

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SETIF 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse

Présentée par

Mentar Loubna

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Génie Electrochimique**

THEME

Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu

Soutenue le : ... / ... /2013

Devant le jury composé de :

Président :	L. Zerroual	Professeur	U-Sétif 1
Rapporteur :	A. Kahoul	Professeur	U-Sétif 1
Examineurs :	M. Benaïcha	MCA	U-Sétif 1
	L. Makhloufi	Professeur	U-Bejaia
	K. Belhamel	Professeur	U-Bejaia
	A. Merrouche	Professeur	U-M'Sila

إني رأيتُ انه لا يكتب احد كَتَابَا فِي يومه إلا قال في غده :
" لو غير هذا لكان أحسن, ولو زيد هذا لكان يستحسن, ولو قدم هذا لكان أفضل, ولو ترك
هذا لكان أجمل. " و هذا من أعظم العبر, و هو دليل على استيلاء النقص على جملة البشر.

العماد الاصفهاني

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie des Solides (LEES) et également au Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN) de l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1. Je remercie les directeurs : Pr. Farid Naamoune directeur du LEES et Pr. Amor Azizi directeur du LCIMN qui m'ont permis de travailler dans leurs laboratoires.

Que Monsieur le Professeur Abdelkrim Kahoul qui a dirigé ce travail, soit assuré de ma profonde et sincère reconnaissance.

Je remercie Monsieur Larbi Zeroual, Professeur à l'Université de Sétif 1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Mohamed Benaicha, Maitre de Conférences à l'Université de Sétif 1 pour avoir examiné et jugé ce mémoire.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Laid Makhloufi, Professeur à l'Université de Béjaia, pour sa participation au jury de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs Abdellah Merrouche, Professeur à l'Université de M'Sila et Kamel Belhamel, Professeurs à l'Université de Béjaia, d'avoir acceptés de faire partie du jury de cette thèse.

Je remercie mes collègues et amis du laboratoire, Mohamed, Djamel Eddine, salim, widad, Samiha et Assia qui ont toujours été d'un soutien indéfectible. Nos nombreuses interactions scientifiques ont toujours été riches et m'ont souvent redonné confiance en moi. J'espère pouvoir continuer à collaborer avec eux, merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régné durant ces dernières années dans notre laboratoire.

Merci à vous tous.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Revue Bibliographique.....	6
I.1 Electrodeposition: Théorie et cinétique	6
I. 1.1 Aspects généraux.....	7
I.2 Mécanismes de l'électrodeposition	11
I.2.1 Le mécanisme de transfert ion- marche	13
I.2.2 Le mécanisme de transfert ion-terrasse	14
I.2.3 Mécanisme de codeposition.....	16
I.3 Aspects cinétiques	17
I.3.1 Réaction limitée par le transfert de charge	18
I.3.2 Influence du transport de masse	19
I.3.3 Théorie des transitoires du courant	20
I.4 Aspects théoriques de l'électrocristallisation	22
I.4.1 Nucléation.....	23
I.4.2 Cinétique de nucléation.....	24
I.4.3 Nucléation et croissance des centres 3D	26
I.4.4 Stades initiaux de la croissance cristalline.....	27
I.5 Microstructure des films électrodéposés.....	29
I.5.1. Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure.....	32
I.5.2 Taille de grain.....	34
I.5.3 Morphologie de surface	35
I.5.4 Texture cristallographique.....	37
I.5.5 Contraintes internes.....	38
I.6 Influence des additifs.....	38
I.6.1 Principe de l'action d'un additif	39
I.6.1.1 Blocage de surface	39
I.6.1.2 Adsorption réactive	40
I.6.1.3 Complexation en solution.....	41
I.6.2 Classification des additifs.....	45
I.6.2.1 Agents mouillants	46
I.6.2.2 Affineurs-brillanteurs.....	46

I.6. 2.3 Nivelants	46
Références bibliographiques	49
Chapitre II : Techniques expérimentale.....	52
II.1 Dispositif expérimental	53
1.1 Cellule électrochimique	53
1.2 Electrodes	53
1.3 Préparation des substrats	54
1.4 Bain d'électrodéposition.....	55
II.2 Méthodes expérimentales	56
2.1 Méthodes électrochimique	56
1.1 Voltampérométrie cyclique (VC)	56
1.2 Rendement en courant (R_C)	57
1.3 Chronoampérométrie (CA)	58
1.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	59
II.2.2 Méthodes de caractérisation <i>ex-situ</i>	61
2.2.1 Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)	61
2.2.2 Microscope à force atomique (AFM)	62
2.2.3 Microscopie électronique a effet de champ (FESEM)	63
2.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX)	64
2.2.5 Magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM)	66
a) Description de la technique	66
b) Caractérisations magnétiques	66
c) Cycle d'hystérésis	67
II.3 Conclusion	68
Références bibliographiques	69
Chapitre III : Effet des additifs sur l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat semi-conducteur de n-Si70	
III.1 Elaboration des échantillons	71
III.2 Etude électrochimique	72
III.2.1 Voltampérométrie cyclique.....	72
III.2.1.1 Rendement en courant	74
III.2.2 Étude en chronoampérométrie	75

III.2.2.1 Courbes transitoires du courant	75
III.2.3 Mécanisme de nucléation et de croissance	78
III.2.4 Détermination de quelques paramètres cinétiques d'électrodéposition	80
III.3 Conclusion.....	84
Références bibliographiques	86
Chapitre IV : Effet des additifs sur l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat semi-conducteur de type FTO	87
IV.1 L'électrolyte employé et les conditions expérimentales de déposition.....	88
IV.2 Etude électrochimique.....	89
IV.2.1 Etude par voltamétrie cyclique	89
IV.2.2 Transitoires du courant.....	100
IV.2.3 Analyse numérique des transitoires.....	102
IV.2.4. Détermination de quelques paramètres cinétiques	106
IV.3 Mesure des impédances électrochimiques	111
IV.4 Conclusion	114
Références bibliographiques	116
Chapitre V : Effet des additifs sur les propriétés des dépôts de Co-Cu	118
Introduction	119
V.1 Effet des additifs sur la morphologie.....	120
V.1.1 Détermination de la rugosité des dépôts par AFM	120
V.1.2 Analyse morphologique par FESEM.....	121
V.2 Caractérisation structurale par DRX.....	127
V.3 Effet des additifs sur les propriétés magnétiques.....	132
V.4 Conclusion.....	135
Références bibliographiques	136
Conclusion générale	138

Introduction générale

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, l'étude des couches minces magnétiques, des multicouches et autres nanostructures magnétiques a connu un essor considérable. Le développement de cet axe de recherche s'explique à la fois par le progrès des techniques de dépôts et par les propriétés physiques nouvelles de ces structures artificielles intéressantes aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue des applications (enregistrement magnétique, capteurs de champ,...).

Une de ces propriétés particulièrement intéressante est l'effet de Magnéto-Résistance Géante (MRG) qui a été observé pour la première fois en 1988 dans les multicouches magnétiques Fe/Cr [1]. Cet effet se caractérise, sous l'action d'un champ extérieur, par une chute importante de la résistivité entre l'état à champ nul et l'état saturé. Ce phénomène a été observé aussi en 1992 dans des systèmes granulaires de type Co-Ag et Co-Cu [2]. Ces dernières microstructures sont couramment préparées par voies physiques telles que *l'épitaxie par jet moléculaire*, *la pulvérisation cathodique* et *l'évaporation sous vide*. Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, qui demeurent toutefois souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de ces matériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, il est important d'utiliser la voie électrochimique (électrodéposition) pour l'élaboration de ces microstructures. En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, possibilité de géométries complexes pour les substrats, gamme de températures et de vitesses de synthèses souples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel.

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition des métaux et alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités des substances organiques dans le bain d'électrodéposition conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré (dépôt lisse, compacte et adhérent). 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 présents dans les bains d'électrolyses lors de l'élaboration de ce matériau sous forme de films magnétiques.

Les additifs organiques peuvent jouer plusieurs rôles sur le dépôt. Les additifs utilisés comme tensioactifs sont souvent des composés anioniques ou cationiques comme le lauryl

sulfate de sodium (Na_2SO_4). Certains composés influents directement sur les matériaux en augmentant la brillance et en nivelant la surface de l'échantillon, c'est le cas du butyrdiol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) ou de la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). L'incorporation d'élément comme le soufre ou le carbone dans le matériau peut permettre de diminuer fortement les contraintes internes, rendant ainsi possible l'électrodéposition de certains alliages à déposer sans additifs. L'ajout d'autres éléments à l'intérieur du dépôt peuvent être à l'origine des changements plus ou moins importants sur les propriétés anti-corrosion des alliages. Beaucoup de ces travaux se sont consacrés à cet effet sur l'électrodéposition des éléments individuels comme le Co [3-5], le Cu [6-10], le Ni [11], le Fe [12], et l'Ag [13] ou des alliages comme Co-Cu [14-20], Co-Ni [21], CoFe [22], CoFeNi [23],

Egalement, dans ces travaux de recherche, différents additifs ont été ajoutés à des bains dits classiques pour électrodeposer les éléments Co et Cu afin d'obtenir des alliages de type Co-Cu par voie électrochimique; l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) et le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ainsi que la thiourée ont été les plus souvent utilisés.

Ainsi, l'objectif premier de ce travail est d'étudier l'effet de deux additifs organiques à savoir le citrate de sodium et la thiourée sur le mode de nucléation-croissance des couches minces d'alliages Co-Cu élaborées par chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique sur les substrats de silicium et d'oxyde d'étain dopé par le fluor (FTO), en nous servant du modèle théorique de Scharifker-Hills. Le deuxième but est d'étudier ainsi l'effet de ces additifs sur les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques de ces couches. Pour cela, une caractérisation précise de ces dépôts est indispensable pour évaluer la microstructure à différentes échelles. L'originalité de notre approche vise à tenter de dissocier différents effets d'ordre électrochimiques, morphologique ou structural, afin de mieux comprendre les relations conditions d'élaboration /structures/propriétés dans ce type d'alliages.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre présente quelques rappels, des définitions et des notions de bases sur l'électrodéposition, la nucléation-croissance et une description des différents processus et paramètres pouvant avoir une influence sur les dépôts. A la fin de ce chapitre, une partie bibliographique sera consacrée à l'effet des additifs en général et celui des additifs utilisés dans ce travail en particulier.

Dans *le deuxième chapitre*, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de ces alliages granulaires étudiées ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations structurales, morphologiques et magnétiques.

Le troisième chapitre a été consacré essentiellement à une étude électrochimique concernant l'effet de deux additifs à savoir l'acide citrique, et le citrate de sodium sur le processus d'électrodéposition et les premiers instants de déposition des alliages Co-Cu sur un substrat de silicium de type n.

Le quatrième chapitre se propose également une étude de l'influence des additifs (le citrate de sodium et la thiourée) sur les premiers stades de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur comme le FTO.

Le cinquième chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation *ex-situ* de ces alliages ainsi obtenus par différents techniques à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage à effet de champ (FESEM), EDX la diffraction de rayons X (DRX) et la magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM).

Chaque chapitre est achevé par des conclusions et les références bibliographiques utilisées. La thèse se termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [2] A.E Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745.
- [3] H. Zhu, H. Li, H. Song, S. Liao, *Front. Chem. China.* 4 (2009) 154.
- [4] L.H. Mendoza-Huizar, C. H. Rios-Reyes, M. Rivera, *Quim. Nova.* 33 (2010) 1109.
- [5] T. Cohen-Hyams, Ph.D. Dissertation, The Technion–Israel Institute of Technology, Haifa, 2003.
- [6] N. Tantavicheta, S. Damronglerda, O. Chailapakulb, *Electrochim. Acta.* 55 (2009) 240.
- [7] M. B. Quiroga Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [8] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricqa, J.Y. Hihna, P. Delobelle, C. Arnouldc, Z. Mekhalif. *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1529.
- [9] R. Manuz, S Jayakrishnan, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) 215.
- [10] M.A. Pasquale, L.M. Gassa, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 5891.
- [11] L. Chao-qun, L. Xin-hai, W. Zhi-xin, G. Hua-jun, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* 17 (2007) 1300.
- [12] F. Lallemand, L. Ricq, M. Wery, P. Bercot, J. Pagetti, *Appl. Sur. Sci.* 228 (2004) 326.
- [13] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5022.
- [14] J. Horkans, I. Ch. Chang, P. C. Andricacos and E. J. Podlaha, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 411.
- [15] S. S. Abd El-Rehim, S. M. Abd El-Wahab, S. M. Rashwan, Z. M. Anwar, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 237.
- [16] J. J. Kelly, P. E. Bradley, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 174 (2000) 2975.
- [17] E. Chassaing, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C690.
- [18] G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C363.
- [19] T. Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, D. Aurbach, Y. S. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C28.
- [20] E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C731.
- [21] A. Bouyaghroumi, P. Versaud, *Candian Metallurgy Quartely.* 35 (1996) 245.
- [22] L. Ricq, F. Lallemand, M. P. Gigandet, J. Pagetti, *Surf. Coat. Tech.* 138 (2001) 278.
- [23] T. Osaka, T. Sawaguchi, F. Mizutani, T. Yokoshima, M. Takai, Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3295.

Chapitre I

Revue bibliographique

Revue Bibliographique

A travers une revue bibliographique, ce chapitre a pour objet de définir la notion et le mécanisme de la déposition par voie électrochimique, le principe d'élaboration ainsi que l'effet des conditions d'élaboration sur ce processus, la morphologie et la microstructure des films déposés.

Dans une première partie, les aspects généraux de l'électrodéposition seront abordés afin de nous permettre, par la suite, de mieux comprendre l'influence des additifs sur la cinétique et les propriétés électrochimiques et physiques. Les mécanismes intervenant pendant le procédé d'élaboration seront exposés ainsi que leurs aspects cinétiques. Les caractéristiques de ces alliages granulaires électrodéposés vont être abordées en termes de texture, de taille de grain, de défauts structuraux, ...

Dans une deuxième partie, nous nous focaliserons sur l'effet des additifs organiques sur les films minces granulaires de Co-Cu obtenus par électrodéposition, en commençant par présenter les mécanismes proposés qui peuvent être utilisés dans l'interprétation des résultats de notre étude.

De cette synthèse se dessinera un plan de travail consistant à développer une bonne maîtrise de l'élaboration en association avec un large panel de techniques de caractérisation.

I.1 Electrodeposition: Théorie et cinétique

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode. C'est un processus qui a été étudié et employé pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli pour former des couches décoratives et protectrices [1]. Et c'est seulement dans les 75 dernières années, avec l'apparition de microscopie électronique [2], que l'électrodéposition s'est étendue dans l'étude de micro et les propriétés nano-structurales des dépôts [3-5]. Plus récemment, l'électrodéposition a été utilisée pour électroformage [6], la fabrication de circuits intégrés [7] et des dispositifs d'enregistrement magnétiques à haute densité [8], aussi bien que la microfabrication électrochimique [9] et nanofabrication [10].

Les métaux sont le plus fréquemment (mais non exclusivement) employés comme l'espèce à déposer, à cause de la grande quantité de sels métalliques ionisables disponibles, puisque ils se présentent en leur forme ionique dans un électrolyte, est facilement réduit à

leurs atomes par l'application d'une différence de potentiel même faible [1]. Le but d'électrodéposition est souvent de conférer une nouvelle propriété à l'électrode, comme la stabilité chimique, la brillance métallique ou la rugosité nanométrique. Ces propriétés peuvent être conférées par beaucoup de métaux comme le Cu, l'Ag, l'Au et les alliages de ces métaux. Le choix de métal, et le sel qui lui correspond, dépend des objectifs de l'électrodéposition; il y a beaucoup d'informations dans la littérature expliquant les propriétés des dépôts selon le choix d'un sel métallique [1-8].

I. 1.1 Aspects généraux

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (figure I.1) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexants ou des additifs, ... Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (ET et CE) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre.

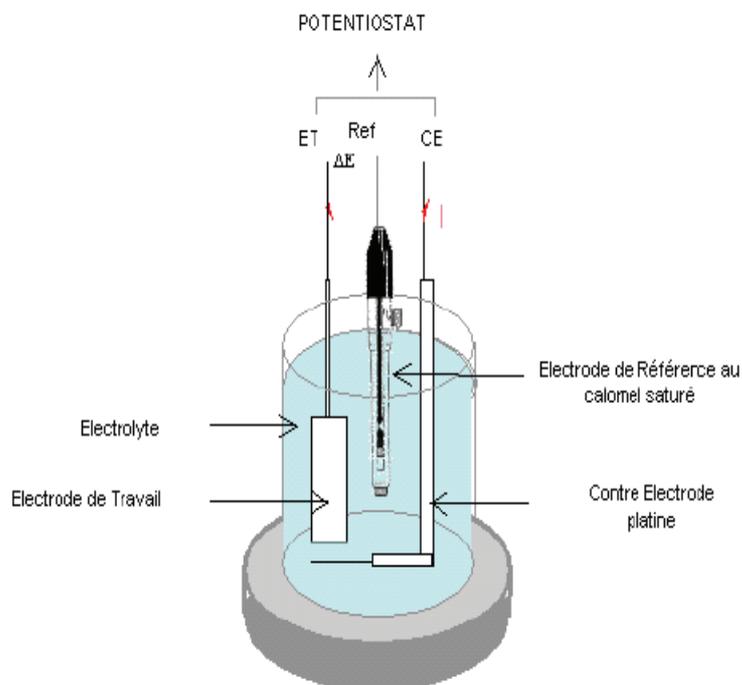


Figure I.1 Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.

A l'électrode de travail (cathode) se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction :



Le mécanisme par lequel le processus d'électrodéposition peut être compris est comme suit; un cation dans la solution est réduit à la surface de l'électrode en raison de l'application d'un potentiel (force électromotrice) et l'injection d'un électron de l'électrode dans le cation. Le cation forme un adatom après réduction et migre sur la surface de l'électrode à un site énergétiquement favorable où il se loge (Fig I.2). Des sites énergétiquement favorables incluent des dislocations, des marches, des coins et d'autres défauts de surface [11] (Fig. I.2).

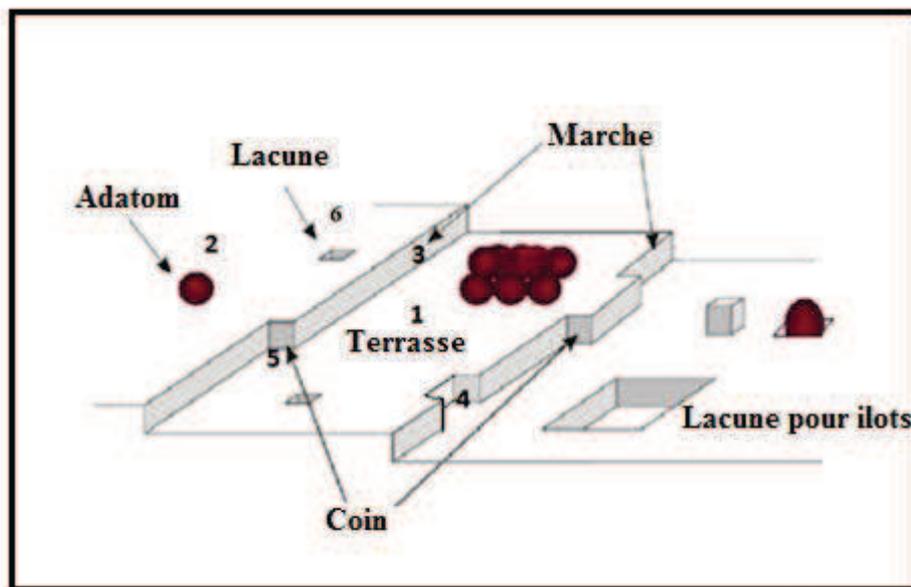


Figure I.2: Quelques défauts simples trouvés sur une face d'un cristal : 1) La surface plane parfaite ; 2) Un atome (impureté) adsorbé; 3) Une marche monoatomique dans la surface ; 4) Une lacune dans le rebord ; 5) Un Coin ; et 6) Une lacune dans la terrasse.

La succession de la réduction conduit à un ensemble d'adatoms (agrégat) et par la suite produit le dépôt final. Ces noyaux croissent plus que les adatoms migrent aux noyaux. Si le potentiel est appliqué pour un temps suffisant et s'il y a une concentration adéquate d'ions métalliques dans la solution, la surface d'électrode exposée à l'électrolyte devient finalement complètement couverte de dépôt (Fig 1.3.c).

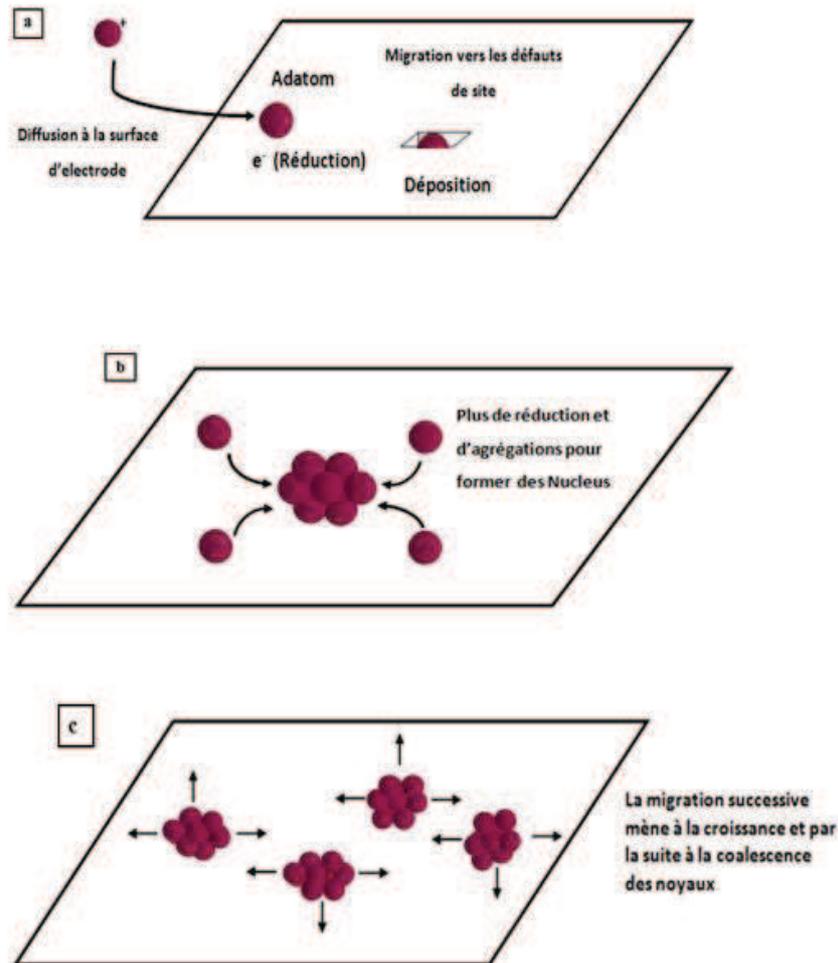


Figure I.3. Représentation graphique du processus d'électrodéposition.

Pour que cette réaction de réduction (Eq. I.1) soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué E à l'électrode et son potentiel d'équilibre E_{Eq} . Elle dépend de différents facteurs tels que la nature de substrat, de l'électrolyte, la densité de courant cathodique et le métal déposé [12-14].

La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



C'est le cas par exemple pour le cobalt, le cuivre, le nickel, ... Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement de dihydrogène sont : une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH pouvant engendrer la précipitation d'hydroxydes métalliques, une

fragilisation des films déposés, un changement des propriétés mécaniques, ... [15, 16]. En général, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction.

Différents paramètres peuvent influencer les caractéristiques de dépôts. Ces paramètres sont généralement classés suivant deux catégories : les conditions initiales qui sont imposées par l'expérimentateur et les conditions dites temporelles qui dépendent de l'évolution du système (Tableau I.1). Le rôle de ces paramètres est complexe et dépend du système considéré.

La densité du courant affecte fortement la structure et la morphologie des films électrodéposés. En jouant sur la vitesse de dépôt, la taille et la distribution des cristallites peuvent être modifiées [14]. L'utilisation d'additifs peut permettre l'amélioration de la qualité du dépôt ou bien faciliter l'élaboration de celui-ci. Il existe différents types d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillanteurs, agents nivelants, ... L'influence de ces derniers est détaillée dans le paragraphe I.6 Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant si la vitesse de désorption de ceux-ci est lente par rapport à la vitesse de croissance du film. La pureté des sels utilisés pour la fabrication du bain d'électrolyte, la pureté de la contre-électrode (montage utilisant une anode soluble), une mauvaise préparation du substrat, ou une dégradation du bain d'électrolyse sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein du film électrodéposé. Ces impuretés (métalliques et organiques) sont à l'origine de la fragilisation du dépôt, du changement des propriétés mécaniques, de formation de taches en surface, ... [17].

Conditions initiales	Conditions temporelles
<ul style="list-style-type: none"> - Nature du substrat - Préparation du substrat - Electrolyte (concentrations, pH, additifs, pureté des sels, ...) - Paramètres électriques - Agitation - Température du bain - Autres conditions 	<ul style="list-style-type: none"> - Electrolyte (concentration, pH, ...) - Evolution de la surface - Paramètres électriques - Réactions parasites - Autres conditions

Tableau I.1 : Conditions influençant les caractéristiques des dépôts.

I.2 Mécanismes de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [15, 18] :

- ✓ Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
 - ✓ Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
 - ✓ Transfert de charge avec la formation d'adatom (ou adions) à la surface de la cathode
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- ✓ Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure I.4. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...).

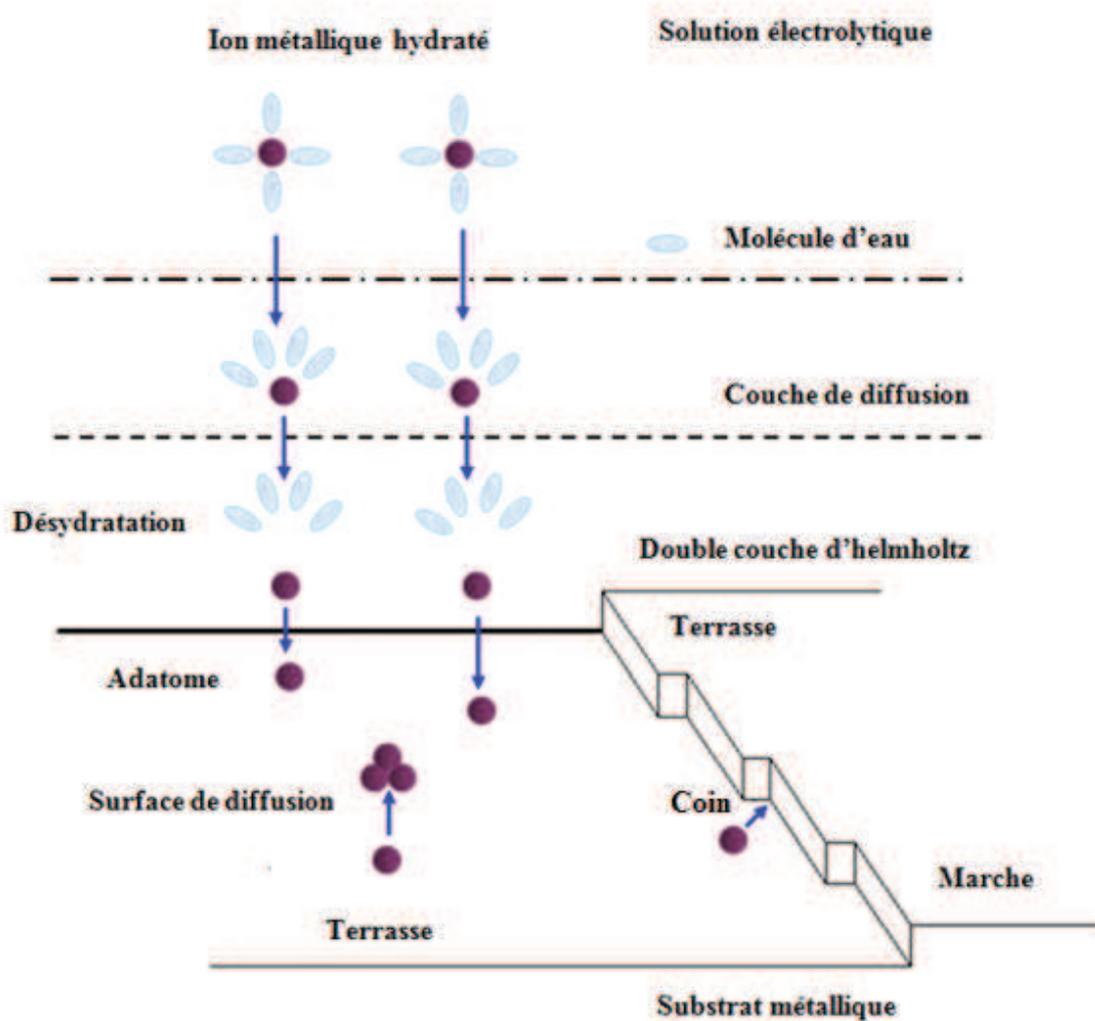


Figure I.4 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrocrystallisation [16].

Puisque les ions métalliques dans la solution aqueuse sont hydratés, la structure de l'état initial dans Eq.1.1 est représenté par $[M(H_2O)_x]^{n+}$. La structure de l'état final est le M adion (adatome) au site de coin (Fig I.5), puisqu'il est généralement assumé que les atomes (des ions) sont attachés au cristal via un site de coin [19-20]. Ainsi, l'étape finale de la réaction globale, Eq.1.1 est l'incorporation de M^{n+} adion dans le site de coin. À cause de l'inhomogénéité superficielle, la transition de l'état initial $[M(H_2O)_x]^{n+}$ (la solution) vers l'état final M^{n+} (coin) peut passer via n'importe lequel des deux mécanismes : mécanisme de transfert ion-marche ou mécanisme de transfert ion-terrasse.

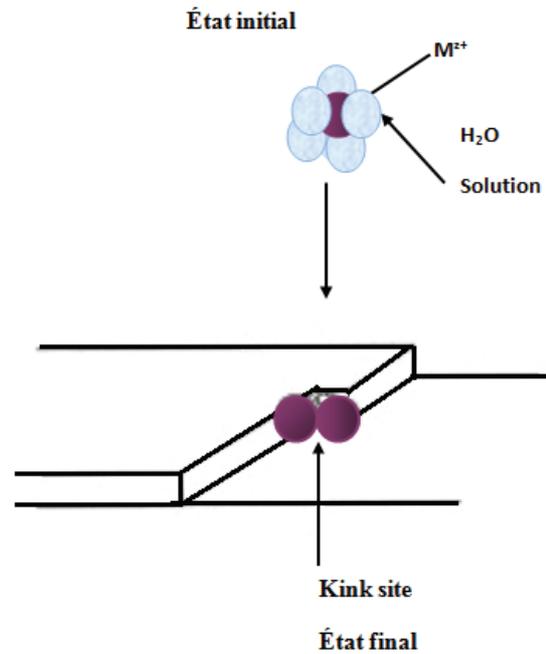


Figure I.5 : État initiale et finale de la déposition d'un métal [19,20].

I.2.1. Le mécanisme de transfert ion- marche

Le transfert ion-marche, ou le mécanisme de transfert direct, est illustré dans la figure I.5 [19, 20]. Dans ce mécanisme, le transfert d'ion de la solution à lieu sur un site de coin d'une marche ou sur un autre site sur la marche. Dans les deux cas le résultat de ce transfert d'ion est un adion M dans le réseau métallique du cristal. Dans le premier cas, un transfert direct au site coin, l'adion est dans la position site de coin, où c'est collé au réseau de cristal avec une moitié de l'énergie de liaison de l'ion en solution (bulk). Ainsi, l'adion appartient au cristal en solution (bulk). Cependant, l'adion n'est pas totalement déshydraté (Fig. I.6).

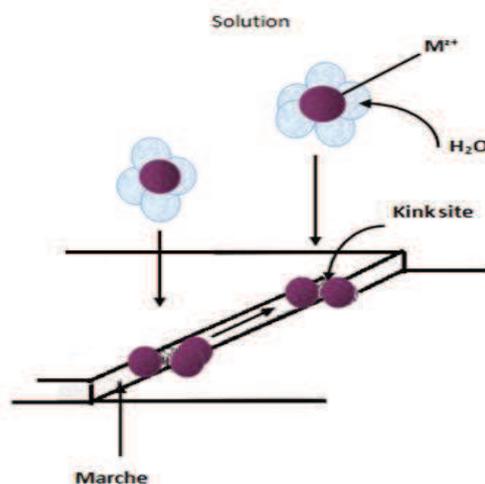


Figure I.6 : Mécanisme de transfert ion-marche de rebord [19,20].

Dans le deuxième cas, un transfert direct au site de marche d'autre que le coin, l'ion métallique transféré se répand le long du bord de marche jusqu'à ce qu'il trouve un coin site (Fig I.6).

I.2.2 Le mécanisme de transfert ion-terrasse

Dans le mécanisme de transfert de site de terrasse, un ion métallique est transféré de la solution (plan interne d'helmholtz de la double couche) au côté plat de la région de terrasse (Fig I.7) [19, 20]. À cette position l'ion métallique est comme un adion presque adsorbé ayant la plupart de son eau d'hydratation. Il est faiblement attaché au réseau du cristal. De cette position il se répand sur la surface, cherchant un site d'énergie inférieure. La position finale est le site de coin. En vue de ces deux mécanismes, ion-marche et le transfert d'ion-terrasse, la densité du courant globale est considérée d'être formée de deux composantes [19, 20] :

$$i = i_{mb} + i_{te} \quad (I.3)$$

Où i_{mb} et i_{te} sont les densités de courant de marche de bord et de terrasse, respectivement.

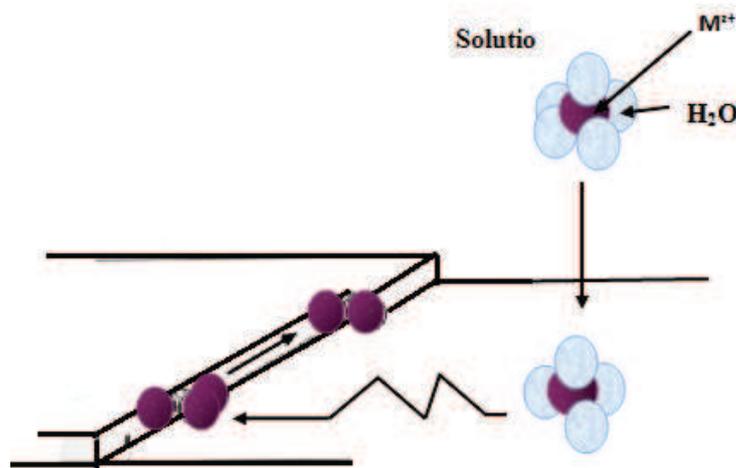


Figure I.7 : Transfert d'ion au site de terrasse, diffusion de surface, et incorporation dans le site de coin.

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance. La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence. Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant, la croissance de certains grains peut être bloquée par une croissance plus rapide des grains environnants où des phénomènes de coalescence peuvent se produire (Fig. I.8).

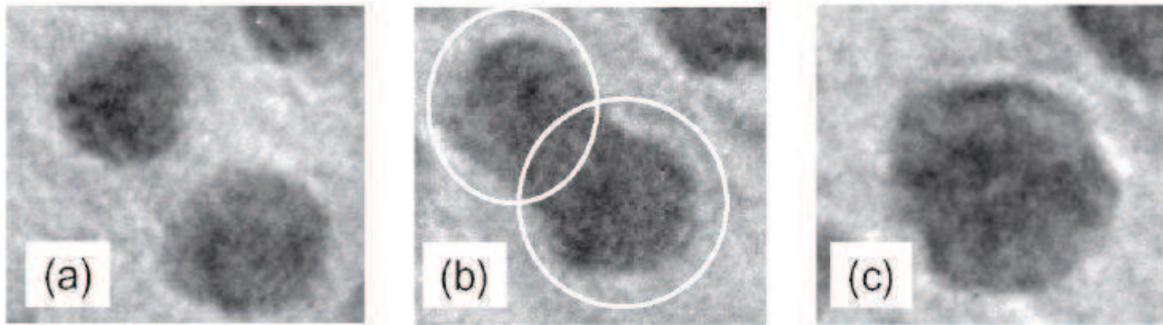


Figure I.8 : Images MET illustrant les différentes étapes de la coalescence, a) Deux particules sont isolées sans interaction, b) Deux particules en étape de coalescence statique, on distingue les deux entités élémentaires avant la coalescence entourées par des cercles, c) Deux particules ayant coalescé après diffusion des nanoparticules sur la surface, coalescence dynamique.

Toutefois, la présence d'espèces adsorbées à la surface de la cathode peut fortement perturber les mécanismes de croissance. Par exemple dans le cas où l'additif bloque la croissance perpendiculairement à la surface, une croissance par couche peut être favorisée, illustrée sur la figure I.9 [21], conduisant à l'élimination des facettes.

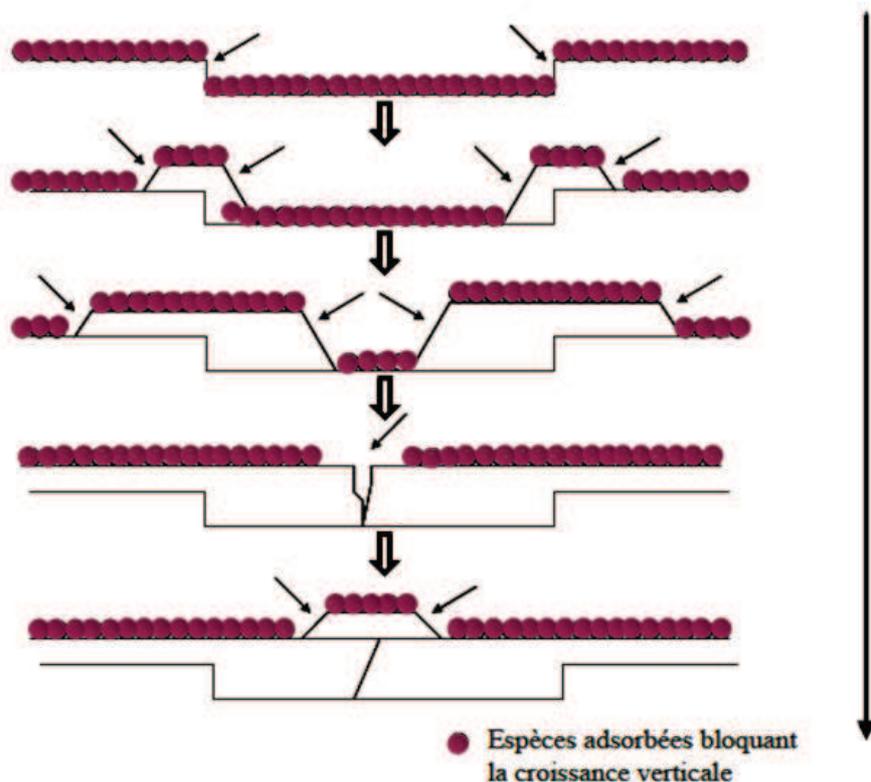


Figure I.9 : Mécanisme mettant en évidence l'influence des espèces adsorbées [21].

I.2.3 Mécanisme de codeposition

Les mécanismes possibles de codeposition de particules inertes et leur inclusion dans la matrice métallique, mentionnés dans la littérature [23], sont :

- 1- Les particules peuvent être transférées à la cathode par une action électrophorétique et incorporées dans la matrice pendant l'électrodéposition d'un métal.
- 2- Les particules peuvent être jetées vers la cathode par l'agitation de bain et sont incorporées dans la matrice métallique déposée (un piège mécanique).
- 3- Les particules peuvent être attachées à la cathode par des forces d'attraction de type *Van der Waals*.

Tous ces mécanismes jouent un rôle important dans le processus de codeposition. La codeposition dépend de plusieurs facteurs, comme le pH, la température, la densité du courant, le type de particules utilisées, la taille de particule et la concentration du métal à déposer et la possibilité d'ajout d'additifs. Il semble que deux types de processus d'adsorption sont impliqués dans le mécanisme de codeposition : (a) l'adsorption des cations de métal sur la surface de particules inertes, imposant une charge superficielle positive sur elles et causant la formation d'un nuage ionique autour d'elles et (b) l'adsorption de telle structure complexe sur la surface d'électrode. On montre un schéma de ces deux types d'adsorption dans la figure I. 10 [23].

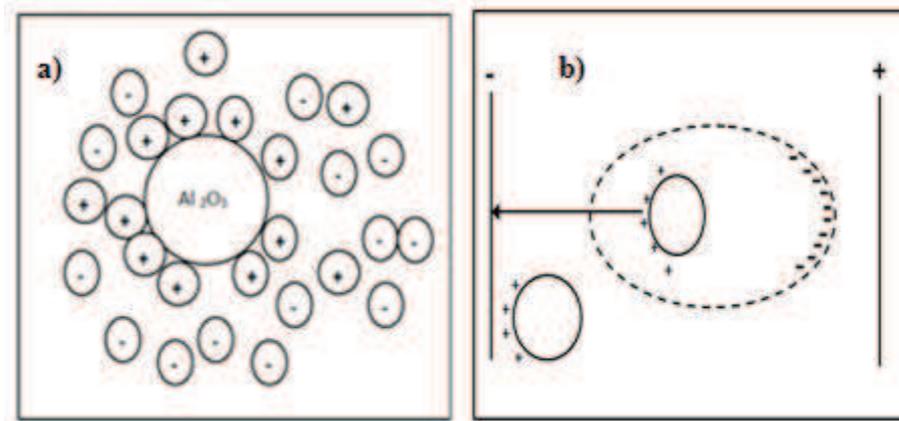


Figure I.10: Représentation schématique des phénomènes d'adsorption importants : a) codéposition sur une particule inerte Al_2O_3 b) et sur une surface de cathode [23].

Les différents mécanismes impliqués suivant les systèmes considérés et les conditions expérimentales expliquent la diversité des microstructures obtenues en électrodéposition. Il n'y a pas pour le moment une théorie de l'électrodéposition permettant de prévoir et d'expliquer les liens entre les conditions et les propriétés des dépôts élaborés.

Les approches "électrochimiques" visent à corréler la microstructure à un paramètre électrique (en général, la surtension qui est reliée à la densité du courant), et aux paramètres de l'électrolyte (concentration en ions métalliques, pH, ajout d'additifs, température, ...). Cependant, en raison de la complexité des phénomènes et sachant que seul un paramètre électrique est mesuré (I ou E), cette théorie ne permet pas d'expliquer de façon satisfaisante tous les faits expérimentaux observés. Plus récemment, des approches "métallurgiques" ont été développées, en essayant de prendre en compte des paramètres tels que la température de fusion du métal, la structure cristallographique ou la présence d'impuretés. Ces paramètres pourraient expliquer la présence de certains défauts et la formation de microstructures particulières [16, 22]. Par exemple dans les métaux cubiques à faces centrées, Merchant [22] propose que la présence des macles qui accommodent les interfaces entre les grains explique la formation de structures colonnaires. D'après Watanabe [16], la présence du champ électrique intense qui règne à l'interface et l'énergie échangée lors de la décharge des cations sont susceptibles d'élever la température des adatoms à la surface et de générer différents types de microstructures (suite au refroidissement plus ou moins rapide des structures déposées). Ceci pourrait expliquer la présence de phases métastables dans les films électrodéposés. Les impuretés (et notamment les impuretés non métalliques) souvent négligées pourraient jouer un rôle important dans ce processus.

I.3 Aspects cinétiques

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité du courant cathodique. La relation qui lie la densité du courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique qui suivant le système considéré peut devenir limitante. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, c'est à dire : la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche), la surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adatome au réseau cristallin) et la surtension de diffusion traduisent le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode.

Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

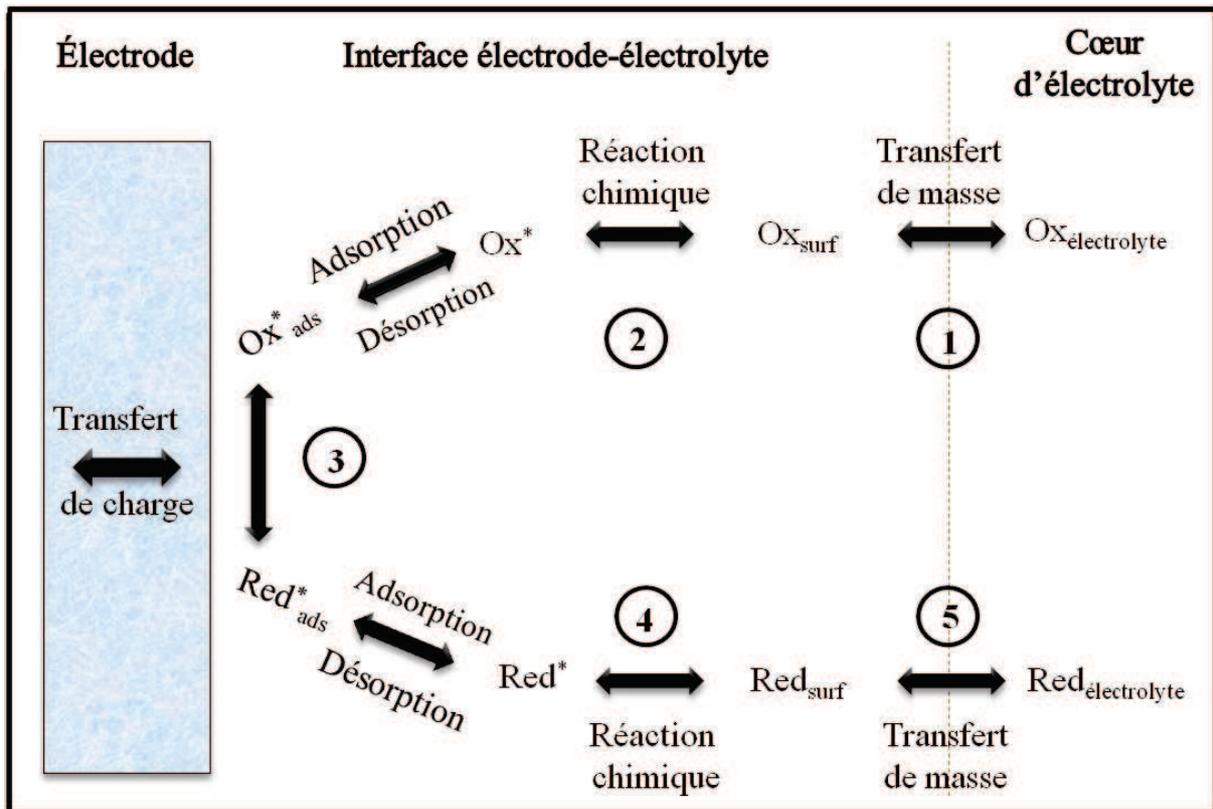


Figure I.11: Etapes d'un processus électrochimique.

I.3.1 Réaction limitée par le transfert de charge

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 qui donne une relation entre le potentiel et la densité de courant [13] :

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \times z \times F}{R \times T} \times \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times z \times F}{R \times T} \times \eta\right) \right\} \quad (I.4)$$

Où j est la densité de courant, T est la température, j_0 est la densité de courant d'échange, R est la constante des gaz parfait, α est le coefficient de transfert de charge, η est la surtension ($\eta = E - E_{eq}$), E_{eq} est le potentiel à l'équilibre, z est le nombre d'électrons échangés, et F est la constante de Faraday.

Pour les réactions de dépôt électrolytique, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation devient alors [13]:

$$j = -j_0 \left\{ -\exp \left(-\frac{(1-\alpha) \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) \right\} \quad (\text{I.5})$$

Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement limitante est l'étape de transfert de charge.

I.3.2 Influence du transport de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique. Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [15, 18]. La couche de diffusion δ correspond à une zone à l'interface entre l'électrode et la solution au sein de laquelle le transfert de masse par convection peut-être négligé.

Dans le cas où un électrolyte support transporte la majeure partie du courant ionique, le transport du réactif dans cette couche se fait majoritairement par diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion (comprise entre 0,1 mm et 1 μm) dépend de divers paramètres tels que la convection, la viscosité de la solution et le coefficient de diffusion des cations dans la solution [15,18]. La figure I.12 montre le profil de concentration en cations métalliques au voisinage de l'électrode de travail dans le cas d'un dépôt en régime continu [12,15, 18].

δ_N : Epaisseur de la couche de diffusion de Nernst

C_0 : Concentration au sein de la solution

C : Concentration

C_e : Concentration au niveau de l'électrode.

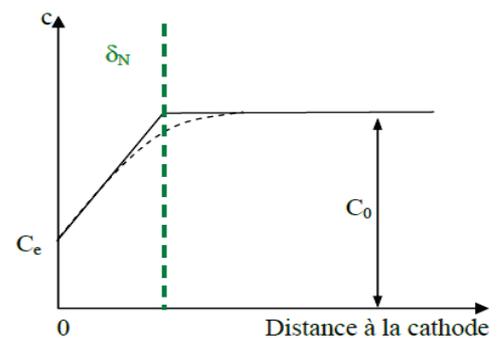


Figure I.12 : Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu (en pointillé noir profil réel).

La diminution de la concentration en espèce métallique à la surface de l'électrode a pour conséquence de limiter le transfert des cations métalliques et donc de diminuer la densité de courant. L'équation de Butler-Volmer devient alors :

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) - \frac{C_e}{C_0} \exp \left(-\frac{(1-\alpha) \times z \times F}{R \times T} \times \eta \right) \right\} \quad (\text{I.6})$$

Pour une efficacité de la cathode de 100%, la densité de courant cathodique peut également s'exprimer suivant la relation (1.7) dans le cas où le transport se fait uniquement par diffusion [18].

$$j_d = z \times F \times D \times \frac{(C_0 - C_e)}{\delta_N} \quad (I.7)$$

Dans le cas extrême où la concentration en ions à la surface d'électrode s'annule la relation précédente se simplifie, et permet d'exprimer la densité de courant limite j_d [18] :

$$j = z \times F \times D \times \frac{C_0}{\delta_N} \quad (I.8)$$

La vitesse de dépôt du métal est donc limitée par la valeur de j_d , lorsque le transfert de masse devient l'étape cinétiquement limitante. Pour des densités de courant supérieures à j_d , le dégagement d'hydrogène intervient. De plus, il est nécessaire de se placer en dessous de j_d puisque dans le cas où le dépôt s'effectue à j_d le dépôt sur les saillies est favorisé par rapport au dépôt dans les creux [18], ce qui conduit à des dépôts rugueux et parfois poudreux. L'agitation permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion [12, 14, 15], et d'augmenter la valeur de j_d et donc la gamme de densité de courant cathodique applicable à l'élaboration des dépôts dans le cas où l'apport de matière limite le processus.

I.3.3 Théorie des transitoires du courant

L'électrodéposition peut être exécuté en utilisant plusieurs techniques, les méthodes les plus généralement employées sont l'électrodéposition galvanostatique et l'électrodéposition potentiostatique. L'électrodéposition galvanostatique implique l'application d'un courant constant à l'électrode de travail, le potentiel est contrôlé pour garder le courant constant. Quand la déposition est sous mode potentiostatique, un potentiel constant est appliqué à l'électrode de travail et le courant est mesuré comme une fonction du temps. Le mode potentiostatique a été utilisé pendant cette étude parce qu'il tient compte d'une meilleure mesure et contrôle de la cinétique du processus d'électrodéposition. La figure I.13 montre un transitoire-courant de déposition potentiostatique typique dont la vitesse de la réaction à l'électrode de travail peut être limitée par la diffusion ou par la cinétique. La figure I.14 est un exemple où une surtension suffisante a été appliquée et la déposition devient sous control diffusionnel après quelques millisecondes (ms).

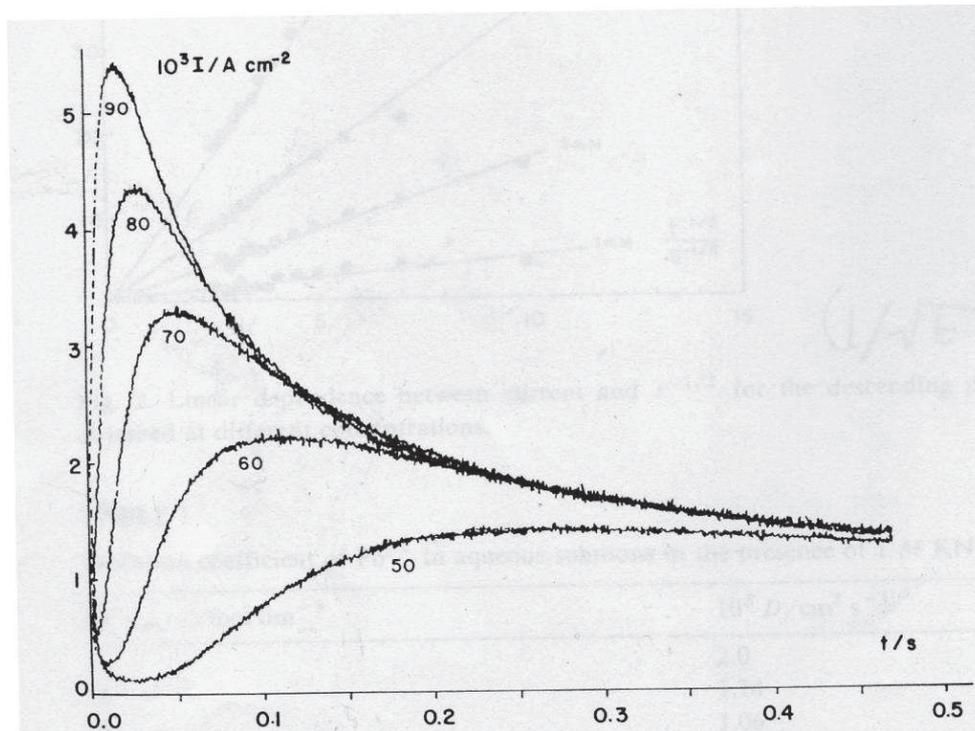


Figure I.13 : Exemples typiques des courbes courant-temps.

Dans chaque cas, le courant initialement croît impliquant que la barrière de la nucléation est affrontée et les noyaux, cherchent progressivement plus de surface pour que plus de réduction se produise. À ce point la réaction est sous contrôle cinétique. Il ne prend pas longtemps (dans cet exemple entre 0.02 s et 0.2 s) jusqu'à ce que la concentration d'ions métalliques à l'électrode commence épuiser et cela aboutit à un changement du contrôle de croissance des noyaux du contrôle cinétique vers un contrôle diffusionnel. Ceci est remarqué expérimentalement comme une baisse de la densité du courant. La valeur de surtension influence sur la valeur du maximum de courant aussi bien que le temps correspondant.

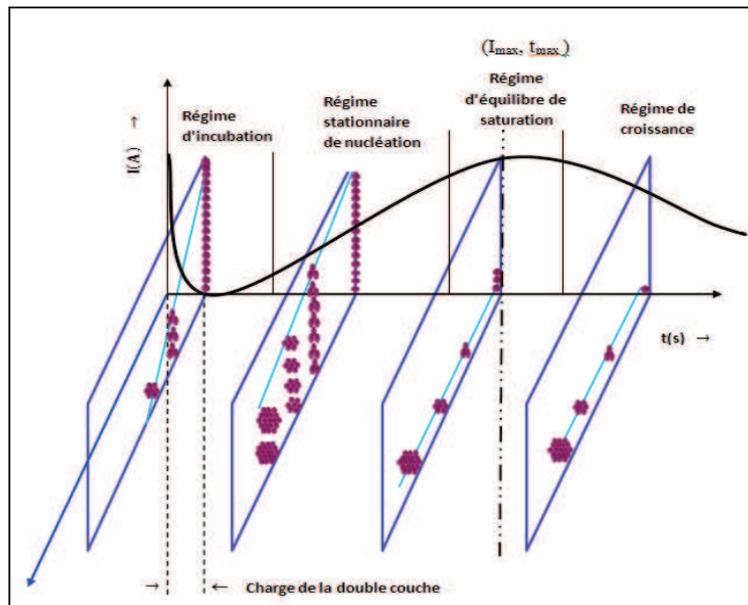


Figure I.14 : Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps).

I.4 Aspects théoriques de l'électrocristallisation

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [15], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale au substrat.

Les modèles d'électrocristallisation ont été élaborés à partir des travaux effectués sur la formation de films minces obtenus par évaporation [15] et sont basés sur le modèle de la surface idéale. Une similitude est alors établie avec les dépôts élaborés en phase aqueuse. Cependant dans le cas de dépôt électrolytique, d'autres paramètres sont à prendre en compte tels que la population d'adatoms occupant la surface de la cathode (provenant de la décharge des cations métalliques), la présence d'un champ électrique important au niveau de la double couche (modification des phénomènes de nucléation/croissance) et la présence de différentes espèces dans l'électrolyte pouvant s'adsorber à la surface.

I.4.1 Nucléation

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition. La première étape du dépôt est la formation des germes. Les adions (ou adatoms) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode [11].

La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable. L'énergie de formation du cristal est déterminée par deux paramètres : le premier fait appel au transfert des atomes à la surface et le second terme fait intervenir l'énergie nécessaire à la création de la surface du germe.

Nous avons vu précédemment qu'un dépôt se produisait pour une surtension $\eta = E - E_{eq} < 0$. Le passage de l'ion de l'état hydraté à l'état d'adatom est accompagné d'une diminution de l'enthalpie libre, $\Delta G(N) = -Nze |\eta|$ (transfert de N atomes de la phase liquide à la phase solide). La formation de nouveaux clusters fait intervenir une énergie de surface $\phi(N)$. Nous pouvons alors définir une enthalpie libre totale suivant la relation [24] :

$$\Delta G(N) = -Nze |\eta| + \phi(N)$$

(I.9)

ou $\Delta G(N)$ est l'enthalpie libre, η est la surtension, $\phi(N)$ est l'énergie de surface, z est le nombre d'électron échangé, e est la charge élémentaire et N est le nombre d'atomes transférés.

Dans certains cas, par exemple pour le dépôt d'un métal sur un substrat il forme des liaisons très stables et en l'absence de sites de croissance sur le substrat, les germes ont une épaisseur monoatomique (nucléation 2D). La figure I.15 représente dans le cas d'une nucléation 2D, l'évolution de l'enthalpie de formation du cluster en fonction du nombre d'atomes qui le constitue. Pour des clusters de petites tailles, l'énergie de surface $\phi(N)$ est une fonction croissante de N . Or lorsque N augmente, le premier terme augmente plus rapidement que le deuxième terme, l'enthalpie libre passe par un maximum avant de diminuer. Le maximum de l'enthalpie libre correspond à une taille de clusters critique, contenant un nombre d'atomes critique N_c . La taille critique d'un cluster est obtenue lorsque sa probabilité de croître est égale à sa probabilité de se dissoudre. ΔG_{crit} , N_{crit} et la vitesse de germination peuvent être calculés en fonction du système considéré et de la forme des clusters [24]. Plus $|\eta|$ augmente, plus la nucléation est aisée (ΔG_{crit} faible) et plus N_{crit} est faible, ce qui est illustré sur la figure I.15. En conséquence, plus la surtension est grande et plus la vitesse de germination sera importante.

Les germes les plus probables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondant à une énergie minimale. Dans d'autres cas, et en particulier lorsque l'interaction entre les atomes du film et du substrat est faible, les clusters formés sont plus épais que la monocouche (nucléation 3D). Les expressions de ΔG_{crit} , N_{crit} et de la vitesse de germination sont modifiées, mais les considérations décrites précédemment s'appliquent. En particulier, lorsque $|\eta|$ augmente, la vitesse de germination augmente.

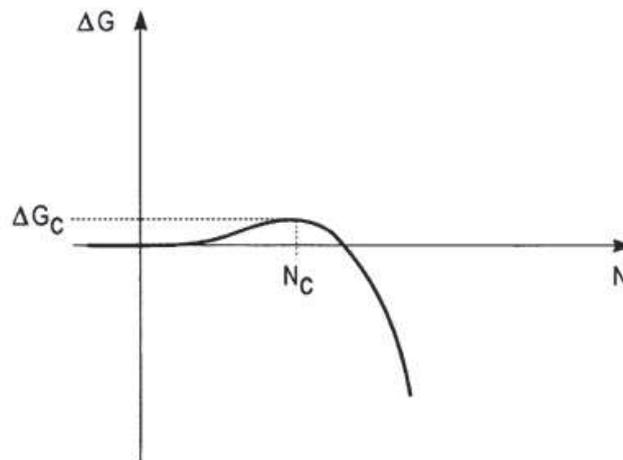


Figure I.15 : L'énergie libre de formation d'un cluster en fonction de la taille de N (un cluster d'atomes N); N_c , la taille critique du cluster (noyau ou nucleus).

La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance de germes déjà formés et la formation de nouveaux germes. Lorsque la surface de la cathode présente des défauts (marche, cran, coin), la germination va se produire principalement au niveau de ces derniers (qui agissent comme des sites privilégiés), jusqu'à obtenir l'élimination de ce défaut et à se retrouver dans le cas d'une surface idéale. Les différents défauts de surface permettant la croissance d'un cristal sont déjà schématisés dans la figure I.2.

I.4.2 Cinétique de nucléation

Le taux d'apparition de nouveaux centres stables de croissance suit la cinétique du premier ordre, donc le nombre de densité de centres est donné par :

$$N(t) = N_0 \{1 - \exp(-At)\} \quad (\text{I.10})$$

Où N_0 est le nombre (densité) de sites actifs quand la nucléation est possible, t est le temps et A est la constante du taux de nucléation qui est en fonction de plusieurs paramètres (par exemple le potentiel, la concentration et le substrat).

Quand A est grand,

$$N(t) = N_0 \quad (\text{I.11})$$

Cette équation décrit la nucléation instantané. Essentiellement si la constante de taux A est très grande alors tous les sites disponibles sont remplis dès l'application d'un saut de potentiel à l'électrode, à $t = 0$.

Et quand la valeur de A est plus petite

$$N(t) = N_0 A t \quad (I.12)$$

Cette équation décrit le processus de nucléation progressive. Si A est petit, seulement une fraction de sites disponibles sera remplie à $t = 0$ et en fonction du temps, plus d'autres sites se remplissent. L'importance de cette dépendance du taux devient claire quand on considère que le taux A peut être contrôlé expérimentalement par la surtension d'électrodéposition appliquée (Fig. I.16).

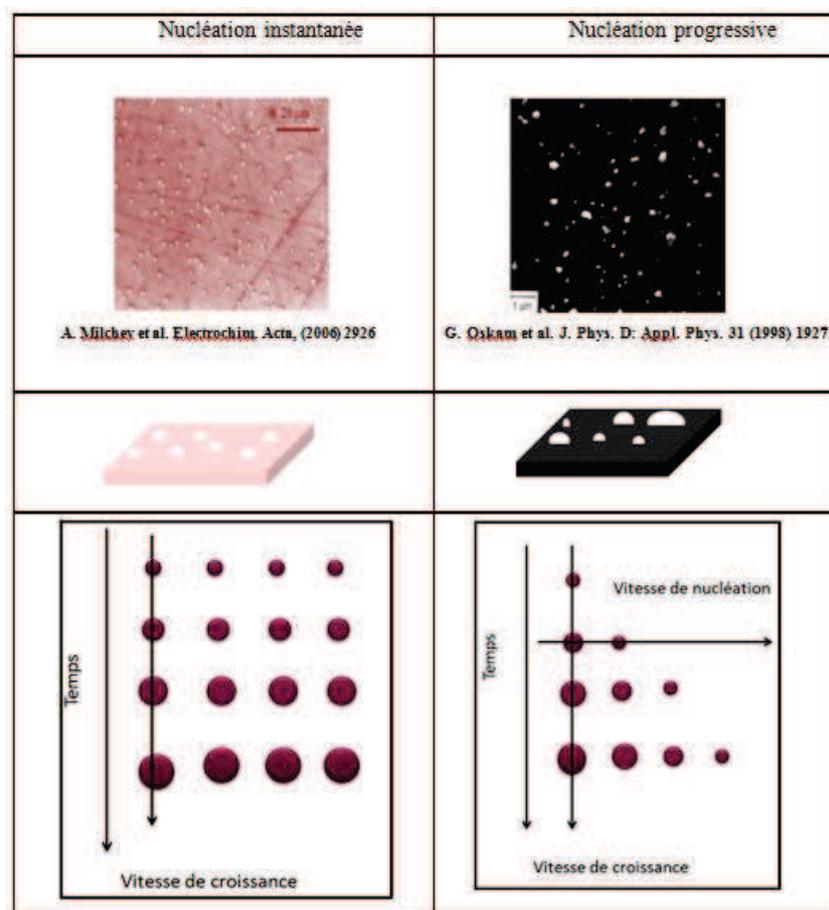


Figure I.16 : Représentation schématique des deux types de nucléation.

I.4.3 Nucléation et croissance des centres (3D)

Un traitement pour le mécanisme de la croissance 3D a été développé par Scharifker et al. [25] quand la croissance est contrôlée par la diffusion. Les équations sans dimensions équivalentes pour la nucléation 3D contrôlée par diffusion sont :

- Nucléation instantanée

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(t/t_{max} \right) \right] \right\}^2 \quad (I.13)$$

- Nucléation progressive

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(t/t_{max} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (I.14)$$

Des transitoires normalisés théoriques de ces équations sont montrées sur la figure I.17. Utilisant les données expérimentales pour créer des transitoires normalisés semblables et les comparer avec la forme de la courbe obtenue sur la figure I.17 pour déterminer si le mode de nucléation est instantané ou progressif et le mécanisme de croissance 2D ou 3D. Cette méthode de caractérisation du mode de nucléation et de croissance a été employée couramment dans la littérature [26-28]. La validité et l'exactitude des résultats obtenus à partir de ces derniers transitoires normalisés ont été discutées dans de nombreux travaux [29-34]. Le résultat des transitoires normalisés dépend largement et uniquement de transitoire-courant (I_{max} , t_{max}) et il est fréquemment possible d'obtenir des résultats pour les quels la courbe expérimentale soit entre les courbes théoriques de la nucléation progressive et la nucléation instantanée [31]. Néanmoins, le résultat des transitoires normalisés, si on le prend comme guide du mode de nucléation et de croissance, peut être un outil indispensable pour l'étude d'électrocristallisation, et actuellement dans la littérature, il n'y a aucune méthode d'analyse pour la détermination des modes de nucléation et de croissance en milieu liquide.

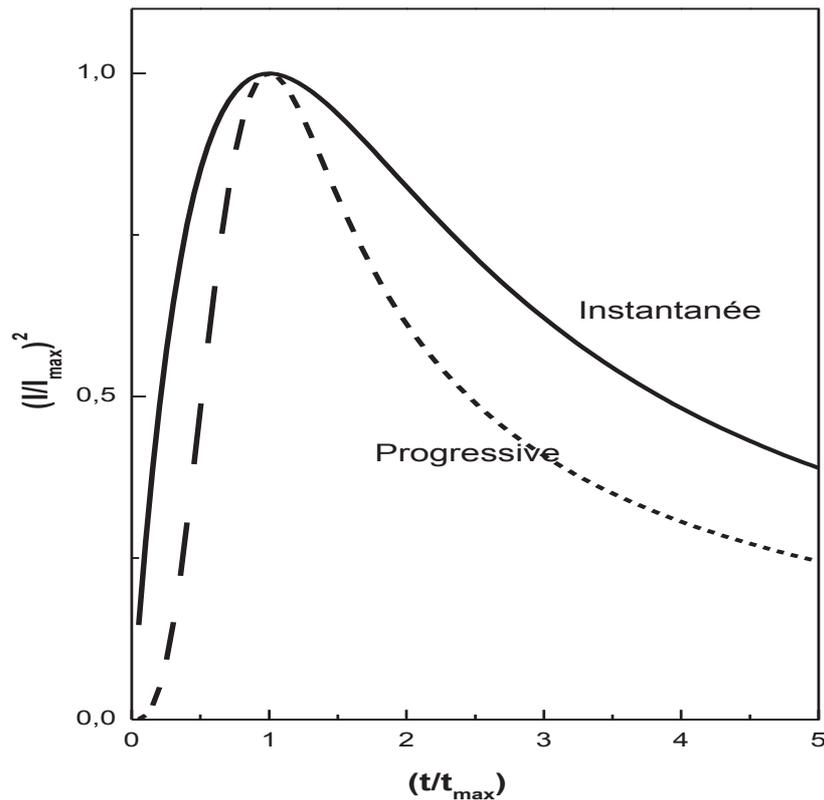


Figure I.17 : Transitoires normalisés $\frac{i^2}{i_{\max}^2} = f\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ une nucléation progressive et une nucléation instantanée lors d'une croissance 3D.

I.4.4 Stades initiaux de la croissance cristalline

Pour les stades initiaux de la croissance sur des surfaces idéales, trois mécanismes principaux sont proposés, déduits de ceux observés en phase vapeur, illustrant l'influence du substrat (Fig I.18). Ceci concerne les stades initiaux de croissance d'un métal sur un métal différent de celui déposé (hétéro-épitaxie), la croissance s'effectuant sur une surface idéale "propre" :

a) Le modèle de *Volmer-Weber* prévoit la formation de petits germes individuels à la surface du substrat. Ceux-ci ont une croissance tri-dimensionnelle (3D). A la surface, les germes s'organisent sous formes d'îlots qui ensuite par un phénomène de coalescence s'organisent pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat. Cependant la coalescence des germes peut entraîner des défauts au niveau de la couche (porosités, rugosité, ...).

b) Le modèle de *Frank-van der Merwe*, prévoit une croissance bidimensionnelle (2D), initiée par la formation de noyaux 2D et la croissance bidimensionnelle de ceux-ci. Ce mode de

croissance peut être observé lorsque les atomes déposés ont une taille proche de celle des atomes du substrat et que le désaccord paramétrique est faible. Le modèle de *Frank-van der Merwe* correspond à une croissance épitaxiale entre le substrat et le dépôt par un mécanisme couche par couche. En présence d'un désaccord paramétrique, des dislocations permettent de relaxer les contraintes et d'obtenir des dépôts.

c) Le modèle de *Stranski-Krastanov*, est un mode de croissance qui combine les deux modes précédents. Le début de croissance s'effectue suivant un mode 2D pour ensuite passer à une croissance 3D, par exemple lorsque le désaccord paramétrique entre les atomes du film et du substrat est important ou lorsque l'influence du substrat diminue.

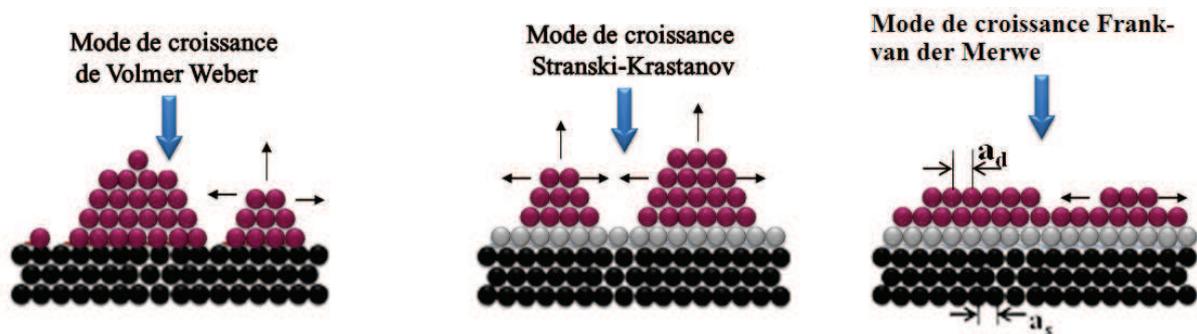


Figure I.18: Représentation schématique des trois mécanismes de croissance des couches minces [16].

Des images obtenues par microscopie à effet tunnel (STM) ou par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de valider ces stades initiaux de croissance en fonction des paramètres d'électrodéposition, pour des systèmes modèles (Fig I.19) [35]. Cette approche présente un grand intérêt du point de vue théorique puisqu'elle permet d'expliquer les premiers stades des mécanismes d'électrocristallisation sur des surfaces idéales. Cependant, l'expérience montre que les dépôts électrolytiques suffisamment épais sont toujours polycristallins. Au-delà d'une certaine épaisseur qui dépend largement du système considéré, l'influence du substrat devient négligeable, et la microstructure du dépôt est contrôlée par les paramètres d'élaboration.

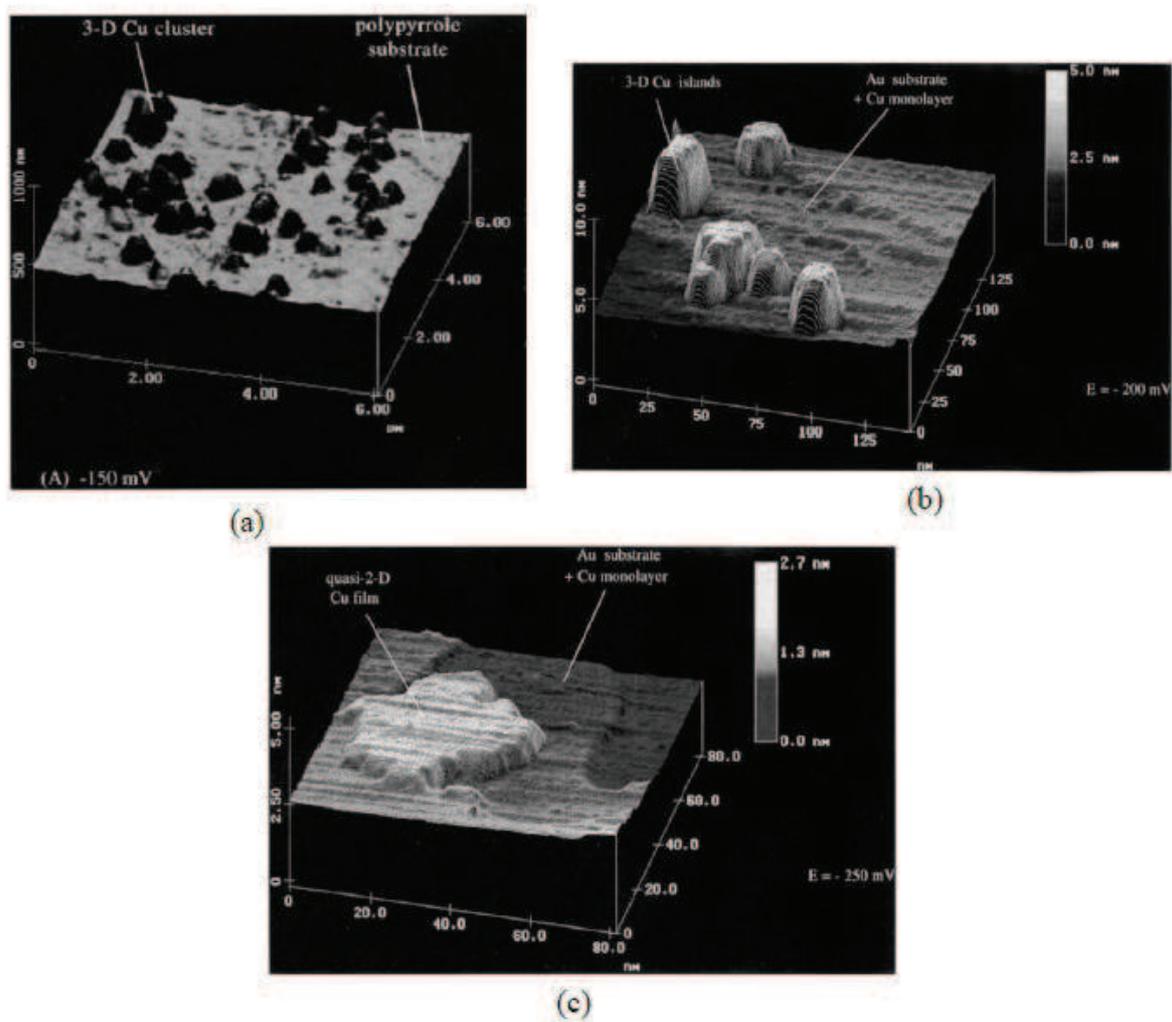


Figure I.19: a) Image in-situ AFM d'un dépôt de cuivre sur une surface conductrice de polypyrrole sans additifs ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$), b) Image in-situ STM d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'or ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$) et c) Image in-situ STM d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'or ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4 + 3.10^{-4} \text{ M BT-B}$) d'après [35].

I.5 Microstructure des films électrodéposés

Pour les dépôts plus épais et/ou des conditions moins idéales (cas où la surface n'est pas considérée comme idéale), les films croissent en développant des microstructures particulières qui dépendent du matériau et des conditions d'élaboration (par exemple de façon à présenter des faces cristallines minimisant ainsi l'énergie de surface, ce qui explique la formation de pyramides). La figure I.20 illustre le fait que la microstructure peut être évaluée à différents niveaux. Ainsi, elle peut être caractérisée par la rugosité, la morphologie de surface, ou par la taille et la répartition des grains ainsi que par leur orientations.

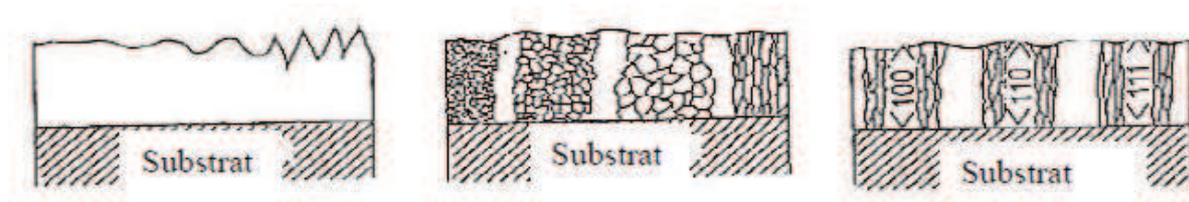


Figure I.20 : Types de microstructures pouvant être observées [16].

Des observations en coupes transverses montrent que différents types de morphologie de dépôts sont formés. Watanabe [16] a établi une classification selon quatre catégories, présentée sur la figure I.21.

- Pour les dépôts de type FI (Field-oriented isolated crystals), une nucléation à une dimension est observée. Les germes grossissent séparément les uns des autres et sont fortement influencés par la direction du champ électrique E . Le dépôt est alors considéré comme dendritique.
- Pour les dépôts de type BR (Basis oriented reproduction), une nucléation de type bidimensionnelle (2D) est observée, fortement influencée par le substrat. Le cas de la croissance 2D implique d'avoir une surface parfaitement lisse et exempte de contamination au départ. Les adatoms vont donc se regrouper pour obtenir un germe bidimensionnel. Afin d'obtenir ce type de germe, un seuil de surtension doit être franchi. Ce germe sert ensuite de marche pour les adatoms suivants. Une monocouche est alors obtenue, lorsque cette monocouche a recouvert l'ensemble du substrat une nouvelle croissance bidimensionnelle a lieu pour engendrer une autre couche.
- Les dépôts de type FT (Field-oriented texture) présentent une structure compacte formée de cristallite en forme de fibre, qui sont parallèles aux lignes de champ électrique. Les joints sont assez indistincts. Au niveau de ces joints, des impuretés peuvent s'incorporer et modifier les propriétés du dépôt.
- Les dépôts de type UD (Unoriented dispersion type) présentent des petites tailles de grains orientées aléatoirement, les germes sont associés à une microstructure très fine. Souvent ce type de croissance incorpore des éléments étrangers qui stabilisent la microstructure [14].

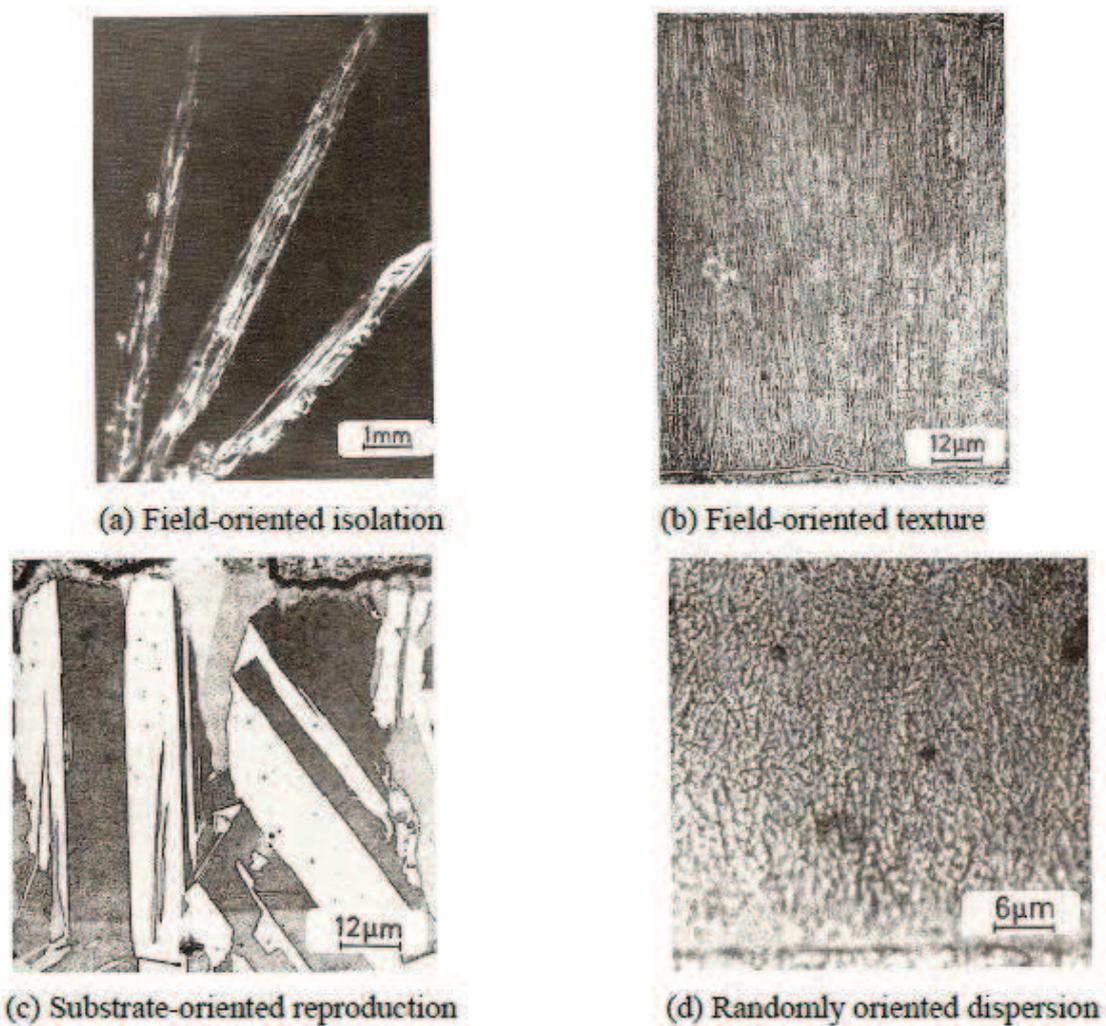


Figure I.21 : Différentes classes de cristallites a) FI, b) FT, c) BR et d) UD La structure colonnaire est une croissance fréquemment observée pour les films électrodéposés [24].

D'après Thompson [36], si la croissance des grains s'effectue sans coalescence, les grains formés vont avoir tendance à croître perpendiculairement au substrat plutôt que latéralement (formation de grains allongés). La figure I.22 présente le schéma en coupe transverse d'une structure colonnaire dans le cas où la taille des cristallites augmente avec l'épaisseur. La morphologie de surface du substrat peut affecter la croissance du dépôt (sur une épaisseur d'environ 1 μm).

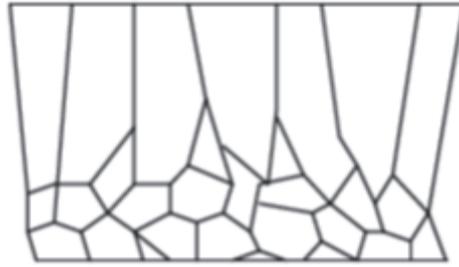


Figure I.22: Schéma d'une croissance colonnaire [11].

Le développement de la structure colonnaire peut-être interprété comme une compétition entre la croissance des différents grains adjacents. Les grains présentant une faible énergie de surface ont une croissance plus rapide que ceux qui ont une forte énergie de surface [11]. La croissance rapide des grains à faible énergie de surface a pour conséquence une augmentation de la taille des grains moyens avec l'épaisseur du dépôt. La croissance colonnaire débute par une croissance de grains fins. Les grains colonnaires tendent à se développer le long de la direction du champ électrique.

I.5.1. Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure

Plusieurs approches empiriques ont essayé de corréler les microstructures développées aux conditions d'élaboration. Lorsqu'aucune réaction concurrente à la déposition métallique n'intervient pas (par exemple la réduction des protons) et dans le cas où les phénomènes de transfert de masse n'interviennent pas, nous pouvons nous attendre, aux fortes surtensions à une augmentation de la concentration en adions à la surface. Ceci faciliterait la germination et affinerait la taille de grains.

Plusieurs travaux rapportent que la taille de grain et la microstructure sont affectées par l'adsorption d'espèces qui inhiberaient la croissance des films. Watanabe [16], a montré que l'inhibition est due à la présence à la surface de l'électrode d'espèces (molécules, atomes ou ions) qui s'adsorbent sur certains sites, entravent les processus cathodiques et déterminent la microstructure des dépôts. Les inhibiteurs pourraient être les différents anions de l'électrolyte (Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{NH}_2\text{SO}_4^{2-}$, ...) ou des espèces organiques (additifs). L'inhibition dépendrait de l'affinité d'adsorption à la surface qui serait fonction de paramètres tels que l'orientation cristallographique de celle-ci. Certains métaux tels que le cobalt ou le nickel se caractérisent par un courant d'échange très faible et seraient particulièrement sensible à ce phénomène d'inhibition [37]. L'intensité d'inhibition est donc un paramètre empirique difficile à modéliser. L'inhibition influence le processus de germination/croissance, et donc la

microstructure. Winand [37] a développé un diagramme présenté sur la figure I.23 mettant en évidence les différentes microstructures en fonction de deux paramètres [13, 15, 38,39]. Le premier est lié à la surtension, mais dans la mesure où la surtension de cristallisation n'est pas accessible expérimentalement, alors il a choisi d'exprimer j/j_{lim} ou $j/[Me^{z+}]$. Le second est l'intensité d'inhibition qui a été discutée plus haut.

Pour de faibles intensités d'inhibition, les mécanismes précédemment décrits semblent s'appliquer (croissance 3D, 2D ou 2D/3D combinées). Pour de faibles surtensions, il est possible de ne pas avoir de dépôt (pas de nucléation) ou bien des dépôts de type FI générés par l'émergence des dislocations vis. Lorsque la densité de courant augmente, des germes apparaissent et la croissance se fait par un mécanisme couche par couche 2D conduisant à un dépôt BR ou FT. Ensuite, des mécanismes de nucléation 3D conduisent aux dépôts UD. Lorsque la densité de courant est beaucoup plus importante, avant ou proche de la densité de courant limite, des dépôts poudreux ou dendritiques sont formés (dégagement de l'hydrogène).

j_{dl} : densité de courant limite de diffusion

2D : Nucléation bidimensionnelle

3D : Nucléation tridimensionnelle

FI : Dépôt dendritique ou poudreux

BR : Dépôt cohérents, rugosité croit avec l'épaisseur

UD : Dépôt cohérent petite taille de grains

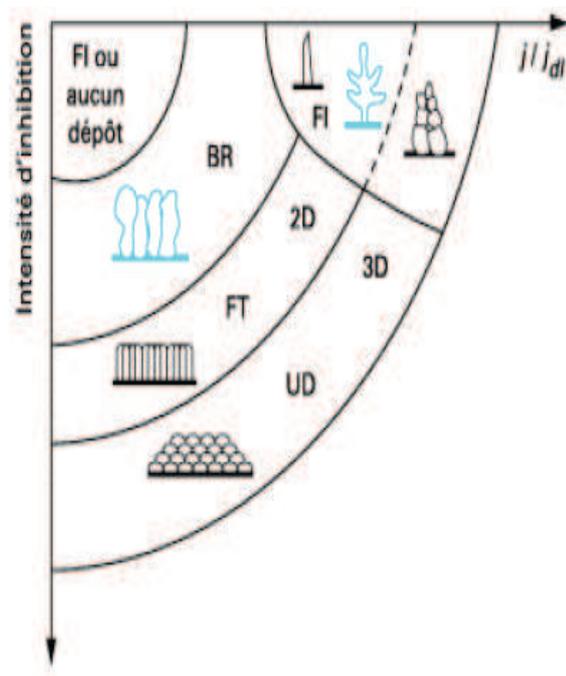


Figure I.23 : Microstructure observée en fonction du degré d'inhibition d'après Winand [37].

Lorsque le degré d'inhibition augmente à densité de courant constante, la croissance se fait selon les mécanismes proposés par Watanabe [16]. La croissance débute par un mécanisme de nucléation 2D avec formation de couches polyatomiques par effet d'empilement, l'étendue latérale de ces couches est alors limitée par les adsorbats. Ceci conduit à des dépôts de type BR, puis FT quand le degré d'inhibition augmente. Les dépôts appartenant au type UD sont formés à plus forte intensité d'inhibition et/ou densité de courant

et impliquent un processus de germination 3D. Pour des densités de courant trop importantes et un trop fort degré d'inhibition la réaction d'évolution d'hydrogène ou d'autres réactions de réduction ont lieu. Comme cela a été dit précédemment (Fig I. 22), la microstructure peut être évaluée à différents niveaux, par exemple en estimant la taille de grain, la texture, ...

I.5.2 Taille de grain

Ce paramètre microstructural peut être obtenu à l'aide de plusieurs techniques. A titre d'exemple, la diffraction des rayons X permet d'accéder à la taille de grain après une analyse en utilisant l'équation de Scherrer [39]. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET) est aussi un outil adapté pour obtenir la taille de grain. Néanmoins cette technique présente les inconvénients d'être une analyse très locale et nécessite une mise en œuvre assez longue pour obtenir une statistique représentative de l'échantillon. Certains auteurs se basent alors sur des observations réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), mais l'attribution des structures observées à des grains n'est pas toujours justifiée.

De façon générale, il est considéré que la taille des grains est contrôlée par les processus de germination/croissance, en d'autres termes par la surtension imposée et par le degré d'inhibition [37]. L'utilisation d'une surtension élevée permettrait d'obtenir des dépôts de surface lisses, et permettrait aussi d'affiner la taille de grain en augmentant la vitesse de germination (paragraphe I.4.1). Néanmoins d'après Watanabe [16], qui a observé en MET la taille de grain et en MEB la surface des revêtements de nickel élaborés avec différentes densités de courant, l'augmentation de la densité de courant engendre des dépôts plus lisses, sans que ce ne soit attribuable à une diminution de la taille de grain. Celui-ci a mis en relation les tailles de grain obtenues dans divers dépôts métalliques purs (à une épaisseur de 5 μm) et le point de fusion du métal. La température peut également jouer un rôle important sur la taille de grain puisque de façon générale les facteurs qui favorisent la diffusion superficielle vont conduire à une augmentation de la taille de grain [40].

Si la prise en compte des phénomènes d'inhibition permet de rendre compte de façon qualitative des différences de microstructure, l'approche « électrochimique » utilisée jusqu'à présent est insuffisante pour contrôler la microstructure des films. Une approche plus « métallurgique », pourrait permettre de mieux expliquer les différences microstructurales.

D'après plusieurs auteurs, il apparaît clairement que les métaux à hauts points de fusion présentent une taille de grains faible, ce qui serait le cas du nickel ($T_f = 1453^\circ\text{C}$, taille de grain d'environ 0,5 μm), indépendamment des conditions d'élaboration [16]. Lorsque les adatoms se forment, la température de ceux-ci s'élèverait sous l'influence du champ électrique imposé.

Ensuite, ces adatoms subiraient un procédé de refroidissement rapide juste après le procédé de décharge, tout en diffusant à la surface du film. Les métaux de point de fusion élevé tendraient à se refroidir plus rapidement que ceux qui ont des points de fusion moins élevés, réduisant la distance de diffusion des adatoms, ce qui engendrerait des tailles de grains plus faibles. La taille de grain serait également liée à l'incorporation d'atomes étrangers et en particulier les éléments légers : bore, carbone, phosphore, azote et soufre. Ces différents éléments sont susceptibles d'affecter la microstructure et les propriétés. Des dépôts à forte taille de grains sont obtenus pour des métaux ayant des points de fusion peu élevés et inversement les faibles tailles de grains sont obtenues pour des métaux présentant des points de fusion élevés.

I.5.3. Morphologie de surface

Les films électrodéposés peuvent conduire à des morphologies de surface très différentes : pyramides, fibre, nodules, La morphologie de surface peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Selon Bergstresser et al. [41], ces facteurs sont essentiellement (1) la rugosité de surface et l'orientation cristallographique du substrat, (2) le nombre de sites de nucléation sur le substrat, (3) la compétition entre la nucléation et la croissance, (4) l'adsorption d'impuretés (additifs, hydrogène, ...), (5) les conditions de dépôt (densité de courant, ...) et (6) les défauts structuraux (taille de grains, macles, ...). L'influence des facteurs (1), (4) et (6) sont accentués par le transport de masse à la surface de cathode. La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt. La figure I.24 illustre l'évolution de la morphologie de surface lorsque l'épaisseur augmente [16].

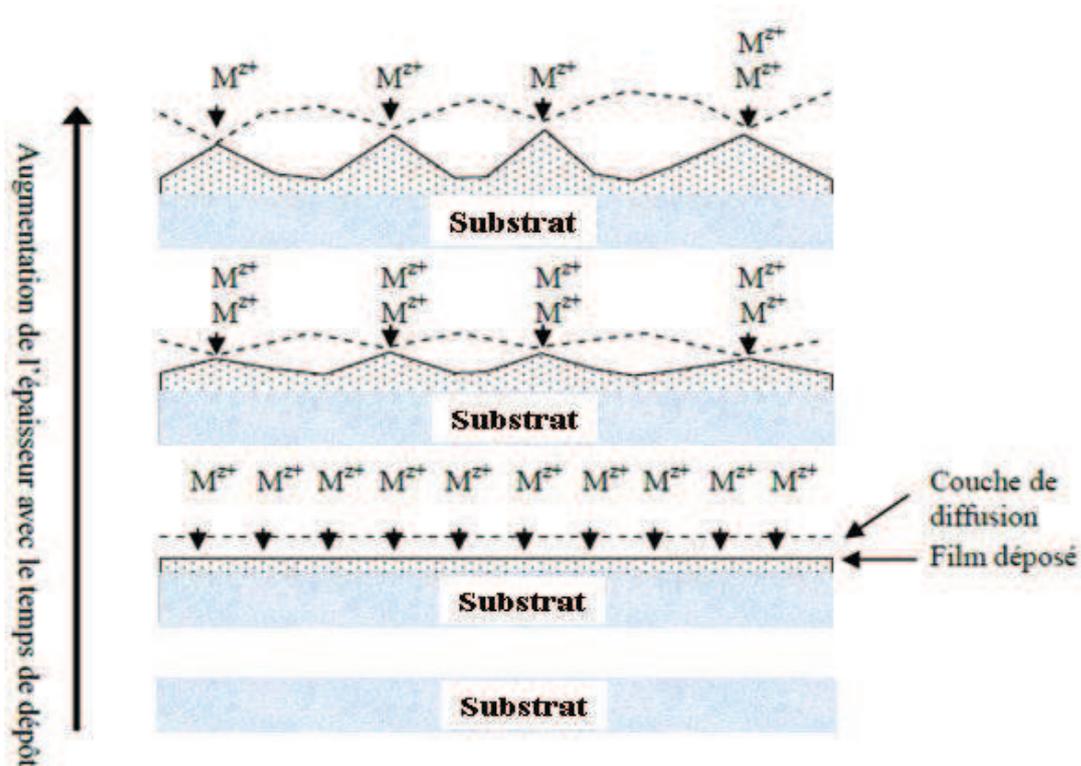


Figure I.24 : Mécanismes montrant le développement des irrégularités de surfaces [16].

Au début du dépôt, la couche formée est uniforme, celle-ci ne présente pas d'irrégularités, la couche de diffusion s'établit. L'épaisseur de la couche de diffusion varie en fonction des irrégularités obtenues pendant le dépôt, ce qui a pour conséquence de favoriser la déposition sur les pointes plutôt que sur les vallées. Ce phénomène prévoit alors la création d'une surface dont la rugosité augmente avec l'épaisseur et le temps de dépôt. La morphologie de surface est aussi dépendante de la surtension [37]. Pour des faibles surtensions, la rugosité de surface est importante avec la création d'irrégularités. Une morphologie moins rugueuse est obtenue lorsque la surtension augmente. Pour les faibles densités de courant, les ions métalliques préfèrent se déposer sur les saillies ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des saillies et donc de produire une surface avec de fortes irrégularités [16]. Pour les fortes densités de courant, les ions métalliques se déposent plus rapidement en recouvrant la surface de la cathode.

De façon similaire, d'autres facteurs peuvent affecter la morphologie : la température, l'agitation, la composition de l'électrolyte (type d'anions, additifs, impuretés, ...). La morphologie de surface peut donc varier en fonction des conditions d'élaboration.

Un grand nombre de variables dans le processus de déposition a un effet sur la structure. Ceux-ci incluent la concentration d'ion métallique, les additifs, la densité de courant, la

température, l'agitation et la polarisation, comme indiqué dans la figure I.29 [19]. Les flèches dans la figure indiquent la tendance qu'une augmentation du paramètre donné causera dans la détermination de tailles de grain.

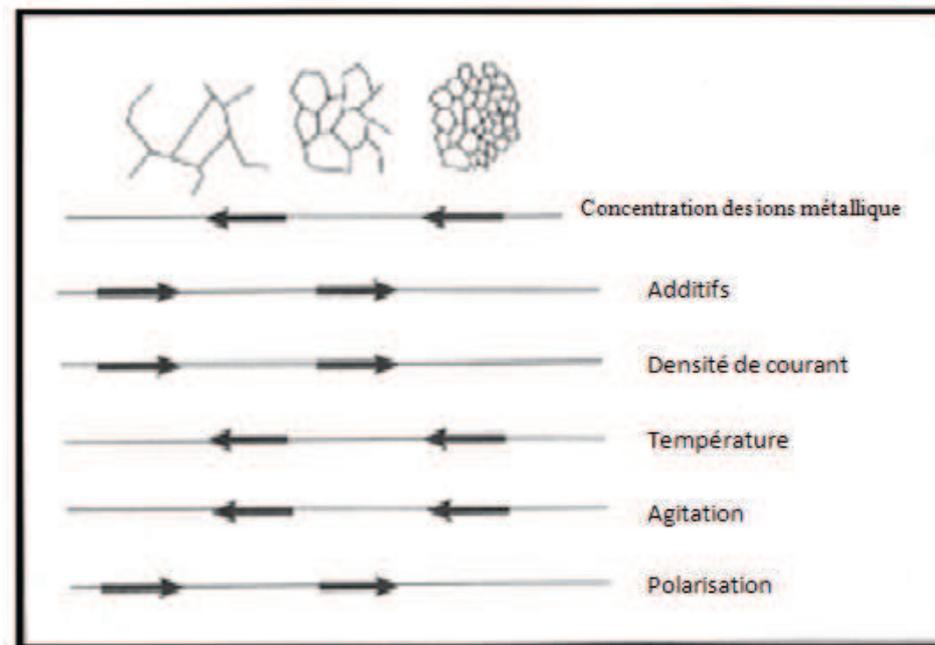


Figure I.26 : Relation de structure des dépôts aux conditions opératoires de solutions [19].

I.5.4 Texture cristallographique

Les dépôts électrolytiques, quelle que soit la catégorie microstructurale à laquelle ils appartiennent, présentent le plus souvent une orientation cristallographique préférentielle [15]. Dans de nombreux cas, les grains sont orientés de façon à ce qu'une direction particulière $[hkl]$ soit approximativement parallèle à la direction des lignes de courant ; on parle alors de texture de fibre. Lors de l'élaboration du dépôt, une texture initiale peut être observée ainsi qu'une texture de croissance. La texture initiale s'étend sur une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$ et est fortement influencée par le substrat. La texture de croissance est influencée par les paramètres d'électrodéposition [42] (Fig.I.25). La texture cristallographique proviendrait d'une compétition entre plusieurs germes ou grains ou plus probablement d'une croissance compétitive de certains grains au détriment des autres, en raison d'une différence de vitesse de croissance selon certains plans cristallographiques [15, 43]. Ces différences de croissance pourraient s'expliquer par des considérations thermodynamiques, les plans denses présentent des vitesses de croissance plus faibles [43].

La présence de certaines espèces inhibitrices pourrait modifier de façon différente les vitesses de croissance de certains plans et conduire en fonction des conditions d'électrolyse à

différents mécanismes de croissance pouvant se traduire par des microstructures et des textures différentes. D'après Merchant [22], les dépôts texturés montrent un mélange de grains plus fins et plus gros. Les gros grains sont orientés et présentent peu de défauts. Les grains fins sont orientés aléatoirement et semblent présenter une forte concentration de défauts. La présence de différentes textures impliquerait donc des mécanismes de croissance différents.

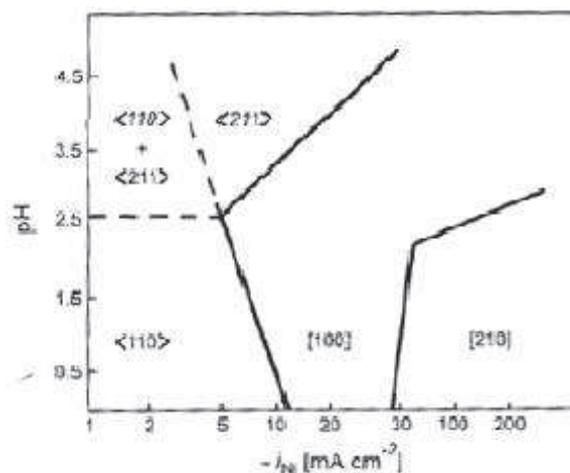


Figure 1.25 : Domaine de prédominance des différentes textures en fonction de la densité de courant et du pH [15].

I.5.5 Contraintes internes

L'électrodéposition est une méthode qui induit généralement de fortes contraintes internes qui dépendent de la taille de grain [44, 45], celles-ci persistent suite à l'élaboration et sont appelées contraintes résiduelles. D'après Watanabe [16], l'origine des contraintes serait due à plusieurs phénomènes : la coalescence de deux grains pour former un seul grain afin de minimiser l'énergie de surface, la différence de coefficient de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat ou bien l'incorporation d'hydrogène (incorporation en substitution ou insertion, porosité). Les fortes contraintes internes dans les films électrodéposés peuvent produire des phénomènes de fissuration ou de flexion. Les contraintes internes résiduelles sont influencées par la densité de courant, la température, l'ajout d'additifs, le substrat, ... [16].

I.6. Influence des additifs

Lors de l'électrodéposition en courant continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille de grain est la densité de courant (ou le potentiel de dépôt), ces deux paramètres étant liés. En général, aux faibles densités du courant, le dépôt a une structure

ordonnée, la vitesse de germination est faible. La croissance des germes est alors favorisée par rapport à la germination. Quand les densités du courant sont plus élevées, la germination est favorisée par rapport à la croissance. Ceci explique que, dans de nombreux cas, augmenter la densité de courant conduit à un affinement de la taille de grain. Ce n'est cependant pas toujours le cas et certains travaux rapportent l'effet inverse. L'élaboration de dépôts nanocristallins nécessite, en courant continu, l'utilisation de certains additifs. Les additifs peuvent être de différentes natures, organiques ou inorganiques. Ils sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain [46]. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés des dépôts telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et électrochimiques. Les additifs organiques les plus utilisés dans de l'électrodéposition du cuivre sont l'acide citrique et ses sels ($-C_6H_8O_7$) et la thiourée $CS(NH_2)_2$. Ces molécules peuvent augmenter la dureté, la résistivité, la brillance, diminuer la rugosité, modifier la structure et la morphologie des dépôts. Cependant, nous ne pouvons pas établir de mode d'action général des additifs, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve. Néanmoins, nous savons que les additifs peuvent agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption, adsorption réactive ou complexation [47].

I.6.1. Principes d'action d'un additif [46]

Malgré la grande diversité des additifs, une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes. L'additif peut agir soit par :

I.6.1.1. Blocage de la surface

Principe : L'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge.

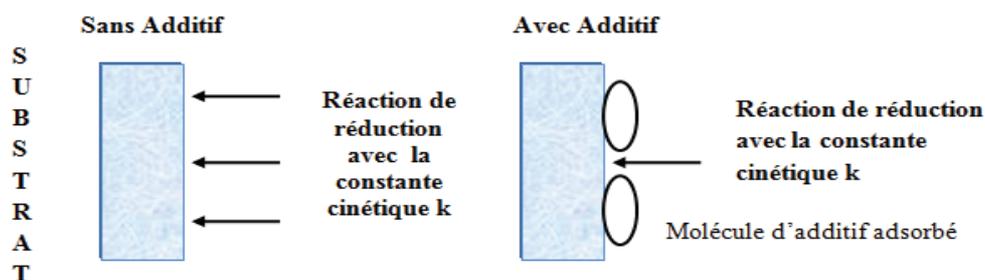


Figure I.27 : Principe d'action d'additifs

En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réduction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactives réduites est directement fonction du taux de recouvrement θ de l'additif. Ce paramètre est lui même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température, etc...

I.6.1.2. Adsorption réactive

Principe : L'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites.

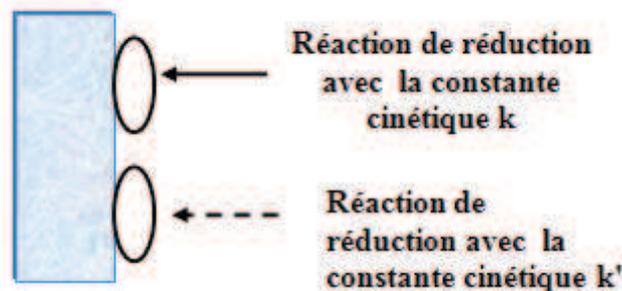


Figure I.28 : Principe d'adsorption réactive

Outre la réduction avec la constante cinétique k , la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction. Une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale:

$$k_t = k'(\theta) + k(1-\theta) \quad (\text{I.15})$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de pontage (catalyse), par modification de tension interfaciale.

Il y a deux principaux facteurs qui déterminent l'adsorption : le substrat et les facteurs d'adsorbat. Les facteurs de substrat incluent la densité électronique, l'emplacement de la bande d et les formes des orbitales électroniques du substrat. Les facteurs d'adsorbat incluent l'électronégativité et la forme des orbitales d'adsorbat.

Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption : l'énergie de l'interaction adsorbat-surface. Il y a deux types d'adsorption : adsorption chimique et physique. Dans l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption agissent entre le substrat et l'adsorbat où les électrons sont partagés et/ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type *Van der Waals*, ou des forces électrostatiques pures, agissent entre la surface et l'adsorbat; il n'y a aucun transfert ou partage électronique.

L'énergie d'adsorption pour l'espèce adsorbée chimiquement est plus grande que celle pour l'espèce adsorbée physiquement. Des valeurs typiques pour l'adsorption chimique sont dans la gamme de 20 - 100 kcal/mol et pour l'adsorption physique, de l'ordre de 5 kcal/mol [19]. Puisque l'additif n'est pas incorporé dans le dépôt, on peut conclure que l'équilibre d'adsorption est un équilibre dynamique. Dans le cas d'un équilibre dynamique d'adsorption, les molécules adsorbées sont continuellement désorbées à un taux égal au taux auquel les molécules dissoutes de la solution deviennent adsorbées. Si les taux de l'adsorption et le processus de désorption sont grands et du même ordre de grandeur que celui du processus de déposition cathodique, donc aucune incorporation ou piégeage d'additifs dans le dépôt aura lieu. Autrement, les molécules d'additives seront prises au piège dans le dépôt via la propagation de marche (croissance des cristallites). Ainsi, à certaines densités de courant, l'additif sera incorporé dans le dépôt. Cette incorporation peut aboutir à la mauvaise qualité du dépôt résultant.

I.6.1.3. Complexation en solution

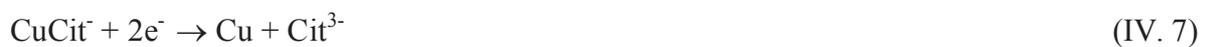
Principe: l'additif complexe l'espèce électroactive en solution. Dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adate.

Dans la littérature, le citrate est l'agent complexant le plus utilisé lors de l'électrodéposition des alliages à base de Cu. Il est important d'indiquer que ni le mécanisme de chélation, ni le processus de l'électrodéposition n'ont encore été complètement clarifiés lors de la déposition de ces alliages dans des bains contenant le citrate. Cette déposition dépend de plusieurs paramètres comme la stabilité du complexe d'ion métallique/citrate, la concentration des ions citrate et le pH de la solution électrolytique [48-50]. Effectivement, Chaissang et al. [48] ont proposé un mécanisme de la décharge des complexes de citrate de cuivre dans une gamme de concentration élevée de citrate et à un pH voisin de 5.0 comme suit:

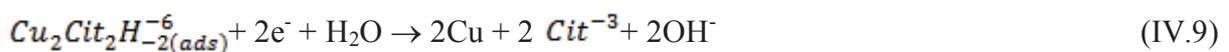
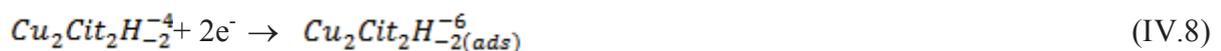


Dans ce mécanisme, les complexes [CuCitH] sont réduits sans dissociation précédente (Réaction 1). Les complexes réduits du cuivre, [CuCitH]²⁻, peuvent suivre deux mécanismes : ils peuvent être dissociés sur la surface de l'électrode (Réaction 2) ou être directement incorporés dans le dépôt (Réaction 3). En conséquence des réactions 2 et 3, la surface d'électrode présentera un excès d'agent complexant libre, **Cit⁻³** et / ou certaines espèces incluses, qui peuvent bloquer une fraction de cette surface [48, 49]. L'anion **Cit⁻³** peut aussi diffuser dans la solution et forme probablement des complexes métalliques (Réaction 4).

La conséquence directe des complexes réduits du cuivre (Réaction 1) est généralement assumée pour être proportionnelle au courant ou au potentiel appliqué et à la concentration superficielle de CuCitH [48]. Le modèle proposé par Rode et al. [49] est qualitativement en accord avec la suggestion de Chaissang et al. [48] concernant l'existence d'une espèce adsorbée produite à la surface de l'électrode pendant la réduction, qui pourrait bloquer la surface et augmenter la surtension. Cependant, ils suggèrent que l'espèce adsorbée/bloquante soit $Cu_2Cit_2H_2^{-4(ads)}$, et non pas l'ion **Cit⁻³**, comme indiqué dans la réaction 5. Donc, leur mécanisme proposé est présenté comme suit :



Le complexe en solution $Cu_2Cit_2H_2^{-4}$ se réduit en surface selon



Les réactions 6 et 7 montrent la décharge directe sur les sites non bloqués disponibles d'ion cuprique libre et de CuCit⁻, respectivement. Les réactions 8 et 9 représentent la décharge en deux étapes pour le $Cu_2Cit_2H_2^{-6(ads)}$, passant par une espèce intermédiaire de blocage adsorbée. Au vu du mécanisme proposé ci-dessus, nous suggérons que l'espèce prépondérante ($Cu_2Cit_2H_2$)⁻⁴, à un pH du bain qui avoisine 6 et qui génère en plus une nouvelle espèce inhibitrice et bloquante ($Cu_2Cit_2H_2$)⁻⁶ sont à l'origine des surtensions cathodiques supplémentaires de la réduction des ions de cuivre.

D'autre part dans le cas de dépôt des alliages à base de cobalt, à partir d'un bain citrate, le mécanisme suivant a été proposé [48] :



Les complexes CoCit^- sont seulement présents dans des solutions avec des acidités autour de 5 ~ 6 et contenant aussi une grande concentration de citrate [50, 51]. Dans des solutions de faible concentration en citrate, la déposition de Co se produit à travers des aquo-complexes comme $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et avec une grande surtension [52].

Dulal et al. [53] ont établi un diagramme relatif aux différentes zones de stabilité des complexes de cuivre et du cobalt en milieu citrate en fonction du pH. Egalement, Lizama-Tzec et al. [54] ont établi le même diagramme pour le cuivre seulement.

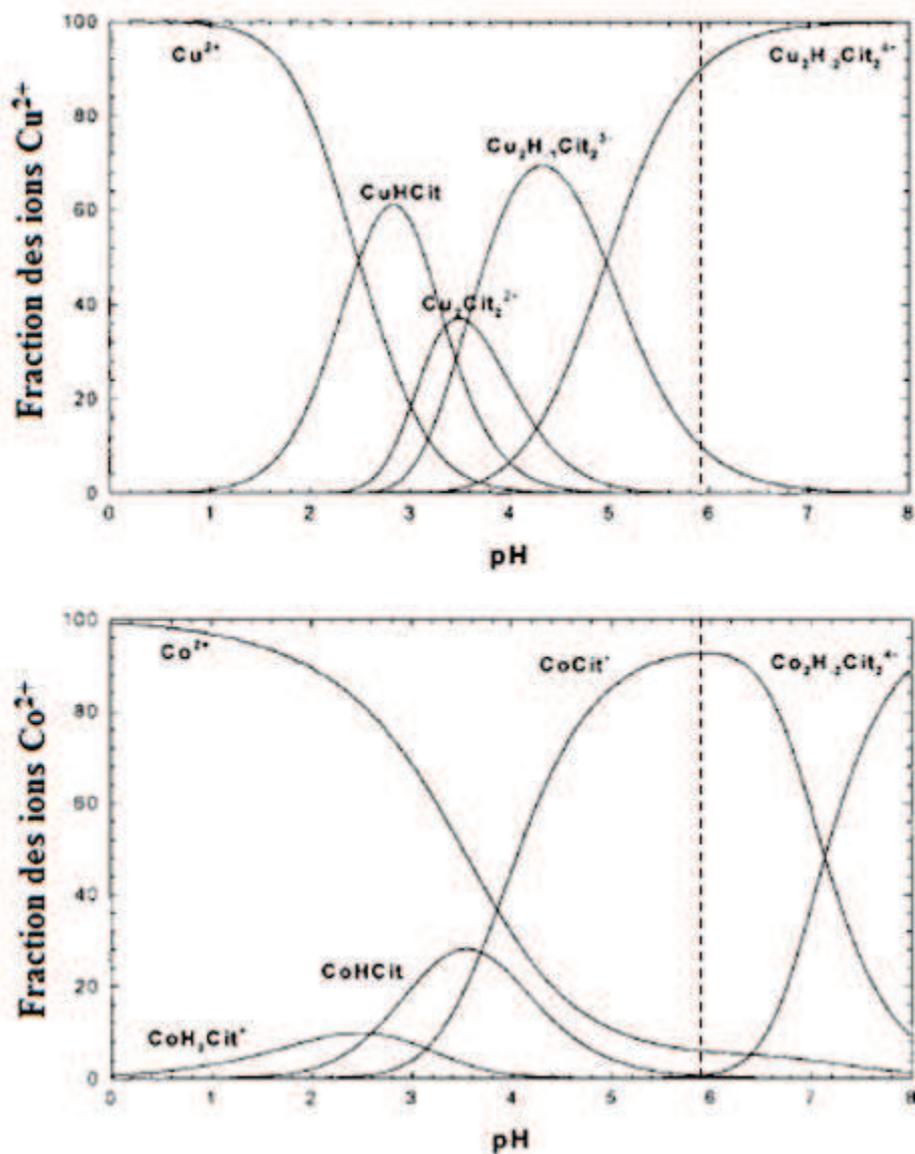
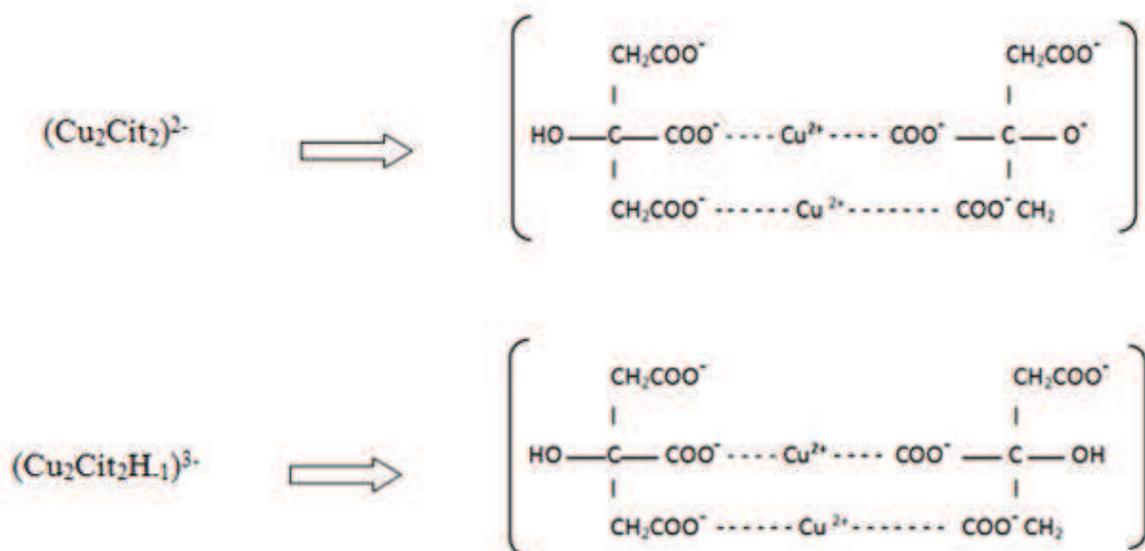
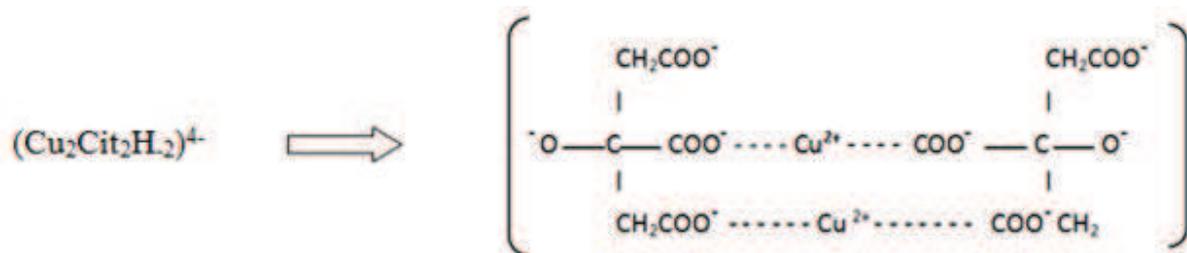


Figure I.29 : Diagramme des complexes stables Cu-citrates et Co-citrate obtenus en solution contenant 0.0125 M CuSO₄, 0.25 M CoSO₄ et 0.265 M Na₃Cit en fonction du pH. Les lignes verticales pointillées indiquent les valeurs du pH dans le bain de l'électrodéposition [53].

L'examen du diagramme montre qu'à pH = 1.5, les principales espèces stables et prédominantes sont les ions Cu²⁺ et Co²⁺. Dans le domaine de pH compris entre 3 et 4, les complexes dimères ci-dessous se forment comme



A pH = 4.1, les principaux complexes présents en solution sont (Cu₂Cit₂H₁)³⁻, (Cu₂Cit₂H₂)⁴⁻ pour les complexes avec le cuivre et le CoCit⁻¹ pour ceux avec de cobalt. Lorsque le pH est ajusté à une valeur de 5,4, l'espèce prédominante est (Cu₂Cit₂H₂)⁴⁻ (déprotonation complète du citrate).



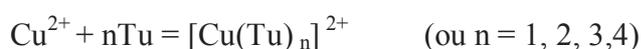
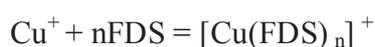
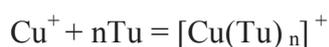
Comparer à celle de l'espèce (Cu₂Cit₂H₂)⁴⁻ ayant un effet inhibiteur de l'électrodéposition de Cu, la réduction du complexe (Cu₂Cit₂H₁)³⁻ en cuivre métallique montre une cinétique plus rapide [55]. Pour les complexes Co-Citrate, le CoCit⁻¹ est l'espèce la plus prédominante.

Egalement, il est connu que la thiourée ainsi que d'autres additifs organiques, produisent des effets semblables quand ils sont utilisés dans des bains d'électrodéposition. L'effet d'inhibition du dépôt pourrait être associée à l'adsorption des molécules de Tu et de FDS (formamidine disulfure) à la surface de l'électrode et/ou la formation des complexes avec les ions métalliques [56-65]. Ce comportement a été attribué à la diminution de l'activité du substrat en présence du Tu et de FDS, résultant d'un fort effet de blocage des sites actifs à la surface [65, 66].

La thiourée peut également être oxydée en présence d'ions cuivriques pour produire des ions cuivreux et formamidine disulfure (FDS) [56]:



En fonction de la concentration de la thiourée; Tu et FDS peuvent former des complexes avec différents ions cuivreux et cuivriques:



Notons que l'ion Cu^+ n'est stable en solution donc il a tendance toujours à former des complexes.

I.6.2. Classification des additifs [19]

Les additifs utilisés industriellement contiennent généralement un mélange de sels minéraux et de molécules organiques. Parmi ces additifs, on distingue différents types en fonction de leur nature et de leurs effets.

- Les cations inorganiques non réductibles à la cathode (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) qui ont des effets très faibles.
- Certains anions inorganiques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant (Cl^- , Br^- , I^-) ou en l'inhibant (BF_4^- , $\text{NH}_2\text{SO}_2^{2-}$, ClO_4^-).
- Les espèces organiques dont les effets en solution sont variables. Elles sont fortement inhibantes si elles sont adsorbées sur le métal et si elles ne montrent pas d'affinité avec l'eau. Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique.

Les additifs peuvent être également classés en fonction de leurs effets sur les dépôts. Dans ce cas, nous pouvons les classer en trois catégories d'additifs : agents mouillants, affineurs-brillants et agents nivelants.

I.6.2.1. Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminantes organiques, bulles de H₂). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués, ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. L'utilisation de laurylsulfate de sodium (SDS) ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet [17]. Les surfactants forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions hydrophiles [47]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

I.6.2.2. Affineurs-brillants

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Effectivement, certains affineurs-brillants vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt). Dans d'autres cas, ces affineurs-brillants sont des agents complexants. Les additifs complexants permettent de former un complexe avec l'ion métallique diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [17]. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [46, 47]. La saccharine, l'acide benzène monosulfonique peuvent être utilisés en tant qu'agent brillant [17].

I.6.2.3. Nivelants

Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de la cathode. La déposition du métal s'effectue donc dans les

cavités car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt. Dans le cas du nickel par exemple la coumarine ou la thiourée peuvent être utilisées [17]. Cependant ces additifs peuvent s'incorporer dans le revêtement, ce qui accroît la teneur en impuretés et peut modifier les propriétés du dépôt. Dans le cas des bains de nickel, la saccharine est souvent utilisée afin d'obtenir un affinement des grains. La saccharine agit en créant de nombreux sites de germination à la surface ce qui permet l'affinement des grains. Cependant, l'ajout de saccharine se traduit par une augmentation de la teneur en soufre dans le dépôt [17].

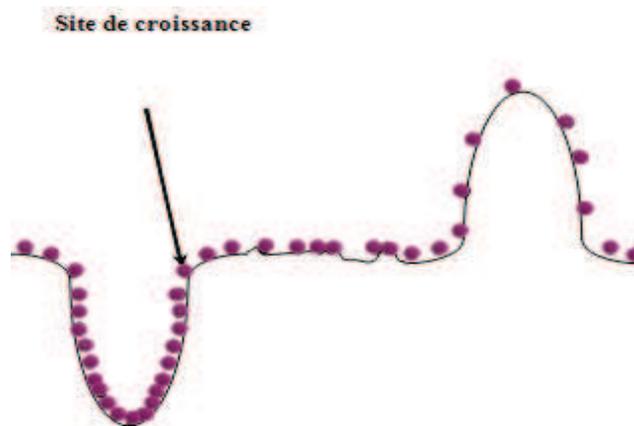


Figure I.30 : Effet nivelant des additifs activant des sites de croissance.

Les additifs affectent aussi bien les paramètres cinétiques du processus de déposition et le processus élémentaire de croissance de cristal [67, 68-70]. Tabakovic et al. [71] ont rapporté que le PEG (polyéthylène glycol) augmente la rugosité du film de cuivre, tandis que le DPS (acide N, N-diméthylaminodithiocarbamoyl-1-propane sulfonique) agit pour lisser la surface de dépôt dans un bain sulfate de cuivre avec des ions chlorure. West et al. [72] ont rapporté que l'addition de PEG et des ions chlorures à un électrolyte de cuivre avait un effet inhibiteur sur la réaction de déposition cathodique et les ions chlorures ajoutés ont seulement augmenté la valeur du courant de déposition; l'ajout de PEG seul avait un faible effet sur la cinétique d'électrode. Forsen et al. [67] ont rapporté que la gélatine agit comme un inhibiteur dans les conditions d'électrolyse de cuivre et favorise la croissance des cristaux de cuivre déjà existant. Johnson et al. [73] ont rapporté que la gélatine a éliminé la croissance pyramidale du cristal pendant la déposition de cuivre à des basses densités de courant en s'adsorbant sur l'apex des pyramides. Elsherief et al. [74] ont noté que la présence de cette gélatine a amélioré la qualité du dépôt de zinc en éliminant la formation de pores et des dendrites. Portela et al. [75] ont rapporté que la présence d'acide nicotinique donne des dépôts très lisses et brillants en raison de l'inhibition de la croissance des cristallites perpendiculaire à

la surface. Leung et al. [69] ont rapporté aussi que l'utilisation de benzotriazole (BTA) comme un additif pour la déposition galvanostatic de cuivre sur l'or donne des dépôts trop rugueux. De Maere et al. [76] ont montré que la thiourée et la gélatine avaient une grande influence sur la rugosité superficielle car une faible concentration de thiourée et de gélatine a abouti à des grains très gros, mais l'influence de gélatine était moins marquée que celle de thiourée.

Références bibliographiques

- [1] M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition, Second Edition*, John Wiley & Sons Inc. USA (2000).
- [2] F. Haguenu, P.W. Hawkes, J.L. Hutchison, B. Satiat-Jeunemaitre, G.T. Simon, D.B. Williams, D. B. Microscop, *Microanal.* 9 (2003) 96.
- [3] D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 9.
- [4] W. Blum, *J. Electrochem. Soc.* 99 (1952) C31.
- [5] B. McKinney, C. Faust, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) C379.
- [6] J.Bearss. C.Chan. W. Meyer, *Compound Bore Nozzle for Ink Jet Printhead and Method of Manufacture*, Hewlett-Packard, Ed. USA (1987).
- [7] H. Honma.Oyamada, K. I.Koiwa, *Electrochemistry.* 74 (2006) 2.
- [8] P. C. Andricacos, N.Robertson. *IBM. J. Research. Development.* 42 (1998) 671.
- [9] M. Datta. D. Landolt, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2535.
- [10] A. A.Tseng. A.Notargiacomo. T.P. Chen, *J.Vacuum. Sci. Techn. B.* 23 (2005) 877.
- [11] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Wiley, USA (1998).
- [12] J. C. Puipe, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) 1-243.
- [13] E. Chassaing, *Alliages électrodéposés*, Techniques de l'Ingénieur M1620 (2006).
- [14] P. Costa, *Nanomatériaux -Structure et élaboration*, Techniques de l'Ingénieur M4026 (2001).
- [15] J. Amblard, *Electrocristallisation -Aspects fondamentaux*, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [16] T. Watanabe, *Nano-Plating Microstructure Control: Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*. Elsevier UK (2004).
- [17] P. Benaben, F. Durut, *Nickelage électrolytique-Caractéristiques*, Techniques de l'Ingénieur, M1610 (2003).
- [18] N. Kanani, *Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice*, Elsevier (2004) 353.
- [19] M.P. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley (1998) New York.
- [20] Brian E. Conway, J. O'M. Bockris, Ernest Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press, New York, USA; (1983) 5.
- [21] T. R. Bergstresser, H. D. Merchant, *Min. Met. Mat. Soc.* (1995) 115.

- [22]. H. D. Merchant, *Defect Structure, Morphology and properties of deposits, Defect structure of electrodeposits*, Min, Met. Mat. Soc. 431 (1995) 159.
- [23] C. Buelens, J.R. Roos, *J. Appl. Electrochem.* 13 (1983) 541.
- [24] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth, Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Wiley-VHC Ed. 1(1996) 410
- [25] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [26] M. Miranda-Hernandez, M. Palomar-Pardave, N. Batina, I.J. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.* 443 (1998) 81.
- [27] R.M. Rynders, R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1166.
- [28] L. O. S. Bulhoes, L.H. Mascaro, *J. Sol. Stat. Electrochem.* 8 (2004) 238.
- [29] M.E. Hyde, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 549 (2003) 549.
- [30] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 85.
- [31] M. Sluyters-rehbach, J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 236 (1987) 1.
- [32] M.V. Mirkin, A.P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.* 283 (1990) 35.
- [33] B.R. Scharifker, J. Mostany, M. I. Palomar-Pardave, I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1005.
- [34] M. Palomar-Pardave, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4736.
- [35] R. J. Nichols, E. Bunge, H. Meyer, H. Baumgärtel, *Surf. Sci.* 335 (1995) 110.
- [36] C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 159.
- [37] R. Winand, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1091.
- [38] C. C. Koch, *Noyes Publications* (2002) 179-215.
- [39] A. A. Rasmussen, P. Moller, M. A.J. Somers, *Surf. Coat. Tech*, 200 (2006) 6037.
- [40] H. Natter, R. Hempelmann, *Electrochim. Acta.* 49 (2003) 51.
- [41] T. R. Bergstresser, H. D. Merchant, *Proc. TMS Fall Meet.* (1995) 115.
- [42] V. M. Kozlov, L. P. Bicelli, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2002) 289.
- [43] C. Bergenstorf-Nielsen, A. Horsewell, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 839.
- [44] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1186.
- [45] E. Thiele, R. Klemm, L. Hollang, C. Holste, N. Schell, H. Natter, R. Hempelmann, *Mater. Sci. Eng. A* 390 (2005) 42.
- [46] L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [47] T. C. Franklin, *Plat. Surf. Finish.* 81 (1994) 62.
- [48] Chassaing E, Quang KV, Wiart R. *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 591.

- [49] S. Rode, C. Henninot, C. Vallières, M. Matloz, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C405.
- [50] V. Uksene, A. Survila, A. Zukauskaitė, Russ. J. Electrochem. 32(1996) 950.
- [51] A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, Electrochim. Acta. 46(2000) 571.
- [52] L.T.de Farias, A. S. Luna, D.C. Baptista do Lago, L. F. de Senna, Mater. Resear. 11 (2008) 9.
- [53] S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 151.
- [54] F.I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrochim. Acta 56 (2011) 9391.
- [55] S. Rode, C. Henninot, C. Vallieres, M. Matloz, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C405.
- [56] M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif. Electrochim. Acta. 54 (2009) 1529.
- [57] V. San Martin, S. Sanlloriente, S. Palmero, Electrochim. Acta 44 (1998) 579.
- [58] M.S. Kang, S.K. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 8107.
- [59] M.H. Holzle, C.W. Apsel, T. Will, D.M. Kolb, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3741.
- [60] A. Jagminas, G. Niaura, A. Judzėntiene, R. Juškenas, Appl. Sci. 239 (2004) 72.
- [61] R.C. Bott, G.A. Bowmaker, C.A. Davis, G.A. Hope, B.E. Jones, Inorg. Chem. 37 (1998) 651.
- [62] A.E. Bolzan, I.B. Wakenge, R.C.V. Piatti, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, J. Electroanal. Chem. 501 (2001) 241.
- [63] A. Lukomska, J. Sobkowski, J. Electroanal. Chem. 592 (2006) 68.
- [64] A. Radisic, A.C. West, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C94.
- [65] D.F. Suarez, F.A. Olson, J. Appl. Electrochem. 22 (1992) 1002.
- [66] M.A. Alodan, W.H. Smyrl, Electrochim. Acta. 44 (1998) 299.
- [67] L.Z.O. Forsen, A.E. Antila, EPD Congress, The minerals, Metal & materials Society, (1995) 537.
- [68] G.A. Hope, C.A. Davis, in Proc. Electrochem. Soc. (1993) 183.
- [69] T.Y.B. Leung, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3326.
- [70] V. Marinovic, A.R. Despic, V.D. Jovic, J. Serb. Chem. Soc. 59 (1994) 33.
- [71] V.A. Vas'ko, I. Tabakovic, S.C. Riemer, M.T. Kief, Microelectron. Eng 75 (2004) 71.
- [72] J.J.k. West, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3472.
- [73] H.R. Johnson, J.W. Dini, Plat. Surf. Finish. 69 (1982) 63.
- [74] A.E. Elsherief, A.E. Saba, Trans. Indian. Inst. Met. (1996) 769.
- [75] A.L. Portela, G.I.L. Manuel Lopez Teijelo, J. Electroanal. Chem. 495 (2001) 169.
- [76] C. De Maere, R. Winand, Int. Conf. (1995) 267.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre passe en revue les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse. Les techniques électrochimiques classiques à savoir la *voltampérométrie cyclique* et la *chronoampérométrie* pour la fabrication de couches minces de Co-Cu, et la technique de spectroscopie électrochimique d'impédance pour l'étude de l'interface solide/liquide. Pour l'étude des propriétés morphologiques et structurales de ces couches minces, nous avons utilisé la *microscopie à force atomique* (AFM) et la *microscopie électronique à balayage* (MEB) et la *diffraction des rayons X*. Les propriétés magnétiques macroscopiques à température ambiante de nos dépôts ont été étudiées à l'aide d'un *magnétomètre à gradient de champ alternatif* (AGFM).

II.1 Dispositif expérimental

II.1.1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte (dont nous donnerons la composition plus loin) dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence comme illustré dans la figure II.1.

II.1.2 Electrodes

-L'électrode de référence est au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$: $E_{\text{ECS}} = 0.24 \text{ V/ENH}$ (électrode normale à hydrogène)).

-L'électrode auxiliaire (anode ou contre électrode) est une lame de platine (Pt). En raison de la formation d'oxyde sur la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées car elles sont inertes [1, 2].

-L'électrode de travail : nous avons utilisé deux types de substrats : un substrat constitué d'une couche d'oxyde d'étain (SnO_2) dopé au fluor (F) noté FTO et des plaquettes de silicium. Pour le premier type de substrat, les couches de FTO sont déposées industriellement par pulvérisation cathodique sur un support en verre. Le FTO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur le verre dans divers dispositifs optoélectroniques comme électrode transparente, couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique ... La surface active de ce dernier est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance qui varie entre 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$.

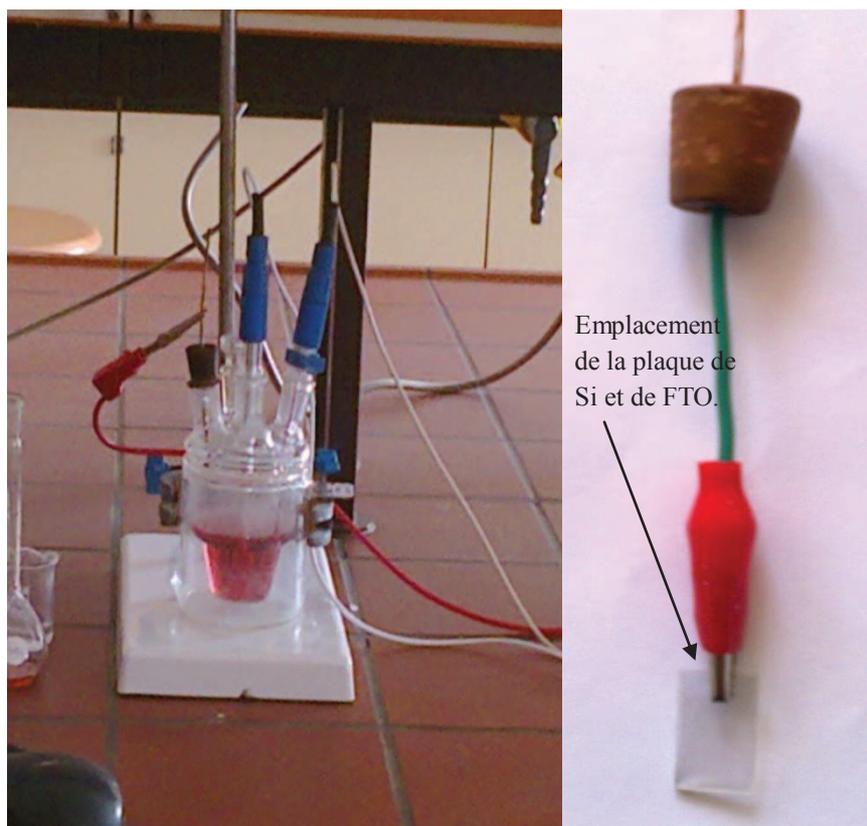


Figure II.1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces de Co-Cu ainsi que l'électrode de travail constituée d'une plaquette de Si ou de FTO.

II.1.3 Préparation des substrats

Le substrat de silicium a été exposé à un nettoyage de 10 min dans l'acétone, l'éthanol puis dans l'eau distillée. Avant introduction dans la cellule électrochimique, les substrats sont traités dans une solution de HF 5 % [3,4] pendant 10 secondes. Il est admis que la passivation par l'hydrogène de la surface de silicium est obtenue par l'immersion de ces substrats dans une solution de HF, dans laquelle la formation des liaisons de surface Si-H_x est l'étape finale après la dissolution de l'oxyde de silicium (SiO₂) sur la surface [5]. Avant chaque mesure, les substrats FTO sont dégraissés dans l'acétone et l'éthanol par ultrason durant une période d'environ 15 minutes et enfin bien rincé par l'eau bidistillée.

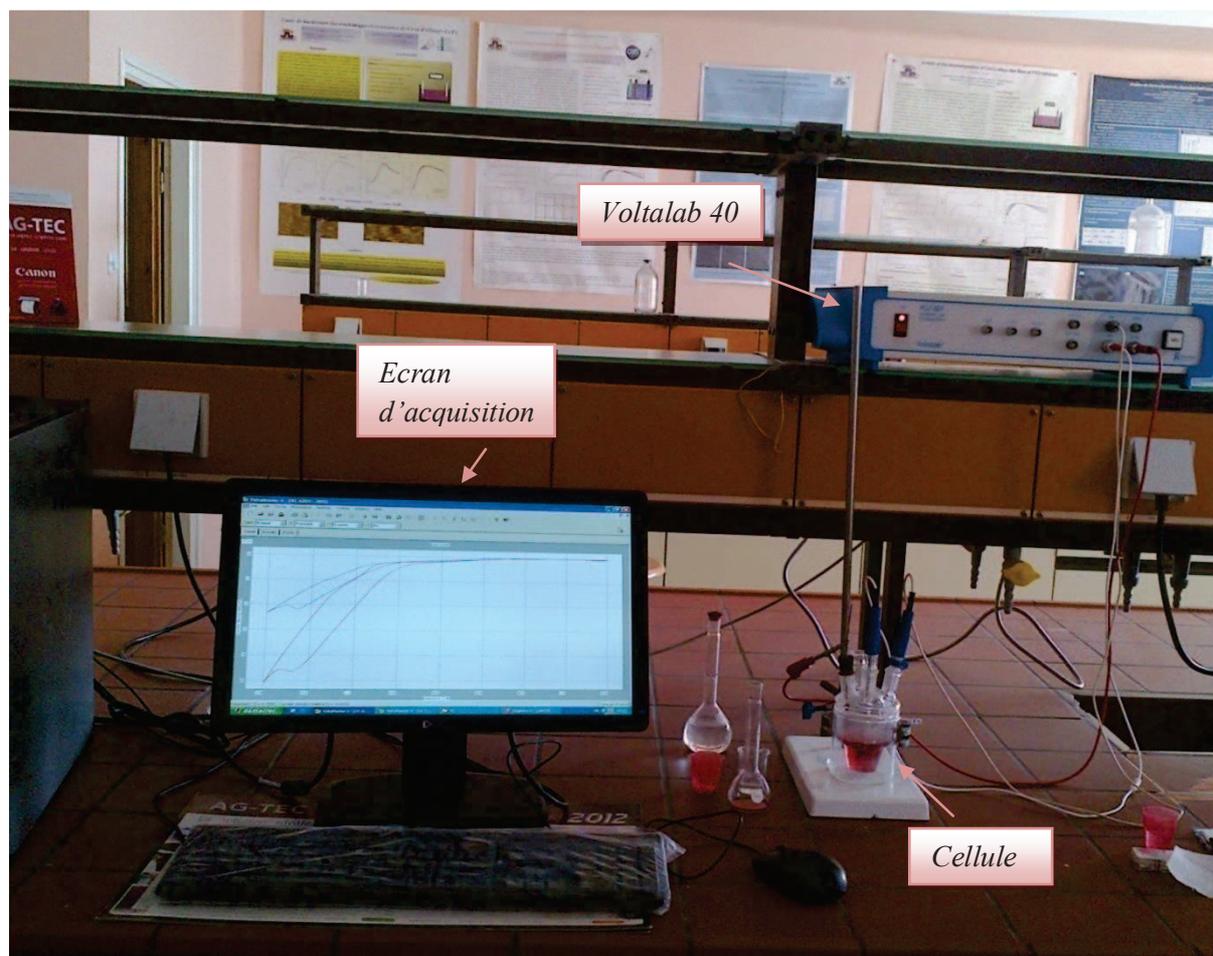


Figure II.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration de nos couches minces par électrodéposition.

Le montage électrochimique consiste à relier les électrodes à un potentiostat-galvanostat (VoltaLab 40 PGZ 301) interfacé avec un micro-ordinateur. Le potentiostat-galvanostat impose une perturbation en courant (en potentiel) et mesure la réponse en potentiel (en courant). Le micro ordinateur permet de piloter le potentiostat-galvanostat, et de collecter et traiter les données.

II.1.4 Bains d'électrodéposition

Nous avons élaboré des dépôts par la méthode chronopotentiométrique en bain sulfate des sels de cobalt et de cuivre en utilisant la technique de dépôts d'électrodéposition en régime continu. L'électrodéposition est réalisée dans un bain sulfate $[(\text{CoSO}_4 (0.25 \text{ M}) + \text{CuSO}_4 (0.005 \text{ M}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (1 \text{ M}) + \text{H}_3\text{BO}_3 (0.5 \text{ M}))]$ dont le $\text{pH} = 4$, plus deux additifs à savoir : le citrate de sodium (l'acide citrique) et la thiourée.

II.2 Méthodes expérimentales

Les méthodes électrochimiques utilisées sont des méthodes transitoires qui consistent à faire varier un paramètre électrique pendant un temps t et à mesurer la réponse d'un système soumis à la perturbation. Différentes techniques de caractérisation morphologiques, structurales et magnétiques sont menées par l'utilisation des microscopies atomique (AFM) et électronique à effet du champ (FE-SEM), diffraction de rayons X (XRD) et magnétométrie à gradient du champ (AGFM), respectivement.

II.2.1 Méthodes électrochimiques

II.2.1.1 Voltammétrie cyclique

Le principe de la voltampérométrie cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenu en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Le courant I dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c \quad (\text{II.1})$$

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- La vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite)
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution
- La vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons.

La vitesse du flux du courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t . Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le

courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé.

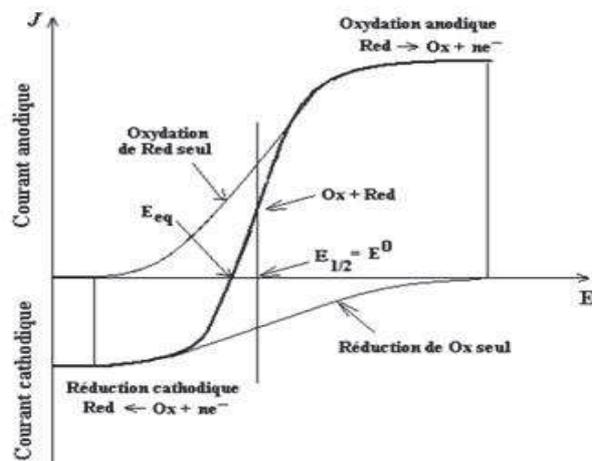


Figure II.3 : Courbe courant-potential en régime de diffusion convective stationnaire pour un système rapide $Red \rightleftharpoons Ox + ne^-$.

Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux).

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 :

$$R_c = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (II.2)$$

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 sont mesurées par l'intégrale des courants des zones anodiques et cathodiques correspondantes (Figure II.4).

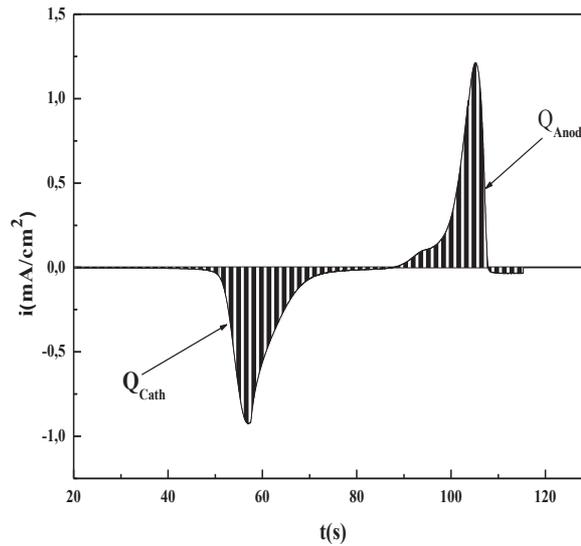


Figure II.4 : Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$.

II.2.1.2 Chronoampérométrie [6]

En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue du potentiel d'électrode rend complexe l'interprétation des réponses $i = f(t)$. Il apparaît donc plus simple d'opérer en fixant l'une des deux grandeurs, soit le potentiel E , soit l'intensité de la densité de courant i . Dans le premier cas, à potentiel fixe, la variation $i = f(t)$ de la densité de courant conduit à la mise en œuvre de la technique appelée chronoampérométrie. Ainsi, lorsque la surtension η est suffisamment élevée, $i = f(t)$ s'exprime de manière simple selon la relation dite de Cottrell [7]:

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.3})$$

où D représente le coefficient de diffusion de l'espèce réduite (ou réductrice). La relation de Cottrell comprend le terme $(\pi Dt)^{1/2}$, qui a les dimensions d'une longueur: c'est l'épaisseur δ de la couche de diffusion qui croît avec le temps.

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.5) comprend trois zones distinctes [8, 9] :

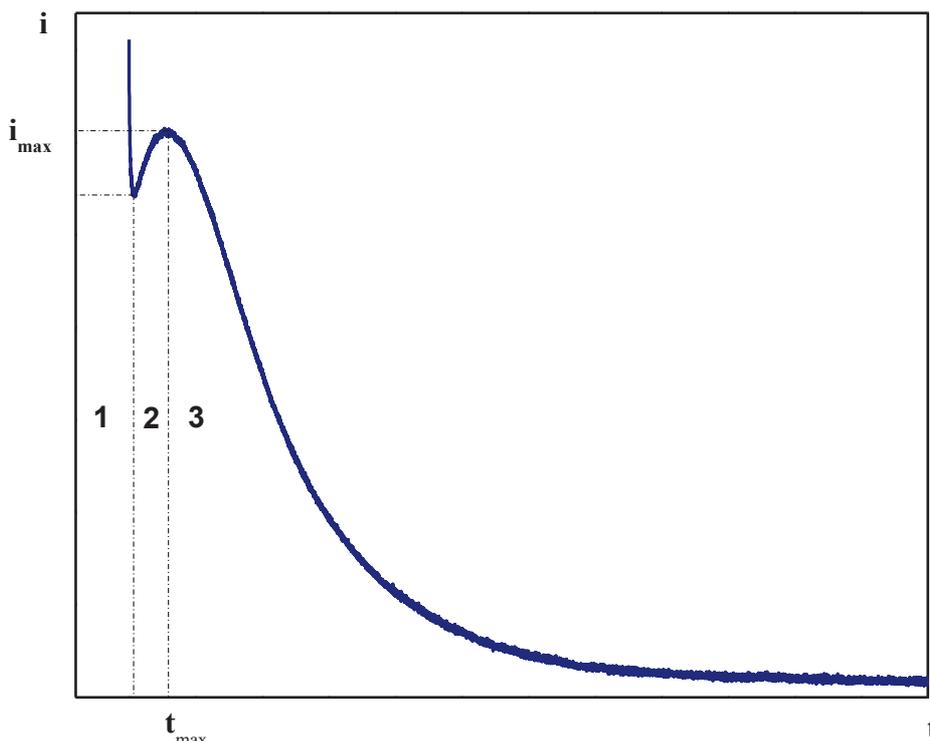


Figure II.5 : Schéma typique du transitoire du courant pour la germination tridimensionnelle (3D) obtenu lors de l'électrodéposition de nos alliages Co-Cu en milieu citrate.

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

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. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.4})$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du

potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.5})$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (Figure II.6).

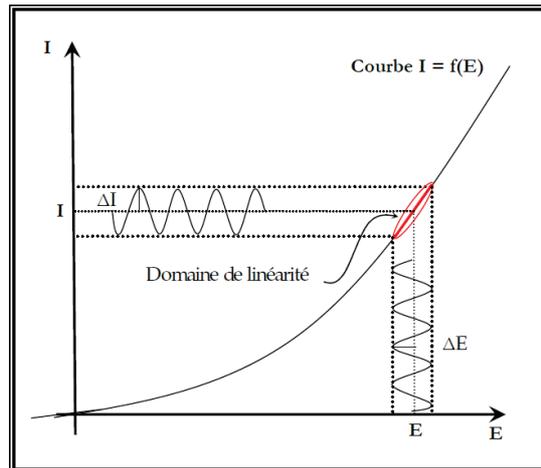


Figure II.6: Représentation d'un cycle de Lissajous.

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \quad (\text{II.6})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

La figure II.7a représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un système. Ce système peut être modélisé par une combinaison de circuit électrique. La figure III.7b représente le circuit équivalent de ce système.

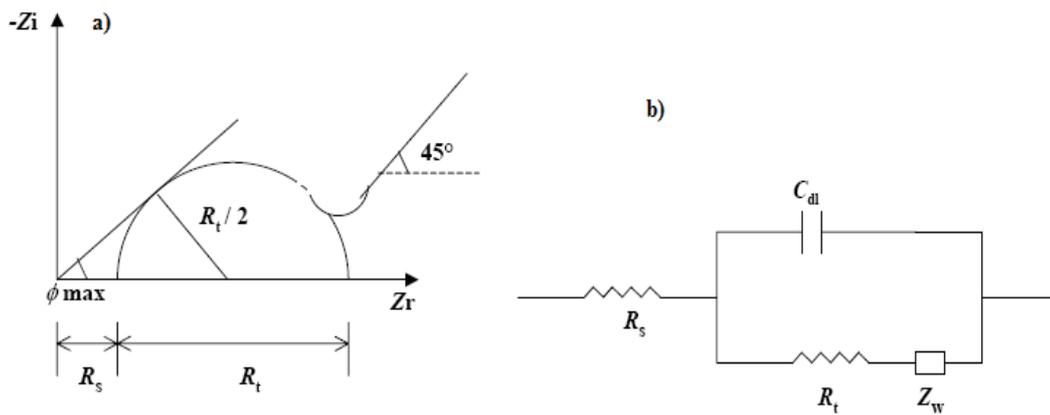


Figure II.7: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion, et diagramme d'impédance correspondant. Avec C_d : Capacité, R_t : Résistance de transfert de charge, R_s : Résistance série et Z_w : Impédance de Warburg.

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte et la résistance de la matière active. Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg à basse fréquence.

II.2.2 Méthodes de caractérisations *ex-situ*

Dans les études menées sur l'élaboration de nanostructures, la caractérisation des dépôts est un problème crucial. En effet, il faut que les techniques employées aient des résolutions de l'ordre du nanomètre (nanocouche). Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principales techniques utilisées pour caractériser les dépôts de l'alliage granulaire Co-Cu. Ce sont des techniques courantes en sciences des matériaux, aussi, nous ne décrirons pas leur principe de fonctionnement.

II.2.2.1 Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio ultracourtes.

En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent $100\text{ }\mu\text{m}$, sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation. Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et $100\text{ }\mu\text{m}$ correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer aux diverses transitions d'énergie de rotation [10].

II.2.2.2 Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM) appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques à balayage de sonde (ou scanning probe microscopies ; SPM). Il est admis que la plupart de ces techniques sont issues de l'invention du microscope électronique à effet tunnel (STM) en 1982 [10]. Quatre ans plus tard, Binnig et al. [11], accédaient, grâce à l'adaptation de l'un de ces microscopes, au premier microscope à force atomique.

Le microscope à force atomique est constitué de différentes parties : la sonde qui interagit avec la matière, le système de scanner piézo-électrique et le système optique de mesure de déflexion, comme le montre la figure II.8. La surface de l'échantillon est balayée par une sonde décrivant des lignes parallèles. Cette sonde détecte et mesure une interaction locale dans la région champ-proche et enregistre sa valeur pour chaque nouvelle position. Cette interaction correspond aux forces de surface existant entre les atomes de surface de l'échantillon et ceux de l'extrémité de la pointe AFM balayant cette surface.

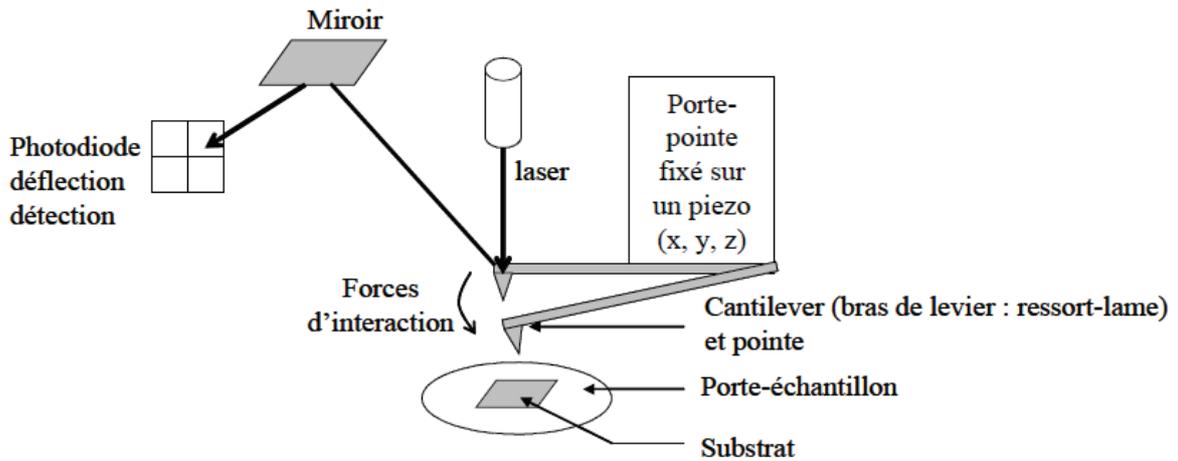


Figure II.8 : Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

II.2.2.3 Microscopie électronique à effet de champ (FESEM)

Le microscope électronique à effet de champ est utilisé pour l'analyse morphologique des couches déposées. Il permet de caractériser en particulier leur section transversale et de déterminer l'épaisseur des différentes couches composant le système.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.9 illustre le schéma de principe d'un FESEM, où l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

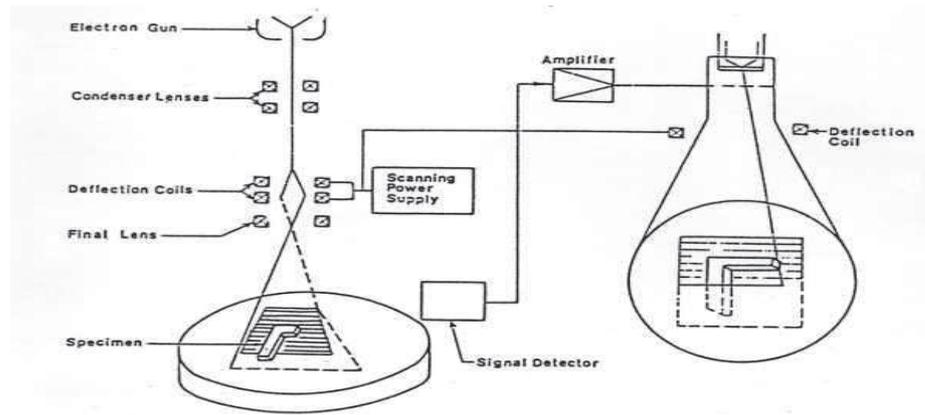


Figure II.9 : Schéma général de la microscopie électronique à balayage.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, caractéristique du fond continu ($1\mu\text{m}$) pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé : il s'agit du mode EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. Autant de cartes X sont éditées qu'il y a d'éléments à analyser [12].

II.2.2.4 Diffraction des Rayons X (DRX)

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la structure et la nature du dépôt obtenu. L'appareil utilisé pour notre étude est de type Bruker Advance AXS et un faisceau de rayons X provenant de la raie $K\alpha$ du Cuivre ($\lambda_{K\alpha\text{Cu}} = 0,154056 \text{ nm}$). L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique (analyse en $\theta/2\theta$) qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau polycristallin. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle θ sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire d (hkl) selon la figure II.10.

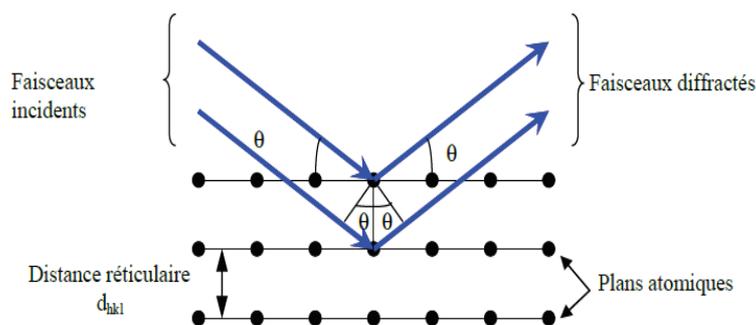


Figure II.10 : Illustration de la Loi de Bragg.

Sous ces conditions, la Loi de Bragg est vérifiée lorsque :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ ordre de diffraction}) \quad (\text{II.7})$$

Avec d_{hkl} est la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin si de tels plans sont perpendiculaires au vecteur de diffusion, θ est l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl), n est l'ordre de la réflexion et λ est la longueur d'onde.

Les diffractogrammes obtenus sont tracés de façon à avoir l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. Le domaine d'angles balayés est de 20° à 100° (en 2θ) avec un pas de $0,02^\circ$. Le bruit de fond ainsi que la raie $K\alpha_2$ du Cuivre ont été supprimés. La comparaison des positions des raies de diffraction et de leurs intensités relatives théoriques (fiche JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standard, numéro : 00-004-0850) avec celles obtenues expérimentalement permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques. Elle permet également d'obtenir une indication sur la texture et la taille de grain.

Dans certains cas, un élargissement des pics de diffraction est observé, ce qui pourrait être dû à une diminution de la taille de grain. De nombreux travaux estiment la taille de grain à l'aide de l'équation de *Scherrer* [13]. L'équation de *Scherrer* a été établie initialement pour des cristaux de même dimension, de forme et de symétrie cubiques. Cette relation permet d'estimer la dimension moyenne des cristallites mesurées perpendiculairement aux plans qui diffractent.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.8})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X, D est la taille des cristallites, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée), θ est la position du pic, 0.9 est une constante de *Scherrer* dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1), β est Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale (FWHM = Full Width at Half Maximum). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction. Pour nos dépôts, le pic le plus intense a été ajusté par une distribution Lorentzienne à l'aide du logiciel Origin, afin d'obtenir une estimation correcte de β , après correction par l'élargissement expérimental mesuré en employant un échantillon LaB6 standard.

II.2.2.5 Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM)

a) Description de la technique

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) avec un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) à température ambiante. Le principe de mesure consiste à faire osciller l'échantillon magnétique avec une amplitude et une fréquence dans un système de détection constitué par des bobines (Figure II.11).

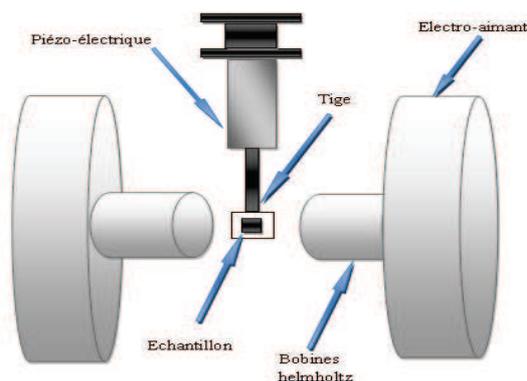


Figure II.11 : Principe d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

Les constituants d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif sont les suivants :

- Un électroaimant qui permet de fournir un champ magnétique.
- Un système de bobine permet de produire un gradient de champ alternatif
- Un élément piézoélectrique solidaire par une tige.

L'échantillon magnétique est soumis à la fois au champ magnétique créé par l'électroaimant et au gradient de champ alternatif fourni par le système de bobinage. La force magnétique générée par le champ alternatif sur l'échantillon provoque une oscillation d'une tige dans laquelle l'échantillon est installé à son extrémité. L'amplitude de l'oscillation est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et à la valeur du gradient de champ. La déflexion périodique de la tige déforme l'élément piézo-électrique solidaire, ce qui induit une tension de sortie proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. La mesure s'effectue en détection synchrone à la fréquence d'excitation des bobines de Helmholtz. Le champ magnétique peut être appliqué soit parallèlement, soit perpendiculairement au plan de l'échantillon [13].

b) Caractérisations magnétiques [14, 15]

Les propriétés magnétiques d'un corps ne se manifestent que lorsqu'ils sont placés dans une région de champ magnétique \vec{H} produit par une autre source. Le champ magnétique

initial est alors modifié, et cette modification est interprétée comme due au champ magnétique que le corps crée à son tour. Les matériaux peuvent être classés en trois groupes:

- Les matériaux diamagnétiques : La perturbation du champ magnétique extérieur est en valeur relative de 10^{-5} à 10^{-3} , ce sont les matériaux diamagnétiques ($\mu_r \leq 1$).
- Les matériaux paramagnétiques ($\mu_r \geq 1$).
- Les ferromagnétiques ($\mu_r \gg 1$).

On définit la perméabilité magnétique relative $\mu_r = \mu / \mu_0 = (1 + \chi)$, où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide égale à $4\pi 10^{-7}$ Wb/(A.m) et χ est la susceptibilité magnétique.

c) Cycle hystérésis [16]

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. Le matériau est dans le régime réversible de Rayleigh (Figure II.12). Si le champ appliqué H_a dépasse une certaine valeur critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles (Figure II.12). 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 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 quand on applique un champ $-H_c$ opposé à l'aimantation. Le champ $-H_c$ nécessaire pour annuler l'aimantation est le *champ coercitif*. 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 , le champ coercitif (H_c) et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation (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.

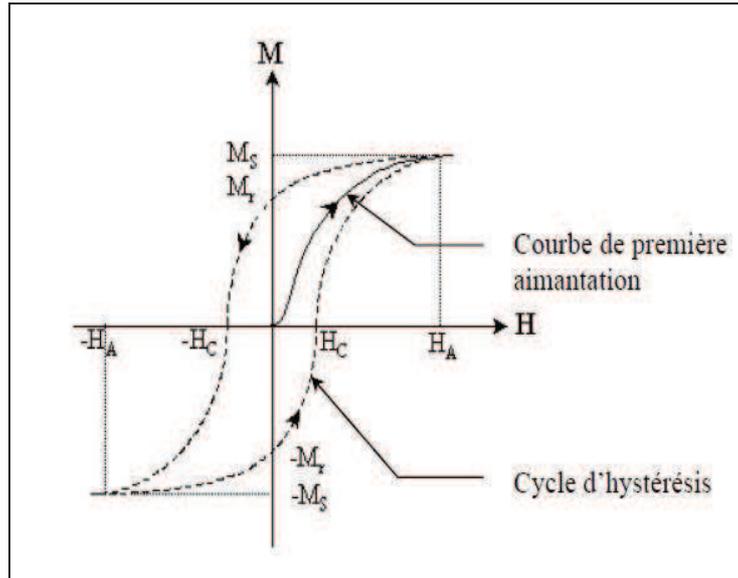


Figure II.12 : Courbe typique de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

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 doux 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 [17].

II.3 Conclusion

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

Dans la suite de ce travail, une étude électrochimique sur la déposition de l'alliage granulaire Co-Cu est réalisée dans un bain électrolytique en présence d'additifs sur un substrat de n-Si(100) et FTO. Nous nous intéressons au mécanisme d'influence de ces additifs sur le processus d'électrodéposition ainsi que sur les premiers instants de la déposition de Co-Cu.

Références bibliographiques

- [1] L. Lacourcelle, *Traite de galvano technique, Galva-conseils*. ed (1997).
- [2] S. Gilman, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 466.
- [3] M. L. Munford, L. Seligman, M. L. Sartorelli, E. Voltolini, L. F. O. Martins, W. Schwarzacher, A. A. Pasa. *J. Magn. Magn. Mat.* 226 (2001) 1613.
- [4] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartorelli. *Proceedings of the Magnetic Materials, Processes and Devices VI*. The Electrochemical Society, 2000 (2001) 137.
- [5] M.R. Khelladi, Thèse de Doctorat en Science, Université F. Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [6] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [7] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press, Oxford, (1993) 456.
- [8] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 2047.
- [9] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 1941. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [10] D. R. Browning, *Méthodes Spectroscopiques, Masson, Paris, (1974)*.
- [11] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [12] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France (2005).
- [13] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [13] A. Sahari, Thèse de Doctorat en Science, Université F. Abbas de Sétif, Algérie (2006).
- [14] M. Dupeux, *Science des Matériaux*, édition Dunod, Paris (2004).
- [15] R. L. Sproull, *Eléments de Physique Moderne*, 2^{ème} édition Masson, Paris (1967).
- [16] L. Nzoghe Mendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [17] A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, P.U.F de Paris, France (1968).

Chapitre III

**Effet des additifs sur l'électrodéposition
de l'alliage Co-Cu sur un substrat de
semi-conducteur de n-Si**

La déposition des films minces sur des substrats semi-conducteurs a suscité beaucoup d'attention du point de vue fondamental qu'appliqué. Récemment, l'électrodéposition a été utilisée comme méthode alternative pour l'obtention de ces structures. Dans cette dernière technique, les processus de nucléation et de croissance électrochimique lors des premiers instants de dépôt est un processus crucial pour la détermination des propriétés physico-chimiques de ces structures. Par conséquent, la formation des couches minces continuées des métaux et des alliages nécessite une compréhension détaillée du mécanisme de nucléation et de croissance dès les premiers instants de dépôt. Donc, ce chapitre sera consacré à une étude de l'effet des additifs organiques sur la déposition électrochimique de couches minces d'alliages Co-Cu sur un substrat de silicium de type n par l'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills. Différents paramètres cinétiques seront déterminés à partir de ce modèle mathématique.

III.1 Elaboration des échantillons

Nous avons élaboré des dépôts par la méthode chronopotentiométrique en bain sulfate des sels de cobalt et de cuivre en utilisant l'électrodéposition en régime continu. Les compositions des bains sont représentées dans le tableau III.1.

Bains	
A	CoSO ₄ (0.25 M) + CuSO ₄ (0.005 M) +Na ₂ SO ₄ (1 M) + H ₃ BO ₃ (0.5 M)
B	A + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (0.1 M)
C	A + C ₆ H ₈ O ₇ (0.1 M)

Tableau III.1 : Les différents bains utilisés pour l'élaboration du Co-Cu sur un substrat de Silicium.

Par commodité, le bain A désigne un bain électrolytique contenant les sources des ions métalliques sans ajout d'additif (bain dit classique), le bain B désigne le bain A plus l'acide citrique (AC) et le bain C désigne le bain A plus le citrate de sodium (CS). Donc, ces désignations des bains seront utilisées le long de ce chapitre III. Le choix de citrate de sodium comme additif est basé sur le fait que ce sel à la propriété d'être un meilleur complexant des ions de cuivre c'est-à-dire qu'il crée des complexes chimiques Me-citrate stables. On note que

les expériences se sont déroulées à température ambiante et après élimination de l'oxygène dissous par barbotage d'azote.

III.2 Etude électrochimique

III.2.1 Voltampérométrie cyclique

Afin d'étudier l'effet des additifs sur le mécanisme de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu, d'abord nous avons examiné la réponse voltammétrique de l'électrode n-Si (100) dans les trois bains, sans additif (A), avec acide citrique (B) et citrate de sodium (C). La figure III.1 montre les voltampérogrammes cycliques (CV) obtenus à une vitesse de balayage de 5 mV s^{-1} pour un substrat de n-Si (100) plongé dans les trois bains précédents. Le potentiostat est réglé pour effectuer un balayage aller de -1.1 V , puis un balayage retour de 0.6 V/ECS . Egalement, dans cette figure, les courbes agrandies dans la région cathodique de $-0,2$ à -1 V ont été montrées. Il est clair que la présence d'agents complexants affecte le processus d'électrodéposition. En effet, ces additifs augmentent considérablement la densité de courant cathodique et font déplacer le potentiel de dépôt vers des valeurs plus négatives. Ainsi, les pics cathodiques qui apparaissent à $-0,43$, $-0,52$ et $-0,68 \text{ V/ECS}$ correspondent à la réduction de Cu (II). L'augmentation rapide des densités de courant cathodique observée à partir des potentiels plus négatifs à $-0,87$, $-0,76$ et $-0,85 \text{ V/ECS}$ correspond à la réduction de Co (II) dans les bains A, B et C, respectivement. En effet la présence d'acide citrique et de citrate de sodium entraîne un déplacement du potentiel de dépôt de Cu vers celui de Co et donc son nucléation est retardée. A $\text{pH} = 4$ de nos bains B et C, les principaux complexes présents comme nous l'avons signalé au §.I.6.1.3, sont les espèces $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1)^{3-}$ et $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$. la réduction du premier en cuivre métallique présente une cinétique rapide alors que le deuxième montre une cinétique très lente [1] à deux étapes par la formation de l'espèce $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{6-}_{(\text{ads})}$ très inhibante. Ce comportement s'explique donc, comme nous le pensons, au fait que cette dernière espèce, en s'adsorbant en surface, possède en plus de son effet inhibiteur important vis à vis de la réduction de Cu^{2+} libres, une cinétique de réduction très lente.

La comparaison entre l'ensemble des courbes de polarisation montre un décalage négatif du potentiel dans l'ordre suivant: bain A >> Bain B >> Bain C. Ce résultat est généralement interprété par un recouvrement partiel de la surface de l'électrode conduisant ainsi au blocage des sites actifs, et à une diminution de la vitesse de nucléation et en affectant aussi son mécanisme d'action [2]. Il est à noter que le déplacement important du pic relatif au bain

citrate vers des valeurs plus négatives est lié, probablement à une complexation favorisant aussi la présence de l'espèce $(\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2)^{4-}$. Un croisement de courbes cathodiques et anodiques est observé dans tous les bains et l'apparition de boucle d'hystérésis est caractéristique d'un processus de nucléation et de croissance 3D d'une nouvelle phase cristalline [3-9].

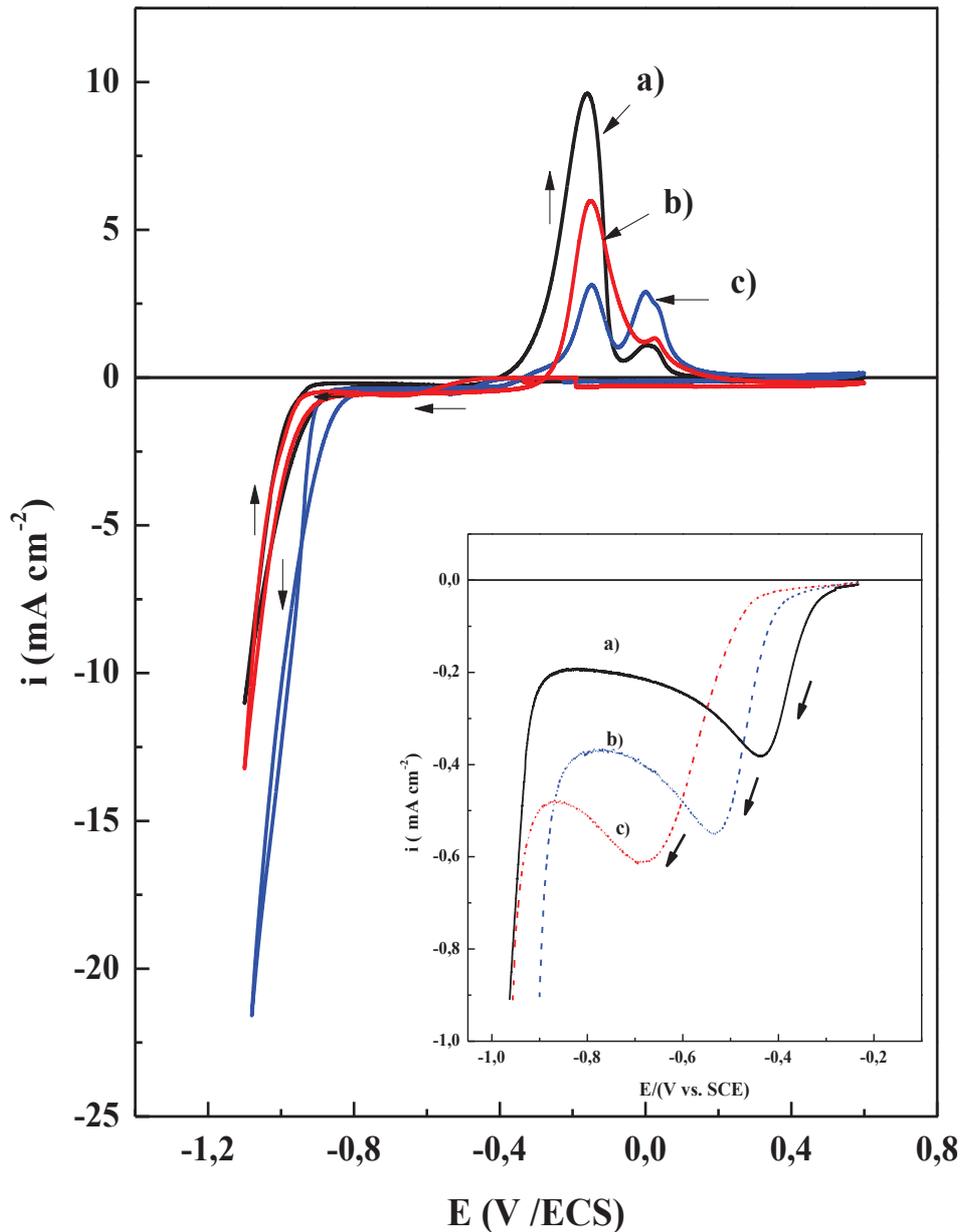


Figure III.1: Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de n-Si (100) plongée dans un électrolyte contenant : a) $A = 0.005 \text{ M CuSO}_4 + 0.25 \text{ M CoSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$, b) $B = (A) + 0.1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ c) $C = A + 0.1 \text{ M Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ avec une vitesse de balayage de 5 mV/s .

L'analyse des balayages anodiques montre l'apparition de deux pics de dissolution, pour les trois bains. Ces pics se déplacent à des potentiels plus positifs en présence des deux additifs organiques. En comparaison de ces voltammogrammes avec ceux de Cu et de Co pris individuellement, le premier pic est attribué à la dissolution du Co, et le second à la dissolution de Cu [10]. Cohen-Hyams et al. [11] ont également étudié la dissolution des films minces de Co-Cu et ont indiqué que les deux pics de dissolution ont été attribués à la dissolution de Co et Cu respectivement. A partir de ces courbes de dissolution, la composition de l'alliage a été estimée à partir des surfaces de la zone cathodique et celles des pics de dissolution du Co et du Cu (parag.II.2.1.2). Les calculs ont montré que, la concentration de Co est beaucoup plus élevée (> 90 %) que celle du Cu dans le bain A (courbe a), plus élevée (> 60 %) que celle du Cu dans le bain B (courbe b), et égale à celle du Cu dans le bain C (courbe c). De ces résultats, on peut conclure que les deux éléments Co et Cu sont déposés, mais leurs compositions dans l'alliage dépendent de la présence ou non et de la nature des additifs ajoutés.

III.2.1.1 Rendement en courant

Pour élucider le rôle des additifs dans 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_{anod}) et la charge du pic de déposition (Q_{catho}). Les films minces d'alliage Co-Cu ont été obtenus en faisant des balayages cathodiques et anodiques à partir des potentiels de plus en plus négatifs. La variation de ce rendement en fonction du potentiel appliqué lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu dans les trois bains précédents est représentée sur la figure III.2.

D'après cette figure, le R_c dépend des potentiels appliqué et de la présence ou non des additifs. Les courbes b) et c) montrent un comportement similaire. Les rendements des dépôts s'élèvent à un maximum avec une augmentation en valeur absolue du potentiel appliqué, puis diminuent considérablement pour atteindre des minimums à des potentiels appliqués plus négatifs. Ce résultat est attribué à une décharge de l'hydrogène selon $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$. A des valeurs plus négatives que -1,4 V et moins négatif que -1 V, le R_c dans le bain C est supérieur à ceux obtenus dans les deux bains A et B. Le plus haut rendement en courant (85 %) a été obtenu à un potentiel intermédiaire de dépôt qui avoisine -1,2 V pour le bain A, alors qu'il est autour de 70 % dans les deux autres bains B et C. Le faible rendement dans ces derniers bains

est très probablement dû à un fort effet inhibiteur des additifs, ayant favorisé le déplacement des potentiels de dépôt de Cu vers des valeurs nettement plus négatives en comparaison avec le bain sans additif.

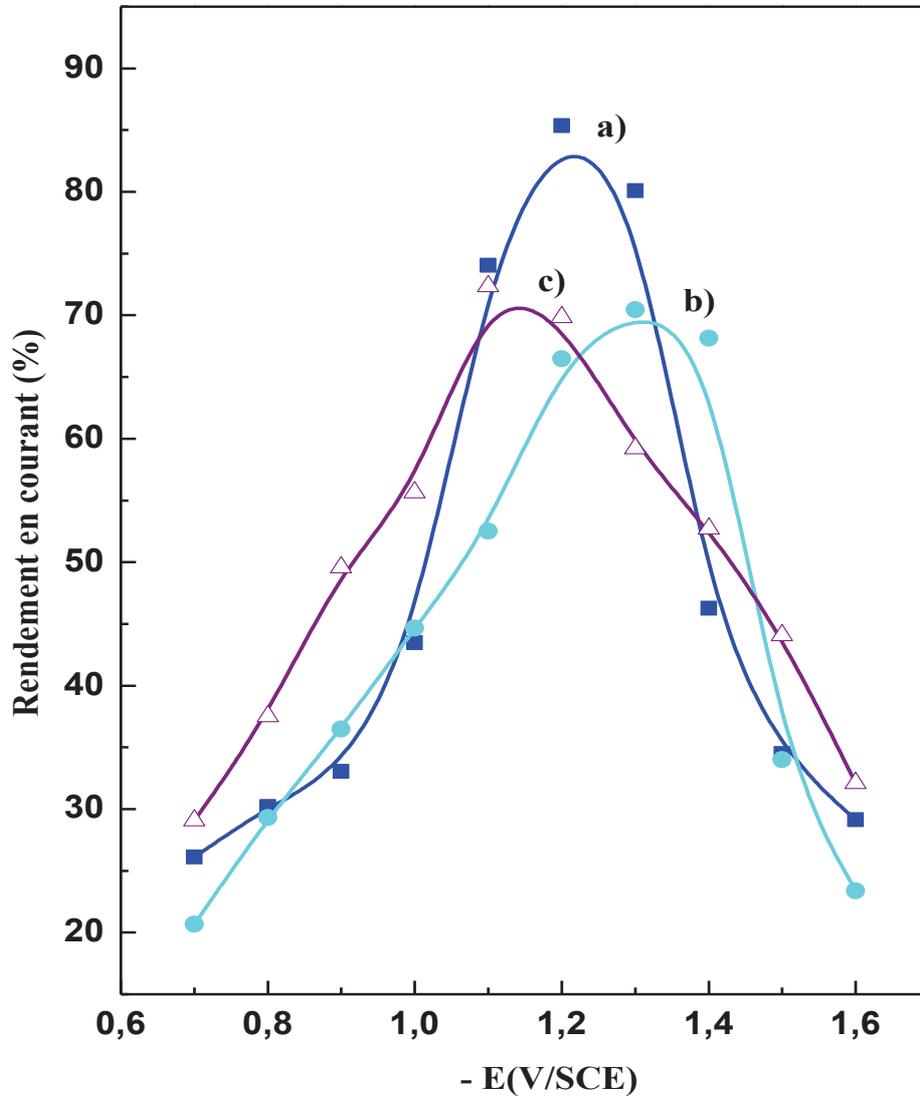


Figure III.2 : Variation du rendement en courant (R_C) en fonction du potentiel de dépôt de l'alliage granulaire Co-Cu sur n-Si(100) dans les différents bains : a) bain A, b) bain B et c) bain C.

III.2.2 Étude en chronoampérométrie

III.2.2.1 Courbes transitoires du courant

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-Cu sur l'électrode n-Si (100) a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps. Une série des transitoires à différents potentiels de dépôts sur un substrat n-Si en absence et en présence des deux additifs organiques est représentée sur la figure III.3. Il est clair que tous les transitoires présentent une forme typique d'un processus de nucléation avec croissance tridimensionnelle (3D) des germes limitée par la diffusion hémisphérique des espèces électroactives [12, 13]. 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 due à la croissance isolée de tous les germes du Co-Cu 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 elles grandissent, la coalescence de ces zones de diffusion avec des germes hémisphériques voisins localisées donne une augmentation maximale à un temps maximal, suivie d'une diminution du courant, dû à la diffusion planaire sur l'électrode.

Dans la figure III.3, comme le potentiel de dépôt appliqué est déplacé de plus en plus vers des valeurs plus basses, il ya une augmentation en i_{\max} et une diminution de t_{\max} . Cette caractéristique est typique d'une formation d'une nouvelle phase par nucléation et croissance sous un contrôle diffusionnel [14, 15]. C'est clair, d'après ces figures que l'ajout de deux additifs AC et CS à la solution électrolytique se traduit par une augmentation de i_{\max} et, en conséquence, une diminution du t_{\max} lorsque le potentiel de déposition tend vers des valeurs plus négatives.

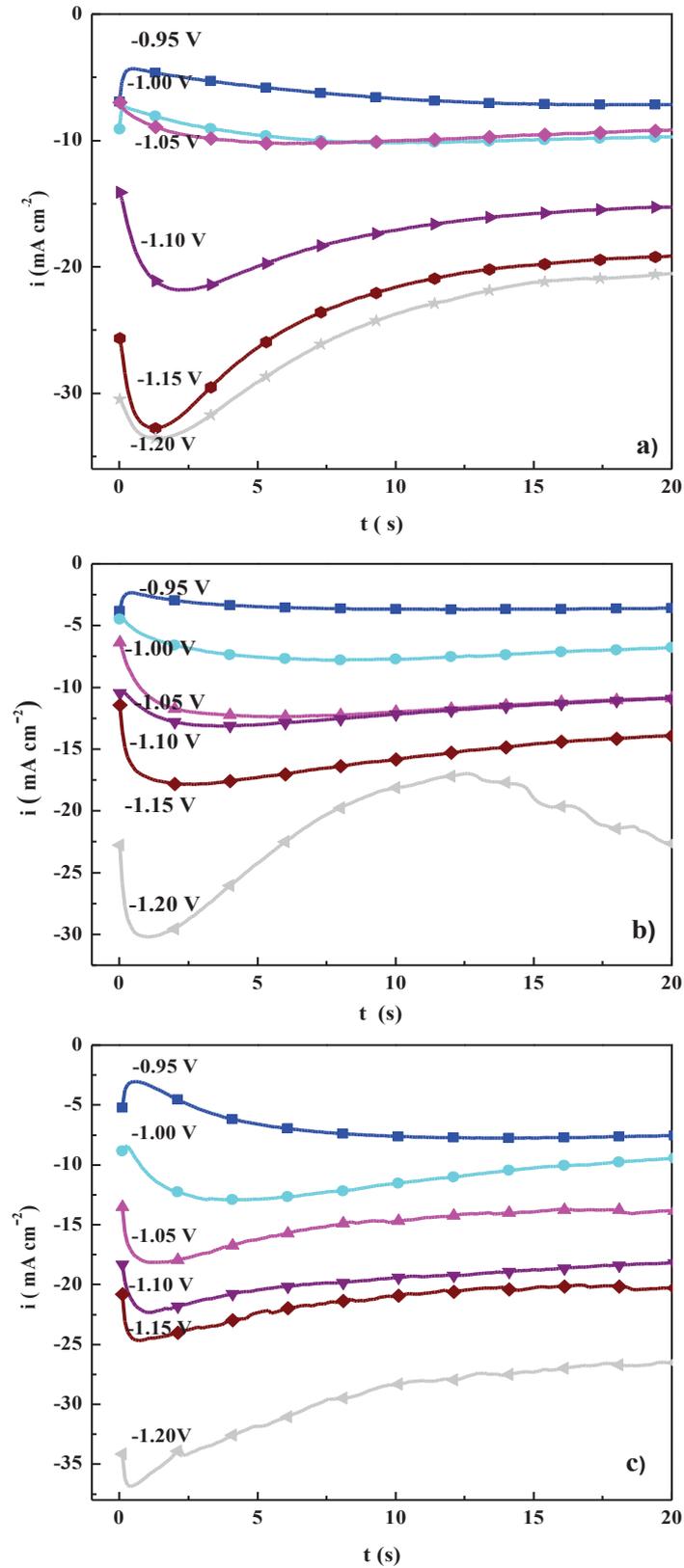


Figure III. 3 : Courants transitoires lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu dans: a) bain A, b) bain B, et c) bain C à différents potentiels appliqués.

III.2.3 Mécanisme de nucléation et de croissance

Pour identifier le mécanisme de nucléation-croissance, des courbes adimensionnelle ont été obtenues à partir des transitoires courant-temps précédents et ont été comparés avec le modèle théorique de Scharifker-Hills [12, 13] pour une nucléation instantanées et une nucléation progressive avec croissance tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusional. Pour un processus de nucléation instantanée, le modèle suppose un taux de nucléation très élevé et le recouvrement instantané de tous les sites actifs par des germes. Dans ce cas, le processus est décrit par l'équation suivante (Eq. III.1)

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right]\right\}^2 \quad (III.1)$$

Pour un processus d'une nucléation progressive, le nombre de germes est supposé être une fonction dépendante du temps et l'équation correspondante (Eq. III.2) est:

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

Une comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques a été effectuée en traçant $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) , les paramètres adimensionnelles liés au courant et au temps. Effectivement, les transitoires de courant indiqués sur la figure III.3 sont à nouveau tracés sous forme adimensionnelle dans la Fig.III.4. Les courbes théoriques pour une nucléation progressive (ligne pointillée) et une nucléation instantanée (ligne pleine) limitée par la diffusion sont également présentées. Les figures suggèrent que l'électrodéposition de Co-Cu à partir des bains A, B, C suit la courbe théorique du mécanisme de nucléation instantanée, qui est en bon accord avec la conclusion récente rapportée par Gu [16]. Dans le mode de croissance instantanée, les atomes de cobalt et du cuivre entrants occupent généralement l'ensemble des sites de nucléation disponibles sur le substrat en même temps que le début du processus de dépôt. Une fois que tous les sites de nucléation sont occupés, l'augmentation du temps de dépôt ne ferait qu'augmenter la taille des nanocristaux et non leur densité ou leur nombre, car aucun nouveau site de nucléation n'est créé. Il est connu, que le mode de nucléation instantanée se produit généralement lorsque l'énergie de surface des substrats est considérablement différente de celle des métaux déposés. Comme dans le bain A sans additifs (Fig. III.4a), les courbes expérimentales pour les bains contenant des additifs sont également bien décrites par le modèle de nucléation instantanée.

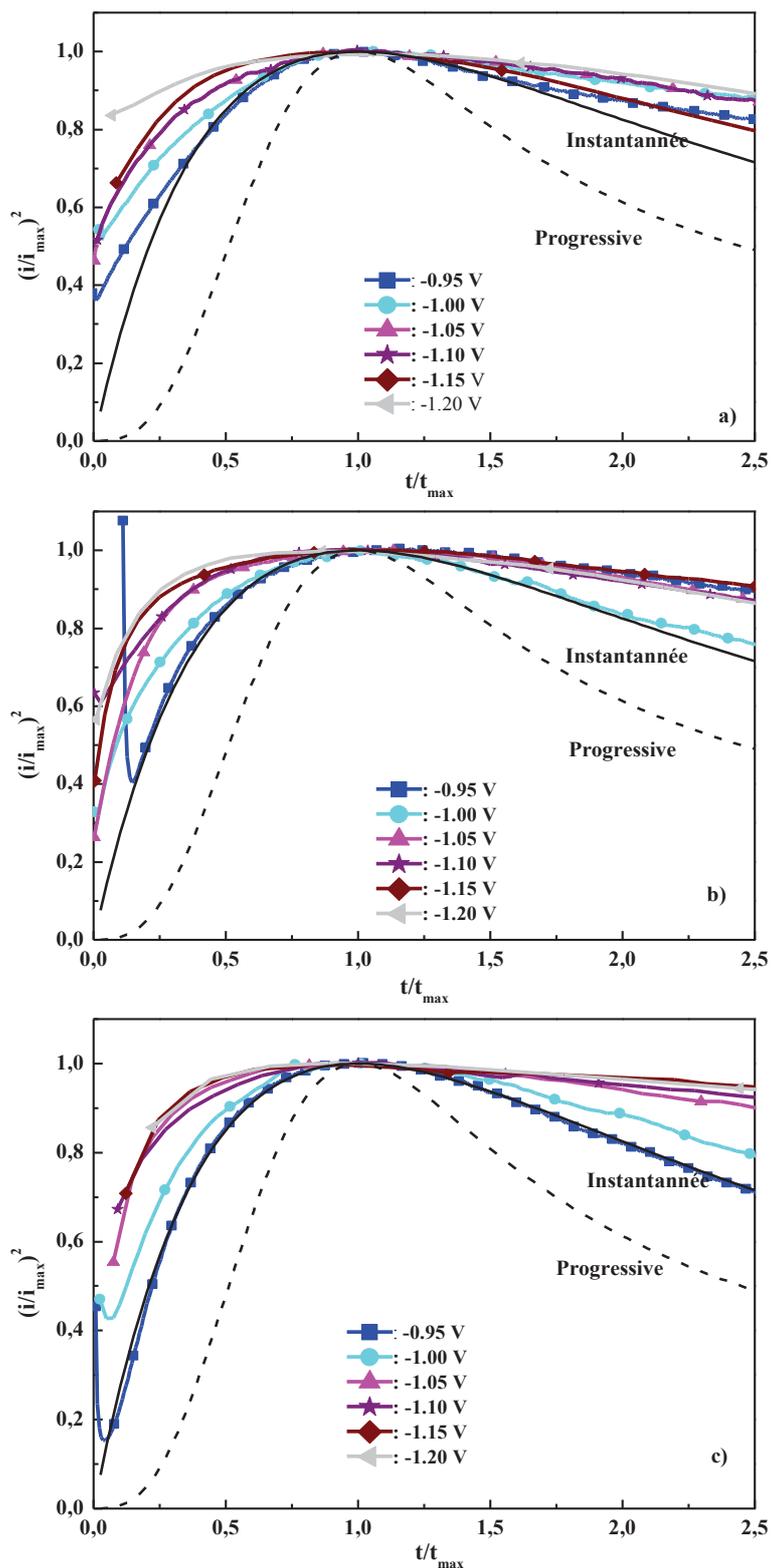


Figure III.4: Les transitoires normalisés des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition dans a) bain A, b) bain B et c) bain C, respectivement. Également les courbes théoriques de nucléations progressive et instantannée sont représentées.

III.2.4 détermination de quelques paramètres cinétiques d'électrodéposition

Selon le modèle théorique de nucléation instantanée suivie par une croissance 3D limitée par la diffusion, t_{max} et i_{max} sont donnés par [12, 13]:

$$t_{max} = \frac{1.2564}{N\pi D \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/2}} \quad (III.3)$$

$$i_{max} = 0.6382 zFC D \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/4} (N)^{1/2} \quad (III.4)$$

où N représente la densité de nucléation, D le coefficient de diffusion, C , la concentration en solution, zF la charge molaire, M et ρ sont le poids moléculaire et la densité de matière déposée, respectivement. Lorsqu'une nucléation instantanée se produit, le N est égal à N_0 , est déterminé par combinaison d'équations III.3 et III.4:

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFC}{i_{max} t_{max}}\right)^2 \quad (III.5)$$

Le tableau ci-dessous (Tableau III.2) rassemble quelques paramètres cinétiques. À partir de ces valeurs, il est important de noter que lorsque le potentiel appliqué augmente, le temps maximum (t_{max}) est considérablement diminué, et par conséquent tend vers des temps faibles. Ceci est également caractéristique d'un processus électrochimique gouverné par une nucléation –croissance tridimensionnelle (3D) sous control diffusionnel [14, 15].

Bains	-E V	- i_{max} mAcm ⁻²	t_{max} s	$10^{-6} N_0$ cm ⁻²	$10^7 D$ cm ² s ⁻¹
A	0.95	07.18	17.76	0.51	0.97
	1.00	10.16	9.64	0.88	1.05
	1.05	10.22	6.12	2.11	0.80
	1.10	21.83	2.34	3.15	1.18
	1.15	32.80	1.38	4.08	1.50
	1.20	33.60	1.32	4.17	1.52

B	0.95	3.70	11.14	4.64	0.16
	1.00	7.82	7.92	2.22	0.55
	1.05	12.26	5.30	1.96	0.83
	1.10	13.22	3.86	3.17	0.73
	1.15	17.84	2.40	4.50	0.81
	1.20	30.24	1.16	6.70	1.10
C	0.95	07.75	13.83	1.36	0.88
	1.00	12.92	4.07	2.98	0.72
	1.05	19.50	1.36	11.85	0.54
	1.10	22.30	1.10	13.71	0.58
	1.15	24.72	0.84	19.13	0.54
	1.20	36.76	0.45	31.54	0.63

Tableau III.2.: Valeurs de t_{max} , i_{max} , N_0 et D_{inst} déterminées à partir des courbes courants-temps à différents potentiels de déposition.

De plus, les valeurs de N_0 sont caractéristiques d'une nucléation de type instantanée, qui est caractérisée par un nombre limité (faible) de sites actifs (N_0). Les valeurs de N_0 rassemblés dans ce tableau ont été employées pour tracer la dépendance de $\ln N_0$ en fonction de potentiel déposé lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu dans les bains : a) A, b) B et c) C. Il est à noter que les densités des germes les plus élevées sont observées à des potentiels plus négatifs. Dans le cas des bains A et B, le nombre de densité des sites actifs (Fig. III.5a et b) augmente de façon exponentielle avec le potentiel. L'augmentation exponentielle de N_0 avec le potentiel est généralement admise comme une augmentation de sites de nucléation actives avec le potentiel. Ceci est en total accord avec le modèle de la nucléation classique [17] ou $N_0 \propto \exp(-\Delta G_c / KT)$, tel que ΔG_c est l'énergie nécessaire pour la formation d'un nuclei critique, K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue.

Par contre, dans le bain C, il n'est plus possible de considérer une augmentation exponentielle (Fig.III.5c), indiquant ainsi l'existence d'une réaction intervenant dans le mécanisme de nucléation 3D dans le processus de l'électrocristallisation Co-Cu.

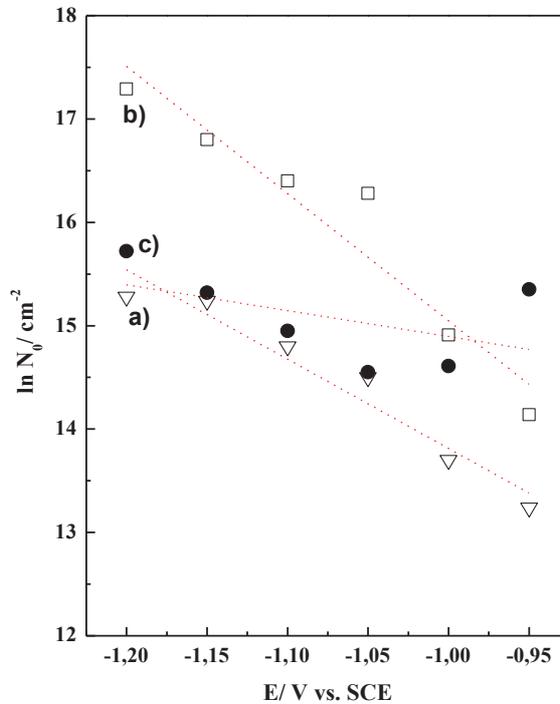


Figure III.5 : Dépendance de N_0 en fonction de E lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat de Si (100).

Il est important de noter que la densité de nucléation dans toute la gamme des potentiels appliqués augmente par l'ajout des additifs. Ce résultat est en désaccord avec celui rapporté dans la littérature [18] qui montre que la présence d'additifs organiques comme le polyéthylène glycol diminue la densité de nucléation de dépôt du Cu. Dans notre cas, il semble que les additifs AC et CS ont une forte affinité sur la surface de cuivre pour activer le dépôt du métal. Une confirmation supplémentaire du mécanisme de croissance peut être obtenue par détermination du coefficient de diffusion, D , à partir des transitoires du courant.

Selon le modèle de nucléation instantanée, D est lié à i_{max} et t_{max} par la relation suivante [12, 13]

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(zFC)^2} \quad (III.6)$$

Le résultat de chronoampérométrie de la région d'état d'équilibre des données $i(t)$ (à des temps longues: $t > t_{max}$) peut être utilisé pour calculer le coefficient de diffusion à différents potentiels en utilisant l'équation de Cottrell [17] :

$$D^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}} i t^{\frac{1}{2}}}{zFC} \quad (III.7)$$

En outre, les coefficients de diffusion calculés de cette manière sont indépendants du potentiel, confirmant en partie que la forme du modèle est correcte. Dans la figure III.6, la partie descendante des transitoires de la figure III.3 a donné un bon ajustement aux valeurs expérimentales.

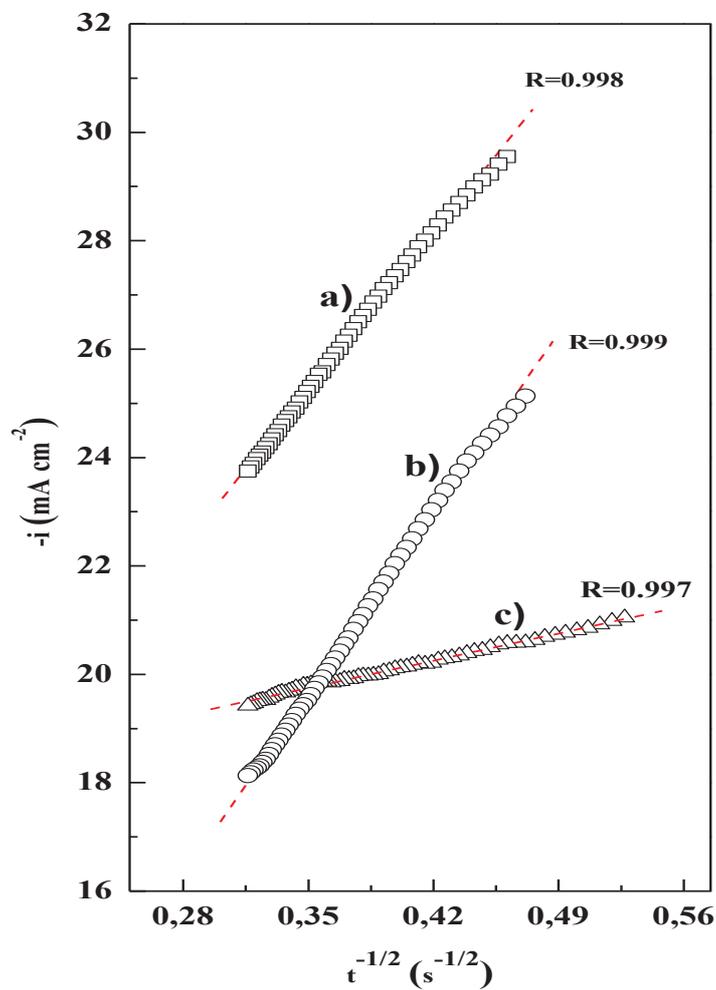


Figure III.6 : Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de $1/t^{1/2}$ suivant la relation de Cottrell.

Les coefficients de diffusion calculés à partir de ces deux équations III.6 et III.7 sont rassemblés dans le tableau III.3 en fonction du potentiel appliqué. Il est clair qu'un accord satisfaisant entre les valeurs calculées des coefficients de diffusion en utilisant les deux différentes méthodes est obtenu lors de la déposition de l'alliage Co-Cu sur n-Si (100). Les valeurs moyennes de ces coefficients obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (Eq. III.6) sont de l'ordre de $1,16 \times 10^{-7}$, $0,69 \times 10^{-7}$ et $0,64 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour l'alliage Co-Cu obtenu à partir des bains A, B et C, respectivement. Ces valeurs sont en excellent accord avec ceux obtenus d'après l'équation de Cottrell, (Eq.III.7). Le coefficient de diffusion dans le bain A est environ deux fois plus grand que les valeurs obtenues dans les bains B et C. Effectivement, ce résultat est conforme avec la valeur du rendement en courant [19]. Les faibles valeurs du coefficient de diffusion et du rendement en courant en présence d'additifs peuvent être attribuées à une diffusion lente des ions de cuivre complexés vers les sites actifs, entravés aussi par les molécules inhibitrices des additifs AC et CS.

Bains	-E (V)	$10^7 D/ \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ Eq. III.6	$10^7 D_{\text{cottrell}} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
A	1.20	1.52	1
B	1.20	1.10	1.32
C	1.10	0.58	1.5

Tableau III.3: Coefficient de diffusion, D_{inst} obtenus à partir de i_{max} et t_{max} (Eq. III.6) et suivant l'équation de Cottrel (Eq.III.7) pour l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur n-Si(100).

III.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté une étude électrochimique de nucléation et de croissance des films minces d'alliage de Co-Cu sur n-Si (100) dans une solution aqueuse contenant 0.25M CoSO_4 , 0.005M CuSO_4 , 1M Na_2SO_4 , et 0.5M H_3BO_3 en présence de deux additifs, acide citrique (AC) et le citrate de sodium (CS). Les courbes potentiodynamiques montrent un déplacement du potentiel du pic cathodique de Cu à des valeurs plus négatives et une diminution de rendement en courant cathodique. Cela est lié à l'adsorption des additifs

sur la surface de l'électrode conduisant à un recouvrement partiel de la surface du substrat. Cette adsorption bloque ainsi les sites actifs et entraîne une diminution de la vitesse de nucléation. Les résultats chronoampérométriques de l'électrodéposition de Cu-Co sur un substrat de n-Si à partir des trois bains (sans additif et en présence de AC et CS) a permis de mettre en évidence une nucléation de type instantané 3D même en présence des additifs. Les faibles déviations observées entre les courbes obtenues sur n-Si(100) pour les trois bains sont liées à la présence d'autres contributions au processus de dépôt de Co-Cu comme le dégagement d'hydrogène.

Références bibliographiques

- [1] S.S. Abd El-Rehim, S.M. Abd El-Wahab, S.M. Rashwan, Z.M. Anwar, J. Chem. Technol. Biotechnol. 75 (2000) 237.
- [2] T. Momma, Y. Sogawa, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2092.
- [3] R. Sonnenfeld, J. Schneier, P.K. Hansma, in: White RE, Bockris J O'M, Conway BE (eds) Modern Aspects of Electrochemistry, Vol.21, 1990, Plenum, New York.
- [4] M.B.Q. Arganaraz, C.I. Vazquez, G.I. Lacconi, J. Electroanal. Chem. 639 (2010) 95.
- [5] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [6] V.D. Jovic, R.M. Zejnilovic, A.R. Despic, J.S. Stevanovic, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 511.
- [7] A.B. Soto, E.M. Arce, M.P. Pardave, I. González, Electrochem. Acta. 41 (1996) 2647.
- [8] E. Gomez, M. Marin, F. Sanz, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 139 (1997) 422.
- [9] D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta. 49 (2004) 4719.
- [10] M.R. Khelladi, Thèse de Doctorat en Science, Université F. Abbas de Sétif, Algérie (2012).
- [11] T. Cohen-Hyams, W.D. Kaplan, D. Aurbach, Y.S. Cohen, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) C28.
- [12] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. R. Scharifker, J. Electroanal. Chem. 138 (1982) 225.
- [13] B. R. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta. 28 (1983) 879.
- [14] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1570.
- [15] K. Serrano, P. Taxil, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 505.
- [16] M. Gu, Electrochim. Acta. 52 (2007) 4443.
- [17] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [18] A. Radisic, A.C. West, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) C94.
- [19] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, A. Kahoul, T.I. Met. Finish, 90 (2012) 98.

Chapitre IV

**Effet des additifs sur l'électrodéposition de
l'alliage Co-Cu sur un substrat semi-
conducteur de type FTO**

Dans la première partie de ce chapitre, une étude électrochimique par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie a été conduite afin de déterminer les caractéristiques cinétiques des dépôts et d'établir l'influence des conditions d'élaboration sur la cinétique et le mode de nucléation durant le processus de l'électrodéposition. Puis, dans une deuxième partie, une étude plus approfondie sera effectuée. Nous procéderons alors à une confrontation des différentes méthodes d'analyse électrochimiques afin d'établir une corrélation sur les différents résultats obtenus par ces techniques. La dernière partie concernera l'effet des additifs utilisés sur le transfert de charge et le comportement de dépôt des films par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

L'objectif de cette démarche est d'obtenir une idée claire de l'effet des additifs sur les dépôts élaborés avant d'étudier les propriétés morphologiques, structurales, et magnétiques.

IV.1 L'électrolyte employé et les conditions expérimentales de déposition

Les réactions électrochimiques se produisent à la surface de l'électrode de travail. La nature chimique et l'état de surface de ces électrodes conditionnent ces réactions. L'essentiel de cette étude s'effectue sur un substrat constitué d'une couche d'oxyde d'étain (SnO_2) dopée au fluor (F).

Donc par abréviation, notre substrat sera désigné par la suite de travail par le symbole FTO. La surface active de ce dernier est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance qui varie entre 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$. Avant chaque mesure, le substrat FTO est dégraissé dans l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée par ultrason durant une période d'environ 15 minutes, enfin il est bien rincé par de l'eau bidistillée.

Pour élaborer des dépôts d'alliages granulaires de Co-Cu, nous avons utilisé un bain sulfaté, comprenant l'acide borique, l'électrolyte support et les sulfates des métaux, en ajoutant chaque fois un additif différent. L'ajout des composées organiques dans nos bains, comme par exemple l'acide citrique [1], citrate de sodium [2, 3], thiourée [4-6] nous servira pour étudier leur effet sur les premiers stades de nucléation-croissance, et évidemment aussi leurs effets sur les propriétés physico-chimiques des dépôts.

Différents bains, présentant la même concentration en additifs et un rapport Co/Cu = 50, ont été utilisés. Ces électrolytes ont été choisis en se basant sur les différentes études de la littérature [1-6].

Par abréviation comme dans l'étude précédente, le bain A désigne un bain sulfaté des ions Co^{2+} et Cu^{2+} sans additif, le bain B désigne le bain A contenant le citrate de sodium (CS)

et le bain C désigne cette fois le bain A contenant la thiourée. Le tableau IV.1 rassemble les compositions des bains utilisés pour le dépôt de l'alliage Co-Cu sur FTO.

Bains	
A (sans additif)	CoSO ₄ (0.25 M) + CuSO ₄ (0.005 M) +Na ₂ SO ₄ (1 M) + H ₃ BO ₃ (0.5 M)
B (CS)	A + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (0.1 M)
C (Tu)	A + CS (NH ₂) ₂ (0.1M)

Tableau IV.1 : Les différents bains utilisés pour l'élaboration du Co-Cu sur un substrat de FTO.

Tous les dépôts ont été effectués également à température ambiante, après élimination de l'oxygène dissout par barbotage d'un flux d'azote dans la solution.

IV.2 Etude électrochimique

IV.2.1 Etude par voltammétrie cyclique

Dans le système Co-Cu, le cuivre est le métal le plus noble, c'est à dire qu'il se réduit à des potentiels de réduction plus positifs. Par contre le cobalt est le métal le moins noble c'est-à-dire qu'il se réduit à des potentiels plus négatifs. Notre démarche expérimentale a consisté donc à étudier le comportement de notre substrat pris dans des bains contenant les deux additifs.

La figure IV.1 montre la courbe voltammétrique de l'alliage Co-Cu obtenu à partir d'un bain sans additif. Lors du balayage aller, l'augmentation du courant observée à partir de -0,10 V/ECS est attribuée au début de réduction de Cu. Également, le pic cathodique de réduction très large situé à -0,4 V/ECS, indique que lors de l'électrodéposition de cuivre l'étape de transfert de charge est rapide et le taux de croissance est contrôlé par le taux de transfert de masse des ions de Cu²⁺ du cœur de la solution vers les sites de nucléation au niveau de la surface de l'électrode (FTO).

Une analyse par MEB avec une microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) a permis d'estimer la composition chimique des films de Co-Cu électrodéposés sur FTO pour un échantillon élaboré à -0.7 V/ECS pendant 3 min dans le bain A. Cette dernière image montre des faibles agrégats des précipités magnétiques (Co) dispersés aléatoirement dans la matrice conductrice (Cu). En effet, il est démontré par la technique voltammétrique que le potentiel de -0.7 V se situe dans le domaine de la déposition de cuivre, au fur à mesure

que le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives, le cobalt commence à se déposer à son tour.

Les résultats relatifs aux zones analysées sont en bonne corrélation avec ceux du test potentiostatique réalisé à -0.7 V. En effet, la partie de la courbe cathodique agrandie montre bien que cette valeur correspond à un potentiel de codeposition ou le cuivre se dépose majoritairement au détriment du cobalt qui commence à se déposer à ce potentiel.

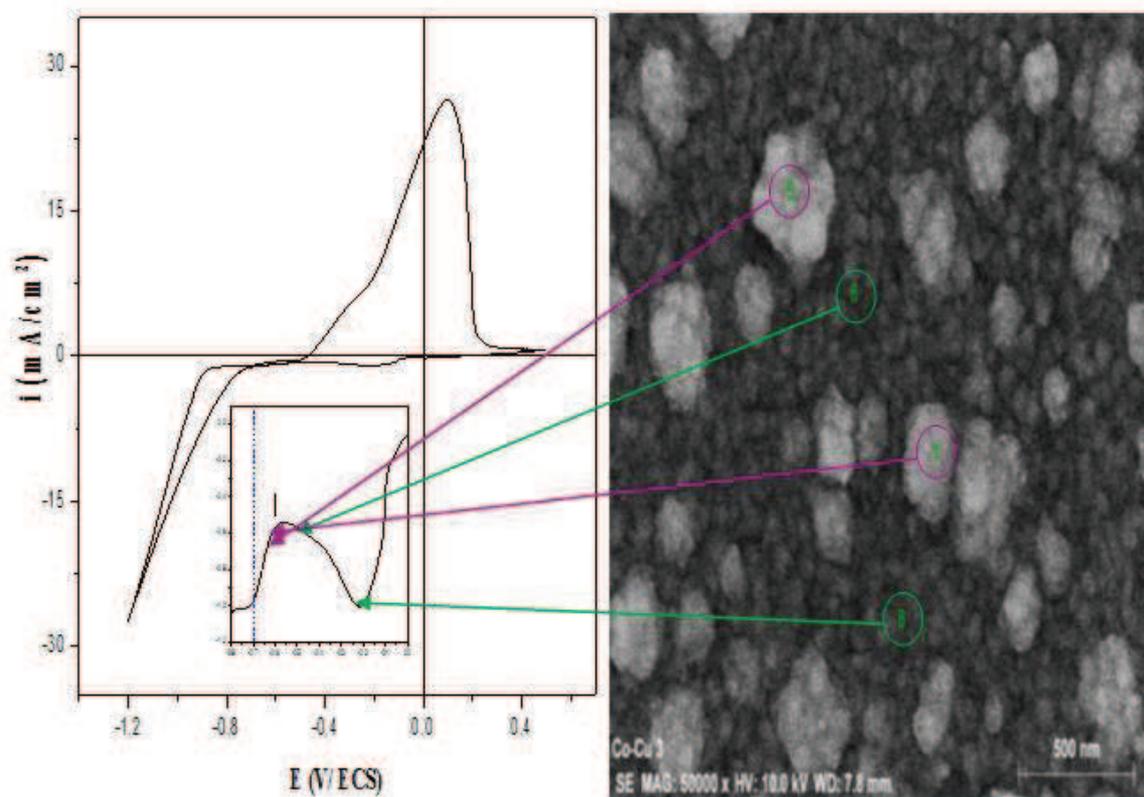


Figure IV.1 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode FTO lors de l'électrodéposition de l'alliage de Co-Cu dans un bain sans additif (bain dit classique) et l'image MEB correspondante d'un échantillon élaboré à -0.7 V avec une analyse EDX à quatre points différents.

L'analyse MEB a été complétée par l'analyse EDX en même points de l'échantillon (Tableau IV.2). Celle-ci confirme clairement l'analyse et montre qu'à ce potentiel, la composition atomique en cuivre est majoritaire en certaines zones (points 5 et 7), en revanche, celle de cobalt est totalement inexistante dans d'autres zones (points 6 et 8).

Composition at. [at.%]	Point 5	Point 6	Point 7	Point 8
Co	0.54	0.00	0.31	0.00
Cu	99.46	100.00	99.69	100.00

Tableau IV.2 : Composition chimique menée par EDX à différentes zones de l'échantillon.

La figure IV.2 présente une image de distribution des éléments obtenue par la technique de microscopie électronique à effet de champ (FESEM) couplé avec l'analyse EDX qui représente en réalité la cartographie spectrale de notre échantillon (un spectre EDX stocké par pixel). Cette image confirme clairement que la surface du film est composée majoritairement par l'élément Cu.

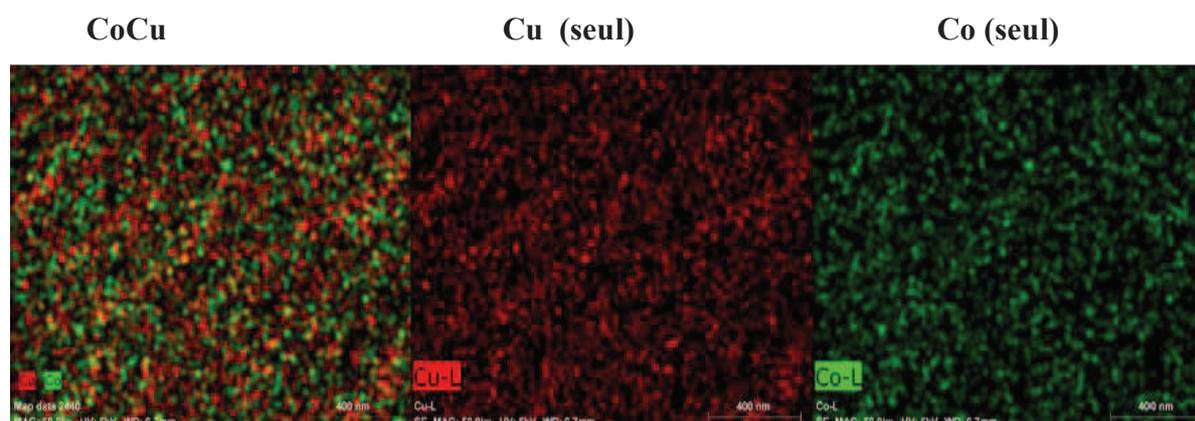


Figure V.2: Images de distribution des éléments obtenues par la technique de Microscopie électronique a effet de champ (FESEM) couplé avec l'analyse EDX d'un film de Co-Cu électrodéposé sur FTO à un potentiel constant de -0.7 V/ECS pendant 3 min à partir d'un bain sans additif (bain A).

Ces résultats montrent clairement que la quantité de cuivre déposé est beaucoup plus élevée que celle du cobalt. Ceci en accord total avec l'analyse chimique menée par spectroscopie d'absorption atomique en fonction du potentiel de déposition [7, 8].

La figure IV.3 représente le voltammogramme du substrat FTO plongé dans une solution sulfate en présence de l'additifs CS (bain A+ citrate de sodium) à une vitesse de balayage de $v = 20$ mV/s. Pour comparaison, le voltammogramme du bain classique (bain A) est présenté aussi sur cette figure.

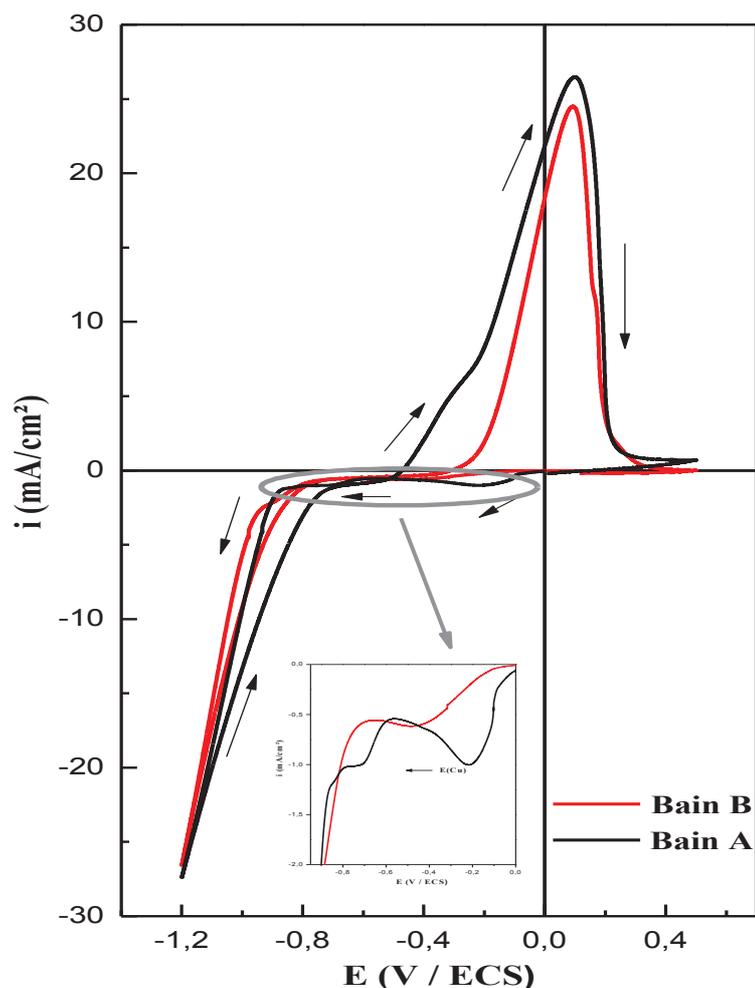


Figure IV.3 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode FTO lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu dans le bain B (A+CS), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

En balayant de 0 V vers des potentiels négatifs, le voltammogramme relatif au bain B se caractérise par un décalage du potentiel du pic cathodique qui apparaît à - 0.48 V. Ceci est typique du processus de réduction de Cu et des complexes existant dans ce bain. Ce comportement est dû à l'inhibition par l'additif de la diffusion des ions Cu^{2+} sur la surface [3]. Il semble que les concentrations des ions Cu^{2+} complexés et non complexés sont extrêmement faibles à la surface de l'électrode, tandis que les concentrations de Co, restent proches de leurs valeurs en solution [3]. D'après Liu et al [9], ce n'est que lorsque la force de complexations de citrate avec le Cu^{2+} est supérieure à celle du citrate avec Co^{2+} dans la solution, les potentiels de réduction de Cu^{2+} et de Co^{2+} seront proches. D'après le voltammogramme cyclique de la figure IV.3 la concentration de citrate (0.1M) provoque le décalage du potentiel de la

réduction du Cu vers des potentiels plus négatifs. On remarque aussi que le pic de réduction de cuivre devient faible (que celui dans le bain A) impliquant qu'un complexe plus stable Cu-citrate est formé en solution et l'ion Cu^{2+} est bien coordonné et existe aussi sous forme libre [9].

Au cours du balayage retour, nous observons que la surface du pic de dissolution du bain B est légèrement plus petite que celle du bain A. L'apparition d'un seul pic de dissolution est signe de la formation d'une phase homogène de l'alliage Co-Cu.

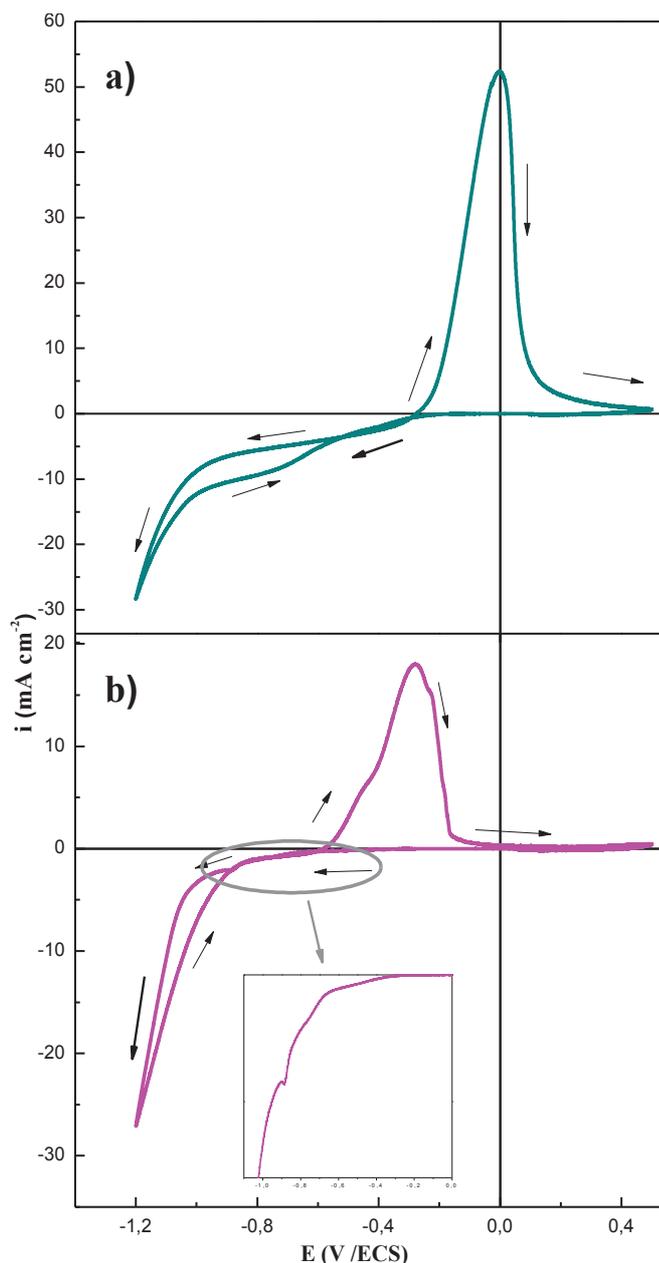


Figure IV.4 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode FTO lors de l'électrodéposition de : a) Cu et b) Co pris individuellement dans un bain citrate (0.1M), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

En regardant les voltammogrammes de Cu et de Co pris individuellement dans une solution citrate (Fig. IV.4), on peut noter que les deux métaux se réduisent sous deux formes. Pour le cuivre, une diminution du courant à -0.1 V/ECS, qui est caractéristique du processus de réduction de Cu^{2+} sur la surface du substrat FTO (Fig. IV.3), et un palier centré à -0.7 V, qui est attribué à la réduction d'une seule forme de Cu-citrate complexée. De même pour le cobalt, une diminution de courant est attribué à la réduction des ions Co^{2+} , et un nouveau pic à -0.9 V qui est dû à la réduction de Co-citrate complexée. Alors la gamme entre -0.1 et -0.9 V/ECS inclut le chevauchement de pic de réduction des formes libres des ions Cu^{2+} et Co^{2+} ainsi que leur complexe avec le citrate selon la Fig.IV.4, ce qui montre que les deux complexes Cu (II)-citrate et de Co (II)-citrate peuvent être réduites à environ -0.9 V/ECS.

La figure IV.5 représente le voltammogramme cyclique de l'électrode FTO plongée dans une solution C (bain A + thiourée). Dans ce voltammogramme on remarque une diminution importante de la densité du courant de réduction de Cu à -0.2 mA/cm² dans le bain C par rapport au bain A (-1 mA/cm²).

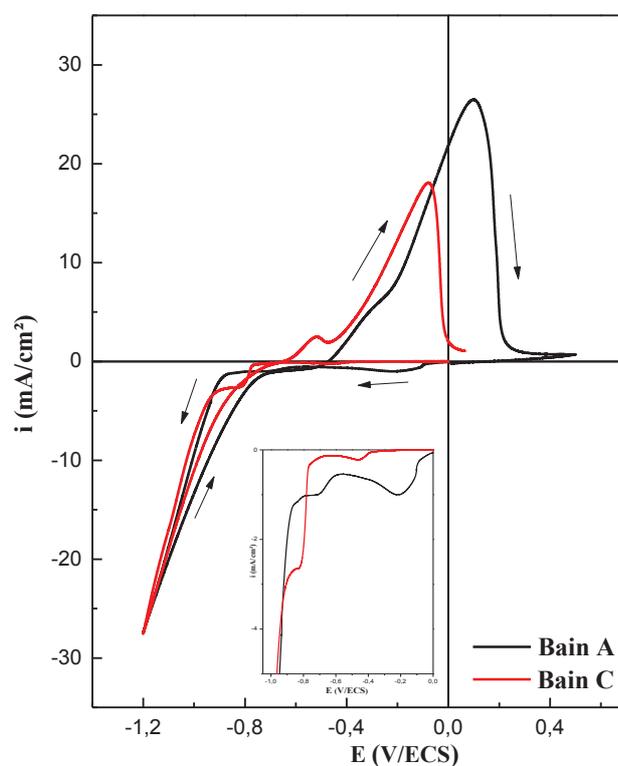


Figure IV.5 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode FTO lors de l'électrodéposition de l'alliage de Co-Cu dans le bain C (A+Tu), avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

Egalement, un décalage du pic cathodique de $E_{pc} = -0.21 \text{ V}$ à $E_{pc} = -0.45 \text{ V}$ est observé, et est attribué à la production de nouvelles espèces complexées de Tu avec des ions du Cu, qui inhibent la réduction cathodique des ions Cu^{2+} , et donc un blocage des sites actifs lors de l'électrodéposition de Co-Cu [10]. Ce blocage réduit considérablement la surface active nécessaire à l'électrodéposition ce qui conduit à une augmentation de la surtension et une diminution du courant de déposition.

La comparaison de cette figure avec les voltammogrammes de Cu et de Co pris individuellement dans une solution contenant la thiourée (Fig. IV.6), montre que le cuivre et le cobalt se réduisent sous deux formes dans la gamme allant de -0.3 à -1 V/ECS, et que les pics apparus dans le bain contenant les deux métaux ensemble comprend le chevauchement des pics de réduction des métaux individuels avec les pics de réduction des complexes de Co et Cu avec la thiourée.

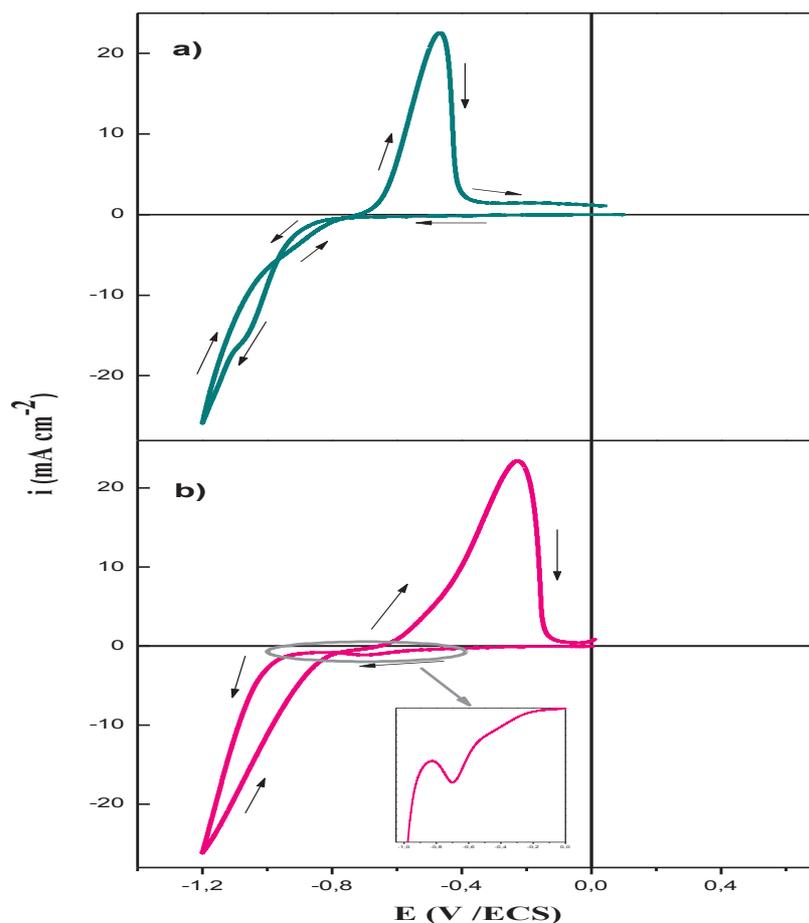


Figure IV.6 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode FTO lors de l'électrodéposition de : a) Cu et b) Co pris individuellement dans un bain thiourée, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

En raison de la différence entre les deux potentiels de déposition et de dissolution, dans les différents bains d'électrodéposition, un croisement a eu lieu entre les branches anodiques et cathodiques. Ce croisement est caractéristique d'une formation d'une nouvelle phase par un mécanisme de nucléation et croissance cristalline [11-13].

Afin de confirmer tous ces résultats de complexations des ions Cu^{2+} et Co^{2+} en présence de deux additifs, les dépôts sont caractérisés par spectroscopie infrarouge en transmission dans des pastilles de KBr. Le citrate est un composé organique donnant de nombreuses bandes d'adsorption en spectroscopie infrarouge. La plus importante est celle correspondant à l'énergie de vibration de la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) qui apparaît à 1625 cm^{-1} [14,15] sa présence à des nombres d'onde plus faibles que dans le cas de l'acide citrique (aux alentours de 1700 cm^{-1} [16]) est due à l'environnement électronique qui affecte sa vibration (COO^- au lieu de COOH). Les modes de vibration des méthyles (CH_2) couplés à cette fonction apparaissent vers 1425 cm^{-1} [17] mais cette vibration pourrait également être due à la fonction C-O [16]. Entre 2500 et 3600 cm^{-1} on trouve les modes de vibration des hydroxydes de l'eau adsorbée [18]. Le pic caractéristique de l'acide citrique qui a été retenu est le pic de la fonction carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) qui, par son intensité importante et sa position, ne peut pas être confondue avec d'autres pics.

Le spectre représenté dans la figure IV.7 décrit principalement les différentes bandes d'absorption caractéristiques de vibration et de déformation. Un déplacement du pic de vibration de la fonction carbonyle de 1625 cm^{-1} pour le citrate pur à 1617 cm^{-1} pour le citrate complexé a été observé. Ce déplacement est sans doute dû à la formation de la liaison M-O-C=O (avec M = Co ou Cu) qui perturbe la vibration du carbonyle [16].

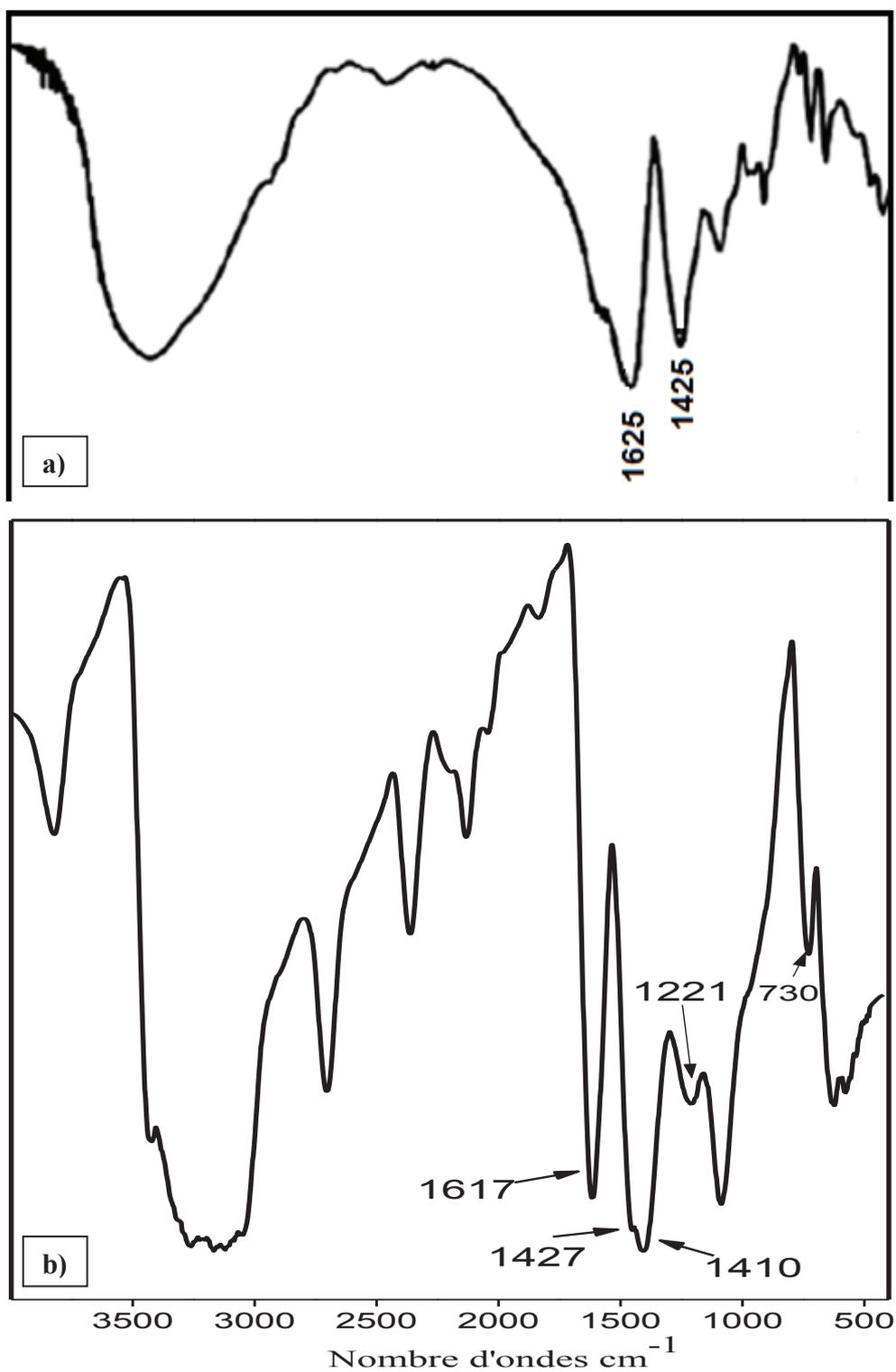


Figure IV.7 : Spectres infrarouges obtenus dans des pastilles de KBr dans une solution : a) citrate de sodium pur et b) poudre séchée d'une solution composée de la solution du bain B.

Par contre, en présence du thiourée il y a deux possibilités par les quelles la coordination des métaux avec de la thiourée peut se produire. D'après Kirubavathi et al. [19], la coordination avec le cobalt peut se produire soit via l'azote ou le soufre du thiourée. La plupart des métaux forment un complexe avec le soufre du thiourée. Le spectre représenté dans la figure IV.8 décrit principalement les différentes bandes d'absorption caractéristiques de vibration et de déformation. Une bande de vibration moyenne, apparue à 3374 cm^{-1} suivie par une autre à 3208 cm^{-1} caractéristique du groupement (NH_2). Il faut signaler ici que les bandes de vibration (NH_2) de thiourée n'ont pas été décalé vers les basses fréquences dans le dépôt contenant les complexes M-Tu ($\text{M} = \text{Co} / \text{Cu}$). Cela indique que les liaisons Metal-N (Co-N ou /et Cu-N) ne sont pas présentes dans les complexes [19]. En plus, les pics à 1470 cm^{-1} et à 1590 cm^{-1} dans thiourée pur sont dus à la vibration couplée de l'élongation de la liaison C-N et celle de déformation de NH_2 [20]. Ces derniers pics se déplacent vers des fréquences plus hautes à 1474 cm^{-1} et à 1619 cm^{-1} respectivement dans le spectre en présence des ions métalliques, suggérant en outre que la thiourée se lie aux ions métalliques par l'intermédiaire de soufre. La vibration C=S dans le complexe passant de 738 cm^{-1} dans thiourée pur à 728 cm^{-1} ; peut être attribuée à la formation d'une liaison Cu-S [21]. Ce déplacement peut être aussi attribué à l'interaction de thiourée via le soufre menant à la réduction de la densité électronique entre C-S. La vibration C = S à 1093 cm^{-1} dans la thiourée pur apparaît comme un doublet dans le complexe à 1102 cm^{-1} et à 1102 cm^{-1} , respectivement.

Les bandes infrarouges caractéristiques des complexes contenant les liaisons M-Tu sont les bandes de vibration situées à 466 cm^{-1} , qui peut être attribuer à la liaison Cu-S [21], ou/et Co-S [19].

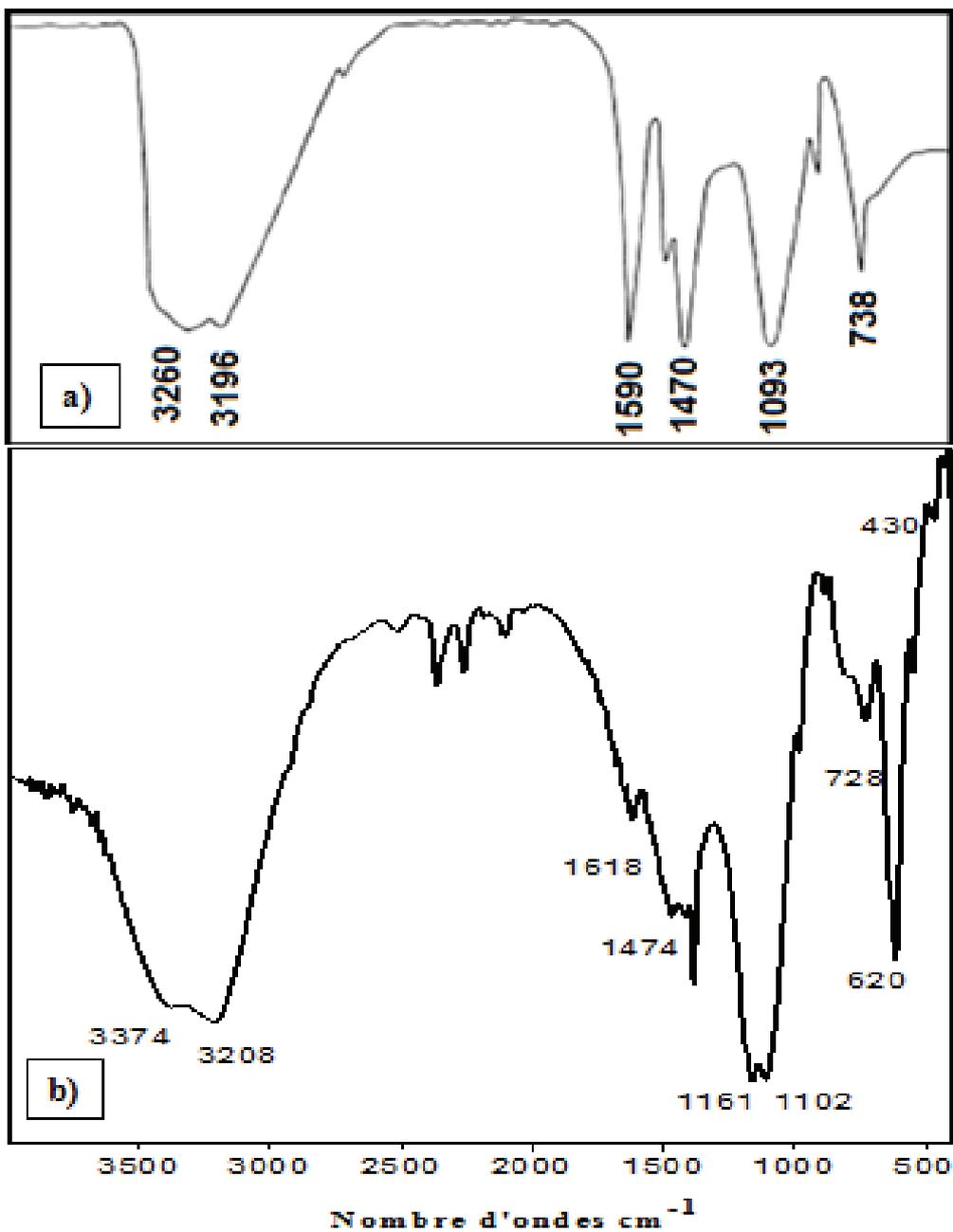


Figure IV.8 : Spectres infrarouges obtenus dans des pastilles de KBr dans une solution : a) Thiourée pur et b) poudre séchée d'une solution composée de la solution du bain C.

Le type d'interaction qui a lieu entre les ions métalliques (Co^{2+} et Cu^{2+}) et la thiourée est représenté schématiquement dans la figure IV.9. Comme cette interaction conduit à un transfert de la densité électronique de l'azote vers la liaison C-N, par conséquent un déplacement des fréquences se produira. En même temps, à cause de la charge positive partielle sur l'azote, une augmentation de fréquences d'élongation du N-H (symétrique et asymétrique), de 3196 cm^{-1} à 3208 cm^{-1} et de 3260 cm^{-1} à 3374 cm^{-1} , respectivement, est due à la présence du complexe métal-thiourée.

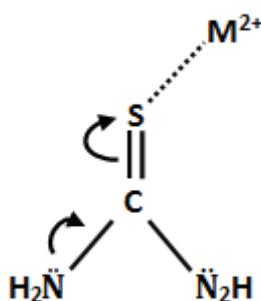


Figure IV.9 : Type d'interaction entre la thiourée et les ions métalliques ($M^{2+} = \text{Co}^{2+}$ et Cu^{2+})

IV.2.2 Transitoires du courant

Après avoir déterminé le potentiel de réduction de dépôt à partir des voltammogrammes cycliques en présence des deux additifs précédents, des courbes $i(t)$ ont été réalisées par chronoampérométrie. Cette dernière technique reste de loin un excellent choix pour l'étude du mécanisme d'électrocristallisation des métaux et des alliages, par l'utilisation des modèles théoriques appropriés déjà établis. Cette technique offre des informations sur le processus de nucléation-croissance qui n'est pas habituellement disponible avec d'autres techniques. La figure IV.10 montre les transitoires $i(t)$ obtenus à différentes valeurs du potentiel appliqués lors de la déposition de Co-Cu sur FTO en présence de citrate et thiourée. Les deux courbes obtenues montrent une allure sensiblement la même. Selon cette la figure, chaque courbe débute par un pic de courant capacitif provenant de la charge de la double couche et également de la formation des premiers germes sur des sites ou centres de nucléation, puis le courant croît du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe (formation d'une nouvelle phase). L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de

nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel [22, 23]. Durant cette phase, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs se fait à travers des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque site; le rayon de ces zones augmente avec le temps du fait de la croissance des germes et progressivement le recouvrement de ces zones a lieu conduisant ainsi à une zone de diffusion planaire. A partir de là, le courant décroît depuis la valeur maximale i_{\max} et tend vers le courant limite correspondant au transfert de masse linéaire décrit par la loi de Cottrel [24]:

$$i = \frac{nFD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (\text{IV.12})$$

où i est la densité de courant, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F est la constante de Faraday, D est le coefficient de diffusion, C_0 est la concentration des espèces dans la masse, et t est le temps.

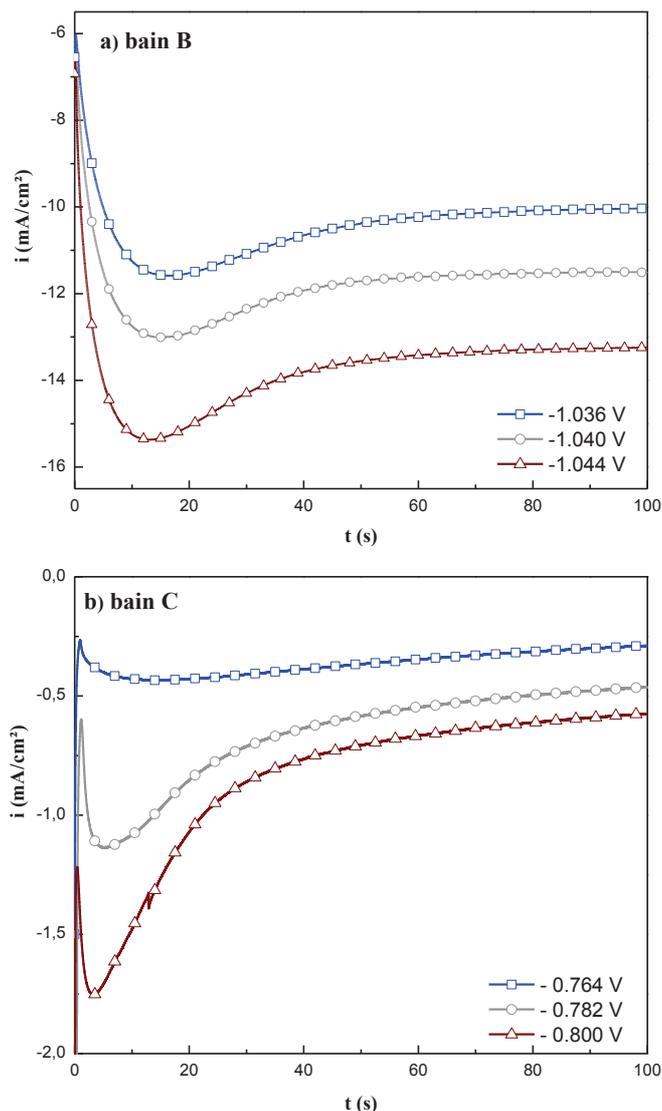


Figure IV.10 : Courants transitoires lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur FTO à différents potentiels appliqués pour deux bains différents : a) bain B (0.1 M citrate) et b) bain C (0.1 M Tu).

IV.2.3 Analyse numérique des transitoires

Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les équations des transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle [22, 23]. Les transitoires de courant potentiostatique peuvent être analysée sur la base du modèle théorique de Scharifker et Hills [22, 25], qui détermine le mécanisme de nucléation des réactions électrochimiques sous contrôle diffusionnel pour une croissance 3D. Dans ce modèle, il existe deux cas limites de nucléation: nucléation instantanée et nucléation progressive. La nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée et progressive peut être exprimée par les équations IV.13 et IV.14, respectivement [22, 23] :

$$(i/i_{max})^2 = 1.9542(t/t_{max}) \{1 - \exp[-1.2564(t/t_{max})]\}^2 \quad (IV.13)$$

$$(i/i_{max})^2 = 1.2254(t/t_{max}) \{1 - \exp[-2.3367(t/t_{max})^2]\}^2 \quad (IV.14)$$

Pour développer cette analyse, les courants transitoires dans la figure IV.10 ont été normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de t/t_{max} et représentés sur la figure IV.11 pour l'alliage granulaire Co-Cu obtenus dans les bains B et C, respectivement. Les courbes théoriques de la nucléation instantanée et progressive sont également montrées dans cette figure. Il est clair, pour les dépôts de Co-Cu en milieu citrate (Fig IV.11 a), les données expérimentales pour des temps de réaction relativement faibles ($t/t_{max} < 1$) sont en excellent accord avec le modèle théorique de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion dans la gamme des potentiels indiqués sur la figure. Toutefois, pour des temps de déposition un peu longs ($t/t_{max} > 1$), les données expérimentales sont relativement déviées du modèle théorique d'une nucléation instantanée, affichant un comportement intermédiaire. Les raisons exactes de cette déviation par rapport au modèle théorique sont dues probablement à la réaction concurrente de la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface d'électrode [26-29]. Ce comportement a été observé également lors de l'électrodéposition de Co-Cu à partir d'un bain classique (sans additifs) [30, 31]. Egalement, les mêmes observations sont valables pour les dépôts de Co-Cu en présence du Tu (Figure IV.11 b).

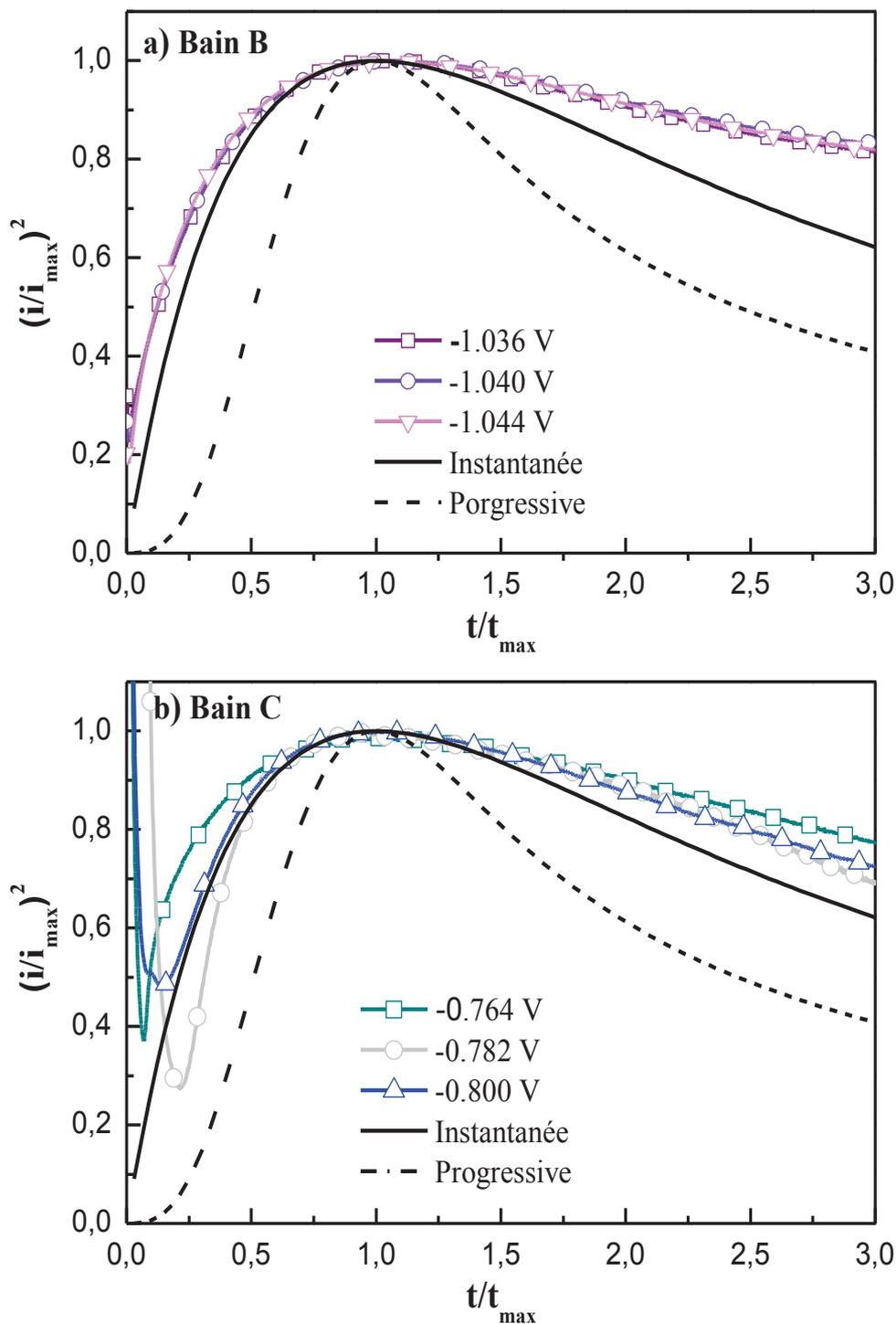


Figure IV.11: Transitoires des courants normalisés i/i_{max} en fonction t/t_{max} lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Co sur FTO à différents potentiels appliqués : a) bain B (0.1M citrate) et b) bain C (0.1 M Tu).

Afin d'élucider l'effet de la diminution de la concentration de thiourée, une étude a été réalisée dans ce sens. La diminution de la concentration de Tu dans le bain (0.05 M) sur les transitoires de courant et les courbes adimensionnelles correspondantes sont représentés sur la figure IV.12a et b, respectivement.

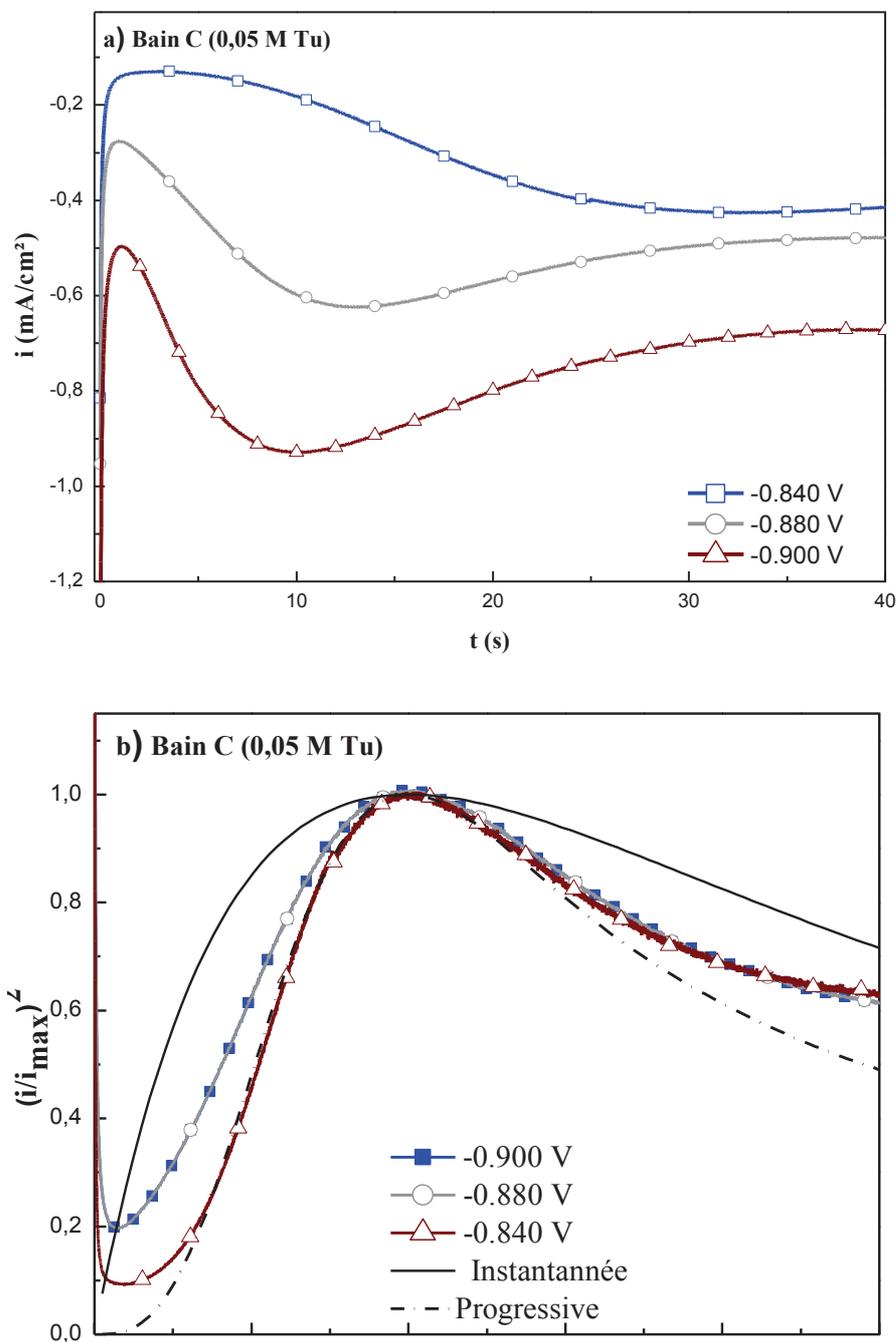


Figure IV. 12: a) Courant transitoire et b) Courbes adimensionnelles normalisées lors de l'électrodéposition de l'alliage Cu-Co sur FTO à différents potentiels appliqués en présence de Tu (0.05M).

Une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance (3D) sous contrôle diffusionnel est bien démontrée (Figure IV. 12a). Le mode de nucléation bascule vers un mode progressive à un potentiel de -0.84 V/ECS. Donc, il est important de noter ici qu'un ajout de thiourée en concentration faibles dans l'électrolyte semble avoir un effet sur la formation des grains dans les premiers instants de dépôts de Co-Cu. Il est admis que la thiourée a la propriété de modifier le processus d'électrodéposition et de croissance des germes en s'adsorbant sur la surface du substrat ou/et le dépôt [32-35].

Il existe deux catégories de facteurs qui déterminent l'adsorption : la nature du substrat et les facteurs d'adsorption. En présence d'un additif, la quantité d'ions électroactifs adsorbés à la surface de l'électrode est diminuée, les molécules d'additif s'adsorbant à leur place. Cette baisse de la quantité d'ions adsorbés peut s'apparenter à une baisse du coefficient de diffusion et par conséquent entraîne une modification de la quantité et de la répartition des sites actifs à la surface de l'électrode. La nucléation instantanée pour laquelle tous les nucléi se développent dans les premiers instants de dépôt n'est ainsi plus valable. Les sites actifs vont ensuite être libérés au fur et à mesure de la déposition, les molécules de l'additif se désorbant au cours du temps. Cette disponibilité croissante des sites explique ainsi l'obtention d'une nucléation de type progressif, nucléation pour laquelle de nouveaux nucléi se forment tout au long du processus de déposition.

IV.2.4. Détermination de quelques paramètres cinétiques

Une fois le type de nucléation est établi, il est possible de calculer le nombre total de site de nucléation (N). Selon la loi de la vitesse de nucléation et de croissance instantanée qui est été établie dans le bain citrate (0.1M) et thiourée (0.1M), N est égal à N_0 (la densité de sites actifs) et peut être déterminée par [27, 28]:

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{zFC}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (\text{IV.15})$$

où $N \approx N_0$ représente le nombre des sites actifs sur la surface FTO, C la concentration en masse, zF la charge molaire des espèces de dépôt électrolytique, M et ρ sont la masse moléculaire et la densité de matière déposée, respectivement.

Les valeurs de i_{\max} , t_{\max} et N_0 à différents potentiels sont représentées dans le tableau IV.3. A partir de ces valeurs, il est évident de remarquer que la présence de CS dans la solution fait augmenter i_{\max} et, par conséquent, fait réduire t_{\max} lorsque le potentiel augmente ; ce dernier se déplace vers des temps plus courts. Bien évidemment, cette caractéristique est typique de la

nucléation électrochimique d'une croissance d'une nouvelle phase (3D) sous contrôle diffusionnel. Les valeurs de N_0 sont tout à fait typiques d'une nucléation instantanée, qui est caractérisée par un faible nombre de sites actifs de nucléation (N_0). Egalement, ces valeurs diminuent lorsque le potentiel augmente ce qui indique un blocage des sites actifs par les différents complexes existants.

Une Confirmation du mécanisme de croissance peut être obtenue par extraction du coefficient de diffusion D , à partir des courbes transitoire. Selon le modèle de nucléation instantanée, D est lié à i_{max} et à t_{max} par [22, 23] :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(zFC)^2} \quad (IV.16)$$

Les valeurs de D à différents potentiels en présence de CS sont présentées dans le tableau IV.3. De l'équation ci-dessus, la valeur moyenne calculée sur D_{inst} était de $0,27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

-E V	t_{max} s	$-i_{max}$ mAcm ⁻²	$N_0 \cdot 10^{-5}$ cm ⁻²	$D \cdot 10^6$ cm ² s ⁻¹
1.036	16.20	11.58	2.38	0.24
1.040	14.87	13.00	2.12	0.27
1.044	12.92	15.37	2.03	0.32

Tableau IV.3: Valeurs de i_{max} , t_{max} , N_0 et coefficient de diffusion (D) pour l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur FTO en bain citrate (0.1 M).

Dans un bain contenant la thiourée (0.1 M), les valeurs de t_{max} , i_{max} , N_0 et D sont représentés dans le tableau suivant (Tableau IV.4) :

-E V	t_{max} s	$-i_{max}$ mAcm ⁻²	$N_0 \cdot 10^{-5}$ cm ⁻²	$D \cdot 10^8$ cm ² s ⁻¹
0.764	13,89	0,43	6.32	69.9
0.782	5,31	1,13	6.35	1.81
0.800	3,23	1,75	7.21	2.62

Tableau IV. 4 : Valeurs de i_{max} , t_{max} , N_0 et de coefficient de diffusion (D) pour l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur FTO en bain thiourée (0,1M).

On remarque que les temps et les densités du courant maximal observées dans le bain thiourée sont faibles par rapport au bain citrate, le nombre de site actif dans le bain citrate et thiourée est du même ordre que celui dans le bain sans additif ($N_0 = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$) [35-36], tandis qu'un facteur de 100 fois différence de deux degrés de magnitude pour le coefficient de diffusion est remarqué dans le bain thiourée ($D_{\text{moy}} = 6,62 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} / 0,68 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cette diminution de la valeur de D est expliquée par le fait que la thiourée se relie à l'ion métallique via son atome de soufre et modifie le mode de nucléation. Il existe des preuves solides que la thiourée forme des liaisons à la surface de l'électrode par l'intermédiaire de son atome insaturés de soufre, ce qui inhibe la diffusion des adatoms de cuivre et de cobalt à la surface et promouvoir des grains avec une structure plus fine [30-34]. Ainsi que la réaction de complexation avec les ions de Cu^{2+} et Co^{2+} qui réduit le nombre d'adatoms à diffuser vers l'électrode. Cette remarque peut être vérifiée en comparant la surface des pics de dissolution dans les deux bains, et qui prévoit que la quantité déposée dans le bain citrate est beaucoup plus importante que celle dans le bain thiourée. Cette baisse de la quantité d'ions adsorbés peut s'apparenter à une baisse du coefficient de diffusion et entraîne une modification de la quantité et de la répartition des sites actifs à la surface de l'électrode.

Comme il a été montré précédemment, l'étude des premiers stades de nucléation-croissance lors de l'électrodéposition du Co-Cu en présence du 0.05M Tu a montrée l'existence d'un mode de nucléation progressive. Une autre méthode pour confirmer cette nucléation progressive consiste à une représentation des parties initiales (courts temps) des transitoires du courant (Fig. IV.13a) i en fonction du $t^{3/2}$ (Figure IV.12) tracé à partir de l'équation [24]:

$$i = zFD^{1/2}C^{1/2}AN_{\infty}k't^{3/2} \quad (\text{IV.17})$$

Cette équation décrit la densité du courant du système à des temps relativement courts, c'est à dire pour les premiers instants de dépôt (quelques ms) sans chevauchement de zones de diffusion. La linéarité de ces courbes confirme bien le type de nucléation progressive.

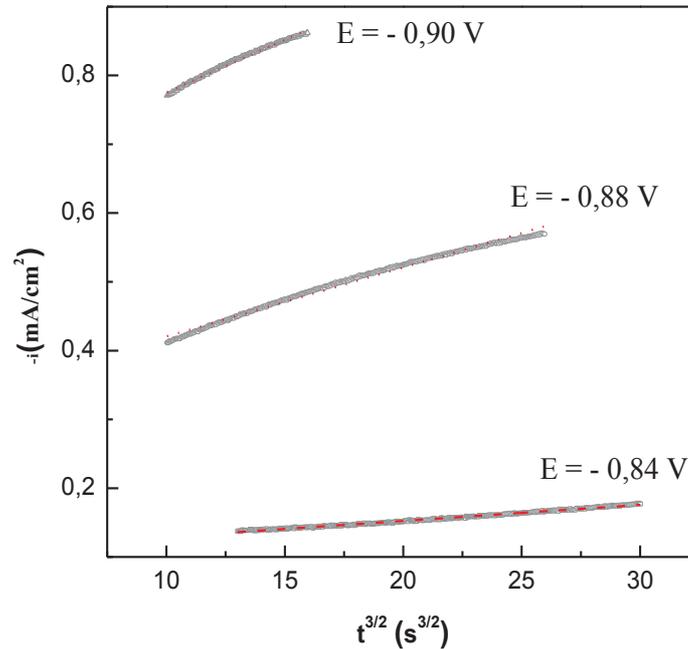


Figure IV. 13 : Représentation graphique de la partie descendante des transitoires de la figure IV. 12a.

Pour une nucléation de type progressive, le taux de nucléation (AN_{∞}) peut être calculé en utilisant la densité de courant maximal suivant l'équation (IV.18) [36] :

$$AN_{\infty} = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (\text{IV.18})$$

Où A est la constante du taux de nucléation, N_{∞} la densité des sites actifs, zF la charge molaire transférée durant le processus de l'électrodéposition, c la concentration, M et ρ la masse molaire et la masse volumique. Les valeurs de AN_{∞} tirées de cette dernière équation sont représentées sur la figure IV.14 en fonction du potentiel appliqué pour un bain de Tu (0.05 M).

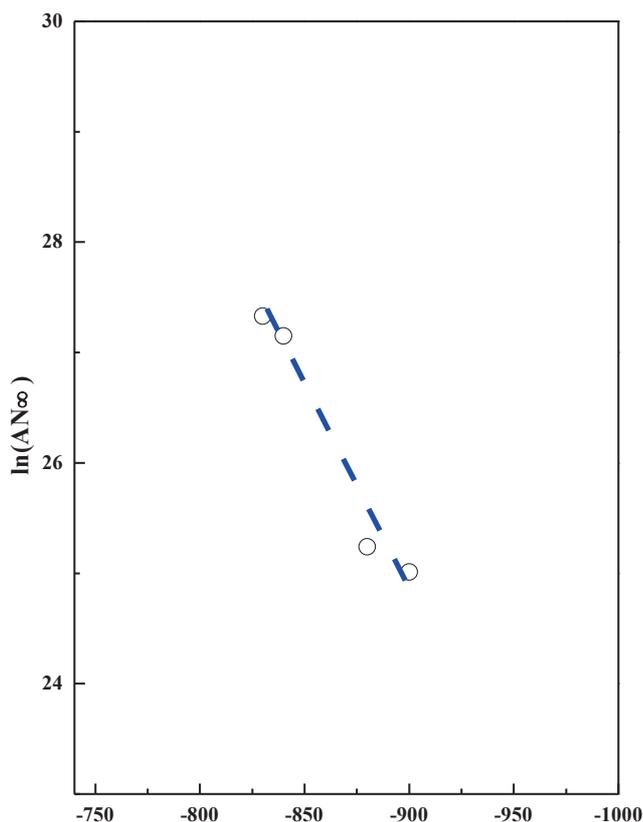


Figure IV.14 : Représentations d' AN_{∞} en fonction du potentiel appliqué, bain $A+ 0,05M$ Thiourée.

D'après cette figure, l'augmentation exponentielle de AN_{∞} avec le potentiel appliqué est généralement admise comme une augmentation de taux de nucléation avec le potentiel. Ceci en accord avec les travaux du modèle de la nucléation classique de Budevski et al. [37] ou $N \propto \exp(-\Delta G_c / KT)$, tel que ΔG_c est l'énergie nécessaire pour la formation d'un nuclei critique, K est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. A partir de la tangente de $\ln(AN_{\infty})$ en fonction de E on peut remonter au nombre d'atomes ou de molécules nécessaires à la formation d'un nucléon stable (critique) thermodynamiquement [32] :

$$\left(\frac{\delta \ln AN_{\infty}}{\delta E}\right) = (n^* + \alpha) \frac{zF}{kT} \quad (IV.19)$$

avec n^* le nombre d'atomes ou de molécules nécessaire à la formation d'un nucléon stable critique thermodynamiquement et α le coefficient de transfert électrochimique.

$N_{crit} = 0.93$, la valeur de $N_{crit} < 1$ obtenue pour l'alliage Co-Cu en présence de 0,05 M thiourée est en accord avec l'inhibition du processus de nucléation du dépôt déjà discuté.

Aussi, la valeur de $N_{crit} < 1$ indique que chaque atome adsorbé peut être considéré comme un cluster stable dans cette gamme de potentiel, ce qui n'est pas surprenant pour l'électrodéposition des métaux sur des substrats semi-conducteurs [36, 38, 39]. Pour le dépôt de métaux sur des semi-conducteurs, la taille du nucléon critique a été signalée comme étant proche de l'unité [37].

Le tableau IV.5 rassemble quelques paramètres cinétiques pour ce mode de nucléation progressive.

-E V	t_{max} s	$-i_{max}$ mAcm ⁻²	D .10 ⁸ cm ² s ⁻¹
0.840	32.70	0.42	98.57
0.880	12.82	0.62	82.55
0.900	9.67	0.93	1.38

Tableau IV.5 : Valeurs de i_{max} , t_{max} , N_0 et coefficient de diffusion (D) pour l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur FTO en bain Thiourée 0,05M.

IV.3 Mesures par impédances électrochimiques

L'impédance électrochimique a été utilisée pour obtenir plus des informations concernant l'influence des additifs sur le transfert de charge durant le processus de déposition de Co-Cu. L'ensemble des diagrammes d'impédance est tracé avec une amplitude de 10 mV et en mode potentiostatique à -1.1 V/ECS.

La courbe d'impédance représentée sur la figure IV.15, relative à l'électrode FTO plongée dans l'électrolyte support, montre clairement la présence d'une seule boucle. La gamme des hautes fréquences (HF) > 63 kHz correspond à la réponse de l'électrolyte. La boucle observé correspond à la réponse de l'électrode c'est-à-dire au processus de transfert de charge ($R_{ct} = 56 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). La capacité de la double couche est de $22.6 \mu\text{F cm}^{-2}$.

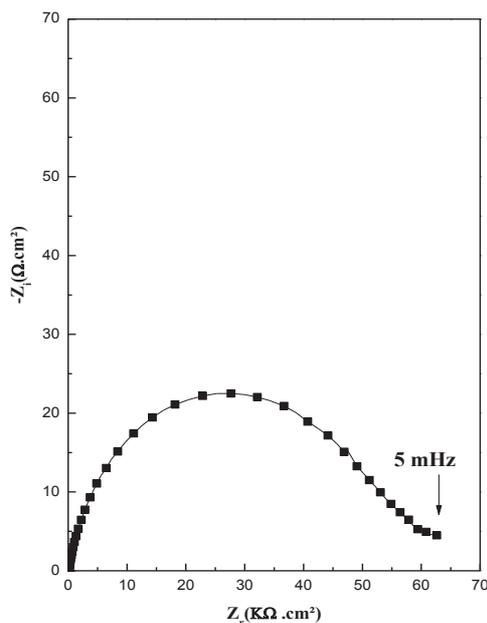


Figure IV.15 : Diagramme de Nyquist réalisé dans une solution de $1M Na_2SO_4 + 0.5M H_3BO_3$ d'un substrat FTO. La gamme de fréquence est comprise entre 63 KHz et 5 mHz.

Les diagrammes de Nyquist dans la région de fréquence de 63 KHz à 5 MHz lors de l'électrodéposition de Co-Cu dans différents bains sont présentés sur la figure IV.16. L'analyse du spectre d'impédance de film Co-Cu (bain A) montre que celui-ci présente une forme semi-circulaire dans la région des hautes fréquences, caractéristiques d'un processus de transfert de charge (Fig. IV.16.a). De plus, ce diagramme permet d'évaluer une résistance d'électrolyte R_e (point d'intersection à haute fréquence entre la boucle et l'axe des réels) à une centaine d'ohm.

On note que l'ensemble des diagrammes présente presque la même allure. Cependant, on observe qu'en présence des additifs organiques, les diamètres de ces boucles, traduisent une résistance de polarisation ou de transfert de charge R_{tc} , augmentent, rendant compte d'un blocage du processus faradique de transfert de charge au niveau de l'interface électrode/électrolyte. Les valeurs de R_{tc} ainsi que celles de la capacité de la double couche ont été évaluées à partir de ces diagrammes sont rassemblées dans le tableau IV.6.

Bain	A	B	C
R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	336	3627	708
C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	843	242	315

Tableau IV.6: Valeurs de R_{tc} et C_{dl} de l'alliage Co-Cu élaboré à partir des différents bains

Il est important de signaler que la capacité de la double couche C_{dl} décroît en présence des additifs, traduisant ainsi un recouvrement partiel par les molécules organiques adsorbées et donc la réduction de la surface active de l'électrode.

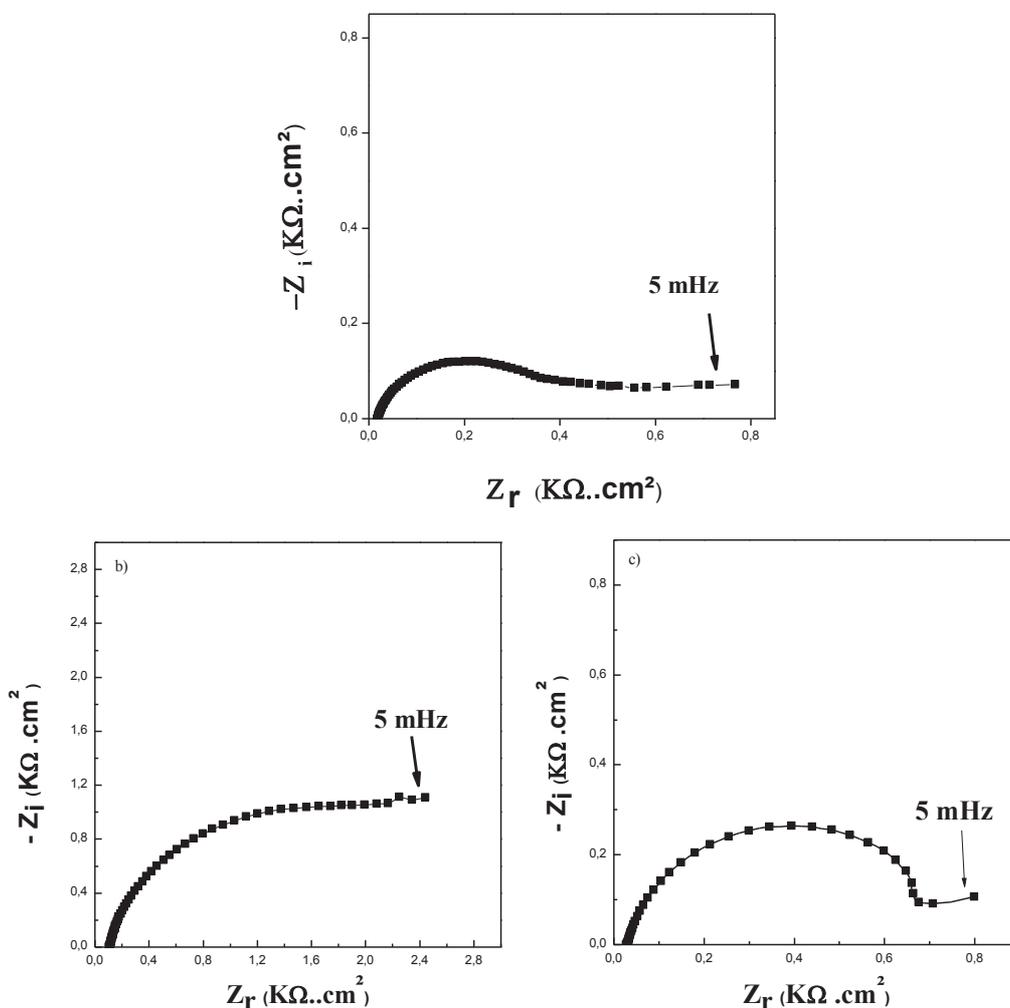


Figure IV.16: Diagrammes de Nyquist réalisés lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur une électrode de FTO à un potentiel de -1.1 V/ECS dans: a) bain A, b) bain B, c) et bain C. La gamme de fréquences est comprise entre 63 KHz et 5 MHz.

En revanche, pour la concentration de 0.05M de thiourée (Figure IV.17), on remarque qu'une plus grande valeur de $R_{tc} = 797.3 \text{ ohm.cm}^2$ a été observé par rapport au bain C.

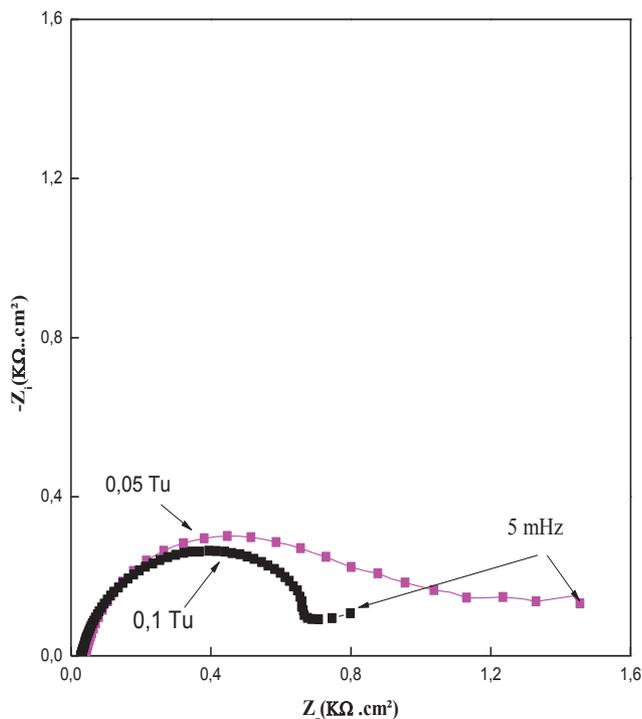


Figure IV.17 : Diagramme de Nyquist réalisé lors de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur une électrode de FTO en présence de 0.05M thiourée. La gamme de fréquences est comprise entre 63 KHz et 5 mHz.

IV.4 Conclusion

Nous avons au cours de ce chapitre montré que les additifs ont une influence significative sur le processus de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat FTO.

L'étude menée par voltampérométrie cyclique pour chaque bain montre des différences suivant la nature de l'additif envisagé. En effet, pour l'électrolyte qui contient le citrate (bain B), les deux pics de réduction liée à la formation du Cu et du Co sont rapprochés. Dans le processus anodique, le seul pic observé est lié à la dissolution de l'alliage Co-Cu. Dans le bain qui contient la thiourée (bain C), une réduction de la densité de courant et un décalage du pic de réduction cathodique vers des valeurs plus négatives ont été attribués à la

production de nouvelles espèces provenant de la réaction de Tu avec des ions cuivre et qui inhibent le processus cathodique des ions à réduire.

L'étude de la nucléation a permis de déterminer les processus de croissance électrochimique intervenant dans les premiers instants de l'électrodéposition de l'alliage granulaire Co-Cu sur FTO. L'étude de nucléation a montré que les cristallites du Co-Cu se développent selon une nucléation de type instantané en 3D. Certaines disparités ont pu être remarquées entre les courbes à différents potentiels, disparités dues à la présence des réactions auxiliaires comme la réduction de l'hydrogène. L'ajout de thiourée à l'électrolyte de base avec des faibles concentrations fait modifier le mode de nucléation instantanée vers un mode progressive, en s'adsorbant sur la surface de l'électrode et réduisant ainsi la surface active pour la déposition. Il en résulte une diminution du coefficient de diffusion et une augmentation de la résistance de transfert de charge. La détermination de nombre de sites actifs de nucléation (N_0) a permis aussi de mettre en évidence différentes tendances. Une comparaison des résultats obtenus a révélé qu'une modification de nombre de sites actifs de nucléation est obtenue en fonction de la nature de l'additif utilisé.

Les résultats obtenus par impédance électrochimique ont montré que l'impédance mesurée de l'alliage granulaire Co-Cu correspond à l'impédance de la couche formée sur FTO. Cette impédance se caractérise par une boucle capacitive haute fréquence. La résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente et la capacité de la double couche C_{dl} diminue pour les films élaborés à partir des bains en présence d'additifs. Cette évolution est très probablement liée à la réduction de la surface active de l'électrode résultant du blocage des sites actifs par les molécules adsorbées.

Références Bibliographiques

- [1] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou. *Electrochim. Acta.* 50 (2005) 5022.
- [2] E. Gómez, S. Pané, E. Vallés. *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 146.
- [3] S.S Abd El-Rehim, S.M Abd El-Wahab, S.M Rashwan, Z.M Anwar. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 237.
- [4] M.Q, Arganaraz, C. I, Vazquez, G. I. Lacconi, J. *Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [5] J, Garcia-Torres, E, Vallés, E, Gómez. *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 5760.
- [6] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos. *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 2155.
- [7] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia. *Trans . Inst. Metal. Fin.* 89 (2011) 3.
- [8] L. Mentar. *Ionics* 18 (2012)223.
- [9] Y. Liu, W. Wang, J. *Electrochem. Soc* 159 (2012) D375.
- [11] M.B.Q. Arganaraz, C.I. Vazquez, G.I. Lacconi, J. *Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [12] Y.A. Ivanova, D.K. Ivanova, A.K. Fedotov, E.A. Streltsov, S.E. Demyanov, A.V. Petrov, E.Y. Kaniukov, D. Fink, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 9163.
- [13] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, J. *Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 1098.
- [14] E.Pretsch, P. Buhlmann, C. Affolter (2000). *Structure determination of organic compounds. Tables of spectra data.* New York, Spinger.
- [15] S. M. Montemayor, L. A. Garcia-Cerda, J. R. Torres-Lubian , O. S. Rodriguez-Fernandez. *Materials Research Bulletin* 43(5) (2008) 1112.
- [16] M. Racuciu, D. E. Creanga, A. Airinei *European Physical Journal. E* 21(2): (2006) 117.
- [17] C. M. Cheng, G. Kou, X. L. Wang, S. H. Wang, H. C. Gu, Y. J. Guo. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321(17)(2009) 2663.
- [18] B. Grzeta, M. Ristic, I. Nowik, S. Music. *Journal of Alloys and Compounds* 334 (2002) 304.
- [19] K. Kirubavathi, K. Selvaraju , R. Valluvan , S. Kumararaman. *Mater. Lett.* 61 (2007) 4173.
- [20] D. Tiwari , T.K.Chaudhuri , T.Shripathi , U.Deshpande , R.Rawat. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 113 (2013) 165.
- [21] H. Patin, G. Mignani C. Mahé, J. Y. Le Marouille, T. G. Southerm, A. Benoit et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*,179 (1980) 315.
- [22] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.

- [23] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [24] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [25] M. Gu, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4443.
- [26] A. Radisic, J.G. Long, P.M. Hoffman, P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C41.
- [27] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 2901.
- [28] L.O.S. Bulhoes, L.H. Mascaro, *J. Solid. State. Electrochem*, 8 (2004) 238.
- [29] F.R. Bento, L.H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [30] Ma. Bernarda Quiroga Arganaraz, Cecilia I. Vazquez, Gabriela I. Lacconi. *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 95.
- [31] C.B. Shen , D.Y.Han , Z.M. Ding. *Mat. Chem. Phys.* 109 (2008) 417.
- [32] M. S. Kang, S. Kim, K. Kim, J. J. Kim, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 3761.
- [33] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos. *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 2155.
- [34] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [35] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *"Electrochemical Phase Formation and Growth: An "Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition"*, VCH, Weinheim (1996).
- [36] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3255.
- [37] E.C. Munoz, R.S. Schrebler, P.K. Cury, C.A. Suarez, R.A. Cordova, C.H. Gomez, R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21109.

Chapitre V

**Effet des additifs sur les propriétés des
dépôts de Co-Cu**

Il est admi que l'addition des faibles quantités des composés organiques (additifs) aux bains électrolytiques lors de l'électrodéposition des métaux, alliages, semi-conducteurs, ...conduit à des changements plus ou moins important sur les caractéristiques des dépôts obtenus. Mais l'influence de ces nouveaux composés rendrait l'interprétation de certaines propriétés plus difficile, surtout les propriétés magnétiques. Dans la littérature, ces additifs étant signalés comme susceptibles d'influencer la croissance des grains et de jouer sur la morphologie et la microstructure des dépôts [1-5]. Ainsi, Fisher [6] a montré que l'ajout de la saccharine favorise la croissance de la phase cfc de Co au détriment de la phase hc, ce qui conduit à une diminution du champ coercitif du dépôt obtenu en présence de cet additif.

Dans cette partie, différentes caractérisations ont été réalisées sur nos dépôts à savoir : les caractérisations morphologique par microscopie à force atomique (AFM) et par Microscopie électronique a effet de champ (FESEM), structurale par diffraction des rayons X (DRX) et magnétique par magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM). Ces analyses ont porté sur des échantillons électrodéposés dans des bains électrolytiques en absence (Bain A) et en présence de deux additifs (Citrates de sodium et Thiourée). La nomenclature adoptée pour ces bains est la suivante:

- Bain A : Sans additif
- Bain B : A+ Citrate de sodium.
- Bain C : A+ Thiourée (TU).

L'utilisation de ces deux additifs vise la comparaison des propriétés des dépôts obtenus, après avoir précisé les conditions d'élaboration en fixant le potentiel de déposition, le temps de dépôt, la charge électrique consommée (pour avoir une épaisseur homogène), ainsi que la concentration des additifs.

Dans ce chapitre, nous étudierons les effets des additifs sur :

- la topographie (via la rugosité RMS et la taille des grains) et la morphologie des alliages granulaires à partir d'une étude des images obtenues par AFM et par FESEM.
- la structure cristalline des dépôts obtenus à partir des différents bains par DRX.
- les propriétés magnétiques (cycles d'hystérésis) des couches à l'aide de l'AGFM à température ambiante.

V.1 Effet des additifs sur la morphologie

V.1.1 Détermination de la rugosité des dépôts par AFM

Des analyses morphologiques par AFM et des mesures de rugosité ont été réalisées sur des films élaborés à un potentiel de -1.1 V/ECS durant 3 mn sur des substrats de FTO à partir des trois bains cités précédemment (Fig. V.1).

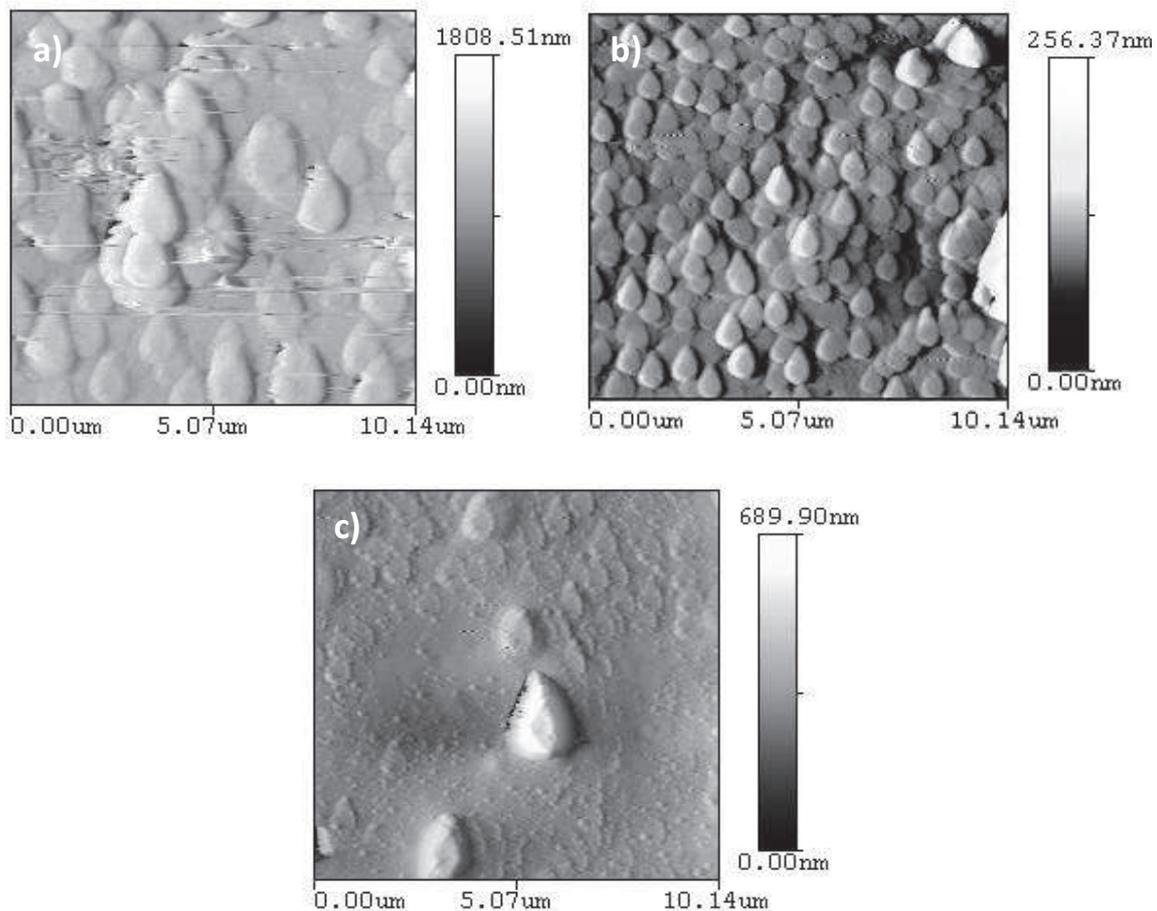


Figure V.1 : Images AFM en 2D d'une série de dépôts obtenus à partir des trois bains différents : a) bain A, b) bain B, et c) bain C.

Sur ces images, l'effet de la présence et la nature de l'additif sur la morphologie des dépôts est bien marqué. Pour un dépôt obtenu à partir d'un bain sans additif (bain A), la surface de l'échantillon est constituée des grains de grandes tailles de l'ordre de micromètre (μm). Par contre l'image de l'échantillon obtenu dans le bain citrate (Fig. V.1b) indique une morphologie similaire avec des grains homogènes, plus fins et d'ordre nanométrique, distribués uniformément sur la surface du substrat. Quant au dépôt réalisé à partir d'un bain

contenant la thiourée, la surface de l'échantillon apparaît comme inhomogène présentant des grains distribués aléatoirement sur la surface.

Afin de quantifier cette étude morphologique, les valeurs de la rugosité de surface connue par l'abréviation anglaise "*Root Mean Square*" (RMS), sont rassemblées dans le tableau V.1. Ces valeurs indiquent clairement une rugosité plus faible pour les échantillons obtenus en présence des additifs par rapport à celle des échantillons obtenus dans un bain sans additif (ceci quelque soit la nature de l'additif). Cette évolution a été déjà constatée dans la littérature lors de l'étude de l'influence des additifs sur la morphologie des films minces [1, 7]. En effet, pour le film élaboré sans le bain A, la valeur de RMS est de l'ordre de 147.13 nm. Cette RMS est passée à 11.44 nm pour le bain B (citrate), et à 69.29 nm pour le bain C, réduisant ainsi la rugosité d'un facteur de 12 et de 2 dans les deux derniers bains, respectivement. Cette différence de rugosité est due à la nature de l'additif qui, par son mode de complexation, des ions Cu^{2+} et Co^{2+} influence énormément la croissance du cristal.

Bains	A (sans additif)	B (citrate)	C (Tu)
Rugosité (RMS) : (nm)	147	11.4	69.3

Tableau V.1 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des alliages granulaires de Co-Cu obtenus dans les trois bains A, B et C.

V.1.2 Analyse morphologique par FESEM

Dans la partie précédente, il a été montré que l'ajout d'additifs dans les bains électrolytiques induit des variations notables sur la rugosité des dépôts. Il est donc important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par l'ajout d'additif par Microscopie électronique à effet de champ (FESEM). Cette caractérisation a été réalisée en partie au Département de Génie des Procédés à l'Université de Bejaïa et également au Centre de recherche et des études avancées (CINVESTAV) à l'Institut National Polytechnique de Mexico, Mexique.

La figure V.2 montre une série d'images FESEM des échantillons obtenus à partir des bains précédents. D'après ces images, il semble que la surface des dépôts Co-Cu n'est pas

homogène pour les trois bains, et montre des grains de tailles différentes suivant la nature de l'additif. Des images similaires sont obtenues par divers groupes de chercheurs [2-9].

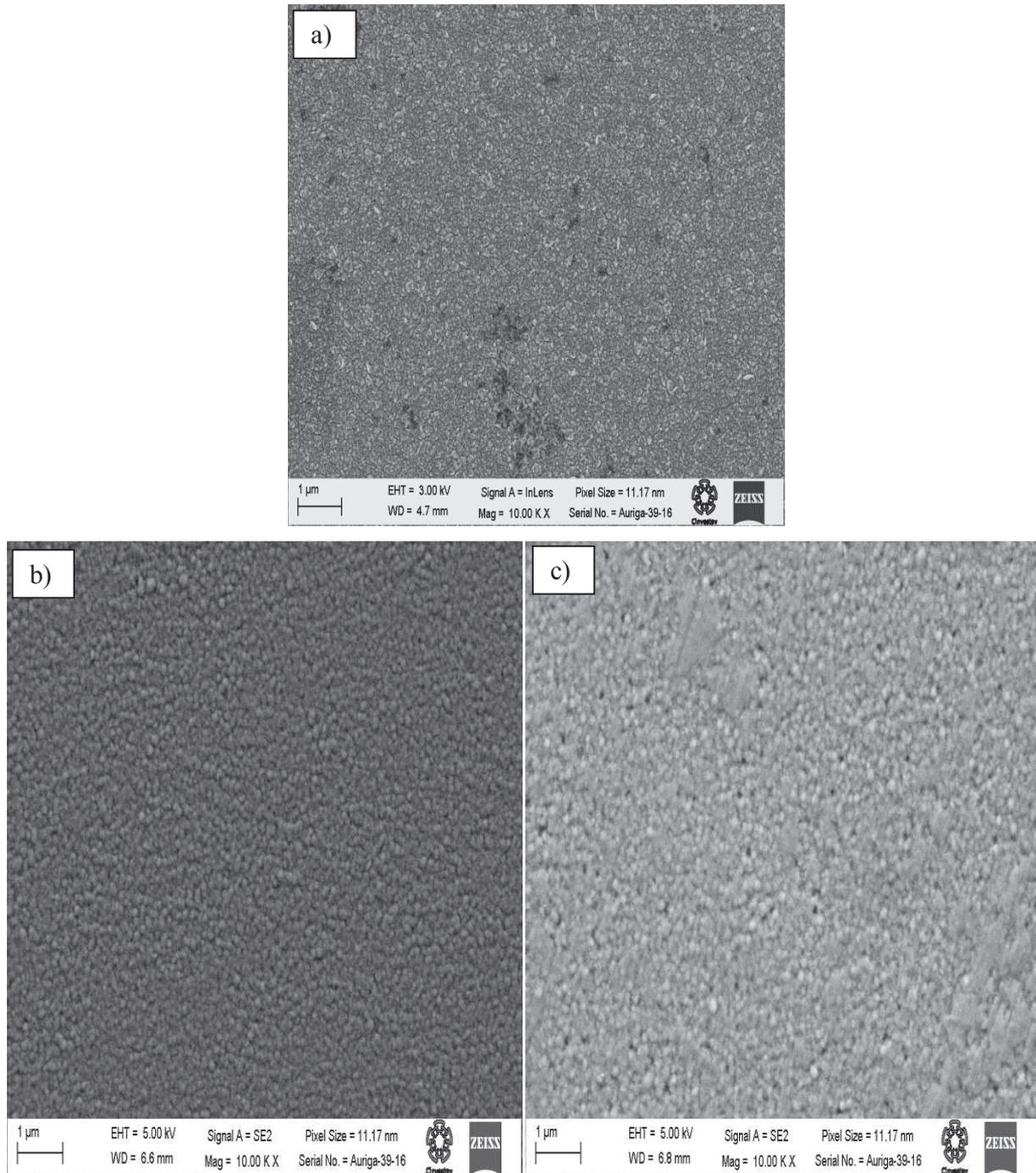


Figure V.2 : Images FESEM des films d'alliages granulaires Co-Cu électrodéposés sur FTO à un potentiel constant de -1.1 V/ECS pendant 3 min dans: a) bain A, b) bain B, et c) bain C.

Pour mieux visualiser la forme des grains et des agrégats, un grossissement des images précédentes a été réalisé (Figure V.3). Effectivement, ces images montrent la présence des

grains de formes différentes. Ainsi, pour le bain A, on remarque la présence des agrégats inhomogènes (Fig.V.3a'), de différentes tailles.

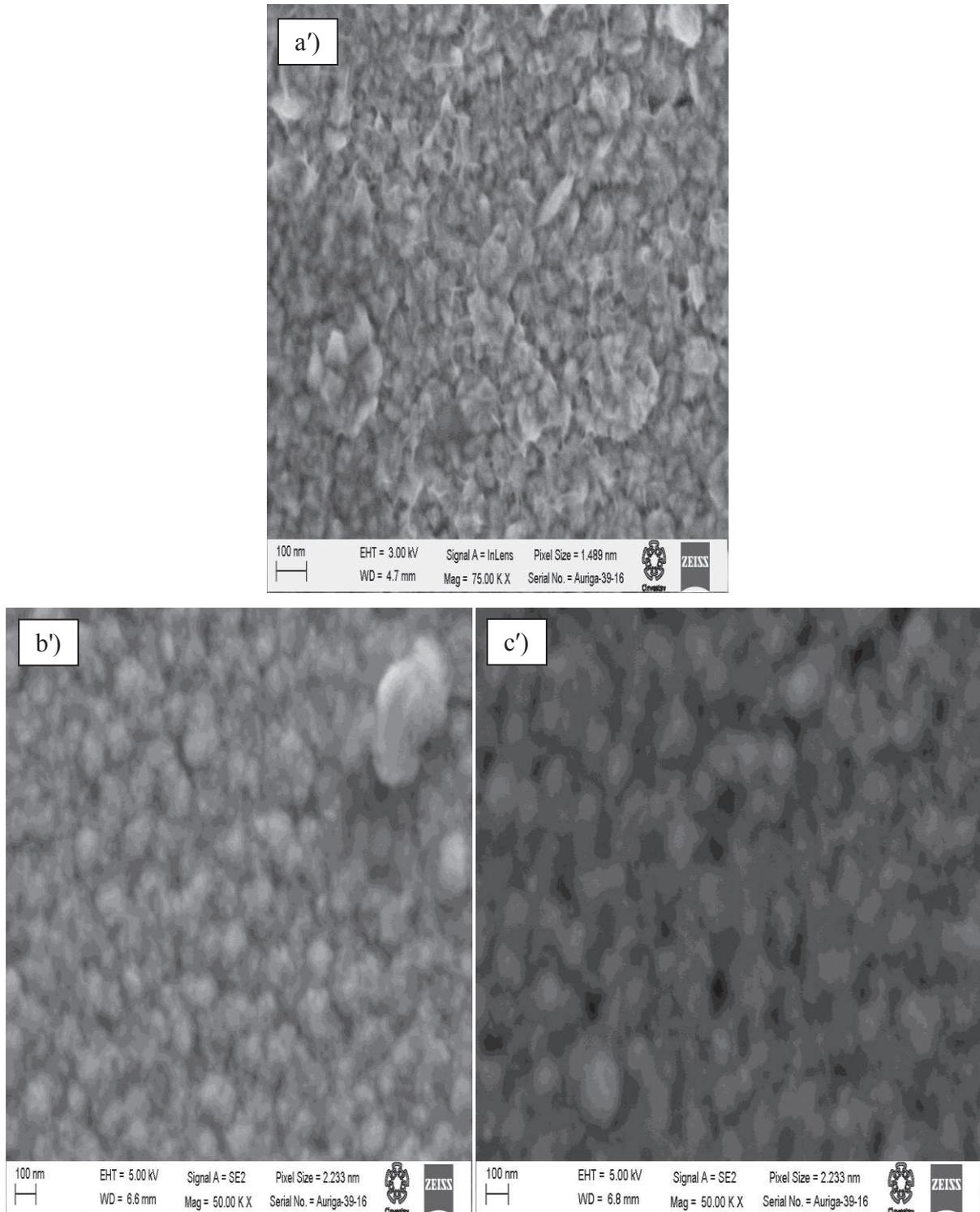


Figure V.3: Grossissement des images FESEM de la figure précédente (Fig. V.2).

En revanche, le dépôt obtenu à partir du bain B montre une morphologie homogène avec une répartition presque homogène des grains en surface de l'échantillon (Fig.V. 3b'). Ces grains ont une forme presque sphérique avec des tailles relativement faibles ; ceci est en bonne corrélation avec la valeur faible de la rugosité du film déposé à partir de ce bain. Enfin, la figure V.3c' présente un dépôt obtenu à partir du bain C. L'examen de la surface montre des grains de mêmes tailles, légèrement supérieures à celles des grains du dépôt obtenu dans le bain B, ceci en accord avec les mesures de rugosité (§ V.1.1). Il est admis d'après la littérature, que ce dernier additif réduit également la taille des grains [8-10].

Il est possible de cartographier les échantillons pour obtenir une image significative de la répartition des éléments d'une surface par Microscopie électronique à effet de champ (FESEM) couplé avec l'analyse chimique EDX. Donc, pour nos échantillons, l'image obtenue est une cartographie spectrale d'un alliage Co-Cu (i.e. un spectre EDX stocké par pixel). Les temps d'acquisition pour une résolution satisfaisante et les performances de bruit peuvent prendre de 30 minutes à 12 heures, car une gamme complète EDX est construite à partir de chaque point de l'image. La figure V.4 présente des images de distribution des éléments obtenues par la technique FESEM des films d'alliages granulaires Co-Cu électrodéposés sur FTO dans trois bains différents : a) bain A, b) bain B, et c) bain C. Pour chaque bain, sont présentées trois images distinctes montrant l'alliage Co-Cu, le Cu et le Co, respectivement. L'examen de ces images, dans ces conditions, montre qu'il y a une déposition plus importante de cobalt que celle de cuivre, que le cuivre se dépose plus en présence des additifs. Il semble que les grains de cobalt sont légèrement de faible taille comparés à ceux du dépôt obtenus à partir du bain A.

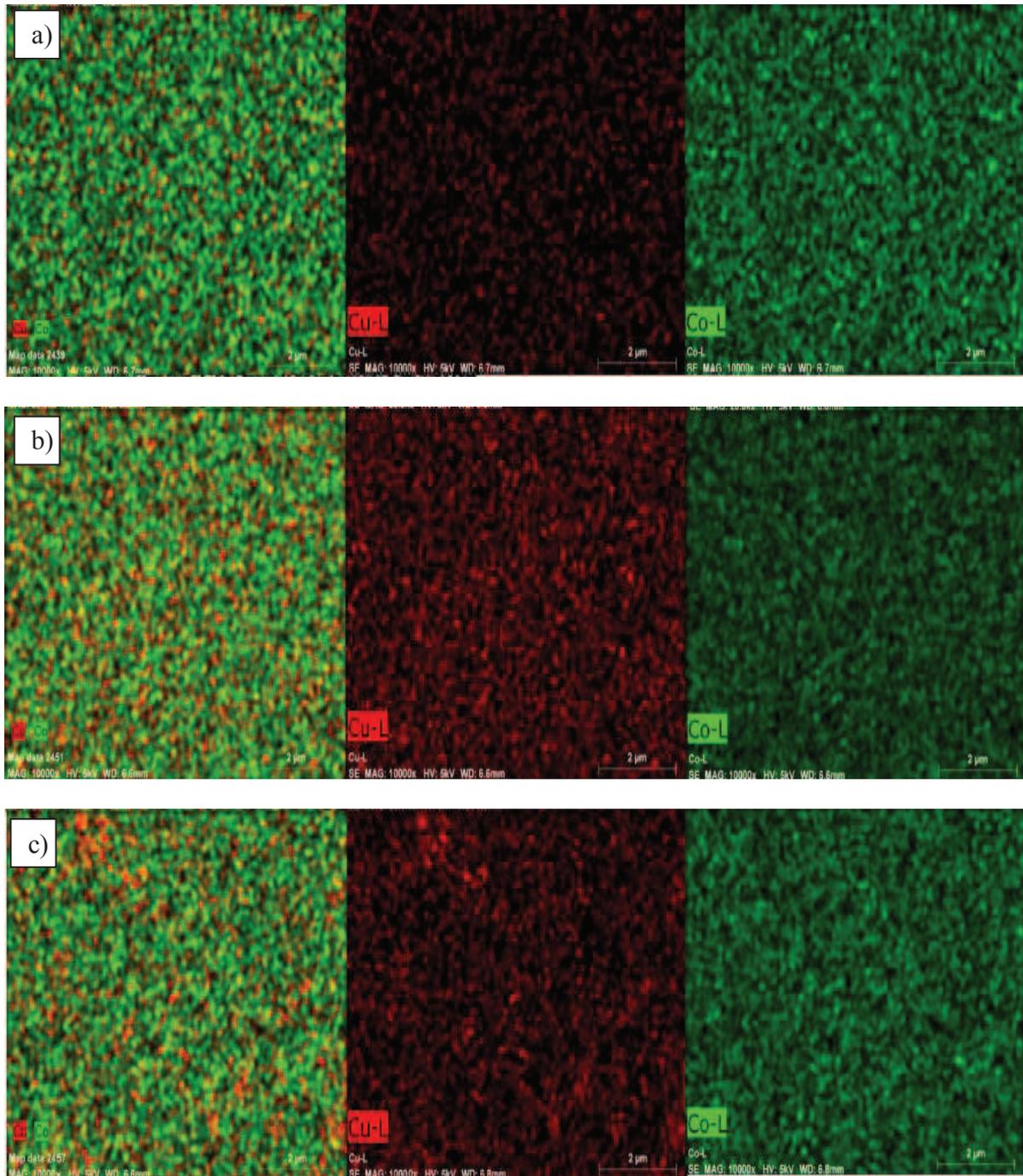


Figure V.4: Images de distribution des éléments obtenues par la technique de Microscopie électronique à balayage à émission de champ (MEB-EC) couplé avec l'analyse EDX des films de Co-Cu électrodéposés sur FTO à un potentiel constant de -1.1 V/ECS pendant 3 min dans: a) bain A, b) bain B, et c) bain C.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) permet une analyse locale ou globale des échantillons. La figure V.5 représente les spectres d'analyse de la composition chimique obtenues par EDX des films de Co-Cu électrodéposés sur FTO à un potentiel constant de -1.1 V/ECS pendant 3 min dans trois bains différents: a) bain A, b) bain B, et c) bain C. Les analyses EDX révèlent que la teneur en cuivre est plus importante dans les bains d'additifs (Tableau V.2). Il semble qu'une déposition préférentielle de cuivre dans les bains B et C ait lieu suite à la formation de complexes de cobalt stables, empêchant ainsi la réduction du cobalt sur la surface de l'électrode.

	bain A	bain B	bain C
Cobalt	78.69	68.78	63.62
Cuivre	21.31	31.22	36.38

Tableau V.2 : Composition chimique des échantillons obtenus par EDX des films de Co-Cu dans les bains A, B et C.

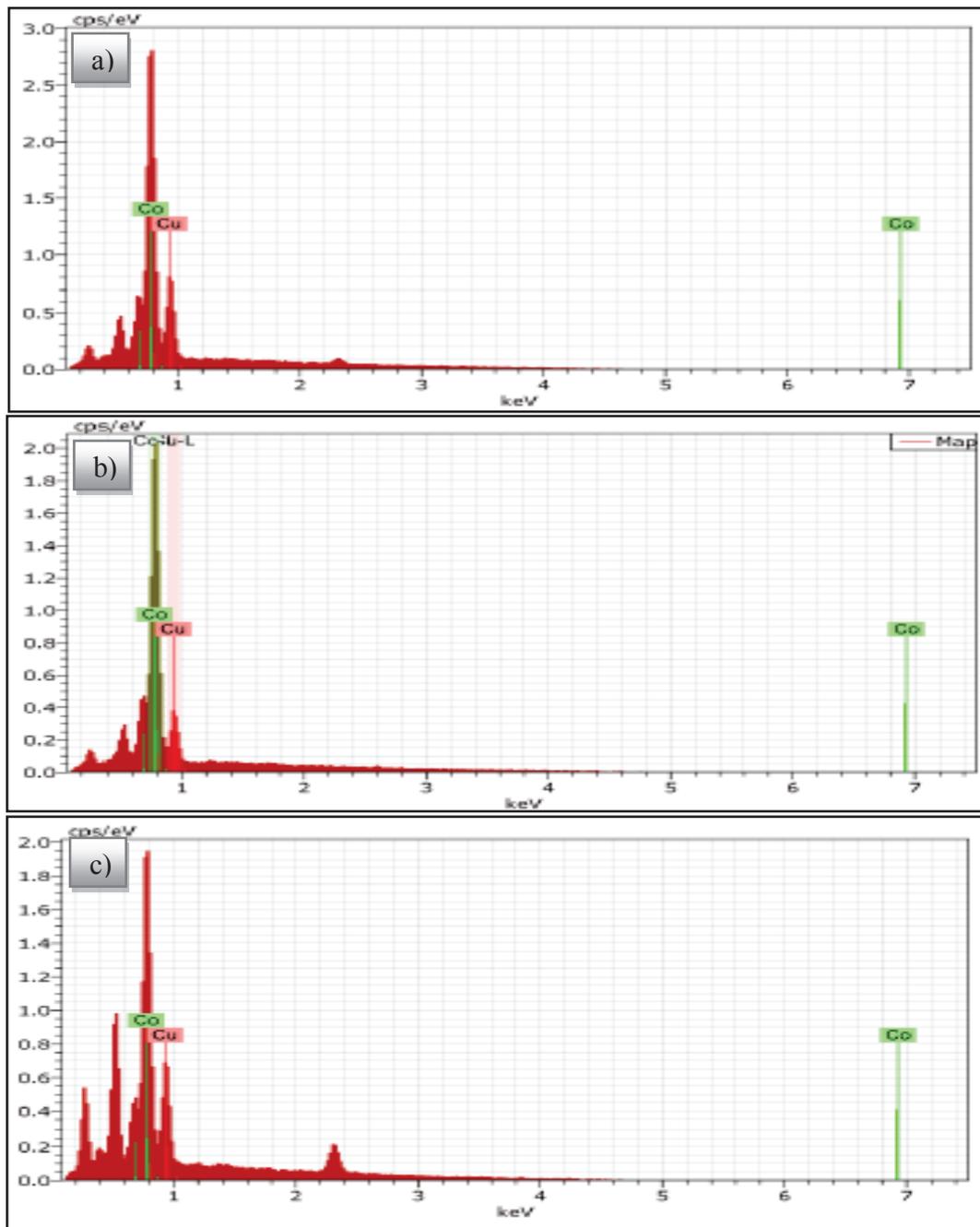


Figure V.5: Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX des films de Co-Cu électrodéposés sur FTO à un potentiel constant de -1.1 V/ECS pendant 3 min dans: a) bain A, b) bain B, et c) bain C.

V.2 Caractérisation structurale par DRX

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker ADVANCE D8 AXS sur un goniomètre $\theta/2\theta$ à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Le rayonnement X est produit par une anticathode de

cuiivre CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Les dépôts sont réalisés en mode potentiostatique à partir de trois bains différents cités précédemment à un potentiel fixe de -1.1 V .

La figure V.6 montre les spectres DRX correspondants. La présence et la nature aussi de l'additif introduit des changements importants dans les dépôts. Les diffractogrammes montrent plusieurs pics liés aux réflexions des différents plans du cobalt de structures cfc et hcp ainsi que celui de cuivre de structure cfc. Tout d'abord, des pics très intenses situés à $2\theta = 44.14^\circ$ et 51.58° se dégagent nettement dans ces spectres. Ces pics correspondent bien aux réflexions (111) et (200) respectivement du Co cfc. Il est important de noter que dans le bain C, il y a apparition d'un pic très intense situé à $2\theta = 43.28^\circ$ correspondant à l'orientation (111) de Cu. Ces observations indiquent que les films de l'alliage Co-Cu ont une structure cristalline mixte composée majoritairement d'une phase cubique face centrée (cfc) de Co et de Cu et probablement d'une phase hexagonale compacte (hcp) de Co en faible proportion. Dans la littérature, plusieurs auteurs [11, 12] ont rapporté la formation du Co hcp par électrodéposition à partir des solutions de $\text{pH} > 2.9$. Dans des conditions d'équilibre, le Co métallique pur forme une phase de structure hcp à la température ambiante, et la structure cfc est stable au-dessus de 422°C seulement [13]. Ainsi on s'y est attendu à ce qu'une structure composée de deux phases soit formée [11,13], c'est-à-dire, Co hcp et Cu cfc. L'intensité de ces pics diminue avec l'augmentation du pourcentage du cobalt dans le film.

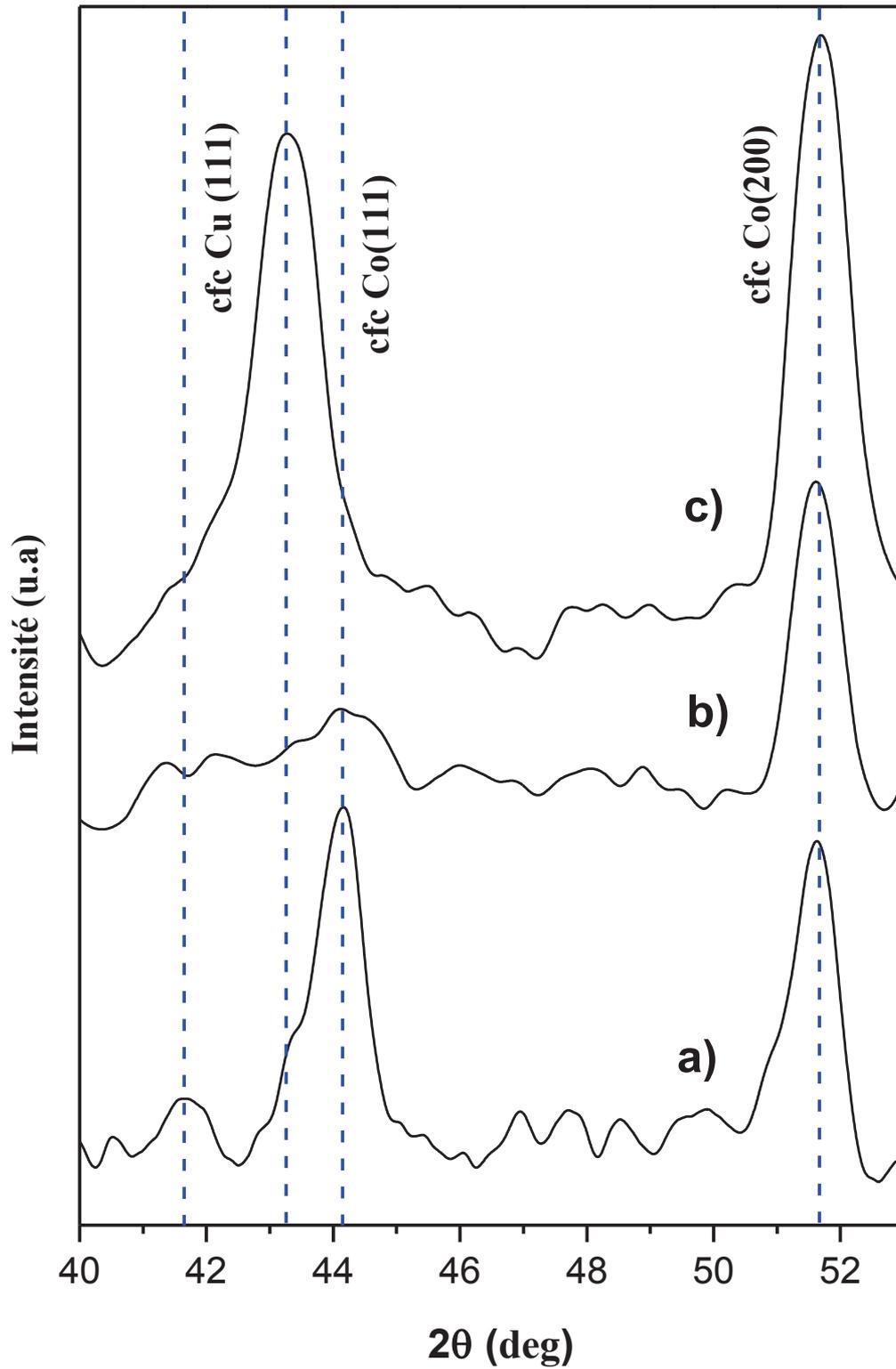


Figure V.6 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage granulaire Co-Cu obtenus sur FTO à partir de différents bains de déposition : a) bain A, b) bain B, c) bain C.

D'autre part, nous observons une augmentation de la largeur à mi-hauteur (β) des pics les plus intenses en fonction de la nature de bains. Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces films en présence des additifs. Ceci nous conduit à estimer la taille moyenne des cristallites (D), des dépôts élaborés dans les différents bains. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur (β) d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [14] :

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

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), β est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction, λ est longueur d'onde des rayons X ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ Cu) et θ , la position du pic. Il est admis que la largeur à mi-hauteur expérimentale β_{exp} doit être corrigée de la résolution expérimentale β_{inst} . Celle-ci peut être relevée à partir du pic de diffraction relatif au substrat, considéré comme un cristal parfait. Si l'on suppose que le profil des pics de Bragg est gaussien, la largeur de la raie corrigée de la résolution instrumentale est donnée par:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (\text{V.8})$$

Les valeurs de différents paramètres microstructurales et les tailles moyennes de ces cristallites calculées à partir de la relation de Scherrer selon l'orientation (111) et (200) des phases cfc du Co et du Cu sont rassemblées dans le tableau V.3. Dans ce dernier tableau, une diminution des tailles des cristallites est observée, ce qui confirme l'affinement des cristallites des dépôts lorsque des additifs (affineurs) sont rajoutés aux bains d'électrodéposition [15-19].

Bain	θ (°)	Orientations	β (°)	D (nm)	d (Å)	a (Å)
A	41.66	Co hcp (100)	0.8819		2,1663	a = 3.52, c = 2.16
	44.09	Co cfc (111)	0.8038	21	2.0498	3.53
	51.58	Co cfc (200)	0.7451	24	1.7674	3.52
B	44.14	Co cfc (111)	1.3227	13	2,0531	3.55
	51,61	Co cfc (200)	0.8812	20	1.7708	3.54
C	43.28	Cu cfc (111)	1.0980	15	2.0874	3.61
	51.69	Co cfc (200)	1.0063	17	1.7691	3.53

Tableau V.3 : Valeurs des différents paramètres microstructurales des films minces de Co-Cu obtenues dans les bains A, B et C.

V.3 Effet des additifs sur les propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous présentons les cycles d'hystérésis effectués à température ambiante pour obtenir des informations magnétiques globales (comportement ferromagnétique ou supermagnétique), sur l'aimantation à saturation, la coercitivité... Les cycles d'hystérésis des alliages Co-Cu ont été réalisés à température ambiante à des champs magnétiques allant jusqu'à 12 KOe à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM), à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). 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-Cu seule en fonction du champ magnétique appliqué.

Il a été démontré auparavant que la présence des additifs modifie considérablement les propriétés microstructurales des dépôts telles que l'orientation cristalline, la taille des cristallites et la rugosité du film. Dans les diagrammes de DRX, l'effet de nos additifs était bien marqué sur les spectres ; nous attendons donc que ces additifs organiques joueraient un rôle dans la détermination des propriétés magnétiques. Des courbes d'aimantation des échantillons de Co-Cu élaborés à un potentiel de - 1.1 V/ECS à partir des trois bains précédents A, B et C sont représentées sur la figure V.7. On remarque que la forme des cycles d'hystérésis varie en fonction de la présence ou non et de la nature de l'additif.

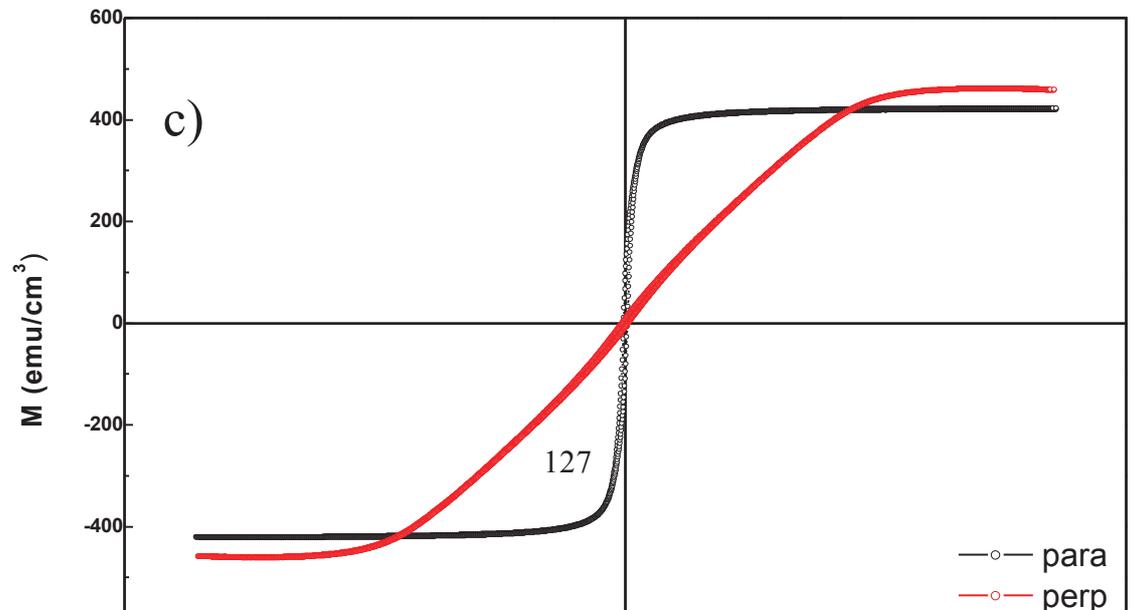
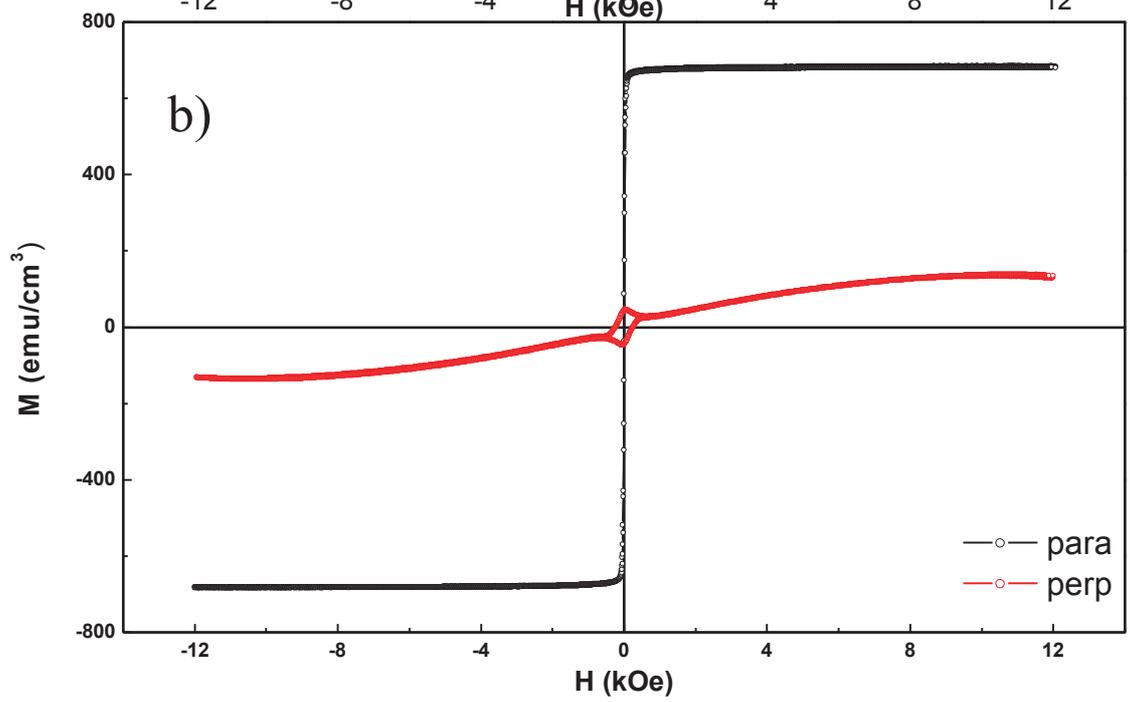
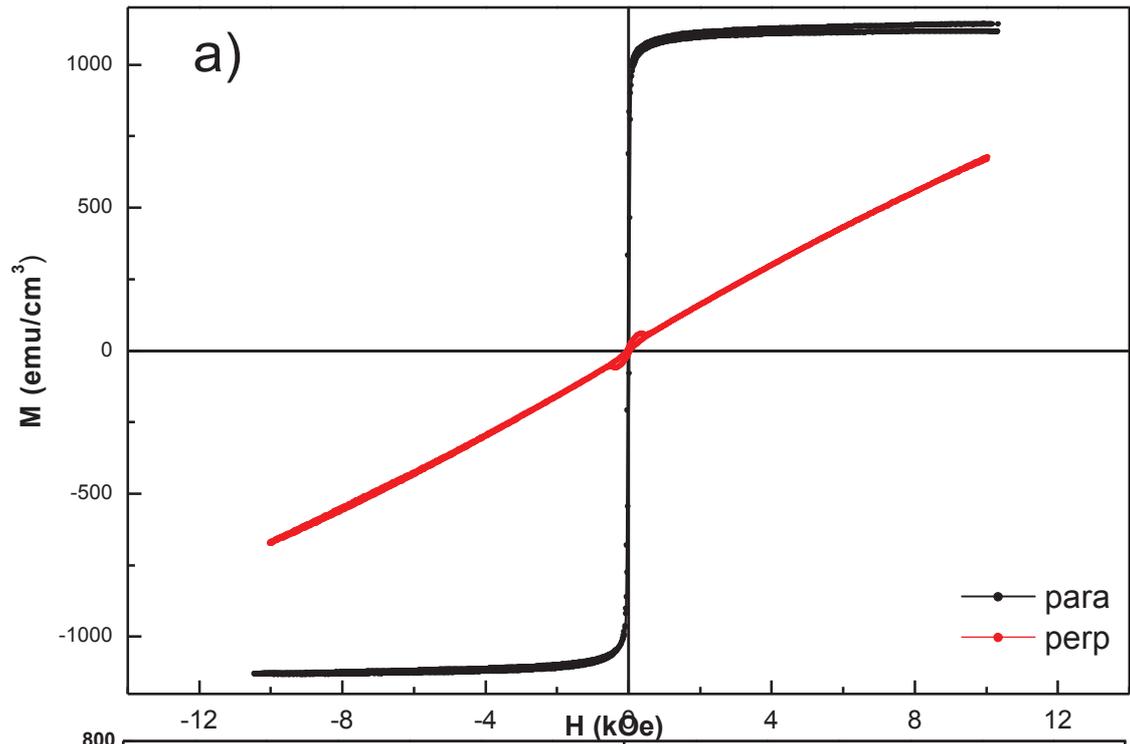


Figure V.7 : Cycles d'hystérésis mesurés à température ambiante pour des alliages granulaires de Co-Cu électrodéposés sur FTO à partir de trois bains : a) bain A, b) bain B et c) bain C. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches.

Pour les trois cycles, on constate la présence uniquement de la contribution ferromagnétique dans les cycles d'aimantation des échantillons c'est à dire des cycles d'hystérésis caractéristiques des précipités ferromagnétiques de Co, car les concentrations de Co sont plus importantes à savoir 79 % (bain A), 69 % (bain B) et 64 % (bain C). La caractérisation structurale des échantillons élaborés à partir de ces trois bains (§ V.2) a montré qu'il y a aussi présence de Cu dispersé aléatoirement dans la matrice de cobalt, mais le superparamagnétisme caractéristique de Cu n'apparaît évidemment pas [cf. figure V.9c]. En comparant ces cycles, on observe une forme rectangulaire de l'aimantation plus accentuée pour les deux bains A et B, ce qui s'explique probablement le rôle grandissant de la taille des cristallites et la teneur en cobalt.

Dans le tableau V.4 sont rassemblés les différents paramètres magnétiques tirés des cycles d'hystérésis précédents. Le champ coercitive déterminé dans le bain A varie de 25.6 à 315.6 Oe pour une configuration parallèle et perpendiculaire, respectivement. Egalement, dans le bain C le champ coercitif est plus élevé avec une valeur de 59 Oe. Le champ coercitif diminue de sa valeur dans le bain A jusqu'à 7.5 Oe dans le bain B ; tandis que la valeur du M_s augmente du 296 à 650 puis à 1160 emu/cm^3 dans le bain C, B et A respectivement. Ces résultats montrent que la valeur de H_c et M_s dans la direction perpendiculaire est faible par rapport à celle de la direction parallèle, ce qui indique que l'axe facile d'aimantation de ces dépôts est parallèle à la surface des couches. En accord avec la littérature [20].

Bains	[C] %	H_c (Oe)		M_s (emu/cm^3)	
		$H_{c//}$	$H_{c\perp}$	$M_{s//}$	$M_{s\perp}$
A	78	25.6	315.6	1160.91	679.40
B	68	7.5	255.0	650.0	132.34
C	63	59	82.79	296.0	460.69

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres magnétiques : H_c et M_s lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat de FTO où le champ magnétique est appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans des couches.

Karaagac et al. [21, 22] ont expliqué que la diminution de l'aimantation de saturation dans le système Co-Cu est attribué à la diminution du Co dans le film ; ce qui conduit à une augmentation du champ coercitif.

V.4 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que l'ajout des additifs aux bains de déposition a une importance majeure sur les propriétés des couches minces d'alliage Co-Cu électrodéposés sur un substrat de FTO. La caractérisation de ces dépôts par microscope atomique et électronique à balayage a montré que l'ajout des additifs dans les bains de déposition conduit à une différence notable dans la morphologie des films élaborés. Ceci provient du mécanisme d'adsorption des additifs qui dépend de leur nature, et de l'influence de l'incorporation des molécules dans les dépôts ou sur la surface de l'électrode dans les premiers instants de nucléation-croissance. Les grains varient et passent des agrégats inhomogènes à des grains sphériques avec des tailles relativement faibles.

La caractérisation par la technique de diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence la présence de deux phases de Co sous sa structure cfc et hcp avec une prédominance de la structure cfc et l'apparition d'une réflexion très intense du Cu dans le bain thiourée. Enfin, une estimation de la valeur des tailles moyennes des cristallites a montré que ces valeurs dépendent relativement de la nature de l'additif ajouté. Les propriétés magnétiques des films de Co-Cu sont intimement liées à la présence ou non de l'additif. Ainsi, la forme de l'hystérésis, l'aimantation à saturation ainsi que le champ coercitif dépendent de la nature de l'additif.

Références bibliographiques

- [1] L. C. Melo, P. de Lima-Neto, A. N. Correia. J. Appl. Electrochem. 41 (2011) 415.
- [2] F. L. G. Silva, J. R. Garcia, V. G. M. Cruz, A. S. Luna, D. C. B. Lago, L. F. Senna. J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 1763.
- [3] S.S.A. El-Rehim, S.M.A El-Wahab, S.M. Rashwan, J. Chem. Tech. Biotech. 75 (2000) 237.
- [4] E. Gómez, A. Llorente, X. Alcobé, J. Solid. State. Electrochem 8 (2004) 82.
- [5] E. Gómez, A. Llorente, E. Vallés. J. Electroanal. Chem. 495 (2000) 19.
- [6] R. D. Fischer, J. Electrochem.Soc. 109 (1962) 479.
- [7] A. Tarallo, L. Heerman, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 585.
- [8] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos. Electrochim. Acta. 54 (2009) 2155.
- [9] S. Joseph, G. J. Phatak. Surf. Coat. Techn. 202 (2008) 3023.
- [10] J. Garcia-Torres, E. Vallés, E. Gómez. Electrochim. Acta. 55 (2010) 5760.
- [11] J. W. Dini, *"Electrodeposition"*, Noyes Publications, Park Ridge, NJ. (1993) 156.
- [12] T. Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, J. Yahalom, Electrochem. Sol-Stat. Lett. 5 (2002) C75.
- [13] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH (1990).
- [14] R. Jenkins and R. L. Snyder, *"Introduction to X-Rays Powder Diffractometry, Chemical Analysis"*, V. 138, J. D. Winefordner, Editor, Wiley, New York (1996).
- [15] R.L Antón, M.L Fdez-Gubieda, A García-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, Mat. Sci. Eng. A. 1-2 (2002) 94.
- [16] L.T. De Farias, A.S. Luna, L.F.Senna, D.C.B. do Lago. In: Luz Jr, LFL. edi. Proceedings of 15th Brazilian Congress of Chemical Engineering. Curitiba, Brazil.2004.
- [17] G.M. de Oliveira, I.A. Carlos. Electrochimica. Acta. 54 (2009) 2155.
- [18] S. Joseph, G. J. Phatak. Surf. Coat. Techn. 202 (2008) 3023.

[19] K. S. Kumar, K. Biswas. Surf. Coat Tech. 214(2013) 8.

[20] N. Anh Tuana, N. Hoang Luongb, N. Chaub, V. Van Hiepb, N. Minh Hab, Physica B 327 (2003) 400

[21] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, J. Magn. Magn. Mater. 322 (2010) 1098.

[24] O. Karaagac , H. Kockar, M. Alper, M. Hacıismailoglu. J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 3834.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de recherche a été consacré essentiellement à l'étude de l'effet des additifs sur l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur deux substrats semi-conducteurs différents (silicium de type n et FTO). Cette étude a permis de lier l'ajout des additifs de différentes natures sur le processus de l'électrodéposition, la nucléation-croissance, la morphologie, la structure cristalline et les propriétés magnétiques de ces alliages.

Lors de l'étude de processus de l'électrodéposition de Co-Cu, il a été démontré que l'ajout des additifs rapproche les potentiels de déposition des deux métaux : Cu et Co. Egalement, la cinétique de réaction de déposition de cuivre est contrôlée par la diffusion.

Il a été démontré aussi que l'incorporation des molécules des additifs dans les dépôts ou/et son adsorption sur la surface de l'électrode inhibe considérablement la diffusion des adatoms vers l'électrode et modifie considérablement leur mode de nucléation et de croissance cristalline. En effet, l'étude par courants transitoires a montré que les courbes chronoampérométriques possèdent toutes la même allure ; avec une augmentation de i_{max} et une diminution de t_{max} en fonction du potentiel appliqué. Pour une concentration relativement élevée des additifs (0.1 M), le mécanisme de la nucléation est de type instantané suivi d'une croissance (3D) limitée par la diffusion pour les trois bains. La diminution de la concentration de l'additif thiourée (0.05 M) par exemple conduit à un changement de mode de nucléation de l'instantané vers le progressive. Le calcul du coefficient de diffusion (D) pour l'alliage Co-Cu dans chaque bain électrolytique a montré que ces coefficients sont modifiés en présence des additifs. Le calcul des nombre de sites actifs de nucléation (N_{∞}) est aussi déterminé pour chaque bain.

Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que les spectres se caractérisent par une boucle capacitive à haute fréquence. Les résultats ont révélées aussi une augmentation des valeurs de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche.

Nous avons corrélé cette étude électrochimique aux propriétés morphologiques et structurales. La caractérisation morphologique des dépôts menée par microscope à force atomique et microscope électronique à balayage a montré que la composition du bain influe directement sur la morphologie des dépôts. Cette étude morphologique a montré aussi que l'ajout des additifs dans les bains électrolytiques conduit à un changement morphologique

notable des films. Par exemple, une diminution de la valeur de la rugosité de la surface des films. Ceci provient de mécanisme d'adsorption des additifs qui dépend de leur nature, et de l'influence de l'incorporation des molécules dans les dépôts ou sur la surface de l'électrode dans les premiers instants de nucléation-croissance. La forme des grains varie et passe des agrégats à cristallites sphériques.

L'étude structurale menée par diffraction de rayons X a montré que les films ont une structure cristalline composée de deux phases de Co : cubique face centrée (cfc) et hexagonale compacte (hc), avec une prédominance de la phase cfc. Egalement, une phase cfc du cuivre a été observée dans le bain thiourée.

L'étude des propriétés magnétiques a permis de montrer l'effet de l'additif sur ces caractéristiques. Les différents paramètres magnétiques (H_c et M_s) dépendent de la nature de l'additif ajouté. Egalement, ces résultats montrent clairement que l'axe facile d'aimantation de ces dépôts est parallèle à la surface des couches.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet des additifs sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques, structurales et magnétiques de films minces d'alliage granulaires Co-Cu déposés sur un substrat de silicium de type n et de FTO dans un bain sulfate. L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de ces couches d'alliages. 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 modifié par l'ajout d'un additif avec une concentration spécifique au bain d'élaboration. La caractérisation des échantillons a été déterminée *ex-situ* 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 de deux phases à savoir: un mélange de Co fcc et Cohcp phases. L'aimantation de ces alliages est prononcée pour tous les additifs. Généralement, les films granulaires présentant ces propriétés sont adaptés pour des applications magnétiques.

Mots clés : Alliages granulaires, Co-Cu, 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 thin films of Co-Cu granular system, obtained by electrodeposition on n-Si and FTO 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 Cu-Co follows an instantaneous nucleation mechanism followed by diffusion limited growth. This mode may change if specific additives are added to the bath. The characterization of the samples was determined *ex-situ* 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 varieties of phases; a mixture of Co fcc and hcp, and Cu fcc structures are obtained. The magnetization of these alloys is pronounced for all additives. Globally, films exhibiting such properties are suitable for magnetic applications.

Keywords: Granular Alloy, Cu-Co, Electrodeposition, 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 الحبيبية كوبالت-نحاس (Co-Cu)، تحصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي اسطح FTO في حمام يحتوي على أيونات الكبريت و الكوبالت. الدراسة الحركية للتوضع الكهروكيميائي وتحسين شروطه للمزيج الحبيبي كوبالت-نحاس بواسطة تحليل التيار الانتقالي بلستعمال النموذج النظري لشريفكر هيلز تشير إلى أن آلية إنشاء المزيج Co-Cu هي آلية لحظية متبوعة نمو 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 عدة أطوار: خليط من fcc + hcp Co و cfc Cu . الخصائص المغناطيسية لهذه السبائك واضحة لأجل التركيز العالي في الكوبالت. هذه الدراسة سمحت لنا نوعا ما بتحديد شروط التوضع الكهروكيميائي لمزيج Co-Cu وخاصة تأثير المواد المضافة على خصائص الفيلم النهائية. وهذا أساسي و ضروري لتحقيق تركيب مغناطيسي بواسطة طريقة كهر وكيميائية.

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