réseau cristallin de cobalt en faible quantité [16].

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation suivante [17] :

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta d}{d} \times 100 = \frac{d - d_0}{d_0} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

Où  $d_0$  est la distance interréticulaire initial dans l'état non déformé et  $d$  est la distance interréticulaire dans l'état déformé. L'origine de ces micro-contraintes est lié aux désaccords

paramétriques entre le dépôt et le substrat ; qui est à son tour dépend des conditions d'électrodéposition. La micro-contrainte peut être aussi calculée selon la relation suivante [18] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{IV.5})$$

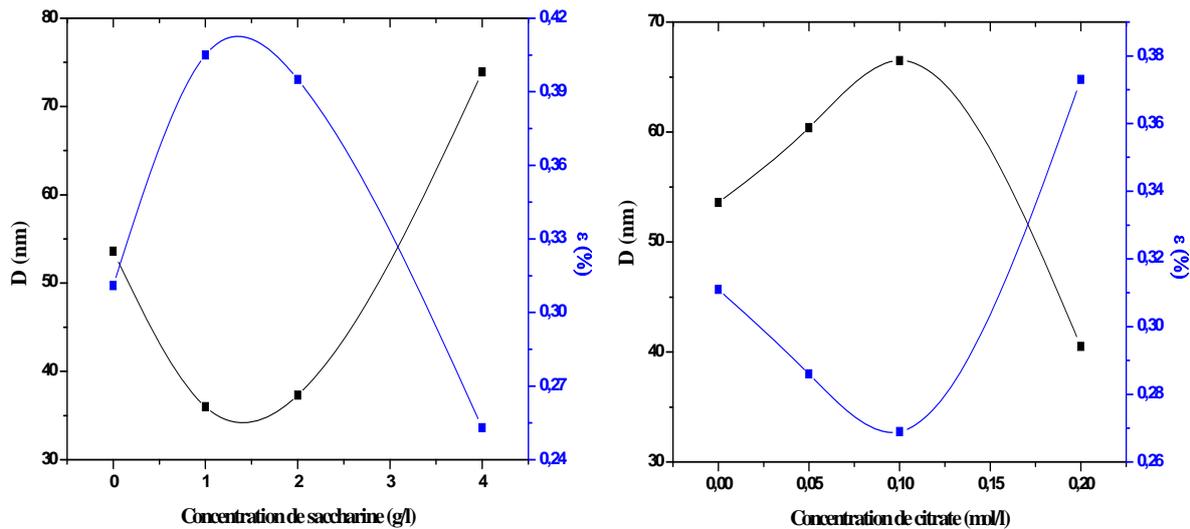
On rappelle que  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\lambda$  est longueur d'onde de la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$  Cu),  $D$  est la taille moyenne des cristallites (nm),  $\varepsilon$  est la micro-contrainte (%) et  $\theta$  est la position du pic.

En général, la taille des cristallites est indirectement proportionnelle à la contrainte, ces valeurs sont insérées également dans le tableau IV.5.

Echantillon	$2\theta$ (°)	$\beta$ (nm)	$D$ (nm)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\varepsilon$ (%)
E <sub>1</sub>	44,31	0,340	53,6	2,501	4,084	0,311
E <sub>2</sub>	44,26	0,418	36,0	2,044	3,338	0,405
E <sub>3</sub>	44,28	0,409	37,3	2,502	4,086	0,395
E <sub>4</sub>	44,33	0,296	73,9	2,500	4,082	0,253
E <sub>5</sub>	44,31	0,286	60,4	2,501	4,084	0,286
E <sub>6</sub>	44,32	0,269	66,5	2,450	4,082	0,269
E <sub>7</sub>	44,28	0,373	40,5	2,502	4,086	0,373

**Tableau IV.5 :** Evolution des paramètres microstructuraux de l'alliage Co-Mo déterminés à partir des diffractogrammes DRX des échantillons E<sub>1</sub> – E<sub>7</sub>.

La figure IV.7 présentes les variations des tailles des cristallites et de contraintes en fonction des concentrations des deux additifs utilisés. Cette figure montre bien que les contraintes sont inversement proportionnelles aux tailles des cristallites où on constate que les contraintes les plus élevées correspondent aux dépôts préparés en présence de saccharine et qui ont des tailles des cristallites les plus faibles.



**Figure IV.7 :** Représentation des variations des tailles des cristallites et des pourcentages des contraintes des dépôts de Co-Mo en fonction des concentrations des additifs : a) Saccharine et b) Citrate.

#### IV.4 Effet des additifs sur les propriétés magnétiques

Etant donné que de considérable modification des propriétés morphologiques et microstructurales ont été observées en fonction de l'additif ajouté et de sa concentration, des mesures magnétiques se révèlent indispensables.

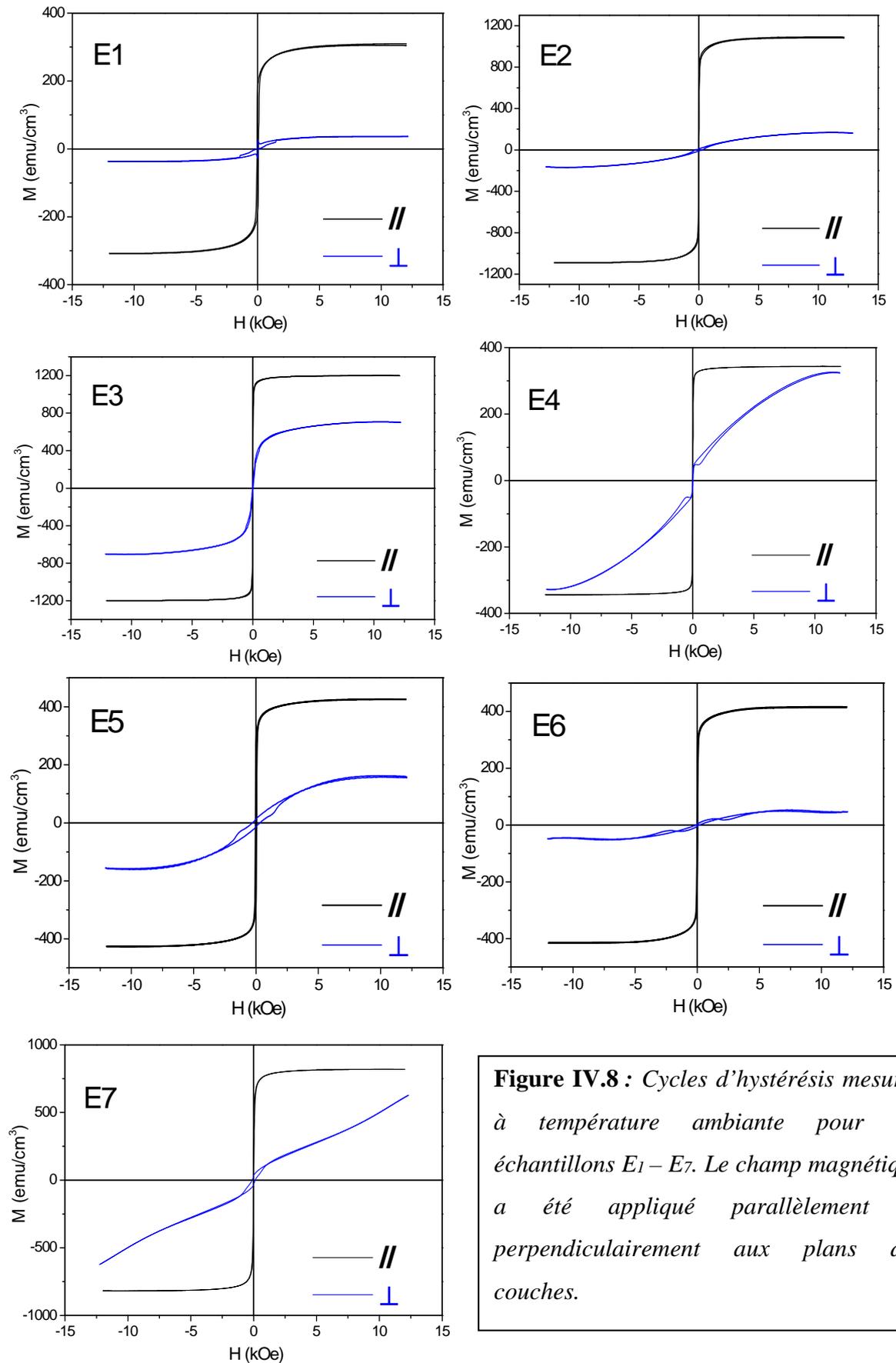
On rappelle qu'un matériau ferromagnétique peut produire un champ magnétique et répondre à la présence d'un champ magnétique extérieur. Pour caractériser un matériau du point de vue magnétique, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué. A la transition ferromagnétique, le cristal se décompose en domaines magnétiques, aimantés dans des directions différentes. La région de l'espace dans laquelle tous les moments magnétiques sont orientés selon une même direction s'appelle un domaine de Weiss et les limites entre ces domaines, les parois de Bloch. Si un matériau ferromagnétique est placé dans un champ H extérieur, les parois vont se déplacer de manière à renforcer le champ H extérieur. Si H est suffisamment grand, le domaine favorablement orienté occupera tous le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation M au champ H extérieur s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau [18, 19]. Ce cycle d'hystérésis, donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine (0, H); (H, -H); (-H, H) et en mesurant les variations de son aimantation. Le phénomène d'hystérésis est une des propriétés qui fait l'originalité des matériaux ferromagnétiques et

ferrimagnétiques. La connaissance d'un tel cycle est importante puisqu'il indique les caractéristiques essentielles d'un matériau ferromagnétique: l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'aimantation rémanente ( $M_r$ ), le champ coercitif ( $H_c$ ) (valeur du champ qui annule l'aimantation).

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'IPCMS (Université de Strasbourg) à température ambiante à des champs magnétiques allant jusqu'à 12,5 KOe à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM). Lors des mesures, le champ étant appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan des couches. Après soustraction du signal diamagnétique provenant du substrat, nous disposons de l'aimantation de la couche de l'alliage Co-Mo seule en fonction du champ magnétique appliqué.

La figure IV.9 présente l'évolution de l'aimantation en fonction du champ appliqué sur les échantillons E<sub>1</sub>-E<sub>7</sub>. Globalement les cycles d'hystérésis sont étroits et ont tous presque la même forme rectangulaire de l'aimantation, caractéristique d'un matériau magnétique doux. Egalement, l'effet de l'ajout des additifs est très remarquable à partir de ces cycles où des variations importantes des propriétés magnétiques sont enregistrées (Tableau IV.6)

Commençant par le champ de saturation  $H_s$ , comme son nom l'indique le  $H_s$  est le champ appliqué nécessaire pour porter l'aimantation de l'échantillon à la saturation. L'effet des additifs est notable sur ce paramètre où la présence de la saccharine et l'augmentation de sa concentration fait diminuer le  $H_s$  pour la configuration parallèle et il atteint la valeur de 2,80 KOe lorsque la concentration est de 2 g/l ; dans ce cas l'état de saturation est rapidement atteint lorsque le champ appliqué est parallèle. Contrairement au cas précédent, l'application d'un champ perpendiculaire aux dépôts élaborés en présence de saccharine provoque l'augmentation de  $H_s$  et la saturation est donc difficilement atteinte. En revanche, la variation de  $H_s$  en présence de citrate n'est pas la même qu'en présence de saccharine. En effet, lors de l'application d'un champ parallèle, le  $H_s$  varie peu avec la concentration de citrate, par contre lorsque le champ est perpendiculaire, le  $H_s$  augmente et la saturation n'est pas atteinte pour l'échantillon (E<sub>7</sub>) préparé à 0,2 M de citrate. La différence entre les résultats de  $H_{s(//)}$  et  $H_{s(\perp)}$  peut être expliquée par l'existence d'une anisotropie uniaxiale forte en plus de l'anisotropie de forme habituelle [19-21].



**Figure IV.8 :** Cycles d'hystérésis mesurés à température ambiante pour les échantillons E1 – E7. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches.

On parle de la magnétisation à saturation ( $M_s$ ) lorsque le champ appliqué  $H$  est suffisant pour porter le matériau magnétique à l'état d'aimantation maximal, à ce stade l'aimantation est parfaitement aligné avec  $H$ . L'effet des additifs sur la  $M_s$  est très intéressant car les dépôts préparés en présence de saccharine ou de citrate ont des valeurs de  $M_s$  élevés par rapport au dépôt sans additif. Que le champ appliqué soit parallèle ou perpendiculaire, les grandes valeurs de  $M_s$  sont enregistrées en présence de saccharine où des valeurs de 1091,22 et 1200,28 emu/cm<sup>2</sup> sont obtenues pour les échantillons  $E_2$  et  $E_3$  pour des  $H_{s(//)}$ . Tandis que pour la configuration perpendiculaire des valeurs de 166,66, 710,68 et 326,30 emu/cm<sup>2</sup> sont obtenues pour les dépôts  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$ , respectivement. D'autre part, l'augmentation de la concentration de citrate dans les bains de déposition a permis d'augmenter la magnétisation à saturation qui passe de 426,39 emu/cm<sup>2</sup> pour l'échantillon  $E_5$  à 819,67 emu/cm<sup>2</sup> pour l'échantillon  $E_7$  lorsque le champ appliqué est parallèle. Pour la configuration perpendiculaire l'aimantation à saturation était de 162,54 emu/cm<sup>2</sup> pour  $E_5$  et elle a diminué à 52,9 emu/cm<sup>2</sup> pour  $E_6$  et pour  $E_7$  la saturation n'a pas été atteinte.

Il faut aussi noter que les faibles valeurs de  $H_{s(//)}$  et les grandes valeurs de  $M_{s(//)}$  par rapport à celle obtenue dans la configuration perpendiculaire indique que l'axe facile de l'aimantation parallèle à la surface des couches déposés [23-25].

Un autre paramètre caractéristique des matériaux magnétiques et il est considéré comme un trait distinctif entre un matériau magnétique doux et un autre dur, ce paramètre n'est que le champ coercitif ( $H_c$ ). En effet, le  $H_c$  est inférieur à 100 Oe on dit que le matériau est doux et si  $H_c$  est de l'ordre de KOe il est dit dur. Par définition le champ coercitif est le champ nécessaire pour annuler la magnétisation du matériau et pour le déterminer il suffit de calculer la demi-largeur de la courbe d'hystérésis. Dans le cas de nos échantillons, des  $H_{c(//)}$  inférieur à 100 Oe ont été déterminés où on note 64,97 Oe pour l'échantillon  $E_1$  et l'ajout des additifs ne fait que le diminuer. Les plus petits valeurs de  $H_{c(//)}$  sont observées pour les échantillons  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$  pour lesquels on a obtenu des valeurs de l'ordre de 7,83, 3,70 et 12,52 Oe, respectivement. Les échantillons  $E_5$ ,  $E_6$  et  $E_7$  ont aussi connu de diminutions de leurs  $H_{c(//)}$  mais pas comme celles des dépôts déposés en présence de saccharine. Cette diminution des champs coercitifs causée par l'ajout des additifs est probablement liée à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline qui dépend fortement des changements qui surviennent en présence des additifs sur les propriétés microstructurales des couches minces [26].

Echan.	e (nm)	H <sub>S</sub> (KOe)		H <sub>C</sub> (Oe)		M <sub>S</sub> (emu/cm <sup>2</sup> )		M <sub>R</sub> (emu/cm <sup>2</sup> )		M <sub>R</sub> /M <sub>S</sub>	
		//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥
E1	612,22	6,27	4,72	64,97	74,02	309,54	36,36	182,68	21,91	0,59	0,60
E2	817,80	5,16	8,86	7,83	327,35	1091,22	166,66	228,71	9,11	0,21	0,05
E3	665,45	2,80	7,81	3,70	30,55	1200,28	710,68	77,06	54,90	0,06	0,08
E4	648,31	5,02	10,78	12,52	24,06	343,60	326,30	113,09	20,30	0,33	0,06
E5	631,31	6,27	8,86	46,73	314,67	426,39	162,54	279,35	12,94	0,65	0,08
E6	607,59	4,80	6,27	33,88	137,35	416,58	52,90	212,18	2,86	0,51	0,05
E7	523,47	6,05	/	28,82	128,37	819,67	/	275,79	32,9 4	0,33	/

**Tableau IV.5 :** Valeurs des paramètres magnétiques des électrodépôts de l'alliage Co-M pour des champs appliqués parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches.

#### IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre on a vu une démonstration du pouvoir de saccharine et de citrate à porter des modifications importantes sur les propriétés des électrodépôts de Co-Mo. L'effet des additifs est considéré comme bénéfique car des améliorations des propriétés morphologiques, structurales et surtout magnétiques ont été obtenus.

Le choix des conditions d'électrodéposition a permis de produire des dépôts avec même épaisseurs et presque même compositions, ce qui nous permet de faire une comparaison entre les propriétés des différentes couches déposées et de bien voir l'effet des additifs.

Les observations menées par microscope à force atomique montrent que les dépôts ont une morphologie granulaire avec la présence de trous qui résultent de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène. Les résultats confirment aussi bien les effets de nivellement, de raffinement et de brillantage de saccharine et de citrate par la réduction de la rugosité des surfaces des dépôts.

Quant aux mesures réalisées par microscope électronique à balayage, elles aussi présentent une morphologie granulaire mais avec des modifications causées par l'ajout des

additifs tel que l'apparition des flocons en présence de saccharine ou le craquage de surface en présence de citrates.

L'analyse structurale des échantillons menée par DRX révèle que les dépôts ont une structure cristalline hexagonale compacte et l'effet des additifs est remarquable sur les propriétés microstructurales tel que les contraintes, les tailles des cristallites et les paramètres de maille.

Enfin, les mesures magnétiques ont révélées des résultats spectaculaires pour les dépôts élaborés en présence d'additifs. En effet, l'ajout des additifs a permis de réduire remarquablement le champ coercitif et d'augmenter en même temps la magnétisation à saturation des dépôts surtout ceux qui ont été préparé en présence de saccharine.

## Références

- [1] E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, J Electrochem. Soc. 147 (2000) 1787.
- [2] N.M. Martyak, R. Seefeldt, Electrochim. Acta. 49 (2004) 4303.
- [3] J.R. Smith, S. Breakspear, S. A. Campbell, Trans. Inst. Met. Finish. 81 (2003) B26.
- [4] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, J. Appl Electrochem 40 (2010) 49.
- [5] C. Vasilescu, P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana, S.I. Drob, Corr. Sci. 53 (2011)992.
- [6] S. R. Brankovic Electrochi. Acta 84 (2012) 139.
- [7] E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles, J. App. Electrochem.33 (2003) 245.
- [8] V. Kublanovskii, O. Bersirova, Yu. Yapontseva, H. Cesiulis, E. Podlaha-Murphy Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 45 (5) (2009) 588.
- [9] Q. Zhou, H. Ge, G. Wei, Q. Wu, J. Univ. Sci. Technol. Beijing,.15 (5) (2008) 611.
- [10] V. V. Kuznetsov, Z. V. Bondarenko, T. V. Pshenichkina, N. V. Morozova, V. N. Kudryavtsev, Russ. J. Electrochemi. 43 (3) (2007) 349.
- [11] A. Subramaniaa, A.R. Sathiya Priya, V.S. Muralidharan, Inter. J. Hydrogen Energ. 32 (2007) 2843.
- [12] Y. Messaoudi, N. Fenineche, A. Guittoum, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 24 (2013) 2962.
- [13] E. Gomez, E. Pellicer, M. Duch, J. Esteve, E. Valles, Electrochim. Acta 51 (2006) 3214.
- [14] B. D. Cullity, “*Elements of X-ray Diffraction*”, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [15] J. J. Rousseau, A Gibaud, “*Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie*” 3<sup>e</sup> édition, Dunod Paris (2007).
- [16] E. Gomez, E. Pellicer, X. Alcobe, E. Valles, J Solid State Electrochem, 8 (2004) 497.
- [17] H. P. Klug, L. E. Alexander; “*X-ray diffraction procedures for polycrystallite and amorphous materials*”, 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley and Sons, New York (1974).
- [18] T. Mahalingan, V. Dhamaskarau, G. Ravi, S. Lee, J. P. Chu, H. Lim, J. Optoelectron. Adv. Mater 12 (2010) 1327.
- [19] P. Papon, J. Leblond, Paul H.E. Meijer, ”*Physique des Transitions de Phases*”, Dunod, Paris (2000).
- [20] L.N. Mendome, thèse Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, France (2007).

- [21] K. J. Klavunde, “*Nanoscale Materials in Chemistry*” Wiley- Interscience, New York (2001).
- [22] J. Q. Xiao, C. L. Chien, A. J. Gavrin, Appl. Phys. 79 (1996) 5309.
- [23] E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles Surf. Coat. Tech. 197 (2005) 238.
- [24] Y. Messaoudi, A. Azizi, N. Fenineche, G. Schmerber, A. Dinia, Sensor Lett. **11** (9) (2013)1622.
- [25] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirganb, G. Schmerber, A. Dinia, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3907.
- [26] A. Younes, thèse Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie (2012).

# Conclusion générale

## **Conclusion générale**

Au cours de cette étude, des couches minces de Co-Mo ont été synthétisées par voie électrochimique en absence et en présence de saccharine ou de citrate avec différentes concentrations. L'ensemble des films a été caractérisé d'un point de vue morphologique, structural et magnétique par les techniques usuelles en science des matériaux.

Avant de procéder à l'élaboration des dépôts, une étude préliminaire a été conduite pour définir les conditions opératoires optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes en composition et en épaisseur.

L'étude par voltammétrie cyclique a révélé que le processus d'électrodéposition de l'alliage Co-Mo est accompagné par deux réactions concurrentes, la première est celle de la formation des oxydes de molybdène lors de l'application de potentiels plus positifs et la deuxième n'est que la réaction de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses et qui s'intensifiait aux potentiels les plus négatifs. Pour cela, on a choisi de travailler à un potentiel égale à  $-1,2$  V qui correspond au rendement maximal. L'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills par la normalisation des courants transitoires a démontré que le mécanisme de nucléation-croissance est de type instantané suivi par une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. L'ajout des additifs dans les bains de dépositions a causé des changements remarquables sur le processus de déposition de l'alliage Co-Mo en fonction de la nature et de la concentration de l'additif ajouté. En effet, l'électrodéposition des films de Co-Mo en présence de saccharine ou de citrate est caractérisée par une diminution des densités du courant sur les courbes voltamétriques comme sur les courbes chronoampérométriques. Cet effet indique que l'ajout des additifs a réduit la cinétique de déposition des films par les phénomènes d'adsorption et de complexations du saccharine et du citrate, respectivement. Cependant, l'adsorption des molécules de saccharine à la surface de l'électrode de travail n'a pas affecté la nucléation instantané et la croissance tridimensionnelle observées pour le dépôt élaboré en absence d'additif. Tandis que, le phénomène de complexations de citrates avec les ions électro-actifs de la solution a mis en compétition plusieurs espèces lors des premiers stades de nucléation et de croissance, ce qui a rendu le modèle théorique de Scharifker-Hills non adaptable pour les faibles concentrations de citrate.

La résistance à la corrosion des films de Co-Mo préparés en absence et en présence des deux additifs a été caractérisée à l'aide des courbes de polarisation et par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces méthodes ont révélé que l'ajout de la saccharine ou de citrate a amélioré remarquablement les propriétés anticorrosion des dépôts, ceci est traduit par une diminution de la vitesse de corrosion, un anoblissement du potentiel de corrosion et une augmentation de la résistance de polarisation des films électro-déposés.

Du point de vue morphologique, l'ajout de saccharine ou de citrate a permis de réduire la rugosité des films de Co-Mo et de porter des changements aux surfaces tel que l'apparition des flocons (en présence de saccharine) ou le craquage (en présence de citrate).

Les résultats relatifs à l'étude structurale ont montré que les dépôts préparés en présence des additifs tous comme celui préparé en leur absence ont une structure cristalline hexagonale compacte (hcp) et l'effet des additifs est remarquable sur les propriétés microstructurales tel que les contraintes, les tailles des cristallites et les paramètres de maille.

L'étude des propriétés magnétiques a montré une amélioration des paramètres magnétiques des dépôts élaborés en présence de saccharine et de citrate où une augmentation des magnétisations à saturation ainsi qu'une réduction importante des champs coercitifs sont enregistrées pour ces dépôts. Cette diminution brutale du champ coercitif pour des dépôts préparés en présence de saccharine, ouvre la voie de l'utilisation de ces alliages dans des microsystèmes magnétiques.

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet des additifs sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques, structurales et magnétiques des films minces d'alliage Co-Mo électrodéposés sur un substrat de ruthénium à partir de bain sulfate. L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de ces couches minces. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation suit une nucléation de type instantanée suivie par une croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) limitée par la diffusion. Ce mode de nucléation a été influencé par la nature et la concentration de l'additif ajouté au bain de déposition. La caractérisation *ex-situ* des échantillons a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X (DRX) et magnétométrie à gradient de champ magnétique alternatif (AGFM). La morphologie de la surface des films varie avec la nature d'additif. La diffraction X indique que les dépôts sont constitués d'une phase hexagonale compactes Co hcp. Les propriétés magnétiques de ces alliages ont été considérablement améliorées par l'ajout de saccharine et de citrate.

**Mots clés :** Alliages magnétiques, Co-Mo, Electrodeposition, Additifs, Nucléation-Croissance, Morphologie, Structure, Propriétés magnétiques.

## Abstract

In this work, we investigate the effect of organics additives on the electrochemical characteristics, morphological, structural and magnetic properties of Co-Mo thin films, obtained by electrodeposition on a ruthenium substrate from a sulfate bath. From the voltammetric study, the kinetic study of the deposits is optimized. Analysis of the transient currents using the theoretical model of Scharifker-Hills indicates that the nucleation mechanism of the alloy Co-Mo follows an instantaneous nucleation mechanism followed by diffusion limited growth. This mode was influenced by the nature and the concentration of the additive added to the bath. The *ex-situ* characterization of the samples was determined by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and alternating magnetic field gradient magnetometers (AGFM). The surface morphology of the films changes with the nature of additive. X-ray diffraction indicates that the films crystallize in Co hcp structures. The magnetic properties of these alloys have been improved considerably by the addition of saccharin and citrates.

**Keywords:** Magnetic alloys, Co-Mo, Electroplating, Additives, nucleation, growth, morphology, structure, magnetic properties..

## ملخص

نهتم في هذا العمل بدراسة تأثير المواد المضافة على الخصائص الكهروكيميائية، الهيكلية، البنوية والخصائص المغناطيسية لرقائق السبيكة كوبالت-موليبدين (Co-Mo) ، تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي اسطح Ru في حمام يحتوي على أيونات الكبريت و الكوبالت. الدراسة الحركية للتوضع الكهروكيميائي وتحسين شروطه للمزيج كوبالت-موليبدين بواسطة تحليل التيار الانتقالي باستعمال النموذج النظري لشريفكر هيلز تشير إلى أن آلية إنشاء المزيج Co-Mo هي آلية لحظية متبوعة بنمو ثلاثي الأبعاد (Volmer-Weber) محدود بالانتشار. وهذا الوضع يتغير إذا قمت بإضافة مواد مضافة محددة. لقد تم تحديد البنية للعينات بمختلف طرق التحليل أي بتقنية انحراف الأشعة X (DRX)، والمجهر الإلكتروني (MEB) والمانيتومتري المدرج ذو حقل مغناطيسي متناوب (AGFM). وأظهرت الخصائص المورفولوجية التي أجريت بواسطة MEB أن مورفولوجية سبائك تختلف باختلاف المواد المضافة. أكد التحليل البنوي DRX أن سبائك المزيج تتكون من Co hcp. الخصائص المغناطيسية لهذه السبائك واضحة لأجل التركيز العالي في الكوبالت. وقد تم تحسين الخواص المغناطيسية لهذه السبائك إلى حد كبير من خلال إضافة السكرين وسترات.

**الكلمات المفتاحية:** مزيج حبيبي، سبائك Co-Cu ، التوضع الكهر وكيميائي، المواد المضافة ، إنشاء- نمو، مورفولوجي، بنية، خصائص مغناطيسية

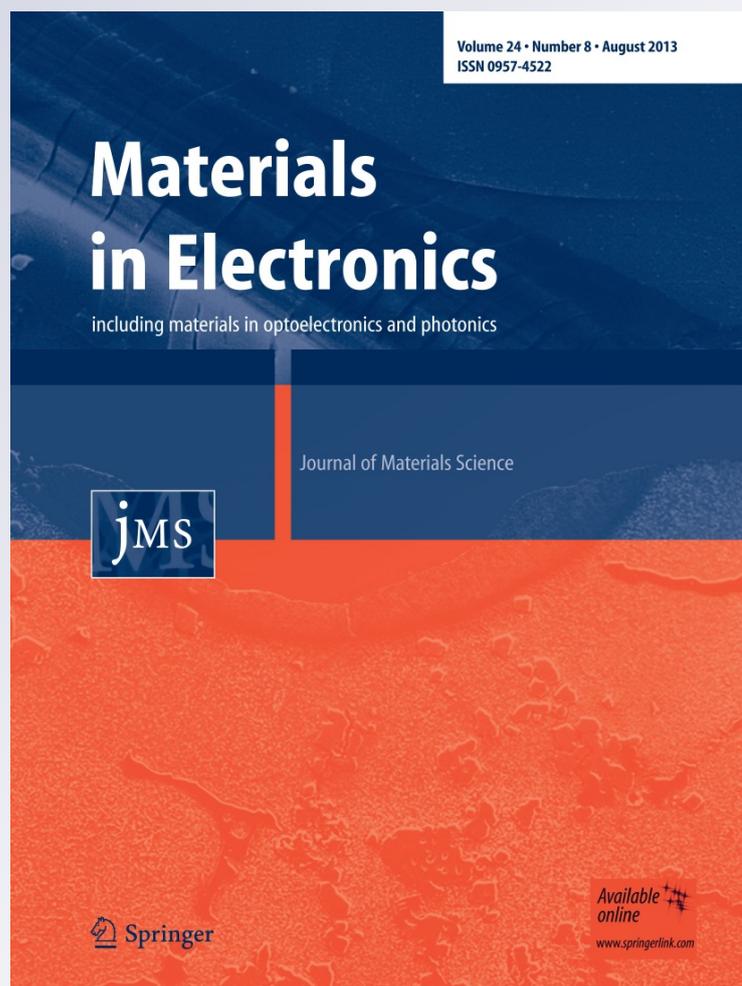
# *A study on electrodeposited Co–Mo alloys thin films*

**Y. Messaoudi, N. Fenineche,  
A. Guittoum, A. Azizi, G. Schmerber &  
A. Dinia**

**Journal of Materials Science:  
Materials in Electronics**

ISSN 0957-4522  
Volume 24  
Number 8

J Mater Sci: Mater Electron (2013)  
24:2962-2969  
DOI 10.1007/s10854-013-1198-y



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# A study on electrodeposited Co–Mo alloys thin films

Y. Messaoudi · N. Fenineche · A. Guittoum ·  
A. Azizi · G. Schmerber · A. Dinia

Received: 26 December 2012 / Accepted: 22 March 2013 / Published online: 29 March 2013  
© Springer Science+Business Media New York 2013

**Abstract** Cobalt–Molybdenum (Co–Mo) induced electrodeposition has been studied from a sulphate bath on Ru electrodes at pH 4. The conditions of electrodeposition of Co–Mo alloys were determined using the cyclic voltametry at different ions concentration ratios. The theoretical model of Scharifker-Hills was used to analyse the current transients for studying the first stage of nucleation of Co–Mo alloys. The electrodeposited coatings were analysed by scanning electron microscopy, X-rays diffraction and alternating gradient force magnetometer techniques. The cyclic voltametry shows that the codeposition of Co–Mo alloys was accompanied by concurrent reactions such as the formation of the molybdenum oxides and the hydrogen evolution reaction. For the electrodeposited Co–Mo, the nucleation is in good agreement with the instantaneous nucleation and three-dimensional (3D) diffusion-limited growth. Co–Mo thin films of an hcp structure have been obtained, and the electrodeposition parameters such as the

applied potential have a great influence on the structure, morphology and magnetic properties.

## 1 Introduction

Magnetic-MEMS devices such as magnetic recording heads, magnetometers, microactuators, micromotors, and frictionless microgears require the use of both hard and soft magnetic materials [1–3]. Among these structures, those containing cobalt has stimulated a large deal of research activity due to both its fundamental scientific interest and its application in magnetic recording and magnetic sensors [4–12]. It was shown that the incorporation of molybdenum in Co based alloys thin films modifies their magnetic properties considerably [13] and improves their hardness and also their corrosion resistance [14]. These new specific properties classify Co–Mo alloys as very promising materials for applications in micro-electronics. Among several different ways to deposit and integrate magnetic materials into MEMS devices, electrodeposition, one of the electrochemical processes, is the most successful way to meet the requirements of high yield, cost effective processes, and ability to prove its efficiency in the development of nanometric thin layers and multi-layers of Co–Mo [9–12]. The codeposition of molybdenum with a metal of iron group is an induced process that means that the Mo cannot be electroplated from an aqueous solution only on the presence of one element of iron group [15]. In addition, the electrodeposition of Mo alloys with the iron group metals is characterized by the formation of molybdenum oxide in the initial stages. Evidently, this formation of oxide inhibits considerably the process of deposition of the Co–Mo alloys thin films. In addition in electrodeposition, the growth mechanism, morphology, microstructural and magnetic

---

Y. Messaoudi · A. Azizi (✉)  
Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et  
Nanostructures, Université F. Abbas-Sétif, 19000 Sétif, Algeria  
e-mail: aziziamor@yahoo.fr

N. Fenineche  
LERMPS, Université de Belfort Montbéliard,  
90010 Belfort, France

A. Guittoum  
Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA),  
2 Bd Frantz Fanon, BP 399, Algiers, Algeria

G. Schmerber · A. Dinia  
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg  
(IPCMS), UMR 7504 CNRS—Université de Strasbourg  
(UDS-ECPM), 23 rue du Loess, BP 43,  
67034 Strasbourg Cedex 2, France

properties of the film depend on electrodeposition conditions such as electrolyte composition, electrolyte pH, additives and current density or deposition potential. The variations of these parameters have been shown to affect the growth mode mechanism, morphology, microstructure, and magnetic properties of the deposited Co–Mo film [11–13]. Usually, the aim of the work is to clarify the effect of deposition conditions on electrodeposited Co–Mo films. In the present study, we present experimental results of electrochemical nucleation, growth, and properties of Co–Mo alloy thin films deposited in a Ru surface from a sulphate bath (without additives).

## 2 Method

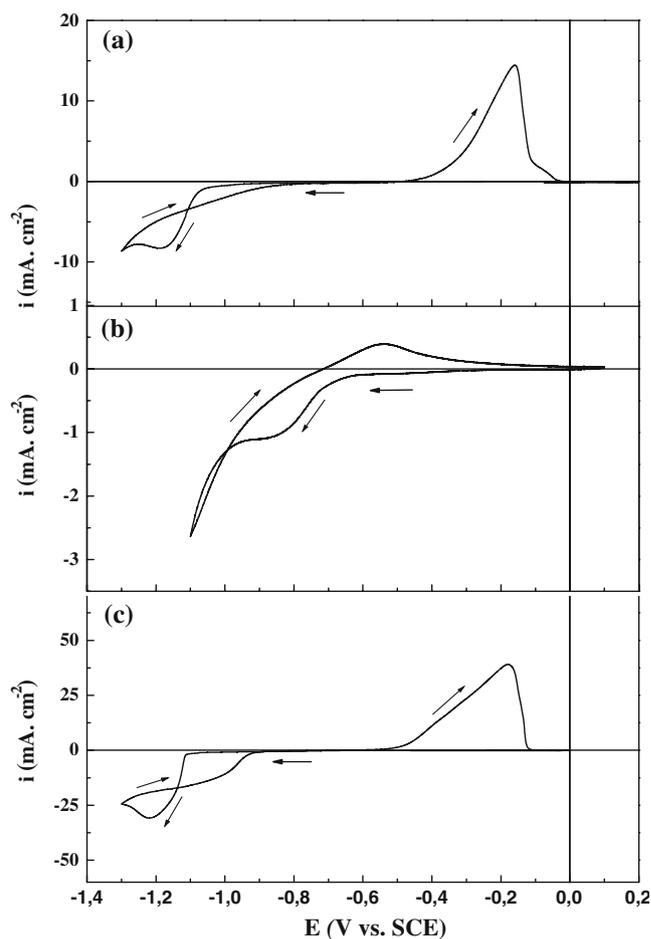
Table 1 shows the bath composition and the electrodeposition conditions employed in the preparation of the films. The working electrode is consisting about 100 nm thick Cr layer and 50 nm thick Ru layer was evaporated by molecular beam epitaxy onto each Si piece at low temperature. The active area for the Ru/Cr/Si (100) substrates used in this study is  $0.25 \text{ cm}^2$ . This electrode was ultrasonically cleaned with acetone and ultrapure water for 10 min prior to each electrochemical experiment. The electrolytes for Co–Mo alloy electrodeposition consist of an aqueous solution of  $0.2 \text{ M CoSO}_4 + 0.01 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ . The pH was adjusted to 4 by the addition of the sulphuric acid and it is maintained constant by the presence of the boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). All the aqueous solutions were prepared using analytical-grade chemicals de-aerated with nitrogen and the temperature of the bath was maintained constant in the  $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$  range. Electrochemical deposition of Co–Mo alloy was performed in a three-electrodes cell using a Luggin capillary for a saturated calomel reference electrode (SCE) and a platinum wire as a counter electrode. The electrochemical experiment was composed of Voltalab potentiostat/galvanostat controlled by a micro-computer. Voltammetric experiments were carried out at  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , scanning initially towards negative potentials. Only one cycle was run in each voltammetric experiment.

The surface morphology of the deposited films was examined by a scanning electron microscopy (SEM) (JEOL Model-6360) couple with the energy dispersive X-ray

spectroscopy (EDS) method for the chemical composition. The crystallographic structure of the films was determined by X-ray diffraction (XRD) with the  $\text{Cu K}\alpha$  radiation in a symmetric  $\theta\text{--}2\theta$  geometry. An alternating gradient force magnetometer (AGFM) was used to measure the magnetic hysteresis loops of the samples at room temperature, with a magnetic field direction parallel and perpendicular to the film plane.

## 3 Results and discussion

The electrodeposition potential required for a synthesis in the potentiostatic mode is usually unknown. In this situation, cyclic voltammetric measurements help one identify oxidation reduction processes potentially undergone by the system of interest and choose an appropriate potential. Effectively, Fig. 1 shows the typical voltammograms of the Ru electrode recorded in Co, Mo and Co–Mo ion solutions. For all measurements, the potential scan was started from



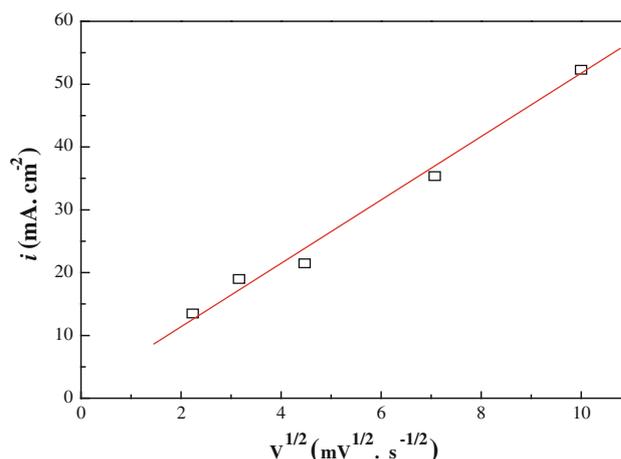
**Fig. 1** Cyclic voltammogram ( $i\text{--}E$  curves) of Ru substrate in: **a**  $0.2 \text{ M CoSO}_4$ , **b**  $0.01 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$  and **c**  $0.2 \text{ M CoSO}_4 + 0.01 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$  with supporting electrolyte  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$  and scan rate  $20 \text{ mV s}^{-1}$

**Table 1** Bath composition and conditions for Co–Mo electrodeposition

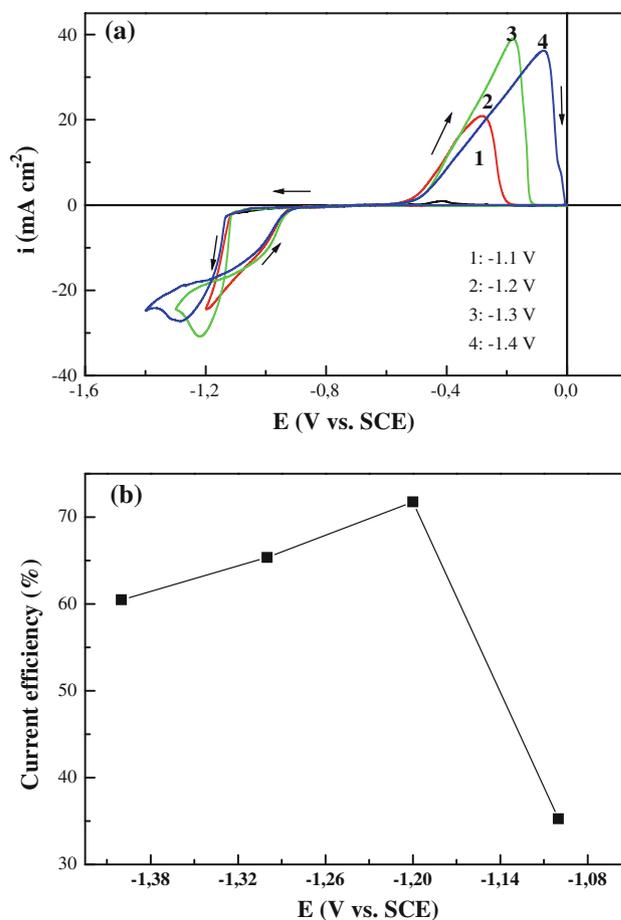
Bath composition				pH	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{CoSO}_4$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{BO}_3$		
0.2 M	0.01 M	1 M	0.5 M	4	25

0.1 V, in the negative potential direction up to  $-1.3$  V, and then reversed to the starting potential at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . For the cyclic voltammogram obtained in the Co free solution ( $0.2 \text{ M CoSO}_4$ ), as shown in Fig. 1a, during the negative scan, only one peak of reduction of the Co ions centred at  $-1.19$  V versus SCE is observed, followed by an increase of the current density corresponding to the reduction of the protons. In the reverse scan, the anodic peak due to the dissolution of Co is observed at around  $-0.15$  V. In addition, the presence of a crossover occurred between the cathodic at  $-0.77$  V is the sign of a nucleation and growth process [16]. Fig. 1b shows the cyclic voltammogram of a solution containing  $0.01 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$  with a cathodic scan limit at  $-1.1$  V. The cathodic branch consists of a peak located at  $-0.88$  V corresponding to the reduction of the molybdate ions, followed by an increase of current density as consequence of the hydrogen evolution reaction. In the reverse potential scan; one anodic peak appears at  $-0.54$  V. It is well to note that for the molybdate solution the absence of such crossover of the cathodic and anodic branches, this feature is explained by the absence of the nucleation and growth phenomena. This behavior is attributed to the formation of molybdenum oxide ( $\text{MoO}_2$ ) which occupies the sites of nucleation and thus blocks the Mo deposition on the surface of the electrode. That explains the difficulty of the Mo electrodeposition from an aqueous solution and consequently requires the presence of an iron-group metal in the electrolyte, the phenomenon known as induced deposition [15]. The addition of a little amount of molybdenum to the cobalt solution has a remarkable influence on the kinetics of the electrodeposition of the Co–Mo alloys (Fig. 1c); this influence appeared in the increase of anodic and cathodic current densities. It is also noted the presence of the crossover of the cathodic and anodic branches, suggesting the presence of a nucleation and growth process [16]. In order to determine the type of control limiting the Co deposition process, a plot of peak current ( $i$ ) versus the square root of scan rate ( $v$ ) for the deposition process is shown in Fig. 2 [17]. The linear correlation between the cathodic peak current density and the scan rates suggests a diffusion-limited process. That means that in the Co–Mo alloy electrodeposition, the charge transfer is fast and the rate of growth is controlled by the rate of mass transfer of electroactive species to the growing centres.

To study the effect of potential applied to the deposition of the Co–Mo alloy, several voltammograms was recorded while varying the potential of the cathodic limit. The corresponding curves are presented on Fig. 3a. According to the potential applied, the cathodic peaks moved towards the more negative potentials when the limiting potential increased in the cathodic direction. On the reverse scan, only one peak of oxidation with a shift towards the more



**Fig. 2** Variation of the cathodic peak current with the square root of scan rate potential ( $i_p-v^{1/2}$ )



**Fig. 3 a** Cyclic voltammograms ( $i$ - $E$  curves) of Ru electrode substrate (delete electrode) in  $0.2 \text{ M CoSO}_4 + 0.01 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4 + \text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$  for different potential limit. **b** Effect of deposition potential on the current efficiency (CE) for the Co–Mo electrodeposition process

positive potentials is observed. As the curves shown, the current density increases when the potential was varied from  $-1.1$  to  $-1.3$  V, when the applied potential was more

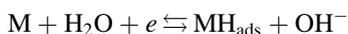
negative the current density decreases because of the hydrogen evolution reaction. It should be noted that at the beginning of the reduction part, a low current density was detected at  $-1.05$  V which is attributed to the formation of molybdenum oxide before the deposition of alloy. So to deposit the Co–Mo alloy, it is necessary to apply a potential higher than a threshold potential [18, 19].

The current efficiency ( $CE$ ) was determined by the voltammetry technique using equation [20]:

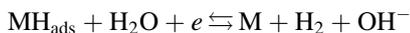
$$CE = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (1)$$

$Q_{anod}$  and  $Q_{cath}$  are total (integrated) anodic and cathodic charges, respectively, obtained from cyclic voltammograms. The influence of the applied potential on the  $CE$  is shown in Fig. 3b. It can be seen in this table that maximum value of  $CE$  was observed at  $-1.2$  V; this higher of  $CE$  is probably due to the absence of the hydrogen evolution reaction (HER), after this value of potential the HER release becomes intense. It is remarkable that the reaction of electrodeposition of Co–Mo alloy is strongly influenced by the concurrent reactions such as the formation of Mo oxide and the HER. This concurrent reaction plays an important part in the mechanism of electrodeposition of the Co–Mo alloy. This mechanism is not yet well understood and several ways were proposed. Some mechanisms [21, 22] suggest the presence of the citrate ions or a polycarboxylate anion in the solution in order to allow the formation of a complex between citrate, oxide of Mo and the Co which will be adsorbed on the surface of the electrode and using the Co excess in solution, this last complex is reduced and given Mo metal. Other authors [23, 24], in the absence of citrate, explain the role of hydrogen in the mechanism; proposing that the hydrogen previously adsorbed in Co reduces Mo oxide on Mo metal. It is well established that the HER proceeds via three steps [25]:

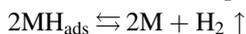
1. Electronation of water with adsorption of hydrogen-Volmer reaction.



2. Electrochemical desorption of  $H_2$ -Heyrovsky reaction.



3. Chemical desorption-Tafel reaction

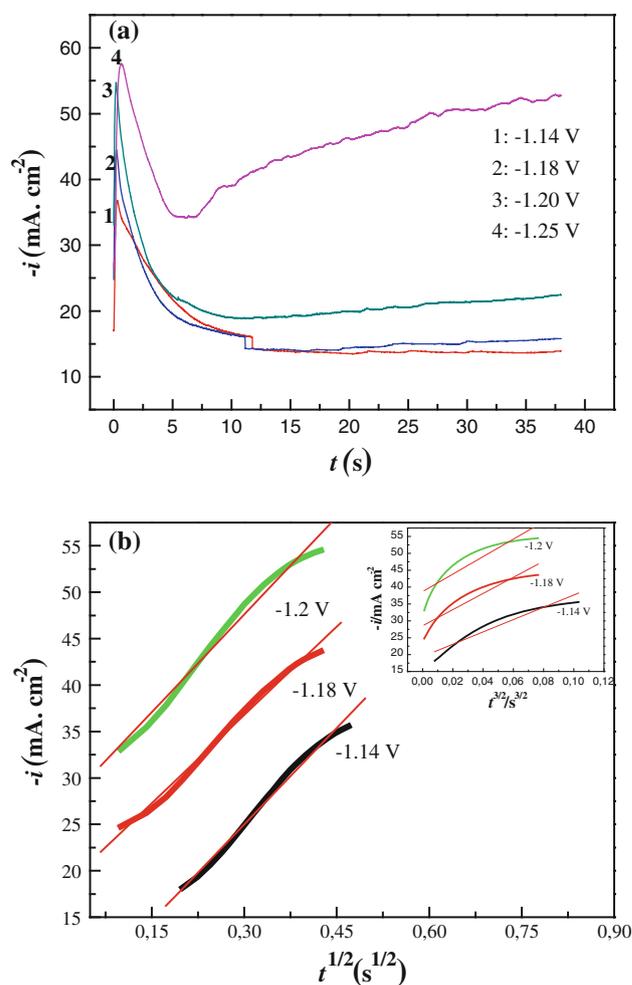


where steps (2) and (3) may be alternative or simultaneous.

The study of nucleation and growth via electrochemical methods offers a certain advantage over other methods,

because the driving force of nucleation can be simply varied by changing the applied potential. Consequently, the analysis of current time transient is an important technique for studying the kinetics of electrocrystallization [26, 27]. While being based on the preceding voltammetric study, the deposits were prepared from a solution containing  $0.2$  M  $CoSO_4$  +  $0.01$  M  $Na_2MoO_4$  +  $1$  M  $Na_2SO_4$  +  $0.5$  M  $H_3BO_3$  at  $pH \approx 4$ . The electrodeposits were carried out under potentiostatic control where the potentials applied were selected by taking account of potential of formation of Mo oxide ( $-1.05$  V).

Figure 4a shows the current transient curves  $i(t)$  obtained with various applied potentials:  $-1.14$ ,  $-1.18$ ,  $-1.2$  and  $-1.25$  V versus SCE for a deposit of Co–Mo alloy. The curves start with a jump of current which corresponds to the charging of the double electric layer and the formation of the first germs of nucleation, then the current



**Fig. 4** **a**  $i$ - $t$  curves for the deposition of Co–Mo on the Ru substrate at different electrode potentials. **b** Dependence of  $-i t^{1/2}$  plots for the initial transient portion from Fig. 4a for Co–Mo deposition on Ru surface. The insets show the same data for  $-i t^{3/2}$  plots

increase to reach  $i_{\max}$  maximum during one  $t$  equalizes with  $t_{\max}$ , this part corresponds to the growth of the germs and their covering [26]. Then, the current decrease until a limit which is imposed by the diffusion of the ions through the solution towards the surface of the electrode, this part is described by the equation of Cottrell. These curves  $i-t$  show also a normal dependence with the applied potential, where an increase of the current density with the applied potential was observed and the process of the electrodeposition becomes faster. These curves are characteristic of three-dimensional (3D) processes of nucleation-growth under diffusional control.

According to Gunawardena et al. [27], the relation  $i$  versus  $t$  at very short times, for instantaneous nucleation is:

$$i = zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} N_0 t^{1/2} \quad (2)$$

and for progressive nucleation is:

$$i = \frac{2}{3} zF\pi(2Dc)^{3/2} \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} N_0 A_N t^{3/2} \quad (3)$$

The analysis of the early stage of deposition is possible by representing, for the initial transient portion ( $t < t_{\max}$ ),  $i$  versus  $t^{1/2}$  for the instantaneous nucleation (Eq. 2) and  $i$  versus  $t^{3/2}$  for the progressive one (Eq. 3). From the experimental data, showed in Fig. 4a, plots of  $i$  versus  $t^{1/2}$  and the inserts  $i$  versus  $t^{3/2}$  that are depicted in Fig. 4b; an improved linearity is obtained for  $i$  versus  $t^{1/2}$  plot, indicating that early nucleation process of Co–Mo alloy an instantaneous mode occurs. During this stage, the transport of the electroactives species towards the active sites is done through a diffusion zones developed around each site. The diffusion zones first have a semi-spherical shape and then overlap with time because of growth of the germs and gradually the covering of these zones takes place leading thus to a zone of planar diffusion [27]. Different theoretical models have been developed to describe the electrochemical nucleation process. Among the latter, the Scharifker-Hills model has been successfully applied to analyse the transient current deduced from chronoamperometric experiments [26, 27]. According to these authors, the rate law for growth of 3D islands during electrochemical deposition is depending on the mechanism of nucleation and growth.

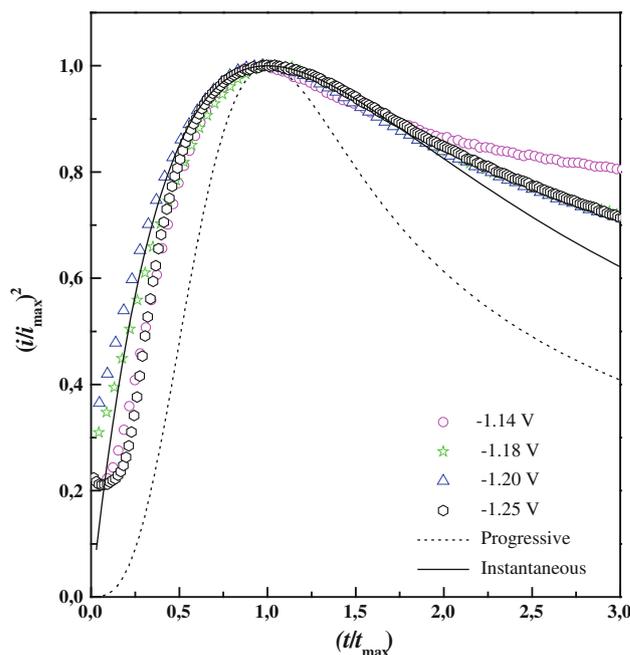
In order to distinguish between instantaneous and progressive nucleation processes, experimental chronoamperometric data are used by representing in a nondimensional plot  $\frac{i}{i_{\max}}^2$  versus  $\frac{t}{t_{\max}}$  and to compare these with the theoretical plots resulting from the following equations: For instantaneous nucleation followed by three-dimensional diffusion-limited growth is [26, 27]:

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2546 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad (4)$$

For progressive nucleation followed by three-dimensional diffusion-limited growth is [26, 27]:

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2}\right)\right]^2 \quad (5)$$

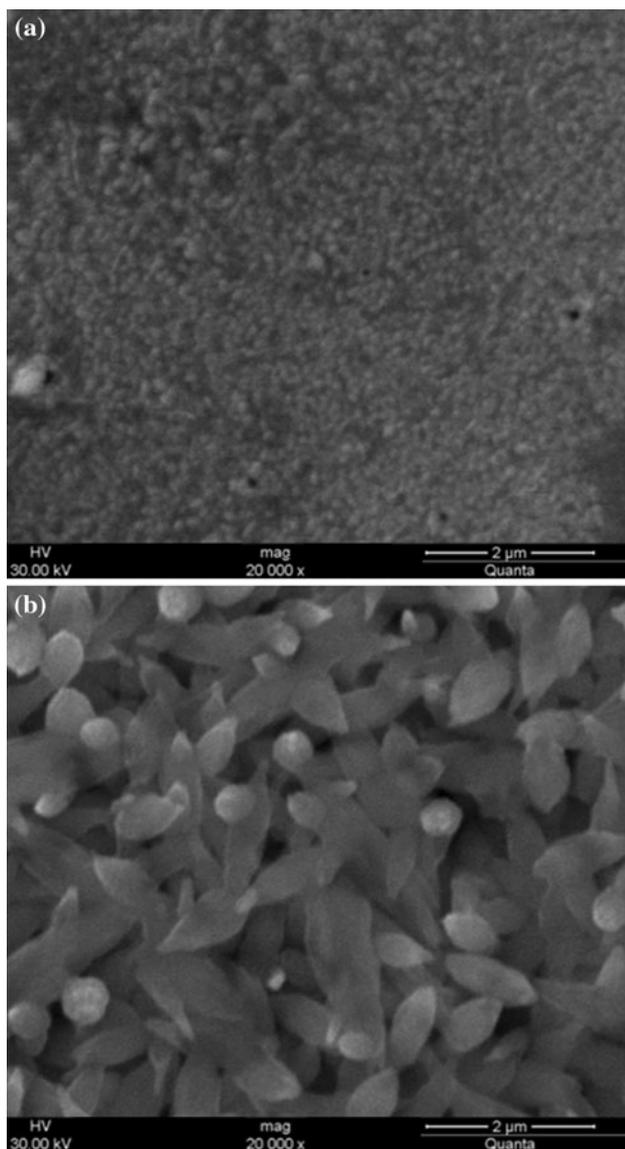
where  $i_{\max}$  and  $t_{\max}$  are the current and time coordinates of the peaks, respectively. Fig. 5 compares the experimental results obtained at different applied potentials with the two limiting cases of the theoretical three-dimensional nucleation growth models. From this figure for all applied potentials a relatively good agreement with instantaneous process with diffusion controlled growth in the presented  $t/t_{\max}$  region is obtained. That means that the atoms are incorporated in the deposit at the pre-existent sites of nucleation, without creation of new sites of nucleation and the nucleation occurs independently of time. The sites of nucleation are probably localized on the level of the edges of steps or the defects found on the terraces of the substrate surface. It should be also noted that a deviation of the experimental curves of the theoretical curves was observed when  $t > 1.5 t_{\max}$ . This deviation of the curves is related to the hydrogen reaction evolution (HER). Thus at the first stages of Co–Mo deposition, at these potentials, and until a limit  $t/t_{\max} > 1.5$ , the reaction of Co–Mo electrodeposition



**Fig. 5** Normalized transients  $(i/i_{\max})^2 - t/t_{\max}$  from Fig. 4a. In each plot, the full line corresponds to the calculated curve for instantaneous nucleation and diffusion limited growth, and the dotted line represents the calculated curve for progressive nucleation and diffusion-limited growth

is dominating. Beyond this limit, the deposition of alloy is accompanied by the HER. This shows clearly that the judicious choice of the deposition potential makes it possible to carry out compact deposits with the desired properties.

In order to follow the microstructural evolution of the Co–Mo thin films at different potential depositions, SEM measurements were performed. In the Fig. 6, Co–Mo morphology is shown as a function of two deposition potentials. According to these images, for the deposit prepared at  $-1.2$  V, the surface of the substrate is apparently covered completely by the deposit, and the distribution of the grains is homogeneous. This is in agreement



**Fig. 6** SEM images of Co–Mo alloys thin films deposited at: **a**  $-1.18$  V and **b**  $-1.2$  V versus SCE obtained from a bath containing  $0.2$  M  $\text{CoSO}_4$  +  $0.01$  M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  +  $M$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $0.5$  M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  at pH 4 during 120 s

with the instantaneous nucleation mechanism observed previously. A difference in morphology and is also observed where the deposit carried out at  $-1.18$  V is consisted of crystallites with size inferior compared to the deposit prepared at  $-1.2$  V, this last consists of crystals in the form of needle. It should be noted that the deposit prepared at  $-1.18$  V contains many holes which let appear the ruthenium substrate. This aspect can be explained by the fast dissolution of the deposit when polarization is stopped and on the other hand, by the intense hydrogen release produced during the deposition which can prevent the Co–Mo crystallization on certain sites. The chemical composition of Co–Mo alloys electrodeposited under two deposition potentials was carried out by EDX (Table 2). The point analysis confirmed the formation of Mo-oxides clusters embedded in the Co-matrix. The increase in Co concentration at higher deposition potential is explained by that at high potential a more reduction of Co occurs inducing an increase of Co concentration. This result is in agreement with our structural and magnetic analysis.

Control of crystal structure is very important for tuning magnetic properties in the Co–Mo alloys. For this analysis, the formation of a hexagonal close packed (hcp) phase of Co–Mo alloy was identified. The results of XRD measurement of Co–Mo thin films with polycrystalline structure along the Co–Mo (100), (002) and (101) directions are shown in Fig. 7. Thus, this pattern exhibits the presence of an hcp Co–Mo phase. This result is consistent with other measurement [28]. Significant differences are observed between the samples deposited at two different deposition potential. For Co–Mo alloys deposited at  $-1.2$  V compared with  $-1.18$  V, crystalline growth of Co–Mo alloys mainly lies along the  $c$  axis hcp plane (002). The preferential growth along the (100) and (101) planes are observed for deposits obtained at  $-1.20$  and  $-1.18$  V, respectively; and the crystalline structures were significantly improved for  $-1.18$  V, as shown in Fig. 7a.

The full-width at half-maximum (FWHM) of the diffraction peaks were estimated by fitting using X'Pert HighScore software provided by PANalytical. The average crystallites size values of the deposits were calculated from the hcp diffraction peak broadenings after subtracting the instrumental line broadening (estimated using Si single crystal data as the standard), using the Scherrer equation [29],

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

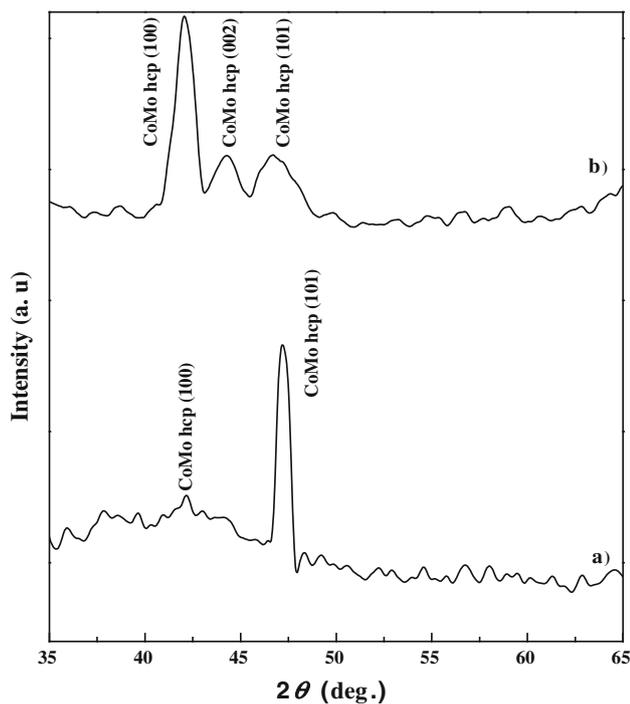
where  $D$  is the crystallites size,  $\lambda$  is the wavelength of X-ray used for diffraction ( $1.54056$  Å),  $\beta$  is the FWHM of the XRD peak, and  $\theta$  is the Bragg angle. The average crystallites sizes obtained from XRD for the [101] plane are around  $19.05$  and  $6.90$  nm for the samples deposited at  $-1.18$  and  $-1.20$  V, respectively.

**Table 2** Variation of the composition and magnetic properties of electrodeposited Co–Mo alloys thin films with the applied potential

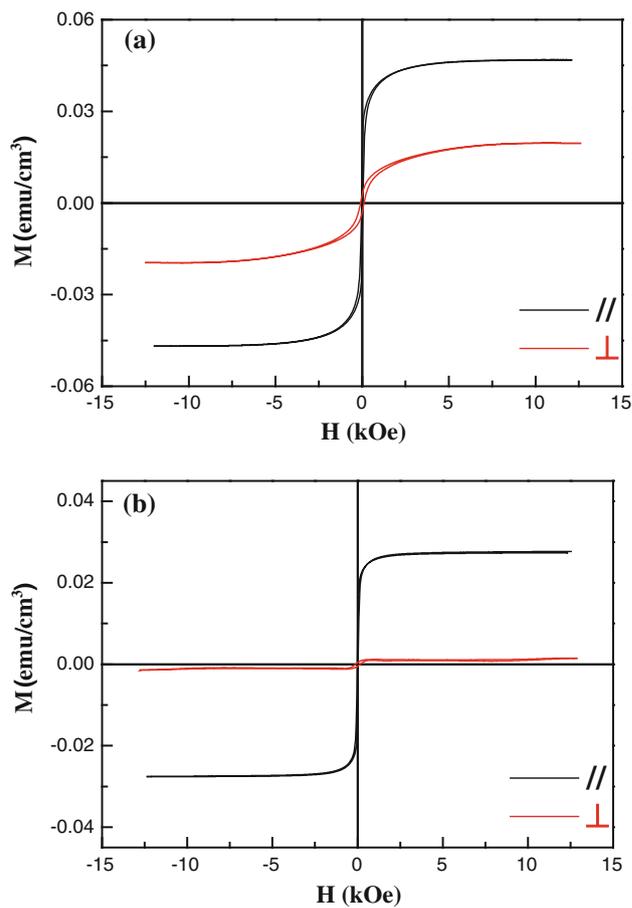
E (V)	Cont (at.%)			$H_C$ (Oe)		$M_S * 10^3$ (emu/cm <sup>2</sup> )		$M_R * 10^3$ (emu/cm <sup>2</sup> )		$M_R/M_S$	
	Co	Mo	O	//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥
–1.18	66.1	05.0	27.1	45.0	111.9	46.9	19.6	11.4	2.7	0.2	0.1
–1.20	69.9	05.4	09.2	28.4	154.0	27.7	1.6	6.7	0.4	0.2	0.2

The soft magnetic properties have been observed via in-plane and perpendicular plane magnetic hysteresis loops measured using a  $M-H$  loop tracer (Fig. 8). The magnetic anisotropy is clearly in-plane and depended on the various potentials applied. The parallel field will be considered in our results discussion because an easier magnetization than in the perpendicular direction is observed and had been previously noted for Co–Mo coatings by Gómez et al. [28]. Table 2 presents coercivity and magnetization values as a function of applied potentials. We can observe that samples are soft materials with low coercivity and low saturation magnetization. We can also note that the coercivity decreases slightly when potentials varies from –1.18 to –1.2 V. However, the squareness ratio  $M_r/M_s$  remains nearly unchanged with potential variations. The coercivity changes can be correlated to a preferential orientation changing from (100) to (101) direction for –1.2 and

–1.18 V, respectively. Deposits carried out at –1.2 V are also well crystallized compared to those obtained at –1.18 V due to the low level of oxides (Table 2). The slight decrease of coercivity can also be correlated to the Co content decreasing with potential owing to the fact that the magnetic moment of Co is more important than that of Mo (Table 2). In the same time, coercivity evolution can be attributed to the crystallites size change. Indeed, the resulting fine grain structure led to excellent soft magnetic properties (low coercivity with low crystallites size). However, the average crystallites size of the deposits



**Fig. 7** XRD patterns of the films deposited at two potentials: **a** –1.18 V and **b** –1.20 V versus SCE obtained from a bath containing 0.2 M CoSO<sub>4</sub> + 0.01 M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at pH 4 during 120 s



**Fig. 8** Magnetic hysteresis loops of Co–Mo alloys thin films electrodeposited at two deposition potentials: **a** –1.18 V and **b** –1.2 V versus SCE. The curves were obtained at room temperature with the applied field *parallel* (*//*) and *perpendicular* (*⊥*) to the film plane

calculated from the (101) hcp diffraction are very close and do not allow correlation with the coercivity evolution. The lowest coercivity, however, can be found also for the smallest structural correlation lengths, such as in amorphous alloys (crystallites size of the order of atomic distance) [30]. Globally, films exhibit lower values of coercivity which are suitable for magnetic applications.

#### 4 Summary

Co–Mo thin films alloys deposited on Ru surface from sulphate bath at pH 4 were characterized by cyclic voltammetry, chronoamperometry, SEM, XRD and AGFM measurements. From the voltammetric studies, the Co–Mo alloy formation takes place over an initial molybdenum oxide but for Co–Mo alloy deposition a ‘threshold potential’ is necessary, and at more positive potentials than this critical value, only molybdenum oxides are formed as a consequence of the reduction process. The reaction of electrodeposition of Co–Mo alloy is controlled by the diffusion of the electrochemical species. The mechanism and kinetics of nucleation and growth of Co–Mo were chronoamperometrically determined. From the potential step experiment, it has been found that at the early deposition stage, Co–Mo nucleated on the Ru substrate through the instantaneous nucleation mode of 3D islands followed by diffusion-limited growth. SEM images have revealed a great influence of the applied potential on the morphology of the electrodeposits. XRD analysis indicated that the deposit formed a weak crystallization state and showed an hcp Co–Mo phase. The magnetization curves show low values of the coercivity indicating that the elaborated films are suitable for magnetic applications.

**Acknowledgment** The authors are very grateful to Pr. Bouzid Messoudi, Faculté de Technologie, Université de Béjaïa, Algeria, for providing DRX and SEM facilities.

#### References

1. N.V. Myung, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, J. Magn. Mater. **265**, 189 (2003)

2. H.H. Yang, N.V. Myung, J. Yee, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe, J.W. Judy, Sens Actuators A Phys **97–98**, 88 (2002)
3. J.W. Judy, R.S. Muller, H.H. Zappe, IEEE J. Microelectromech Syst **4**, 162 (1995)
4. P.L. Cavallotti, A. Vicenzo, M. Bestetti, Surf. Coat. Technol. **76**, 169 (2003)
5. M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, L. Makhloufi, G. Schmerber, A. Dinia, J. Mater. Sci. Mater. Electron. (2012). doi:10.1007/s10854-012-0784-8
6. M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirgan, G. Schmerber, A. Dinia, Appl. Surf. Sci. **258**, 3907 (2012)
7. I. Tabakovic, V. Inturi, S. Riemer, J. Electrochem. Soc. **149**, C18 (2002)
8. M. Yoshino, Y. Kikuchi, A. Sugiyama, T. Osaka, Electrochem Acta **43**, 285 (2000)
9. Y.K. Kim, H.Y. Son, Y.S. Choi, J. Appl. Phys. **87**, 5413 (2000)
10. G. Shan, J. Nelson, J. Electrochem. Soc. **152**, C190 (2005)
11. E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. **580**, 238 (2005)
12. M. Duch, J. Esteve, E. Gomez, R. Pérez-Castillejos, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. **149**, C201 (2005)
13. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. **517**, 109 (2001)
14. V.Q. Kinh, E. Chassaing, M. Saurat, Electrodep. Surf. Treat. **3**, 205 (1975)
15. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys* (Academic Press, New York, 1963)
16. R. Sonnenfeld, J. Schneier, P.K. Hansma, R.E. White, J.O'.M. Bockris, in *Modern Aspect of Electrochemistry*, vol. 21, ed. by B.E. Conway (Plenum, New York, 1990)
17. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd edn. (Wiley Inc., New York, 2001)
18. E. Gómez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. **556**, 137 (2003)
19. Q. Zhou, H. Ge, G. Wei, Q. Wu, J.U. Scie, Tech. Beijin **15**, 611 (2008)
20. S. Swathirajan, J. Electrochem. Soc. **133**, 671 (1986)
21. E.J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. **143**, 893 (1996)
22. E.J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. **144**, 1672 (1997)
23. J. Crousier, M. Eyraud, J.P. Crousier, J.M. Roman, J. Appl. Electrochem. **22**, 749 (1992)
24. E. Chassaing, M.P. Roumegas, M.F. Trichet, J. Appl. Electrochem. **25**, 667 (1995)
25. A. Subramania, A.R. Sathiya Priya, V.S. Muralidharan, Int. J. Hydrogen Energy **32**, 2843 (2007)
26. B.R. Scharifker, G.J. Hills, Electrochim. Acta **28**, 497 (1983)
27. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, J. Electroanal. Chem. **130**, 99 (1981)
28. E. Gómez, E. Pellicer, X. Alcobé, E. Vallés, J. Solid. State. Electrochem **8**, 853 (2004)
29. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Vol. 91, 2nd edn. (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978), p. 501
30. S. Guessasma, N. Fenineche, J. Magn. Mater. **320**, 450 (2008)



# Electrochemical Production of Magnetic Co–Mo Alloys Thin Films

Y. Messaoudi<sup>1</sup>, A. Azizi<sup>1,\*</sup>, N. Fenineche<sup>2</sup>, G. Schmerber<sup>3</sup>, and A. Dinia<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Université Ferhat-Abbas, Sétif 19000, Algeria

<sup>2</sup>LERMPS, Université de Belfort Montbéliard, 90010 Belfort, France

<sup>3</sup>Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS-Université de Strasbourg (UDS-ECPM), 23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

(Published : 1 September 2013)

Co–Mo alloys thin films were electrodeposited on ruthenium substrate from sulfate solution without additives at pH = 4. The effect of deposition potential on Co–Mo films was studied by using the electrochemical analysis, scanning electron microscopy (SEM) with an energy dispersed X-ray microanalyzer (EDX), X-ray diffraction (XRD), and alternating gradient force magnetometer (AGFM) techniques. Cyclic Voltammetric analysis reveals that the codeposition of Co–Mo alloys was accompanied by concurrent reactions such as the hydrogen evolution reaction (HER) depended on the nature of the species in solution. SEM characterization of the deposits shows a nodular morphology and rounded crystallites distributed homogeneously on the substrate with the presence of holes as consequences of HER. XRD measurements indicate a small grain size with the presence of an hcp Co–Mo structures. The magnetic analysis by AGFM at room temperature revealed that the magnetic behaviour of the films was strongly influenced by the applied potential.

**Keywords:** Magnetic Sensors, Electrodeposition, Co Alloys.

## 1. INTRODUCTION

The nanometric magnetic materials show new physical and chemical properties that are different from those obtained in the bulk state. Co–Mo magnetic alloys are important industrial materials that find applications in many diverse production activities such as microelectromechanical systems (MEMS),<sup>1</sup> catalysts<sup>2</sup> and magnetic storage media.<sup>3</sup> One of the most interesting applications is the use of the alloy thin films with minimum coercivity and maximum saturation magnetization for magnetic actuation in MEMS. Usually, these materials are obtained by physical vapor deposition techniques such as sputtering or molecular beam epitaxy (MBE), etc. Recently, the electrochemical technique has been employed as an alternative technique in the fabrication of MEMS with very interesting mechanical and magnetic properties. It offers a possibility of developing new kinds of electronic, optoelectronic and magnetic devices.<sup>4–9</sup> The technique is particularly attractive for commercial applications due to its low synthesis temperature and low cost in comparison with

other deposition techniques. Co–Mo alloys exhibit magnetic properties at Mo contents of up to 25 wt%.<sup>10</sup> Pure molybdenum or tungsten cannot be electrodeposited from aqueous electrolytes, but can form alloys by codeposition with iron group metals—called “induced codeposition” by Brenner<sup>11</sup> and some mechanisms have been developed to describe this induced behavior.<sup>12</sup> Many studies concerning the correlation between electrodeposition parameters and magnetic properties have been investigated.<sup>13,14</sup> From this study, it is well established that the properties of electroplated Co–Mo alloys thin films are affected by a lot of factors, including the deposition potential. Consequently, in this work we studied the effect of deposition potential on the properties of Co–Mo alloys thin films.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

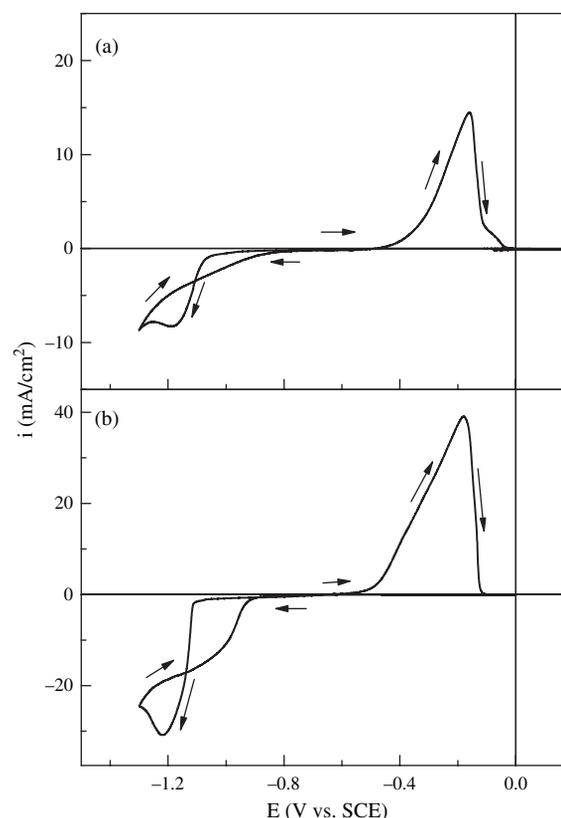
The electrochemical experiments were performed at room temperature in a conventional three electrodes cell. The applied potential was controlled by a VoltaLab 40 potentiostat/galvanostat connected to a PC running Voltmaster software to allow the control of experiments and data acquisition. A saturated calomel electrode (SCE) was used

\*Corresponding author; E-mail: aziziamor@yahoo.fr

as reference and a Pt foil as counter electrode. The working electrodes were 50 nm-thick ruthenium and 100 nm-thick chromium thin films deposited by sputtering onto each Si(100) piece at low temperature. These substrates were cleaned ultrasonically with ethanol and ultrapure water for 10 min prior each electrochemical experiment. Electrochemical deposition of Co–Mo films was carried out in a potentiostatic method in an aqueous solution of 0.2 M cobalt sulphate, 10 mM of sodium molybdate as the source of metal ions and 1 M sodium sulphate as a supporting electrolyte and addition of 0.5 M of boric acid. The pH was adjusted to 4 by the addition of the sulphuric acid. All the aqueous solutions were prepared using analytical-grade chemicals de-aerated with nitrogen. Cyclic voltammetry (CV) was performed to obtain the electrochemical potentials for deposition and dissolution of the metal. Surface morphology was observed by QUANTA 200 scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersed X-ray microanalyzer (EDX). The structure and phase composition of the electrochemically deposited films were identified by X-ray diffraction (XRD) on a Philips X-pert Pro diffractometer using an incident  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation with a wavelength of 0.154056 nm. The magnetic measurements were performed with an alternating gradient force magnetometer (AGFM) at room temperature.

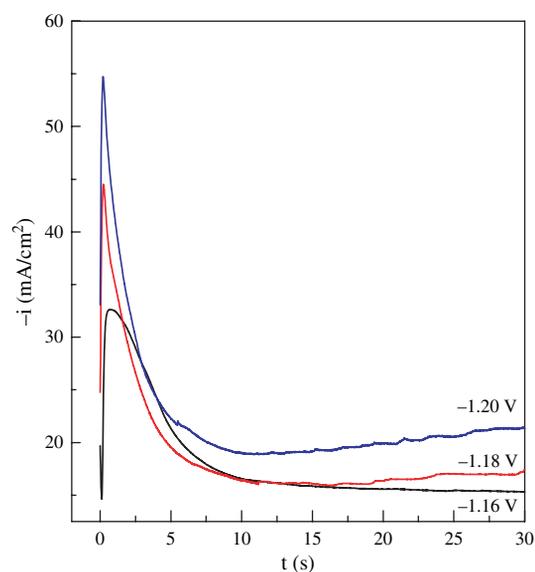
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Before deposition of the films, the cyclic voltammetry curves of the electrolytes were obtained to study the electrochemical characterizations of Co and Mo ions. The cyclic voltammograms in Figures 1(a) and (b) show the electrochemical behavior during electrodeposition of Co and Co–Mo onto Ru surfaces, respectively. The voltammetric scans were started in the potential windows from 0 to  $-1.3$  V versus SCE at scan rate of  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . In Figure 1(a) for only Co solution (0.2 M  $\text{CoSO}_4$ ), during the negative scan, one reduction peak of the Co ions centred at  $-0.96$  V versus SCE is observed, followed by an increase in the current density corresponding to the hydrogen evolution reaction (HER). In the reverse scan, the anodic peak due to the dissolution of Co is observed at around  $-0.15$  V versus SCE. The addition of a little amount of molybdenum to the cobalt solution has a notable influence on the kinetics of the electrodeposition of the Co–Mo alloys; this influence appeared in the increase of anodic and cathodic current densities with a slight shift of the dissolution peak to the more negative potential (Fig. 1(b)). Furthermore, in the two curves, it is possible to note the presence of crossovers of the cathodic and anodic branches, typical of the formation of a new phase, involving a nucleation followed by diffusion limited growth process.<sup>15</sup> The applied potential for the potentiostatic depositions were chosen from the voltammograms near the onset of the cathodic current.



**Fig. 1.** Cyclic voltammogram of Ru electrodes in: (a) 0.2 M  $\text{CoSO}_4$  and (b) 0.2 M  $\text{CoSO}_4$  + 0.01 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  with 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pH = 4) solutions. Scan rate of  $20 \text{ m} \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

The current–time transients of the films produced at the  $-1.16$  V,  $-1.18$  V and  $-1.20$  V versus SCE for the first 30 s of deposition period were shown in Figure 2. The curves start with a jump of current which corresponds

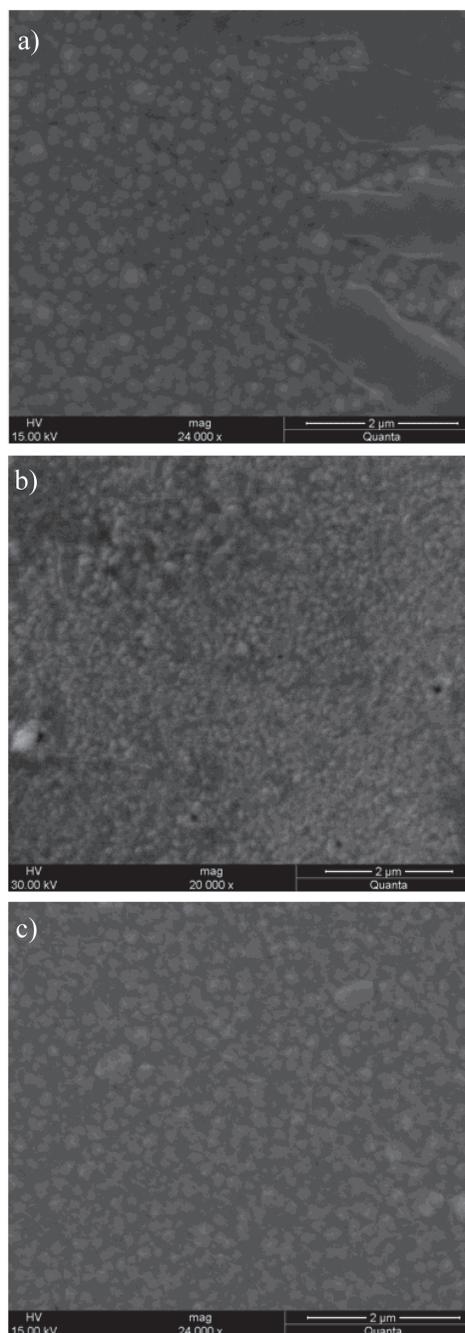


**Fig. 2.** Current–time transients for Co–Mo alloys deposited at  $-1.16$  V,  $-1.18$  V and  $-1.20$  V versus SCE.

to the charging of the double electric layer and the formation of the first germs of nucleation, then the current increases to reach a maximum, this part corresponds to the growth of the germs and their covering.<sup>16</sup> Then, the current decreases until a limit which is imposed by the diffusion of the electroactive species through the solution towards the surface of the electrode, this part is described by the equation of Cottrell.<sup>17</sup> As seen from the curves, a constant current was recorded in the diffusion part when the applied potential was  $-1.16$  V versus SCE and an increase of the current when the applied potential was  $-1.18$  V and  $-1.20$  V versus SCE. This current increase is due to the concurrent reaction such as hydrogen reaction evolution, which became more intense when the applied potential was more negative. The curves  $i-t$  show also a normal dependence with the applied potential, where an increase of the current density with the applied potential was observed and the process of the electrodeposition becomes faster.

Figure 3 shows SEM images of samples prepared at three deposition potentials: (a)  $-1.16$ , (b)  $-1.18$  and  $-1.20$  V versus SCE, respectively. From all images a nodular morphology and rounded crystallites distributed homogeneously on the substrate were obtained. Deposits comprise some holes which let appear the ruthenium substrate. This aspect can be explained by the fast dissolution of the deposit when polarization is stopped. On the other hand, this is due to the intense hydrogen evolution reaction (HER) release produced during the deposition which can prevent the Co–Mo crystallization on certain sites. The EDX analysis of deposits revealed that they were composed of Co + Mo with a percentage of molybdenum depending of the deposition potential. Effectively, the percentage of molybdenum was 9.39, 7.07 and 6.67 wt% for deposits prepared at  $-1.16$  V,  $-1.18$  V and  $-1.20$  V versus SCE, respectively (see Table I). The compositional analysis also shows the presence of oxygen traces in the deposits, indicating the formation of molybdenum oxides. These results reveal that the percentage of molybdenum in the deposits was decreased by applying more negative potentials. In addition, the deposition of Co–Mo alloys is accompanied by competitive reactions presented essentially in the formation of molybdenum oxides and the HER. This result is consistent and agrees with other observations.<sup>14</sup>

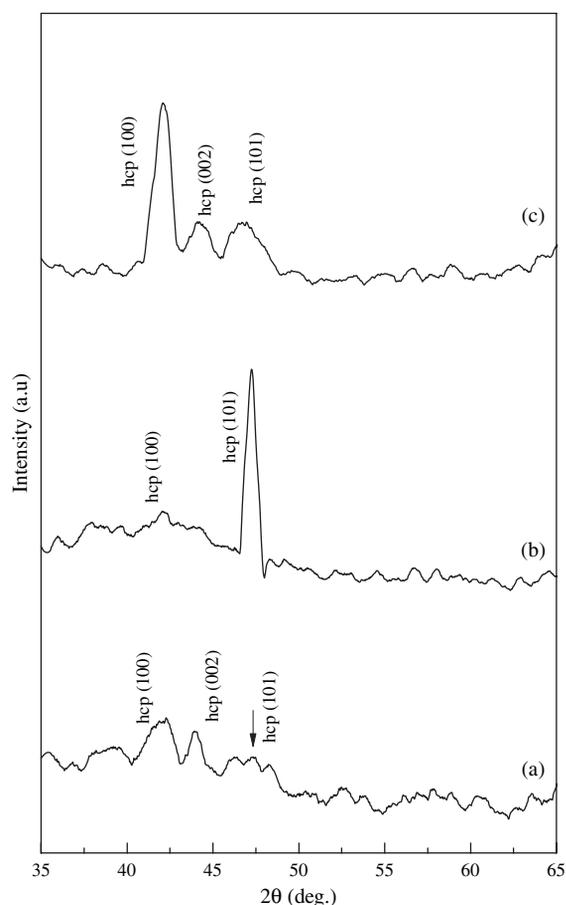
The phase composition and the crystallite size of Co–Mo alloy deposit at three applied potentials were studied by X-ray diffraction (XRD). Figure 4 shows a series of XRD patterns of Co–Mo thin films alloys deposited at three potentials,  $-1.16$  V,  $-1.18$  V and  $-1.2$  V versus SCE, respectively. It is clear that the value of potential, affects the phase structure and crystallinity of the deposits. Effectively, in these XRD patterns, three reflections clearly appeared at  $42.21$ ,  $44.28$ , and  $47.18^\circ$  corresponding to, [100] [002]- and [101]-oriented hcp Co–Mo alloy, respectively, in agreement with other observations.<sup>18</sup>



**Fig. 3.** SEM images of Co–Mo alloys produced at different deposition potentials: (a)  $-1.16$  V, (b)  $-1.18$  V and (c)  $-1.20$  V versus SCE, respectively.

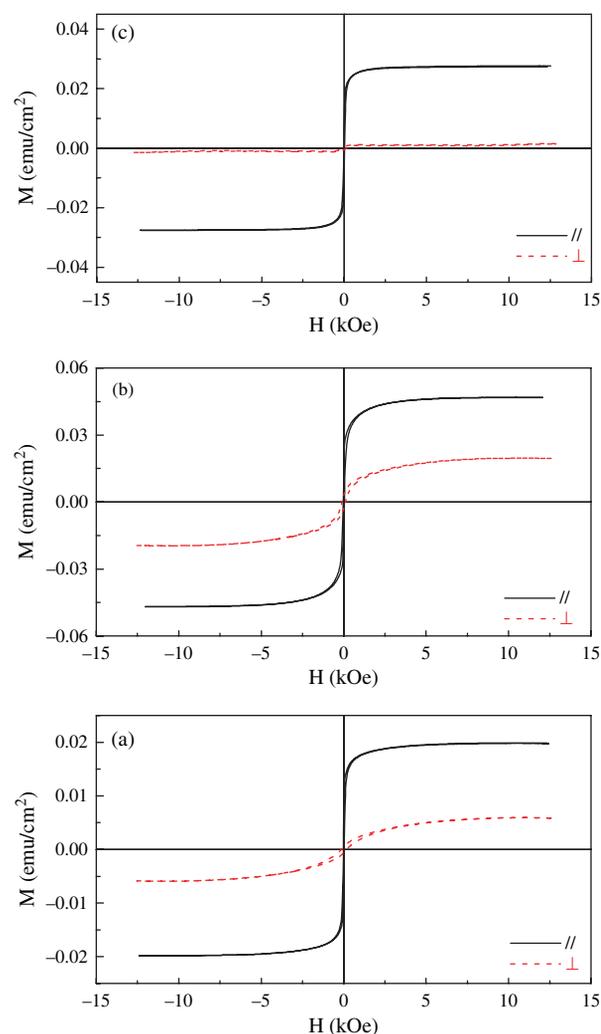
**Table I.** The effect of deposition potential on the composition and magnetic parameters of the electrodeposited Co–Mo alloy thin films.

$E$ (V vs. SCE)	Mo (wt.%)	$H_C$ (Oe)		$M_S \cdot 10^3$ (emu/cm <sup>2</sup> )		$M_R \cdot 10^3$ (emu/cm <sup>2</sup> )		$M_R/M_S$	
		//	⊥	//	⊥	//	⊥	//	⊥
$-1.16$	9.39	27.92	162.12	19.87	5.96	4.04	0.48	0.203	0.080
$-1.18$	7.07	45.00	111.94	46.89	19.57	11.39	2.68	0.242	0.136
$-1.20$	6.67	28.4	154	27.66	1.59	6.73	0.39	0.2433	0.2431



**Fig. 4.** A set of XRD patterns of the Co–Mo alloys obtained at different deposition potentials: (a)  $-0.16$  V, (b)  $-1.18$  V, and (c)  $-1.20$  V versus SCE, respectively.

It had been observed that three reflections appear for each potential but the peak intensities are different suggesting different predominant orientation in the deposit for the different potentials. The average crystallites size was calculated from the line broadening, corrected for device broadening, using the Scherrer formula.<sup>19</sup> The (101) peak was selected to estimate the crystallites size because it showed the maximum intensity value. From the full width at half maximum (FWHM) of the adjusted peak and taking into account the instrumental line width, a value of 165, 17 and 10 nm was estimated for deposited obtained at  $-1.16$ ,  $-1.18$  and  $-1.20$  V versus SCE, respectively, confirming the nanocrystalline structure and the sharp evolution of the crystallites size with potential values. All observations show that the principal factor of electrochemical processes of two metals is the deposition potential. It has a fundamental cause in both crystalline growth mechanism and segregation processes. Magnetic properties of the Co–Mo alloys films were measured at room temperature by AGFM technique with the applied magnetic field perpendicular and parallel to the film plane. Figure 5 shows the hysteresis loops of the films produced at  $-1.16$  V,  $-1.18$  V and  $-1.20$  V versus SCE. All the samples exhibit



**Fig. 5.** Magnetic hysteresis loops of Co–Mo thin films alloys electrodeposited at: (a)  $-1.16$  V, (b)  $-1.18$  V and (c)  $-1.20$  V versus SCE, respectively. The curves were obtained at room temperature with applied magnetic field parallel ( $\parallel$ ) and perpendicular ( $\perp$ ) to the film plane.

relatively soft magnetic characteristics. The parallel field will be considered; since the in-plane direction is an easy direction; this fact has been previously noted for Co–Mo coatings by Gomes et al.<sup>18</sup> A small coercivity and low saturation magnetization are observed for all samples (see Table I). The coercivity changes can be correlated both to a preferential orientation changes from (100) to (101) direction but also to the crystallites size value and the degree of crystallinity. Globally, films exhibit lower coercivities ( $< 50$  Oe) compared to the standard soft magnetic materials (nearly 100 Oe) and the deposition potential affects considerably the microstructure and magnetic properties of the deposit.

#### 4. CONCLUSION

In this work, the influence of deposition potential on the electrodeposition, morphology, structure and magnetic

properties of Co–Mo alloys have been investigated. Homogeneous deposits with a nodular morphology can be prepared from a sulphate bath containing a low molybdate concentration and without additives. The EDX analysis revealed that the percentage of molybdenum in the deposits decreases when the applied potential was more negative. The presence of oxygen on the deposit composition indicates the formation of molybdenum oxides during the Co–Mo alloy deposition. The deposit provides a weak state of crystallization with an hcp Co–Mo phase, which depends on the applied potential. The Co–Mo coatings showed coercivities (lower than 50 Oe in the easier direction) which are suitable for magnetic applications. Our experimental results show that the electrochemical behavior of Co–Mo electrodeposits and its composition is greatly depending on the applied potentials.

**Acknowledgments:** The authors are very grateful to Pr. Bouzid Messaoudi, Faculté de Technologie, Université de Béjaïa, Algeria, for providing SEM facilities.

## References and Notes

1. M. Duch, J. Esteve, E. Gomez, R. Perez-Castillejas, and E. Vallés, *J. Micromech. Microeng.* 12, 400 (2002).
2. H. Farag, *Appl. Catal. B-Environ.* 84, 1 (2008).
3. G. W. Qin, K. Oikawa, M. Sato, O. Kitakami, Y. Shimada, K. Fukamichi, and K. Ishida, *IEEE Trans. Magn.* 41, 918 (2005).
4. P. Cojocar, L. Magagnin, E. Gomez, E. Vallés, F. Liu, C. Carraro, and R. Maboudian, *J. Micromech. Microeng.* 20, 125017 (2010).
5. P. L. Cavallotti, A. Vincenzo, and M. Bestetti, *Surf. Coat. Technol.* 76, 169 (2003).
6. G. Shan and J. Nelson, *J. Electrochem. Soc.* 152, 190 (2005).
7. D. Kim, D. Y. Park, B. Y. Yoo, P. T. A. Sumodjo, and N. Myung, *Electrochim. Acta* 48, 819 (2003).
8. I. Tabakovic, V. Inturi, and S. Riemer, *J. Electrochem. Soc.* 149, C18 (2002).
9. M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, L. Makhloufi, G. Schmerber, and A. Dinia, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 23, 2245 (2012).
10. E. Gómez, E. Pellicer, X. Alcobè, and E. Vallés, *J. Solid State Electrochem.* 8, 497 (2004).
11. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York (1963).
12. E. Chassaing, K. Vu. Quang, and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* 19, 839 (1989).
13. E. Gomez and E. Pellicer, *Surf. Coat. Technol.* 197, 238 (2005).
14. E. Gomez, E. Pellicer, and E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 580, 238 (2005).
15. T. J. Kemp (ed.), *Southampton electrochemistry group, Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985).
16. B. R. Scharifker and G. J. Hills, *Electrochim. Acta* 28, 879 (1983).
17. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second edn., John Wiley & Sons, Inc. (2001).
18. E. Gomes, E. Pellicer, X. Alcobé, and E. Vallés, *J. Solid State Electrochem.* 8, 853 (2004).
19. B. D. Cullity, S. R. Stock, and S. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction Addison-Wesley*, London (2001).