

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS-SÉTIF**

**UFAS. (ALGERIE)**

**MEMOIRE**

**Présenté à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

**Département de Génie des Procédés**

Pour l'Obtention du Diplôme de

**MAGISTER**

Option : **GÉNIE ELECTOCHIMIQUE**

Par :

**Mme : MENTAR LOUBNA**

**THÈME :**

**Electrodéposition et caractérisation des nanostructures de  
CoCu**

Soutenu le : 24/11/2009 devant la commission d'examen :

Pr : A. Ourari	Prof à l'université de Sétif	Président
Pr : A. Kahoul	Prof à l'université de Sétif	Rapporteur
Pr : M. Boutahala	Prof à l'université de Sétif	Examineur
Pr : F. Naamoune	Prof à l'université de Sétif	Examineur

## SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur l'électrodéposition et la nucléation.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1-Les concepts de base de l'électrodéposition.....</b>	<b>5</b>
I.1.1 La double couche électrique .....	5
I.1.1.1 Le transfert de charge.....	7
I.1.1.2 Le transport de matière.....	7
<b>I.2-Nucléation et croissance électrochimique: Aspects Théoriques.....</b>	<b>10</b>
I.2.1 Les modes de croissance cristallines.....	10
I.2.2 Electrocrystallisation d'alliages.....	14
I.2.3 Le modèle de nucléation de Scharifker-Hills.....	15
I.2.4. Le courant transitoire.....	18
<b>I.3-Électrodéposition de l'alliage Co-Cu.....</b>	<b>24</b>
Référence bibliographiques.....	27
<b>Chapitre II Méthodes expérimentales</b>	
<b>II.1- Dispositifs expérimentaux et conditions d'élaboration des dépôts.....</b>	<b>29</b>
II.1.1Montage classique à trois électrodes.....	29
II.1.2 Préparation de l'électrode de travail.....	29
II.1.3L'électrolyte employé et les conditions de déposition.....	30
<b>II.2-Méthodes électrochimiques.....</b>	<b>31</b>
II.2.1Voltamétrie cyclique.....	31
II.2.2polarisation potentiostatique(Chronoampérométrie).....	32
<b>II.3-Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>34</b>
II.3.1Caractérisation structurale.....	34

II.3.1.a	Diffraction de rayons X.....	34
II.3.2	Mesures magnétiques.....	35
II.3.2.a	Magnétomètre à gradient de force alternatif (AGFM).....	35
II.3.2.b	Courbe d’hystérésis et grandeurs caractéristiques d’un matériau ferromagnétique.....	36
	Référence bibliographiques.....	38

### **Chapitre III Résultats et discussions**

III.1	Condition d’élaboration des dépôts.....	39
III.2	Caractérisation électrochimique des dépôts de Cu, de Co et des alliages Co-Cu....	40
III.2.1	Etude par voltamétrie cyclique .....	40
III.2.2	Transitoires du courant .....	47
III.2.3	Analyse numérique des transitoires.....	49
III.3	Caractérisation structurale.....	58
III.4	Propriétés magnétiques.....	62
	Référence bibliographiques.....	6
	<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>68</b>

## Introduction générale

Les couches minces d'alliage métalliques composées des précipités magnétiques noyés dans des matrices non magnétiques présentent un intérêt à la fois fondamental et appliqué.

Elles sont actuellement très largement étudiées, en particulier pour leurs propriétés magnétiques. Ces microstructures, couramment préparées par voies physiques (pulvérisation cathodique, évaporation, épitaxié par jets moléculaires.), peuvent être élaborées par des méthodes électrochimiques. Ces dernières présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux techniques physiques: elles sont moins coûteuses, plus faciles à mettre en œuvre (température et pression ambiantes) et permettent des dépôts sur un substrat non plan (utilisable en micro-électronique par exemple).

Les propriétés structurales, mécaniques et magnétiques des couches minces sont très différentes de celles des matériaux massifs ce qui confèrent à ces matériaux des applications très prometteuses. En particulier, les propriétés magnétiques sont actuellement très étudiées et présentent un intérêt grandissant. En effet, la découverte par Alber Fert de l'Université de Paris Sud-Orsay (France), et par Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich (Allemagne) (Prix Nobel de physique 2007) de phénomène de magnétorésistance géante (1988), [Geant Magnetoresistance (GMR): une variation notable de la résistivité électrique lorsque un champ magnétique est appliqué], à donné un regain considérable à l'étude des matériaux présentant ce phénomène dans la perspective de nouvelles applications dans les domaines des technologies modernes, particulièrement pour le stockage de l'information à haute densité.

L'alliage granulaire Co-Cu est parmi ces systèmes présentant une magnétorésistance géante. A la température ambiante, la solubilité mutuelle de Co et de Cu est pratiquement négligeable, alors ces structures obtenues par des méthodes physiques sont par la suite traitées thermiquement ce qui provoque la précipitation des petites impuretés ferromagnétiques (Co) dans la matrice conductrice (Cu). En conséquence, des alliages métastables  $\text{Co}_{100-x}\text{Cu}_x$  sont obtenus seulement par des méthodes de synthèse réalisée hors équilibre. L'objectif de notre travail est de stabiliser des phases Co-Cu par électrodéposition. Bien évidemment, cette stabilisation est liée directement à l'utilisation de la méthode électrochimique réalisée dans un régime de sursaturation. Egalement, une grande partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude de l'effet d'un paramètre important de l'électrodéposition à

savoir le potentiel appliqué sur le processus de la nucléation-croissance et les propriétés structurales et magnétiques de nos dépôts.

Le mémoire est subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur le processus de l'électrodéposition et une partie importante de ce chapitre sera consacré aux aspects théoriques de la nucléation-croissance ainsi qu'au modèle mathématique de nucléation de Scharifker-Hills. Le second chapitre présente la méthodologie expérimentale énumérant les substrats utilisés et les conditions d'élaboration de nos dépôts. Cette section détaille aussi les techniques de caractérisation électrochimique (voltammétrie cyclique et chronoampérométrie), structurale et magnétique. Le chapitre trois expose les résultats expérimentaux de ce travail. Les résultats électrochimiques sont d'abord énumérés et suivis de ceux obtenus par DRX et mesures magnétiques par AGFM. Pour la partie électrochimique, nous avons procédé par l'étude des éléments cobalt et cuivre pris individuellement et puis les deux éléments qui servent à la déposition de nos alliages granulaires Co-Cu. Ces éléments serviront à étayer l'analyse. Enfin, ce mémoire se conclut par un résumé des points importants à retenir de cette étude et des perspectives concernant l'influence de quelques paramètres d'électrodéposition.

## **I -Généralités sur l'électrodéposition et la nucléation**

La déposition des films métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telle que la microélectronique [1,2], l'enregistrement magnétique à haute densité [3,4], les microsystèmes pour la fabrication des sondes (MEMS) [5-9], et les dispositifs de conversion d'énergie [10,11]. Afin de progresser dans le processus de la miniaturisation, l'élaboration des films minces avec une microstructure contrôlée et précise, une orientation cristalline, et des propriétés aux échelles très faible sont exigées. Par exemple, l'épaisseur de film devrait être moins de 1 nanomètre dans les multicouches présentant un phénomène de magnétorésistance géant (GMR) pour la fabrication des sondes de champ magnétique.

Le dépôt électrochimique à partir d'une solution aqueuse, est une technologie bien établie, souple et peu coûteuse. Il peut être employé effectivement dans l'application ci-dessus, où un contrôle précis de nucléation et de croissance de film est nécessaire. Des films minces magnétiques pour les têtes de lecture/écriture utilisées dans l'enregistrement à haute densité peuvent également être fabriqués par la déposition électrochimique. Afin de réaliser la précision exigée pour produire une structure au niveau nanométrique d'une façon fiable et reproductible, une compréhension détaillée du premier stade du processus de nucléation et croissance est nécessaire.

### **I.1-Les concepts de base de l'électrodéposition**

#### **I.1.1 La double couche électrique**

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche électrique", possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution. La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible ( $< 0.01$  nm) localisée à la surface du métal.

Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de *Helmholtz* ou couche de *Stern*) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont "

spécifiquement" adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de *Helmholtz* (PIH) (figure I.1).

Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan passant par le centre de ces ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de *Helmholtz* (PEH). Du fait de leur mouvement brownien, les ions non spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de *Helmholtz*, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode (sein de la solution). Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. L'ensemble couche de *Helmholtz* (couche compacte) + couche de *Gouy-Chapman* (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de *Stern*) [12].

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

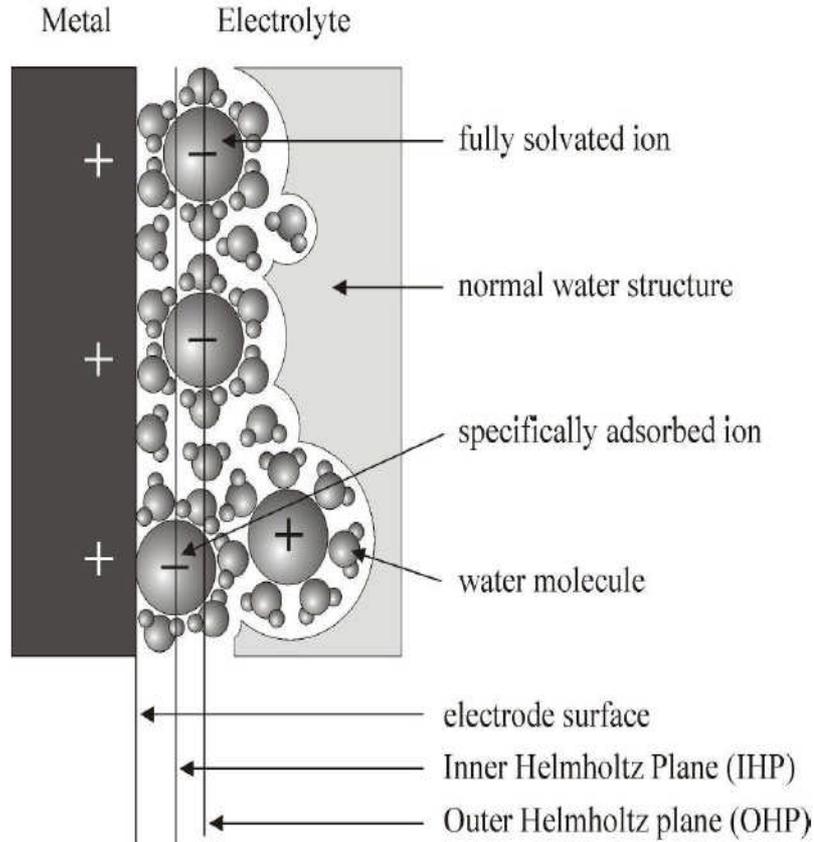


Figure I.1. Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution.

### I.1.1.1. Le transfert de charge.

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation simplifiée :



$M^{n+}$ , l'ion métallique,

$n$ , la charge de l'ion métallique,

$e^{-}$ , l'électron.

À laquelle est associé le potentiel d'équilibre  $E_M$  du couple redox  $M^{n+}/M$ , appelé potentiel de Nernst, et dont l'expression est :

$$E_M = E_M^0 + \frac{2,3RT}{nF} \text{Log}_{10} [M^{n+}] \quad (\text{I.1})$$

avec :  $E_M^0$ , le potentiel standard ( $P=1 \text{ atm}$ ,  $T= 300 \text{ K}$ ,  $[M^{n+}]= 1 \text{ M}$ ) du couple  $M^{n+} /M$ , et  $2,3RT/F \approx 0,06 \text{ V}$  à  $T= 300 \text{ K}$  ( $F=96500 \text{ Coulomb}$ ,  $R= \text{Constante des gaz parfaits}$ ).

Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de

*Helmholtz*). Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge,  $R_{tc}$  (la valeur de  $R_{tc}$  indique la facilité avec laquelle se produit le transfert électronique de  $M^{n+}$  vers l'électrode : plus le transfert est aisé plus  $R_{tc}$  est faible et donc plus la réaction électrochimique est rapide). A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche,  $C_{dc}$ .

Comme les  $n$  électrons ne sont pas transférés en une seule étape, cette équation ne décrit naturellement pas le mécanisme microscopique du transfert de charge entre le métal et les espèces adsorbées [13].

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

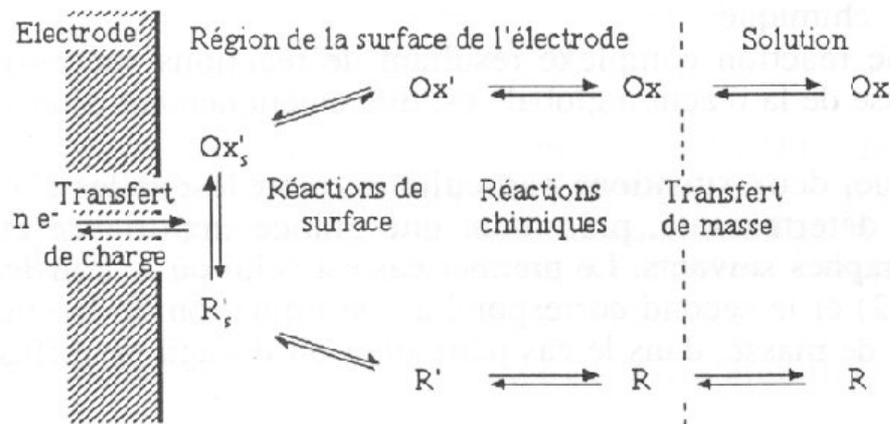


Figure I.2. Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique.

### I.1.1.2 Le transport de matière

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion (figure I.3). Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur les autres, ce qui permet de simplifier son étude.

### *La migration*

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

### *La diffusion*

La diffusion apparaît comme le résultat du manque d'homogénéité de la composition d'un système, c'est-à-dire dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions différentes.

Lorsqu'une réaction se déroule à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et l'apparition simultanée de produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode : la concentration d'une espèce électroactive varie avec sa distance à l'électrode. Le gradient de concentration qui en résulte rend prépondérant le transport de matière par diffusion dans la région proche de l'électrode appelée "couche limite de diffusion" d'épaisseur  $\delta$ . Les autres espèces présentes en solution qui ne réagissent pas, subissent également une variation relative beaucoup plus faible afin d'assurer la neutralité de la solution dans la couche de diffusion.

### *La convection*

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

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

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

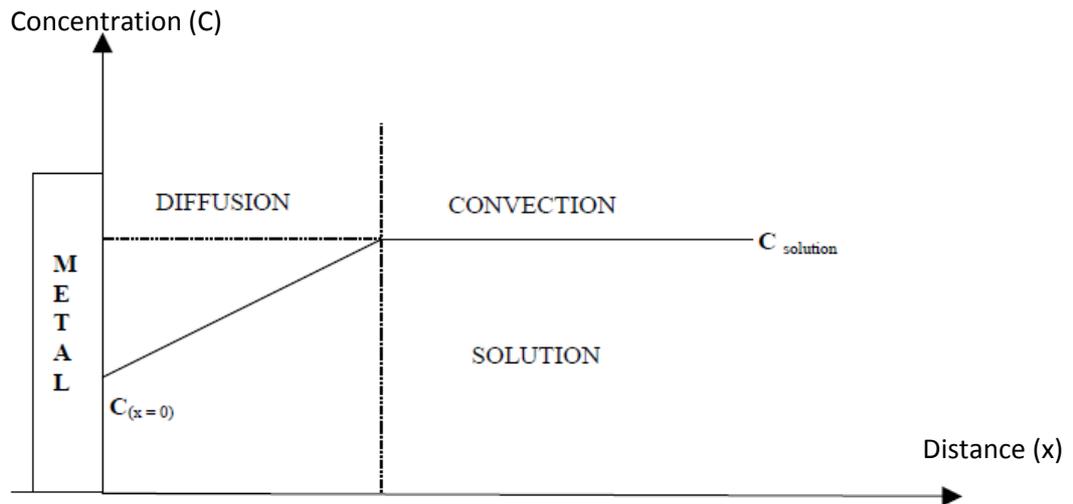


Figure I.3. Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst.

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

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

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

## I.2-Nucléation et croissance électrochimique: Aspects Théoriques

### I.2.1 Les modes de croissance cristalline

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

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

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

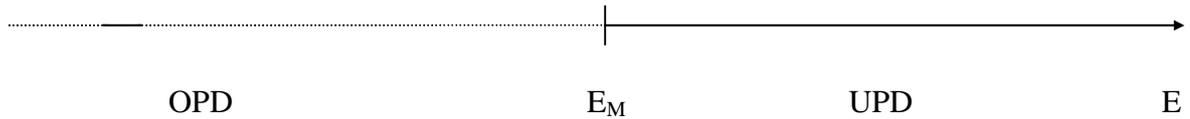


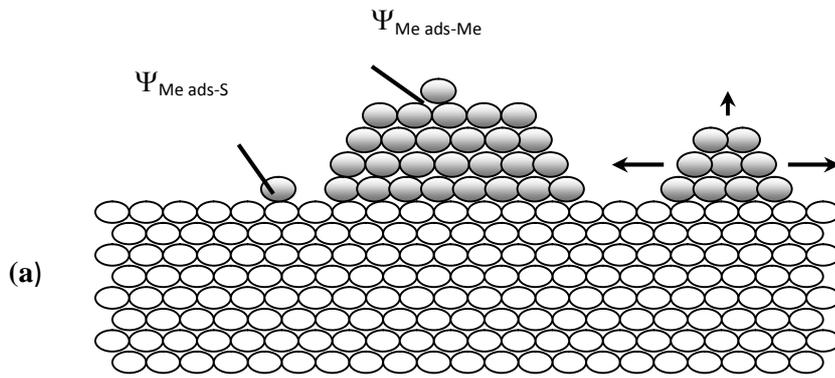
Figure I.4. Définition des régimes surtension et sous-tension.

La croissance d'un métal sur un métal est généralement caractérisée par trois modes de croissance possibles à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est atteint dans des conditions de croissance où le flux d'atomes déposés est très faible tandis que le substrat est maintenu à haute température [14].

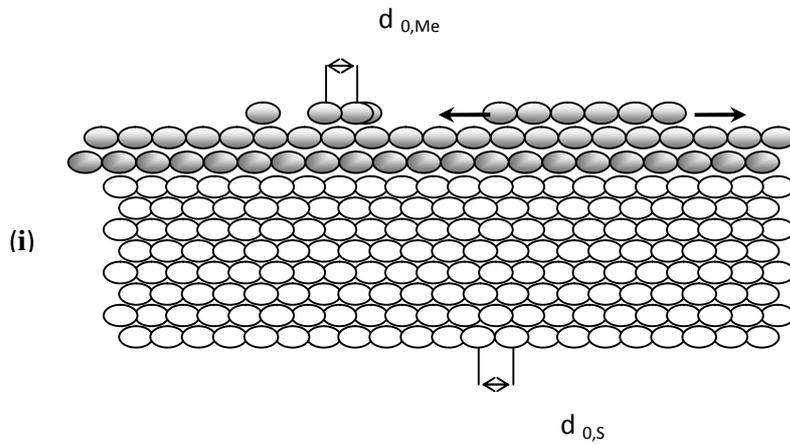
Donc en régime cinétique (*hors équilibre*), c'est-dire en milieu liquide, les paramètres déterminants du mécanisme d'UPD et d'OPD du métal Me sur un substrat S différent sont : l'énergie de liaison  $\Psi_{\text{Me ads-S}}$  et les différences des paramètres cristallographiques entre S et le dépôt 3D.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

- Dans le premier cas (a), l'énergie de liaison de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  sur le substrat S,  $\Psi_{\text{Me ads-S}}$ , est inférieure à celle de Me sur le substrat Me,  $\Psi_{\text{Me ads-Me}}$ . Par conséquent, la concentration en surface de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  à  $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$  est faible et l'OPD de la phase 3D se produit sur une surface de substrat non modifiée, en suivant le mode de croissance "*Volmer-Weber*" (ou un mode de croissance d'îlot) moins sensible aux différences de paramètres cristallographiques entre Me et S.
- Dans le second cas (b), l'énergie de liaison de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  sur le substrat S,  $\Psi_{\text{Me ads-S}}$ , est supérieure à celle de Me sur le substrat Me,  $\Psi_{\text{Me ads-Me}}$ . Alors, la phase 2D peut être formée dans le domaine de l'UPD et la concentration à la surface de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  à  $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$  peut atteindre une ou plusieurs monocouches de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  en fonction de  $\Psi_{\text{Me ads-S}}$ . Deux sous catégories peuvent être alors distinguées:
  - i) Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques Me-S est faible, les couches 2D formées en UPD et les cristallites 3D de Me ont une croissance épitaxiale orientée, qui suit le mode de croissance "*Frank-van der Merwe*" (ou mode de croissance couche par couche) jusqu'à la disparition de la forte attraction Me-S. Par la suite le nombre de couches de Me étant suffisant, la croissance continue de la même façon que sur le substrat Me.
  - ii) Pour les systèmes où la différence des paramètres cristallographiques Me-S est significative, la phase 2D formée dans le domaine de l'UPD présente une structure différente de la structure 3D de Me, elle est soumise ainsi à de fortes tensions internes. La formation et la croissance de

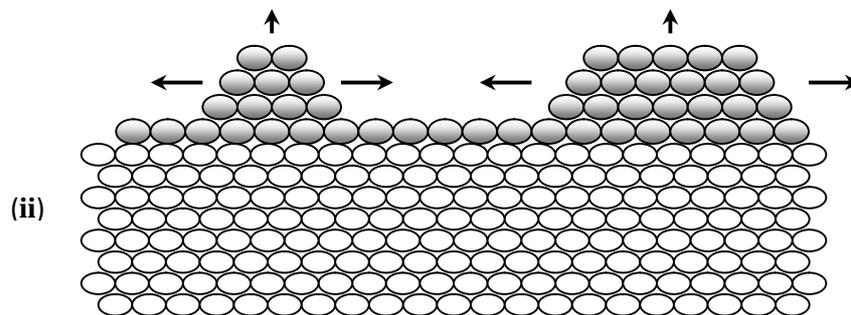
crystallites 3D sans tension interne (îlots), sur une couche 2D contrainte, suivent le mode de croissance "*Stranski-Krastanov*" le plus énergétiquement favorable. La différence des paramètres cristallographiques entre la phase 2D de  $\text{Me}_{\text{ads}}$  et du dépôt 3D est principalement résolue par la formation de dislocations.



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



(i) Mode de croissance "Frank-van der Merwe" (formation couche par couche) pour  $\Psi_{Me\ ads-S} \gg \Psi_{Me\ ads-Me}$ , et un rapport  $(d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0,S} \approx 0$ .



(ii) Mode de croissance "Stranski-Krastanov" (formation d'îlots 3D précédé par une couche 2D  $Me_{ads}$  sur S) pour  $\Psi_{Me\ ads-S} \gg \Psi_{Me\ ads-Me}$ , et un rapport  $(d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0,S} > 0$  ou  $(d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0,S} < 0$ .

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

## I.2.2 Electrocrystallisation d'alliages

Théoriquement, l'électrocrystallisation d'alliages résulte d'une codéposition d'au moins deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phases. Cependant, certaines conditions d'électrocrystallisation favorisent les solutions de métaux réputés insolubles. L'électrocrystallisation rend possible l'existence de phases hors de leur domaine de stabilité thermique ainsi que celle de composés intermétalliques inconnus par ailleurs. Dans certains cas les alliages électrodéposés peuvent être obtenus avec une finesse de grains pouvant aller jusqu'à une structure amorphe

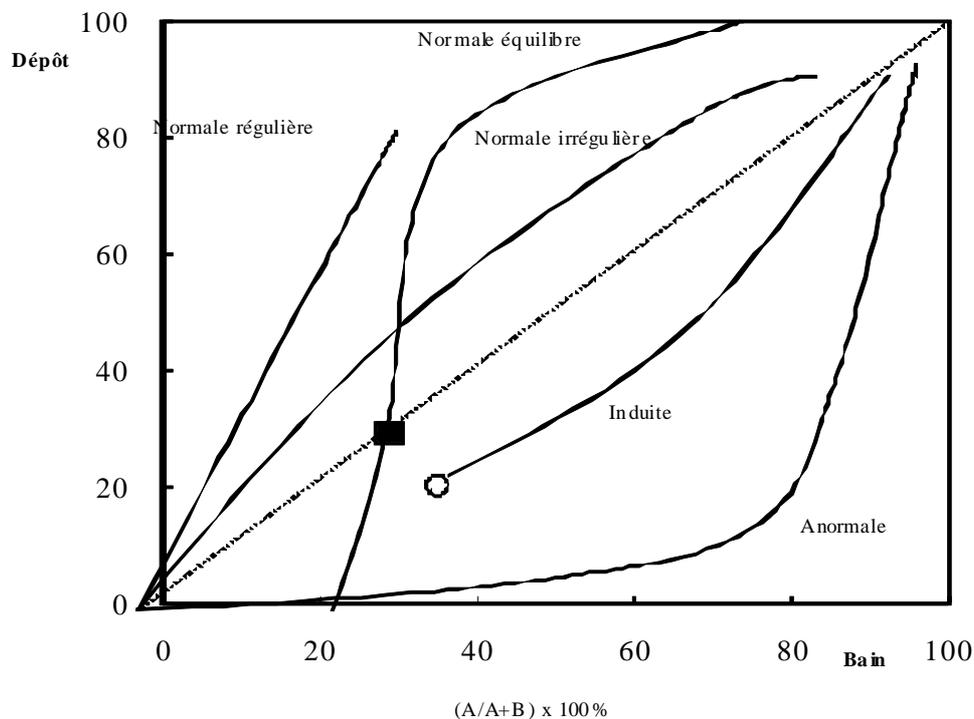


Figure 1.6. Relation possible entre la composition du bain et la composition du dépôt selon Brenner [15].

Cependant, l'électrocrystallisation des alliages est plus complexe à étudier que celle des métaux purs. En effet, on peut supposer qu'un adatome d'une espèce peut agir comme un inhibiteur ou comme catalyseur pour la réduction du métal de l'autre espèce. Dans le premier cas où la réduction du métal le plus noble est inhibée, on qualifie la codéposition d'anormale, selon la classification de Brenner [15]. Dans le second cas, la cristallisation d'un métal rend possible la réduction d'un autre métal, qui ne se réduit pas seul en solution, on qualifie alors la codéposition d'induite. Dans la plupart des cas les potentiels d'électrocrystallisation sont trop éloignés pour

permettre la formation d'un alliage. L'utilisation de substances organiques (les additifs) permet de rapprocher les potentiels et d'obtenir des codépôts sous forme d'alliages.

### I.2.3 Le modèle de nucléation de Scharifker-Hills

Les premiers stades d'une électrodéposition métallique sont souvent associés à des processus de nucléation à deux ou trois dimensions. La densité des germes ainsi formés est fortement dépendante du potentiel cathodique appliqué d'où la nécessité d'établir une relation exacte entre le potentiel et la cinétique de la nucléation. Les premières descriptions de la croissance des germes sous contrôle diffusionnel sont basées sur l'hypothèse que le transfert d'ions en germes ou nucléon individuels se fait à une dimension c'est-à-dire en diffusion linéaire. Ce n'est que quelques temps plus tard, compte tenu de la petite taille du germe, que la croissance pourrait être mieux décrite en termes d'une diffusion sphérique localisée.

Tous les modèles qui existent jusqu'à maintenant supposent que l'étape de transfert de charge est très rapide. Le taux de germination des nucléons est alors contrôlé par la diffusion des ions susceptibles de se déposer sur la surface. Ce sont donc des modèles de nucléation contrôlée par la diffusion. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés au modèle de Scharifker-Hills, car ce dernier est le modèle le plus simple et le plus utilisé dans l'étude de nucléation et croissance électrochimique. En effet, la littérature est très abondante sur ce sujet, ainsi les chercheurs pionniers Scharifker et Hills [16,17] avaient discuté du modèle mathématique [18-21] décrivant la nucléation suivant deux modes caractéristiques : nucléation instantanée ou nucléation progressive. Le type de nucléation est décrit habituellement suivant la vitesse de nucléation:

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

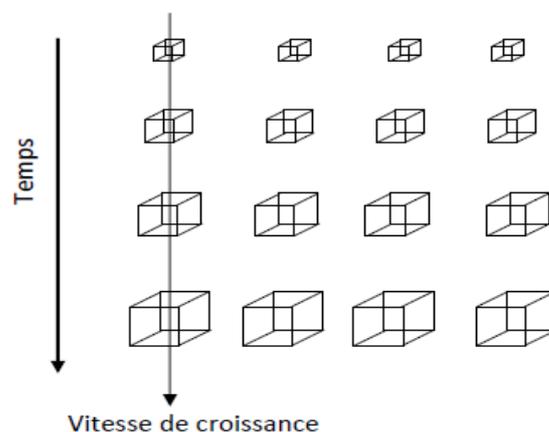


Figure 1.7. Représentation schématique d'une nucléation de type instantanée

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

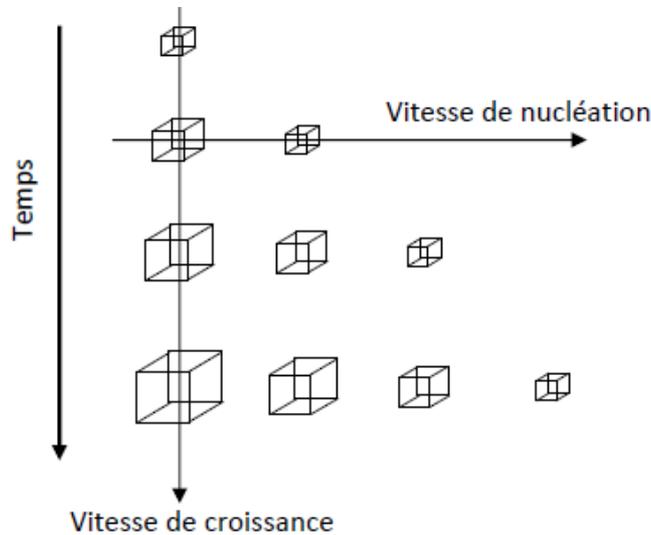


Figure 1.8. Représentation schématique d'une nucléation de type progressive.

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

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

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

D : coefficient de diffusion.

C : concentration en solution de l'espèce réagissante.

zF : charge molaire.

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

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

$$I_{N,t} = \sum_1^N I_{i,t} \quad (I.3)$$

I : courant pour un germe individuel, i d'un âge t et N le nombre total des nucléons. Si la nucléation initiale est effectivement instantanée, tous les germes seront de même âge et se développeront à la même vitesse et donc la relation (I.7) peut être simplifiée suivant :

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

Cependant, plusieurs auteurs [22,23] par mesures du courant et observations microscopiques, ont montré que la vitesse de croissance des cristallites est nettement moins importante que celle prévue par l'équation (I.3) ce qui veut dire qu'elle est inférieure au produit de N fois la vitesse de croissance d'une cristallite isolée. Ceci montre qu'il faut prendre en considération les interactions mutuelles qui deviennent importantes durant la croissance.

D'autres analyses effectuées à partir des courbes  $\log I = f(\log t)$  montrent (figure I.9) qu'il y a une transition de  $I(t^{3/2})$  à  $I(t^{1/2})$  ce qui signifie qu'un régime progressif est détecté durant les premiers stades de transitoires  $I(t)$ .

Après ces premiers instants, le courant est déterminé par la relation :

$$I(t) = \frac{2zFAN_0\pi(2DC)^{3/2} M^{1/2} Nt^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (I.5)$$

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

$N_0$  : densité des sites actifs.

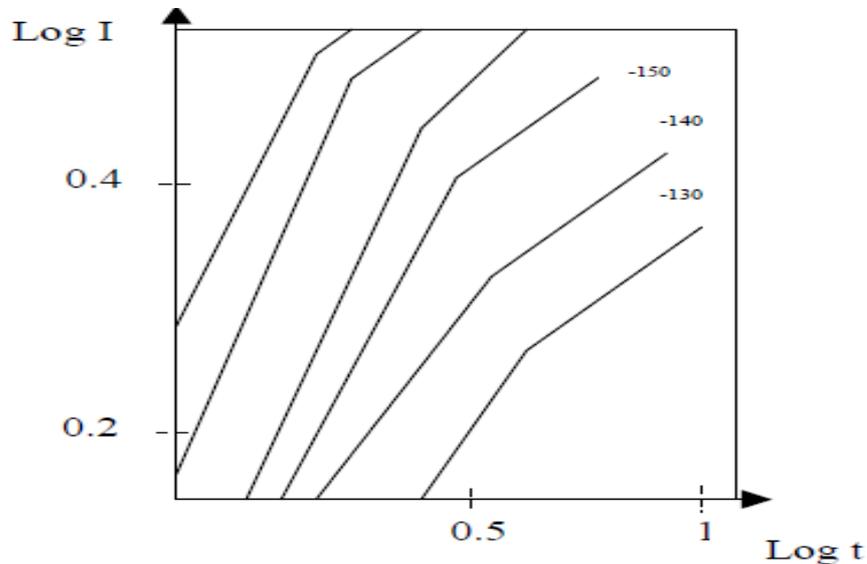


Figure I.9.  $\log I = f(\log t)$  montrant la transition de  $I(t^{3/2})$  à  $I(t^{1/2})$  [16].

Après la période progressive, plusieurs sites de nucléation sont arrêtés et un comportement instantané prend la suite avec un certain délai qui correspond à une période au cours de laquelle les nucléons sont toujours produits à une vitesse comparable à leur croissance. Cette image

semble être une caractéristique générale de la nucléation dans un certain nombre de systèmes où la nucléation-croissance est contrôlée par le transfert de masse.

#### I.2.4 Le courant transitoire

On considère un lot de germes hémisphériques distribués aléatoirement sur la surface et qui croissent sous contrôle diffusionnel (figure I.10). Chaque zone de diffusion hémisphérique se développe avec une vélocité radiale telle que le rayon  $\delta$  est fonction du temps :

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \quad (I.6)$$

k : constante numérique déterminée par les conditions expérimentales.

Pour les temps courts, le courant doit être donné par l'équation (I.4) mais puisque les rayons des zones de diffusion évoluent et se chevauchent, le déplacement de matière dans les plans voisins est gêné et la solution unique pour déposer les espèces est d'atteindre l'électrode perpendiculairement comme le montre la figure I.11.

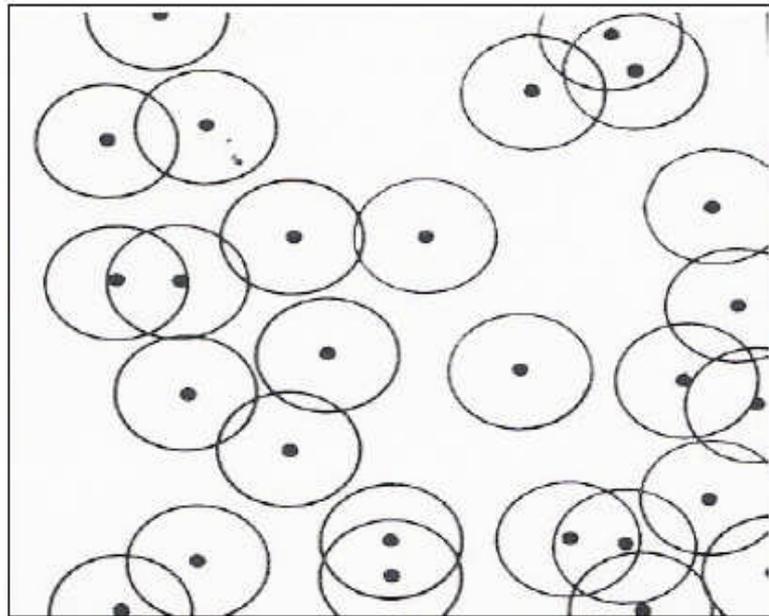


Figure I.10. Plan schématique des germes hémisphériques (•) entourés par leurs zones de diffusion [16].

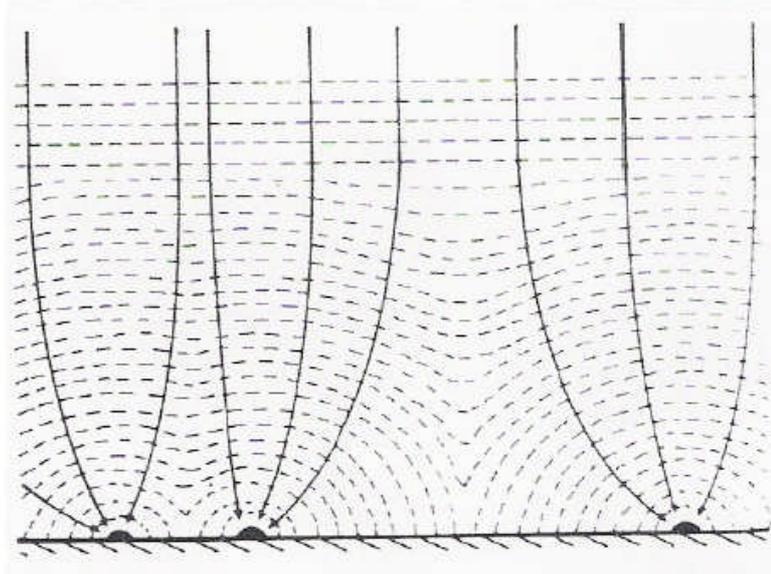


Figure I.11. Représentation schématique du développement des zones de diffusion [ 16].

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

$$S(t) = \pi \delta^2(t)^{1/2} = \pi kDt \quad (\text{I.7})$$

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

$$\theta_x = N \pi kDt \quad (\text{I.8})$$

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

Si  $N$  sites sont aléatoirement distribués sur la surface de l'électrode, la fraction de surface effectivement couverte  $\theta$ , peut être liée à  $\theta_x$  par le théorème d'Avrami [24] suivant :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_x) \quad (\text{I.9})$$

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

$$I = \frac{zFD^{1/2}C\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N \pi kDt)] \quad (\text{I.10})$$

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

$$1 - \exp(-N \pi kDt) \approx N \pi kDt \quad (\text{I.11})$$

En conséquence quand  $Nt \rightarrow 0$ , (I.9) devient :

$$I_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{3/2}C^{1/2}Nkt^{1/2} \quad (\text{I.12})$$

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

En faisant l'égalité des expressions (I.4) et (I.10) on obtient l'expression de k :

$$k = (8\pi CM / \rho)^{1/2} \quad (\text{I.13})$$

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

$$N(t) = AN_0 t \quad (\text{I.14})$$

alors

$$\theta_x = \int_0^t AN_0 \pi k' D t dt = AN_0 \pi k' D \frac{t^2}{2} \quad (\text{I.15})$$

et

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-AN_0 \pi k' D \frac{t^2}{2}\right) \right] \quad (\text{I.16})$$

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

$$\text{est donné par : } k' = \frac{4}{3}(8\pi CM / \rho)^{1/2} \quad (\text{I.17})$$

Dans chaque cas, le courant atteint un maximum puis il s'approche du courant limite de diffusion pour une électrode plane.

Le courant  $I_{\max}$  et le temps  $t_{\max}$  correspondant au maximum peuvent être évalués. Leurs expressions pour les nucléations progressive et instantanée sont données dans le tableau I.1.

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

- Pour une nucléation instantanée:

$$i = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp(-N \pi k D t) \right] \quad (\text{I.18})$$

- Pour une nucléation progressive:

$$i = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{2AN_0 \pi k D t^2}{3}\right) \right] \quad (\text{I.19})$$

Dans chaque cas nous retrouvons une partie croissante du courant (entre crochets) caractérisée par le nombre de sites actifs N et la vitesse de nucléation A; et une autre partie

décroissante du courant caractérisée par l'équation de *Cottrell* ( $i = zFD^{1/2}C/\pi^{1/2}t^{1/2}$ ) pour un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

En traitant le phénomène de nucléation-croissance et en présentant ces courants dans une forme adimensionnelle sur plusieurs systèmes (Ag, Zn,... sur carbone vitreux), Scharifker et Hills [16] avaient montré que l'analyse des courants transitoires  $i(t)$  donne des informations sur la densité, la vitesse et le type de nucléation. Pour eux les nucléations instantanée et progressive peuvent être caractérisées à l'aide du courant maximal  $i_{\max}$  et du temps  $t_{\max}$  qui lui correspond tels qu'ils sont montrés sur la figure (I.12) :

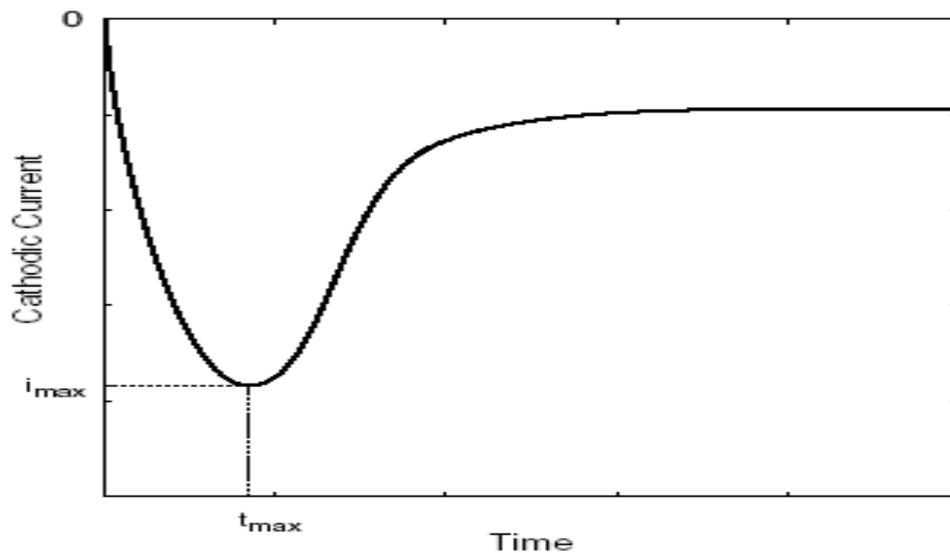


Figure I.12. Courant transitoire  $i(t)$  typique d'un processus de nucléation-croissance.

L'allure de la courbe (figure I.12) est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel. Le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et l'accroissement de leur superficie jusqu'à atteindre un maximum ( $t_{\max}$ ,  $i_{\max}$ ) puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Ce courant peut être exprimé par un modèle mathématique (donné précédemment) représentant une nucléation 3D d'un régime instantané ou progressif.

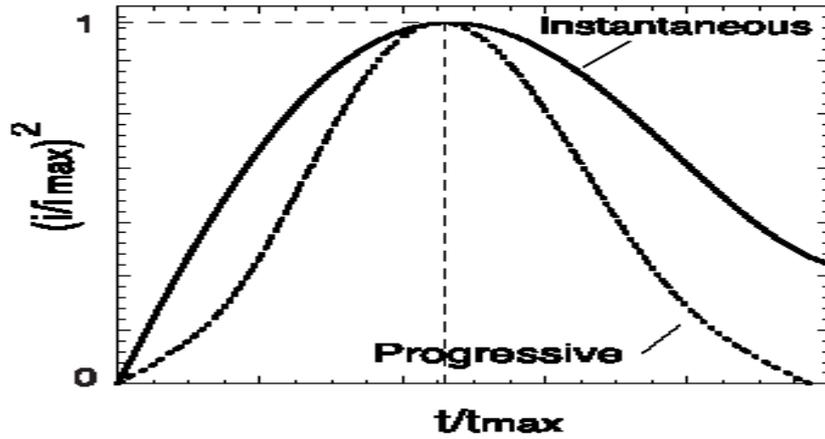


Figure I.13. Transitoires normalisés  $\frac{i^2}{i_{max}^2}$  pour une nucléation progressive et une nucléation instantanée [16].

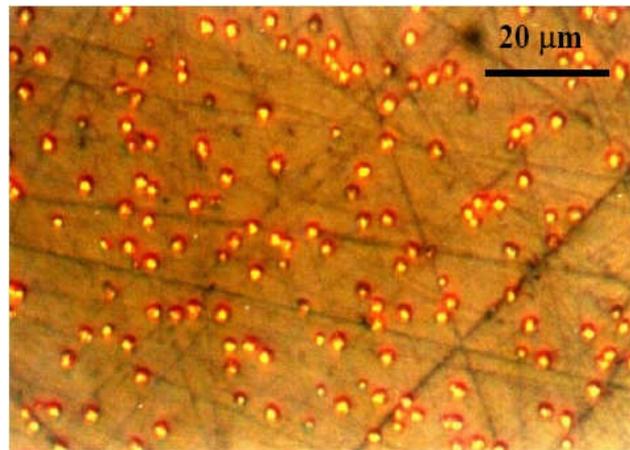
Tableau I.1. Les expressions de  $t_{max}$  et  $i_{max}$  pour les nucléations progressive et instantanée.

Nucléation instantanée	Nucléation progressive
$t_{max} = \frac{1.2564}{N \pi k D}$	$t_{max} = \left( \frac{4.6733}{A N_{\infty} \pi k' D} \right)^{1/2}$
$i_{max} = 0.6382 z F C (k N)^{1/2}$	$i_{max} = 0.4615 z F D^{3/4} C (k' A N_{\infty})^{1/4}$
$i_{max}^2 t_{max} = 0.1629 (z F C)^2 D$	$i_{max}^2 t_{max} = 0.2598 (z F C)^2 D$
$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 (t/t_{max}) \right] \right\}^2$	$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 (t/t_{max})^2 \right] \right\}^2$

Les équations (I.18) et (I.19) ne sont pas faciles à exploiter pour analyser les courants transitoires, c'est pour cette raison qu'il est d'usage de convertir ces équations et les résultats expérimentaux dans une forme adimensionnelle donnée dans le tableau (I.1). Ces deux dernières équations permettent donc de distinguer le type de nucléation instantanée ou progressive lors d'électrocrystallisation d'un métal sur un substrat de nature différente.

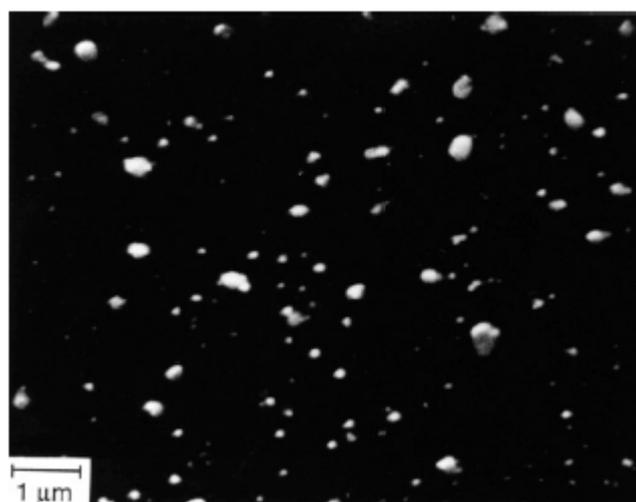
Egalement, il est d'usage l'utilisation des techniques microscopiques sous ses différentes formes: MEB, STM et AFM pour déterminer le type de nucléation. En effet, la littérature est riche dans ce domaine, mais dans cette partie nous ne citerons que deux exemples typiques de la visualisation des types de nucléation par la technique de microscopie électronique à balayage

(MEB). A. Milchev et al, [25] ont travaillé sur la nucléation du cuivre sur un substrat de carbone vitreux. L'analyse des courants transitoires montre une nucléation instantanée suivie d'une croissance contrôlée par la diffusion. Cette étude a été supportée également par des études morphologiques par MEB ou ils ont montré que cette couche de cuivre croit dans le régime instantané indépendamment du temps (figure I.14).



*Figure I.14. Image MEB d'une nucléation instantanée lors de dépôt d'une couche de Cu sur un substrat de carbone vitreux [25].*

L'étude de la nucléation de l'or sur un substrat de silicium menée par Oskam et al, [26], a montré que les germes de nucléation ne sont pas homogènes, mais la taille des germes augmente avec le temps ce qui est caractéristique d'une nucléation progressive (figure ci-après).



*Figure I.15. Image MEB d'une nucléation progressive lors de dépôt d'une couche de l'or sur un substrat de silicium [26].*

### I.3 Électrodéposition de l'alliage Co-Cu

L'électrodéposition de l'alliage cobalt-cuivre a fait l'objet de très nombreux travaux [27-40]. D'une manière générale les bains utilisés étaient à base de sulfates, de chlorures et mélanges (sulfate-chlorure) de cobalt et de cuivre avec et sans additifs. Il a été établi que plusieurs facteurs déterminent la nature des couches minces d'alliages de Co-Cu ainsi obtenues comme la composition de l'électrolyte, la nature de l'additive, le pH, la température, l'agitation et le potentiel appliquée ou la densité du courant [34-40]. Egalement il est admis que la concentration du cobalt dans l'alliage dépend des conditions d'électrodéposition: l'enrichissement en Co est obtenu à un pH faible ou lorsque la densité du courant (ou potentiel appliqué) est grande quand le pH est maintenue faible.

Gomez et al, [34] ont étudié l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat d'ITO évaporé sur une lame de verre pour des mesures de magnétorésistance. Ils ont remarqué que le pourcentage du Co dans l'alliage dépend de certaines conditions expérimentales, surtout de la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$ , ce qui est obtenu à des potentiels plus négatifs. A ces potentiels, la réaction de dégagement d'hydrogène est présente et par conséquent elle provoque une dégradation de dépôt. Pattanaik et al, [35] se sont intéressés aux effets des paramètres de déposition sur la morphologie, la structure et les propriétés magnétiques. Ils ont démontré que l'augmentation de la température du bain fait augmenter la taille des grains et la rugosité de surface. Ainsi, la diminution des tailles des grains est obtenue à des densités de courant élevées.

Egalement, l'étude des paramètres influents le processus d'électrodéposition à savoir la concentration des ions du Co dans la solution, l'agitation, et le potentiel appliqué a été menée par Lopez et al, [37]. Ils ont établi la dépendance du pourcentage de Co dans le dépôt avec la concentration initiale du Co dans la solution, l'agitation, et l'augmentation de la polarisation de l'électrode de travail (substrat). Ils ont également corrélées cette étude électrochimique avec des mesures magnétiques ou ils démontré que de l'augmentation du pourcentage du Co dans le dépôt résulte l'augmentation des diamètres des clusters magnétiques et par conséquent un caractère ferromagnétiques accentue est remarqué.

Cohen et al, [38] ont étudiées la formation des alliages hétérogènes des couches minces de Co-Cu pour des applications magnétorésistives. Par des techniques *in situ* de microscopie à effet tunnel (STM), la spectroscopie électronique Auger (AES), et la microscopie électronique à haute résolution, ils ont montré que des films rugueux avec une faible concentration en cuivre [ $\text{Cu}_{92.5}\text{Co}_{7.5}$ ] (% atom) ont été déposés. Ceci est dû d'une part à la haute vitesse de déposition de Cu par rapport à celle de Co à la fin du processus de déposition, et d'autre part à la formation des

grains de cuivre après le processus de l'électrodéposition par l'échange chimique entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution avec le cobalt du dépôt. Les mesures AES révèlent que les films Co-Cu ne sont pas homogènes et le dépôt en massif est riche en Co avec la surface et la base du film qui est pauvre en Co. L'analyse par DRX montre que la cristallinité des dépôts est faible et le film est composé de deux phases, une solution solide cfc avec une orientation préférentielle {111}, et une phase Co de structure hcp [38].

Liu et al, [39] se sont penchés sur l'effet de pH de la solution électrolytique sur la composition des films minces de Co-Cu. Ils ont démontré la dépendance de la morphologie des films avec le pH, en augmentant le pH, la rugosité des surfaces des films diminuent, contrairement à des pH faibles.

L'unique étude de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Cu sur le carbone vitreux à partir d'une solution sulfate riche en Co a été menée par Gu et al, [40] par des techniques électrochimiques classiques [voltamétrie cyclique et chronoampérométrie] couplées avec la microscopie électronique à balayage et l'analyse dispersive des rayons X (EDX). L'analyse par des courants transitoires et des images MEB indiquent que le mécanisme de nucléation de l'alliage Co-Cu à partir d'une solution sulfate agrée avec une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion. Par contre, lorsque la concentration des ions de Cu augmente dans le bain électrolytique, la vitesse de nucléation de croissance est augmentée.

Il est très intéressant de noter que les premiers stades de l'électrodéposition, électrocristallisation, qui inclue la formation des nucleus et leurs croissance déterminent directement les propriétés et la qualité des films minces électrodéposés. Par conséquent, l'étude des premiers stades de l'électrodéposition des couches magnétiques (Co) et non magnétiques (Cu) est de grande importance dans l'amélioration des propriétés structurales et magnétiques des nanostructures de Co-Cu électrodéposés. Beaucoup de travaux de recherche ont été réalisées sur l'étude de l'électrocristallisation des métaux pris individuellement (Co ou Cu). Par contre, très peu de recherche dans le monde et même très rare qui sont consacrées à l'étude de la nucléation-croissance des couches d'alliages de Co-Cu. Donc, notre travail reporte sur l'étude des premiers stades de nucléation et de croissance des films minces d'alliages granulaire de Co-Cu électrodéposés sur un substrat constitué d'une couche d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopé par le fluor, nommé communément le FTO. Cette étude d'électrocristallisation de Co-Cu est corrélée avec une analyse structurale et magnétique. Ce substrat à la propriété remarquable d'être à la fois transparent sur toute l'étendu du spectre solaire et très bon semi-conducteur. Cette propriété fait du FTO un bon candidat dans le domaine de l'optoélectronique en particulier les cellules

photovoltaïques. Egalement, il présente un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres oxydes surtout dans le contexte d'une utilisation commerciale, son cout est relativement faible, sa résistance aux agents chimiques est grande et sa tenue mécanique est excellente.

## Références

- [1] P. Van Znat, "*Microchip fabrication*", McGraw-Hills, New York (1997); S. M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hills, New York (1983).
- [2] J. O. Dukovic, "*Current distribution and shape change in electrodeposition of thin films for microelectronic fabrication*" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p117 (1993).
- [3] C. D. Mee, E. D. Daniel (eds.) "*Magnetic Recording Technology*", 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hills, New York (1995).
- [4] P. C. Andricacos, L. T. Romankiw; "*Magnetically soft materials in data storage: their properties and electrochemistry*" in *Adv. Electrochem. Sci. and Eng.*, Vol.3, H. Gerischer, C. W. Tobias (eds.), p227 (1993).
- [5] P. Rai-Choudhury (ed.), *Handbook of microlithography, Micromachining and microfabrication*, Vol.2 *Micromachining and Microfabrication*, SPIE Press, Bellingham WA (1997).
- [6] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2535.
- [7] L. T. Romankiw, E. J. M. O'Sullivan, "*Plating techniques*" in *Handbook of microlithography, Micromachining and microfabrication*, Vol.2 *Micromachining and Microfabrication*, SPIE Press, Bellingham WA pp. 1997 (1997).
- [8] L. T. Romankiw, *electrochim. Acta*, 42 (1997) 2985.
- [9] S.D. Leith, D. T. Schwartz, *J. MEMS* 8 (1999) 384.
- [10] P. Allongue, "*Modern Aspects of Electrochemistry*", Vol.23, B. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White (eds.) Plenum Press, New York, P.239.
- [11] J. Lipkowski, P.N. Ross (eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York (1998).
- [12]. B. Trémillion, "*Electrochimie analytique et réactions en solution*", Eds Masson, 1993.
- [13]. C. Amatore, "*Physical electrochemistry*", Eds Rubinstein, Marcel Dekker: New York, 1995.
- [14] E. Bauer. *Z. Kristallogr.*, 110 (1958) pages, 372-394.
- [15] A. Brenner, "*Electrodeposition of alloys*", Vol.I et II, ed. Academic Press New York, (1963)
- [16] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.

- [17] B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 13.
- [18] D. J. Astley, J. A. Harrison, H. R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968) 172.
- [19] M. Pourbaix, "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*", Eds Pergamon Press, Oxford, 1966
- [20] G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 657.
- [21] M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 2 (1960) 22.
- [22] S. Toshev, A. Milchev, E. Vassileva, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 1055.
- [23] A. Milchev, B. R. Scharifker, G. J. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, 132 (1982) 277.
- [24] M. Avrami, *J. Chem. Phys* 1939, 7, 1103; 1940, 8, 212 ; 1941, 9, 177
- [25] A. Milchev et al. *Electrochim. Acta*, (2006) 2926.
- [26] G. Oskam et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927
- [27] H. J . Blythe, V. M. Fedosyuk, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 146 (1994) K13.
- [28] O. F . Bakkaloglu, I . H. Karahan, H. Efeoglu, M. Yildirim, U. Cevik, Y. K. Yogurtcu, *J. Magn. Magn. Mater*, 197 (1998) 53.
- [29] H. El Fanity, K. Rahmouni, M. Bouanani, A. Dinia, G. Shmerber, C. Mény, P. Panissod, A. Cziraki, F. Cherkaoui, A. Berrada, *Thin Solid Films* 318 (1998) 227.
- [30] H. Zaman, A. Yamada, H. Fukuda, Y. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 565.
- [31] P. E. Brandly, D. Landlot, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 1077.
- [32] K. Miyazaki, S. Kainuma, K. Hisatake, T. Watanabe, N. Fukumuro, *ibid.* 44 (1999) 3713.
- [33] S . H. Ge, H. H. Li, C. Li, L. Xi, W. Li, J . Chi, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000) 5905.
- [34] E. Gómez, A. Laberta, A. Llorente, E. Valléz, *J. Electroanal. Chem*, 517 (2001) 63.
- [35] G. R. Pattnaik, S . C. Kashyap, D. K. Pandya, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C363.
- [36] J. J. Kelly, P. Kern, D. Landot, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2002) 3725.
- [37] R. López Antón, M.L. Fdez-Gubieda, A. García-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, *Materials Science and Engineering*, A335 (2002) 94.
- [38] Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, D. Aurbach, Y. S . Cohen, J . Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, 150(1) (2003) C28.
- [39] Q. Liu, J.H. Min, J.U. Cho, Y.K. Kim, *IEEE. Trans. Magn.* 41 (2005) 930.
- [40] M. Gu, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4443.

## **Chapitre II Méthodes expérimentales**

### **II.1 Dispositifs expérimentaux et élaboration des échantillons**

Ce chapitre se propose de présenter les méthodes d'études électrochimiques d'élaboration des dépôts électrolytiques ainsi que les techniques de caractérisations physiques que j'ai été amenée à utiliser pendant ce travail de magistère.

Dans le cas général, pour l'élaboration d'un dépôt nous utilisons une cellule électrochimique à trois électrodes.

Pour les caractérisations, nous nous intéressons à la structure et aux propriétés magnétiques des dépôts qui peuvent être mesurées à l'aide d'un appareil à diffraction de rayons X et d'un appareil AGFM, respectivement.

#### **II.1.1 Montage classique à trois électrodes**

Il s'agit d'un montage potentiostatique classique à trois électrodes comprenant (Figure II.1):

- Une électrode de travail (ET), constituée par notre substrat.
- Une électrode de référence (ER) au calomel saturé en chlorure de potassium (ECS).
- Une contre-électrode (CE) constituée par un fil de platine (métal inoxydable).

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (VoltaLab 40) 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.

La cellule d'électrolyse est constituée d'un récipient en verre Pyrex (cristallisoir) de contenance 150 ml. La cellule est munie d'un support conçu pour fixer les trois électrodes.

#### **II.1.2 Préparation de l'électrode de travail**

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface 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 de l'oxyde de l'étain ( $\text{SnO}_2$ ) dopé par le fluor (F). Les couches de FTO sont déposées industriellement par pulvérisation cathodique sur un substrat de verre. Le FTO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs optoélectroniques comme électrode transparente, couche

anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique....

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



*Figure II.1: Dispositif expérimental de la chaîne électrochimique.*

### **II.1.3 L'électrolyte employé et les conditions de déposition**

Quelque soit le métal (Cu, Co), nous avons utilisé un bain sulfaté, comprenant l'acide borique, l'électrolyte support et les sels de sulfate du métal concerné. Ce choix a été fait de manière délibéré afin d'éviter toute contamination du dépôt par les éventuels additifs que l'on aurait pu adjoindre à l'électrolyte. En effet, il aurait été facile d'ajouter des éléments organiques dans nos bains, comme par exemple l'acide citric [1], acétate de sodium [2,3], NaCl [4] l'acide benzotriazole (cas du Cu, [5], qui sont connus pour améliorer la morphologie et bien évidemment les propriétés des dépôts. Mais l'influence de ces nouveaux composés rendrait l'interprétation de

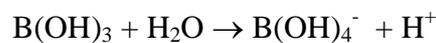
certaines propriétés magnétiques plus difficile. Ainsi, Fisher [6] a montré que la saccharine favorise la croissance de la phase cfc du Co au détriment de la phase hc, ce qui conduit à une diminution du champ coercitif du dépôt obtenu en présence de ce composé.

Nous avons donc cherché à obtenir les dépôts métalliques les plus purs chimiquement et les plus cristallins possibles (sans additifs). Tous les dépôts ont été effectués à température ambiante, après élimination de l'oxygène dissout par barbotage d'un flux d'azote dans la solution.

La composition du bain utilisé pour le dépôt de l'alliage Co-Cu est la suivante:

- CoSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O: 0.25 M
- CuSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O: 0.005 M
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0,5 M, ce qui conduit à un pH ≈4.
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1M

Afin de modifier le pH, nous avons rajouté des quantités déterminées d'acide sulfurique ou borique 0,1 M. L'acide borique joue avant tout le rôle de sel de fond (assure la conductivité ionique de la solution). Il peut agir également comme un acide de Lewis suivant la réaction :



Il libère donc des ions H<sup>+</sup> au fur et à mesure de leur consommation, ce qui évite une élévation trop importante du pH, des ions H<sup>+</sup> hydratés étant consommés lors du dépôt à la contre-électrode suivant la réaction :

$$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}.$$

Il ne constitue cependant pas un très bon tampon puisque son pKa est de 9.

## II.2 Méthodes électrochimiques

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.

### II.2.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer

simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltamogramme. La forme des voltamogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode.

### II.2.2 Polarisation potentiostatique

C'est la méthode qui est appelée chronoampérométrie. Elle consiste à imposer une surtension pendant un temps  $t$  et à enregistrer l'évolution du courant pendant le temps  $t$ . La valeur de surtension est choisie (comme en voltamétrie) cathodique par rapport au potentiel d'équilibre du substrat. La valeur de la surtension et la durée  $t$  de la polarisation sont fixées en fonction de la réaction cathodique étudiée. Le graphe obtenu est appelé transitoire courant/temps. La partie (I) de ce transitoire porté sur la figure II.2 correspond à la charge du double couche ainsi qu'à la formation des premiers germes. L'augmentation du courant (II) correspond à la croissance des germes formés précédemment (cas de nucléation instantanée) ou à la formation et la croissance de nouveaux germes (cas de nucléation progressive). L'analyse de la partie ascendante des transitoires permet de déterminer (§I.2.4):

- le nombre et la cinétique de formation des germes (instantanée ou progressive),
- la nature et la géométrie de la croissance des germes: monocouche (2D), couche par couche, tridimensionnelle (3D), conique ou hémisphérique,
- le contrôle cinétique (transfert de charge ou de masse),
- le recouvrement des centres de croissance.

La partie (III) correspond à la diminution du courant vers sa valeur stable qui est le courant limite.

Lorsque  $t$  devient grand devant  $t_{\max}$  nous nous trouvons dans un régime dit de contrôle diffusionnel, puisque le courant suit alors la Loi de Cottrel ( $i \propto \sqrt{t}$ ).

$$i(t) = nFD^{1/2}C/(\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (\text{II.1})$$

D : coefficient de diffusion.

C : concentration en solution de l'espèce réagissante.

$zF$  : charge molaire

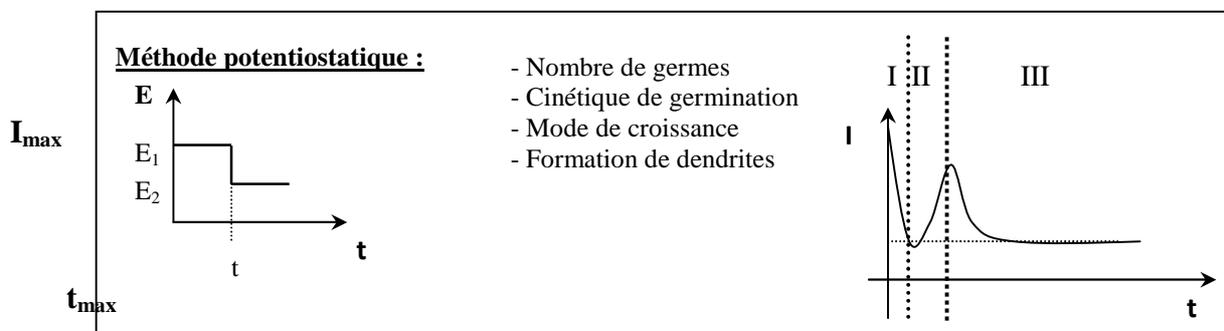
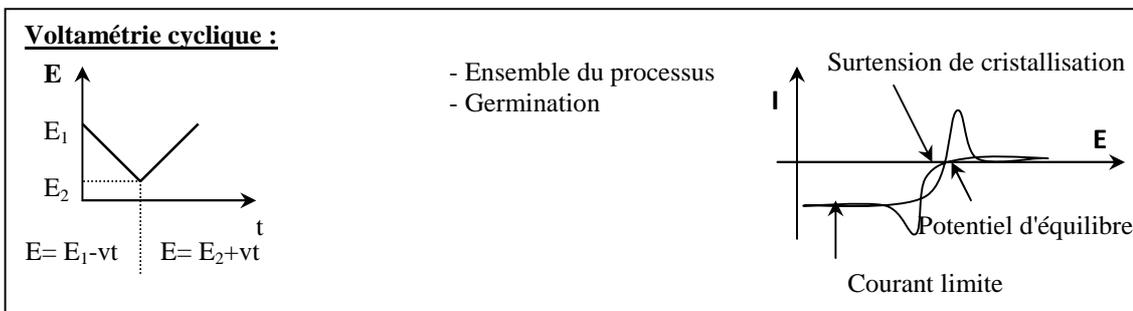
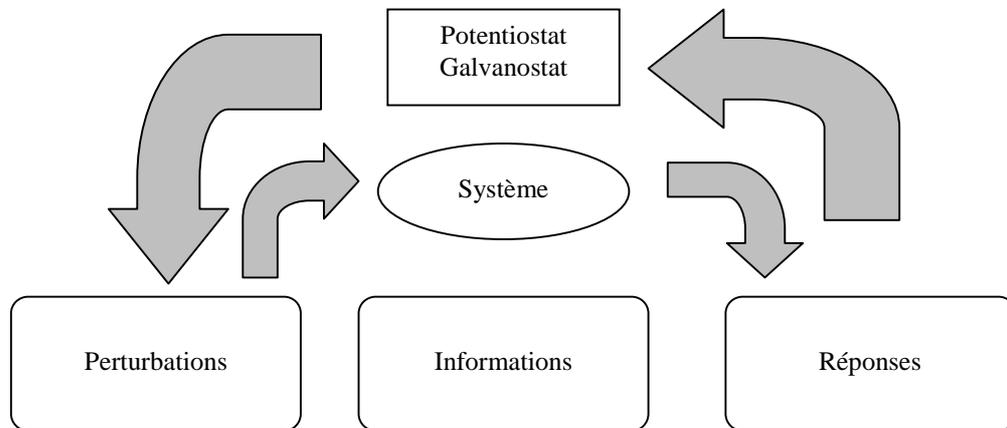


Figure II.2 Principe des méthodes électrochimiques.

### II.3 Méthodes de caractérisation

Diverses techniques ont été utilisées pour la caractérisation non électrochimique de nos dépôts: la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, et la magnétométrie à gradient de force alternatif (AGFM) pour les mesures des propriétés magnétiques.

#### II.3.1 Caractérisation structurale

##### II.3.1a Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet de déterminer les phases présentes dans les dépôts. Cette technique est utilisée selon le montage conventionnel ( $\theta - 2\theta$ ). Les mesures sont réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) sur un diffractomètre D500 de SIEMENS.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale "ex-situ" des couches minces. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (l'émission  $K\alpha$  du Cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) et la géométrie de mesure  $\theta-2\theta$ . Lorsque l'angle varie, des pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires qui vérifient la loi de Bragg:

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

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

##### II.3.1b Détermination de la taille de grains par l'équation de Scherrer [7]

Il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil de diffraction: l'effet de taille et la distorsion. Le plus important est l'élargissement des raies, dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et en utilisant la formule classique de Scherrer [7] en première approximation donnée ci dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur à mi-hauteur) est inversement proportionnel à la taille des grains (D):

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,

$D$ : taille des cristallites, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie  $\theta/2\theta$  utilisée),

$\theta$ : Position du pic,

0.9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1).

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

## II.3.2 Mesures magnétiques

### II.3.2.a Magnétomètre à gradient de force alternatif (AGFM)

Des mesure d'aimantation à saturation sur tous nos échantillons, à l'aide d'un magnétomètre à gradient de force alternatif (Alternating Gradient Field Magnetometer = AGFM) ont été effectuées sur le magnétomètre disponible à l'IPCMS. L'échantillon est fixé sur une tige en quartz, plongée dans un champ magnétique  $B_0$  fixe, auquel nous superposons un gradient de champ magnétique oscillant  $B$ . La tige portant l'échantillon vibre à une fréquence fixée par le champ magnétique oscillant, avec une amplitude proportionnelle à l'amplitude du gradient de champ et à l'aimantation de notre échantillon dans le champ  $B_0$ . La déflexion de la tige est transmise à un système piézoélectrique, dont le signal de sortie est détecté de manière synchrone avec la fréquence du champ.

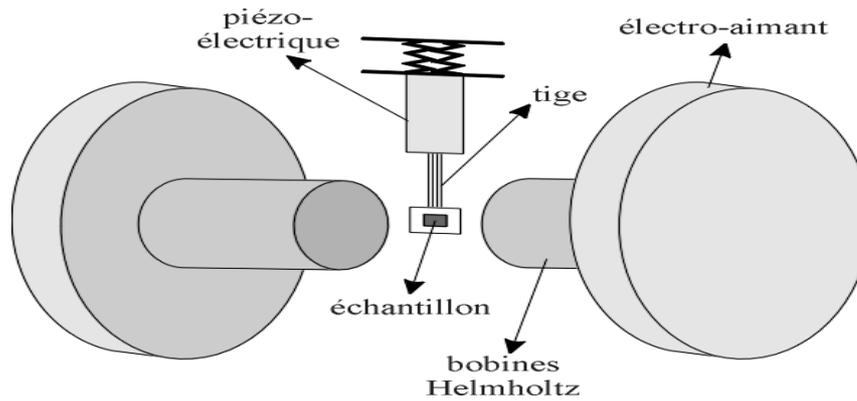


Figure II.3 Représentation schématique d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

Dans ce mémoire, les cycles d'hystérésis, ont tous été obtenus à l'aide de cette technique, dont l'avantage essentiel réside dans la rapidité de la mesure (quelques minutes par cycle). Elle présente le défaut d'être très sensible aux perturbations extérieures, notamment le bruit d'origine acoustique, puisque le quartz résonne typiquement dans une gamme en fréquence de 300-550 Hz. L'incertitude sur une mesure d'un moment de saturation  $M_S$  provient essentiellement du positionnement de la sonde dans le champ  $B$  de gradient supposé homogène et de la procédure de mesure de la fréquence de résonance de la tige en quartz portant l'échantillon. C'est pourquoi, il est nécessaire quelques fois de doubler certaines mesures par l'utilisation d'un magnétomètre à SQUID.

### II.3.2.b Courbe d'hystérésis et grandeurs caractéristiques d'un matériau ferromagnétique

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.4). Si le champ appliqué  $H_a$  dépasse une certaine valeur critique  $H_a$  critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles. Si le champ appliqué  $H_a$  est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation  $M_S$ . Tous les moments sont parallèles à  $H_a$ . Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ  $H_a$ , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente  $M_R$  pour  $H=0$ . Cette aimantation rémanente  $M_R$  ne peut être réduite à

une aimantation nulle qu'en appliquant un champ  $-H_C$  opposé à l'aimantation. Le champ  $-H_C$  nécessaire pour annuler l'aimantation est le *champ coercitif*. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine  $(0,H)$ ;  $(H,-H)$ ;  $(-H,H)$  et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente  $M_R$  et le *champ coercitif*  $H_C$  et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation 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. Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente  $M_R$  et un fort champ coercitif  $H_C$ . Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif  $H_C$  faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs.

Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif  $H_C$  ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [8].

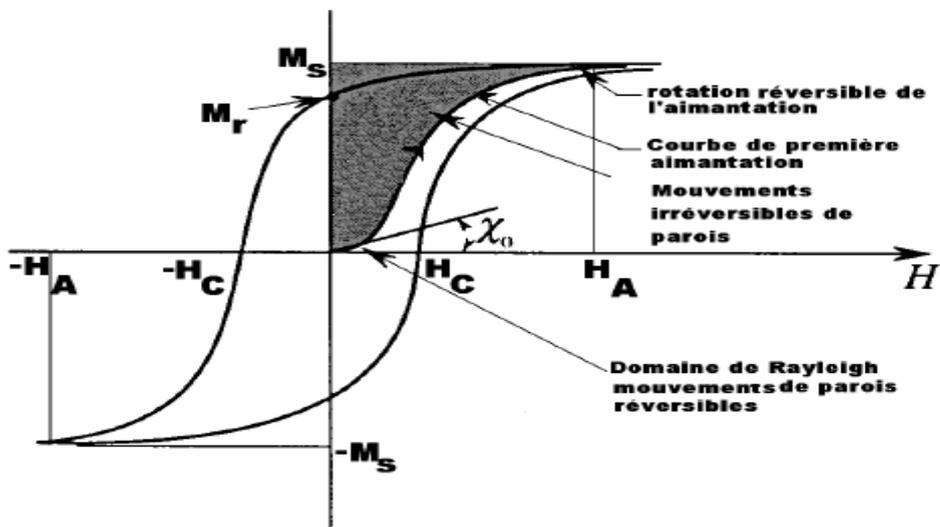


Figure II.4: Courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique. Le cycle est obtenu en appliquant un champ  $H_A$  élevé, c'est la courbe de première aimantation qui est réversible sur une petite partie de la courbe (domaine réversible de Rayleigh). L'aimantation atteint alors une aimantation à saturation  $M_S$ . Si le champ baisse, l'aimantation  $M$  passe par l'aimantation rémanente  $M_r$  à champ nul. L'aimantation devient nulle pour  $H = H_C$  ou  $H = -H_C$ .

## Référebnces

- [1] T. Cohen-Hyams, W.D. Kaplan, D. Aurbach, Y.S. Cohen, J. Yahalom, J. Electrochem. Soc., 150 (2003) C28.
- [2] P.E. Bradley, D. Landolt, Electrochimica. Acta, 45 (1999) 1077.
- [3] Y. Ueda, N. Kikuchi, S. Ikeda, T. Houga, J. Magn. Magn. Mater., 198-199 (1999) 740.
- [4] L. Péter, A. Cziráki, L. Pogány, Z. Kupay, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich, B. Arnold, T. Bauer, K. Wetzig, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) C168.
- [5] M. J. Armstrong, R. H. Muller, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 2303.
- [6] R. D. Fischer, J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 479.
- [7] R. Jenkins and R. L. Snyder, *"Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, Chemical Analysis"*, Vol. 138, J. D. Winefordner, Editor, Wiley, New York (1996).
- [8] A. Herpin, *"Théorie du magnétisme"*, P.U.F, Paris, 1968.

## Chapitre III Résultats et discussions

La complication de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices est due à la structure de bande de ces dernières, qui influent considérablement la thermodynamique et la cinétique du processus d'électrodéposition des métaux et de leurs alliages. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur le substrat semi-conducteur de FTO.

### III.1 Condition d'élaboration des dépôts

Le bain et les conditions d'électrodéposition utilisés pour le dépôt des couches minces d'alliage Co-Cu sont décrits dans le tableau ci-dessous. Nos films d'alliages sont électrodéposés à partir d'une solution sulfate contenant 0.25 M  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.005 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pH=4). Les produits utilisés sont de qualité analytique. Notre bain a été délibérément choisi sans ajout des agents complexant ou autres additives, afin de ne pas influencer les propriétés magnétiques et de transport des films de l'alliage.

La mise au point du bain électrolytique se révèle d'une importance capitale quant à la réalisation de nos couches granulaires. Notre but vise en effet à obtenir, en fonction des conditions d'électrodéposition, des germes de cobalt en nombre suffisant bien dispersés dans le matériau granulaire et de taille convenablement définie. Nous devons donc rechercher des conditions d'électrocristallisation du cobalt favorables à la nucléation 3D de préférence avec une nucléation instantanée.

Composition du Bain:	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mol.l <sup>-1</sup> )	0.25
	$\text{Cu SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mol.l <sup>-1</sup> )	0.005
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (mol. l <sup>-1</sup> )	1
	$\text{H}_3\text{BO}_3$ (mol.l <sup>-1</sup> )	0.5
Conditions expérimentales	Temperature (° C)	20 - 25
	pH	4
	Cathode	FTO
	Anode	Pt

Tableau III.1. Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.

Du point de vue de la solution, nous avons opté pour une concentration de cobalt relativement importante par rapport à celle de cuivre. La composition de bain d'électrodéposition a été sélectionnée de telle façon à maintenir un rapport de concentration de  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]=50$ . Ce choix judicieux n'est pas arbitraire, mais il est dicté par les considérations précédentes [1]. De plus, la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dans le bain électrolytique est un paramètre très important qui gouverne la composition de films mince d'alliage électrodéposé.

### **III.2 Caractérisation électrochimique des dépôts de Co, de Cu et des alliages Co-Cu**

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas du bain utilisé pour préparer les alliages cobalt-cuivre, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir: la réduction des espèces cobalt et cuivre et le dégagement de l'hydrogène. L'étude globale ne peut se faire qu'après une étude séparée des composants. Cette partie concerne essentiellement l'étude cinétique détaillée de l'électrodéposition des espèces Co, Cu et Co-Cu, respectivement.

#### **III.2.1 Etude par voltamétrie cyclique**

Cette partie est consacrée à la description et à la comparaison des voltamogrammes obtenus dans un bain contenant les espèces cobalt, et cuivre pris individuellement et également un bain contenant les ions cobalt-cuivre.

Tout d'abord, le substrat FTO a été plongé dans l'électrolyte support composé de 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (sans les ions de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$ ) pour examiner son comportement électrochimique et son domaine de stabilité. Le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.1. D'après ce voltamogramme, on n'observe aucun courant faradique lié à une réaction électrochimique, ceci implique que le substrat est stable dans le domaine de potentiel allant de 1 jusqu'à -1 V/ECS. Juste la réduction des protons  $\text{H}^+$  et le dégagement d'oxygène sont observés à partir de -1V/ECS et +1V/ECS.

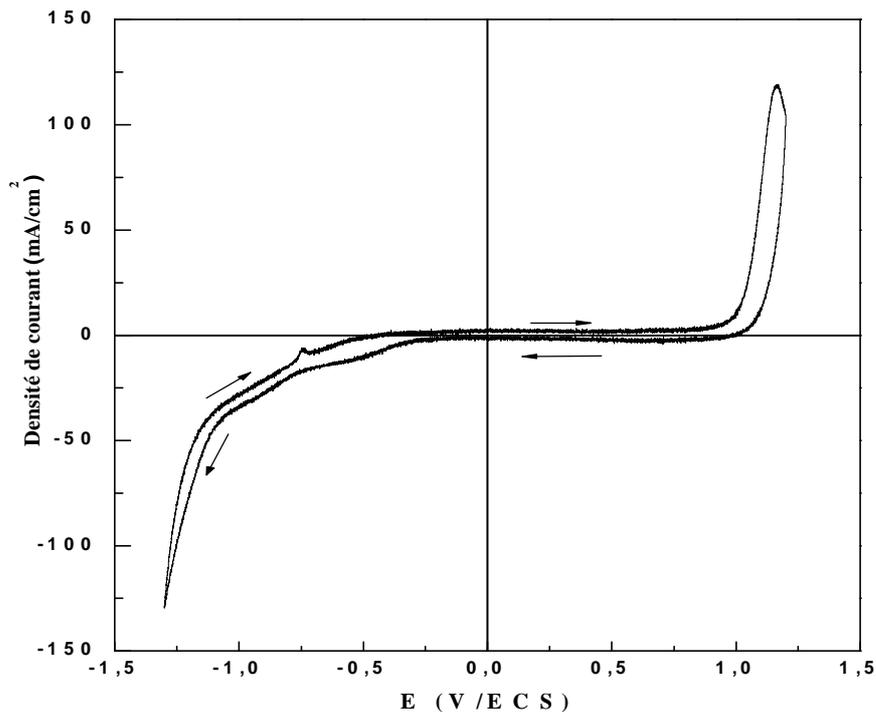


Figure III.1 Voltamperogrammes relatifs au substrat FTO plongé dans l'électrolyte support contenant 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

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 d'étudier le comportement de notre électrode substrat pris dans des bains contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  individuellement. En effet, la figure III.2 montre les courbes voltamétriques des deux métaux individuels Cu et Co (courbes a et b) et de l'alliage Co-Cu (courbe c), respectivement. En allant de 0V/ECS vers les potentiels négatifs, le voltammogramme présenté sur la figure III.2a est caractérisé par une diminution du courant à  $-0.1$  V/ECS, qui est caractéristique du processus de réduction de cuivre sur la surface du substrat FTO. Au cours du balayage retour, on observe un pic anodique intense dû à la dissolution du cuivre déjà formé précédemment à un potentiel d'environ 0 V/ECS. Ceci est en accord avec les études antérieures réalisées sur la déposition de cuivre sur un substrat de FTO [2]. Il est possible de noter ici la présence d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique, ceci est typique de la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie du processus de croissance limité par la diffusion [3]. Egalement, la figure III.2a indique que le cuivre est déposé à une surtension négative ( $\eta < 0$ ) c'est-à-dire dans le régime de dépôt en surtension (OPD). Cela annonce l'absence d'une déposition de Cu dans le régime sous-tension (UPD). Ceci indique une interaction faible de dépôt-substrat, c'est-

à-dire les premiers stades de nucléation du dépôt électrolytique du Cu sur un substrat de FTO, correspond à un mécanisme de croissance tridimensionnelle (3D) de type *Volmer-Weber* [4].

La figure III.2b montre un voltammogramme cyclique typique d'une électrode FTO plongée dans une solution contenant les ions de cobalt. Lors du balayage aller, un courant de réduction qui apparaît à partir d'un potentiel de - 1,05 V/ECS correspond à la réduction de cobalt, suivi par une augmentation importante du courant à des potentiels plus négatifs, celle-ci qui est due à la réduction des protons. Au cours du balayage retour, le petit épaulement observé à - 0,34 V attribué à l'oxydation de l'hydrogène suivi par pic plus intense aux environs de - 0,018 V qui est lié à la dissolution des différentes phases de Co déjà formées [5]. Ce comportement a été observé fréquemment dans la littérature lors du processus de l'électrodéposition de cobalt sur différents substrats [5-11]. En outre, lors du balayage retour, un croisement de la courbe cathodique et de la courbe anodique est observé. Ce phénomène est fréquemment observé dans les voltammogrammes cycliques quand les processus de nucléation et de croissance sont impliqués [12].

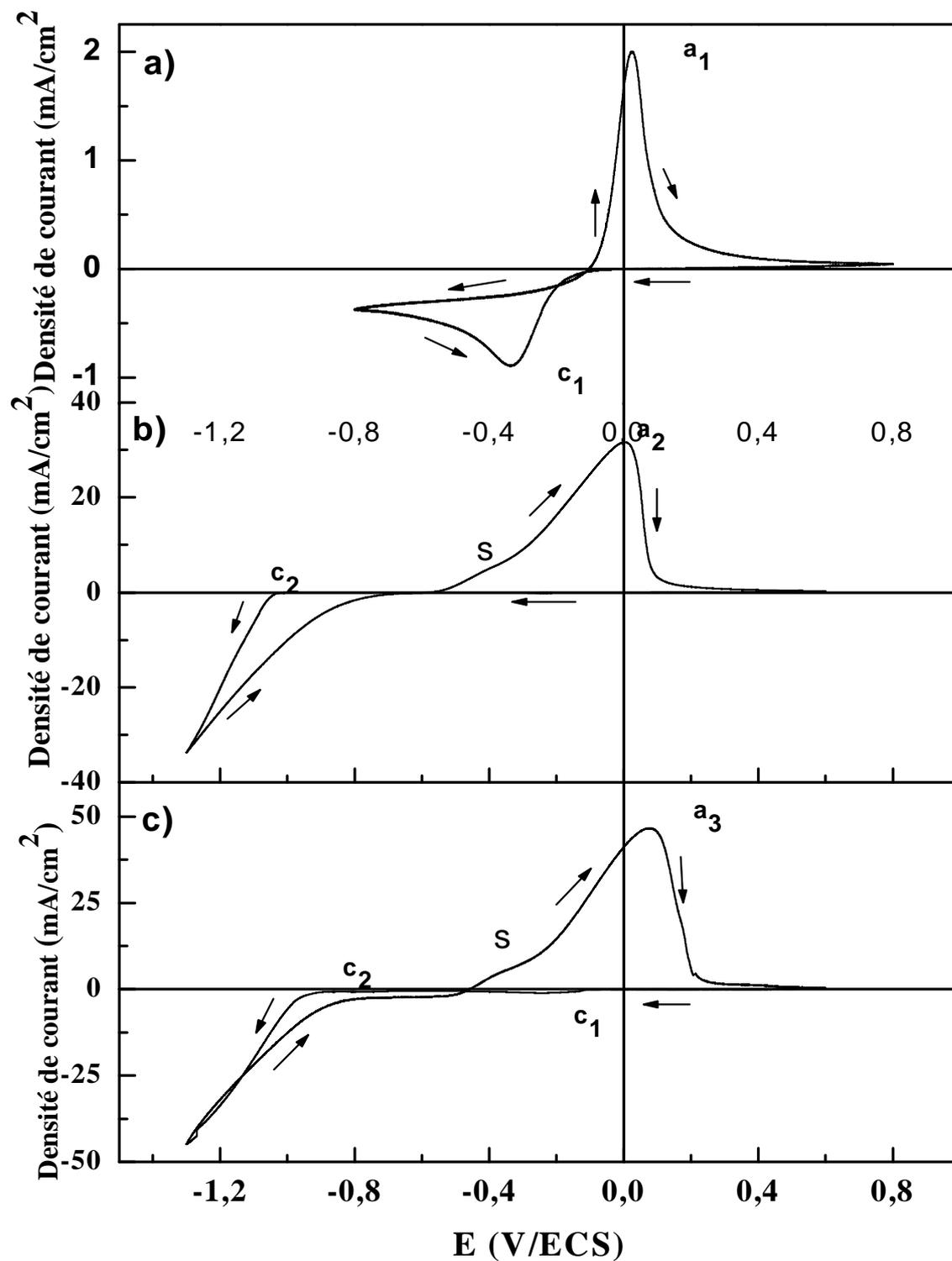


Figure III.2 Voltamperogrammes relatifs au substrat FTO plongé dans une solution contenant 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec addition de : a) 0.005 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , b) 0.25 M  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et c) 0.25 M  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.005 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à pH=4.

La figure III.2c montre un voltammogramme cyclique du FTO immergé dans une solution contenant 0.005M Cu SO<sub>4</sub> et 0.25M CoSO<sub>4</sub>. Lors du balayage aller, la diminution du courant observée à partir de -0,11 V/ECS est attribuée au début de réduction de Cu. Également, le pic cathodique de réduction situé à -0,4 V/ECS est très large, 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 Cu<sup>2+</sup> du cœur de la solution vers les sites de nucléation au niveau de la surface de l'électrode (FTO). Une faible concentration des ions Cu<sup>2+</sup> dans la solution laisse présager que le dépôt est contrôlé par la diffusion sur un large palier de potentiel allant de -0,325 V jusqu'au début de dépôt du Co aux alentours de -0,76 V/ECS. Donc, cette différence en comparaison avec le pic cathodique observé dans une solution contenant seulement du Co est probablement due au fait que le Co ici est déposé sur un substrat précouvert par le Cu et bien évidemment une énergie plus faible à dépenser que celle d'une surface de FTO vierge. Au balayage retour; un épaulement et un pic très intense sont observés à -0,31V/ECS et 0,079 V/ECS, respectivement. L'épaulement est attribué à l'oxydation de l'hydrogène [5-11], par contre le large et intense pic situé à des potentiels plus positifs est attribué à la phase d'alliage Co-Cu riche en Co [13,14]. Il faut noter que la dissolution du cobalt commence à des potentiels supérieurs à -0,471 V/ECS, il n'y a donc pas de dissolution du cobalt au potentiel de dépôt du cuivre. Également, il est intéressant de noter que la voltamétrie cyclique nous a permis ici de démontrer la présence des précipités de Co noyées dans la matrice de cuivre et une phase de l'alliage Co-Cu riche en cobalt. Ce résultat important est confirmé par des mesures structurales et magnétiques (§ III.4 & III.5). La littérature est très controversée sur ce sujet ... Comme la miscibilité mutuelle de deux métaux Co et Cu sont très négligeable, cette phase stabilisée par électrodéposition est liée directement à cette dernière méthode d'élaboration (électrodéposition) dans un régime de sursaturation. Au contraire, c'est rare de voir des phases Co-Cu stables obtenues par des méthodes plutôt physiques (sputtering, MBE...). Enfin, un croisement de courbe cathodique et anodique est également observé ; qui est caractéristique d'un processus de nucléation et de croissance [12].

Afin de confirmer les résultats de l'étude voltamétrique précédente, l'analyse de l'effet de la limite cathodique ( $E_\lambda$ ) sur le comportement anodique des dépôts s'avèrent indispensable. En effet, la figure III.3 présente les voltammogrammes cycliques lors de dépôts de (a) Co et de (b) Co-Cu à différentes limites cathodiques, respectivement. Dans ces figures (III.3a et b), le nombre et l'intensité des pics de dissolution diffère largement dans les électrolytes contenant ou non les ions cuivre. Sur la figure III.3a, un seul pic est observé quelque soit la limite cathodique, ceci est expliqué par la formation d'une seule phase qui correspond à l'oxydation de Co déjà formé

précédemment. Il est important de noter que lorsque la limite cathodique ( $E_\lambda$ ) augmente, les pics anodiques sont décalés vers les valeurs positives et les densités des courants cathodiques et anodiques augmentent. En tenant compte de l'air du pic anodique, nous remarquons que plus le potentiel appliqué est plus cathodique plus est la quantité de cobalt déposée.

Lorsque des ions cuivre sont rajoutés aux solutions sulfates contenant auparavant des ions cobalt, non seulement l'intensité mais également le nombre de pics anodiques de dissolution varie avec  $E_\lambda$ , comme le montre sur la figure III.3b. En effet, sur cette figure, c'est très clair un seul pic anodique est observé pour les potentiels les plus positives (pic  $A_1$ ) pour  $E_\lambda = -0.7$  et  $-0.9$  V/ECS. Pour des potentiels plus négatifs, plusieurs pics anodiques  $A_1$ - $A_3$  sont observés correspondant aux différentes limites cathodiques ( $E_\lambda$ ). Selon Jovic et al. [15], ces plusieurs pics anodiques sont attribués au métal qui se trouve sous différentes phases intermédiaires ou à des composés intermétalliques ou bien à l'hydride du cobalt précédemment formé pendant le balayage cathodique. Par comparaison des courbes voltammétriques, il est important de noter que le pic  $A_1$ , lié au pic cathodique  $C_1$ , correspond bien à l'oxydation du cuivre, car le cobalt ne se dépose pas à des potentiels  $E_\lambda = -0.7$  et  $-0.9$  V/ECS durant le balayage cathodique (Figure III.3b). A des potentiels  $E_\lambda = -1$  et  $-1.1$  V/ECS deux pics anodiques apparaissent ( $A_1$ - $A_2$ ). Le pic  $A_2$  est relié à l'oxydation du cobalt car tout simplement le potentiel de ce pic est situé au potentiel d'oxydation du cobalt pure montré précédemment (Figure III.3a). A des potentiels plus négatives c'est-à-dire  $E_\lambda = -1.2$  et  $-1.3$  V/ECS, les pics anodiques sont constitués seulement d'un seul pic  $A_3$ . Puisque le cobalt et le cuivre pourraient former éventuellement des alliages ou des composés intermétalliques de Co-Cu selon le diagramme de phase, le pic  $A_3$  pourrait être attribué à la dissolution de la phase Co-Cu sous forme d'alliage déjà formée. Il est bien connu que l'hydrogène se dégage également pendant le dépôt de cobalt [16], donc le large pic anodique est attribué à la dissolution du Co, Cu et de l'alliage Co-Cu ou / et hydride du cobalt précédemment formé sans formation des phases séparées pendant le balayage cathodique.

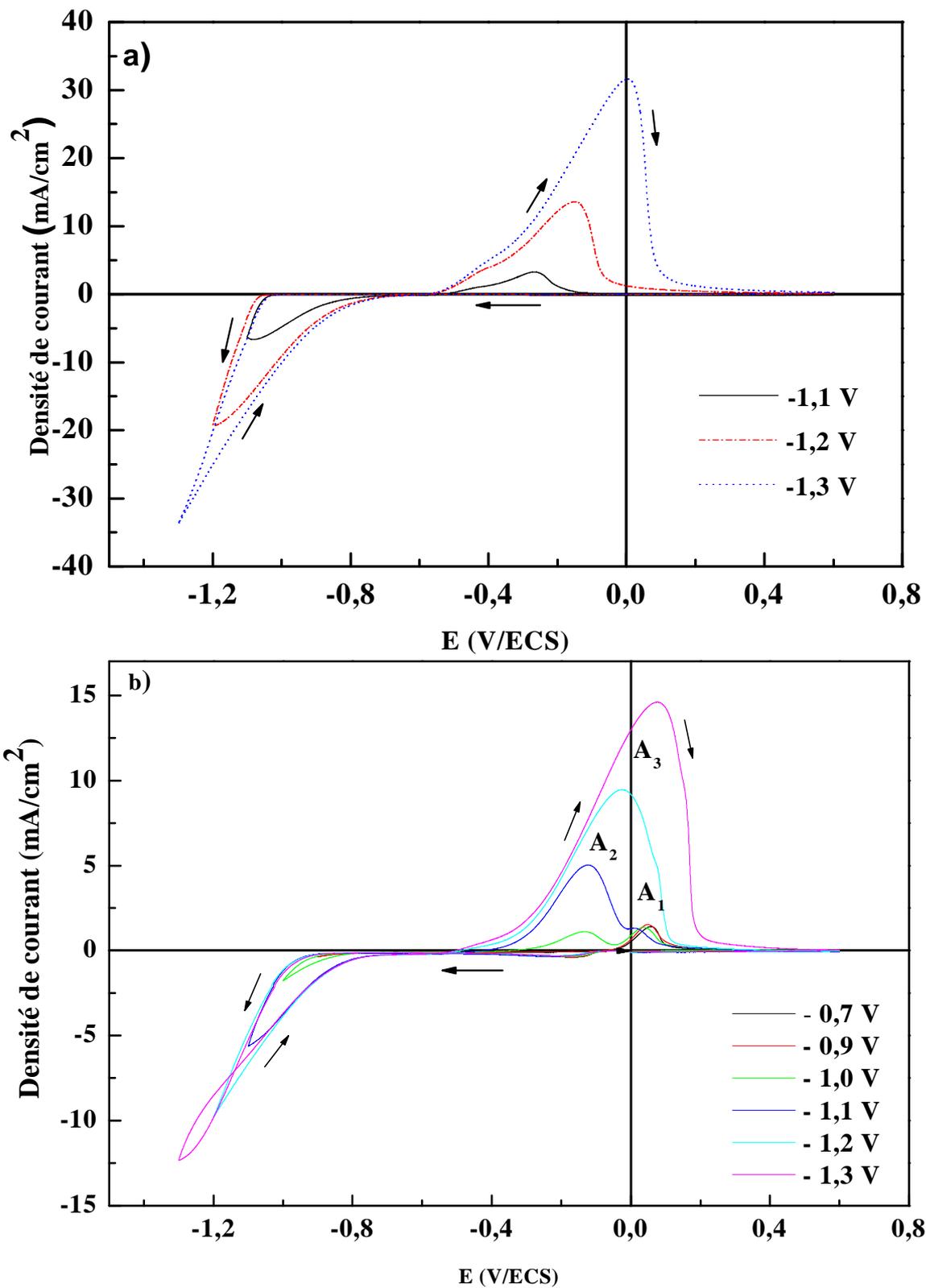


Figure III.3 Effet de la limite cathodique sur les voltamperogrammes lors de dépôt de a) Co et b) Co-Cu à différents potentiels appliqués, relatifs au substrat FTO plongé dans une solution contenant 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  avec addition de : a) 0.25 M  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et b) 0.25 M  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0.005 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et à pH=4.

### III.2.2 Transitoires du courant

Après avoir déterminé le potentiel de réduction en milieu aqueux de chacune des espèces électroactives à déposer à partir de leurs voltammogrammes cycliques, les courbes  $i(t)$  appelées les transitoires de courant à différents valeurs de potentiel appliqué pour les dépôts de Co, Cu et alliage Co-Cu sur FTO sont réalisées. La technique chronoampérométrie 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. Cette technique offre des informations sur le processus de nucléation-croissance qui n'est pas habituellement disponible avec d'autres techniques. La figure III.4 montre les transitoires  $i(t)$  obtenues à différentes valeurs du potentiel appliqué pour un dépôt de Cu (-0.16 à -0.26 V), Co (-1.10 à -1.30 V) et de Co-Cu (-1 à -1.25 V) sur notre substrat de FTO. Chaque courbe débute par un pic de courant capacitif provenant de la charge de la double couche et la formation des 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 [17,18]. Durant cette période 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  $i_m$  et tend vers le courant limite correspondant au transfert de masse linéaire décrit par la loi de Cottrell:

$$i(t) = nFD^{1/2}C / (\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (\text{III.1})$$

où  $i(t)$  est la densité de courant,  $n$  est le nombre d'électrons impliqués,  $F$  est la constante de Faraday,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C$  est la concentration des espèces dans le volume, et  $t$  est le temps.

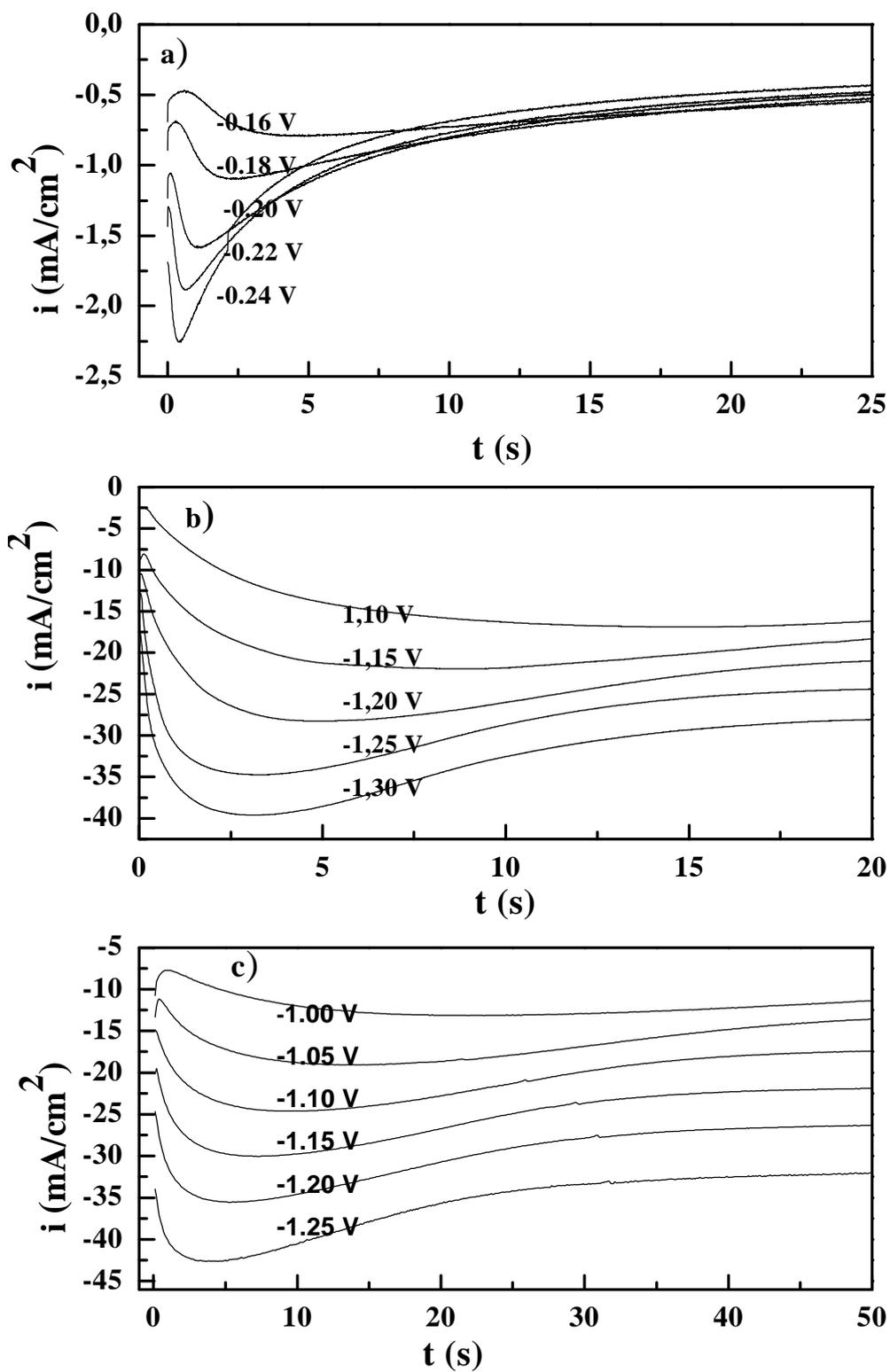


Figure III.4. Courant transitoire lors de la nucléation de: a) Cu, b) Co et c) Co-Cu sur la surface FTO à différents potentiels appliqués.

### III.3.3 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 [17].

Ainsi pour une nucléation instantanée :

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

Et pour une nucléation progressive :

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

La figure III.5 montre les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de a) Cu, b) Co et c) Co-Cu, respectivement. Les courbes théoriques correspondant à des nucléations progressive et instantanée sont également présentées.

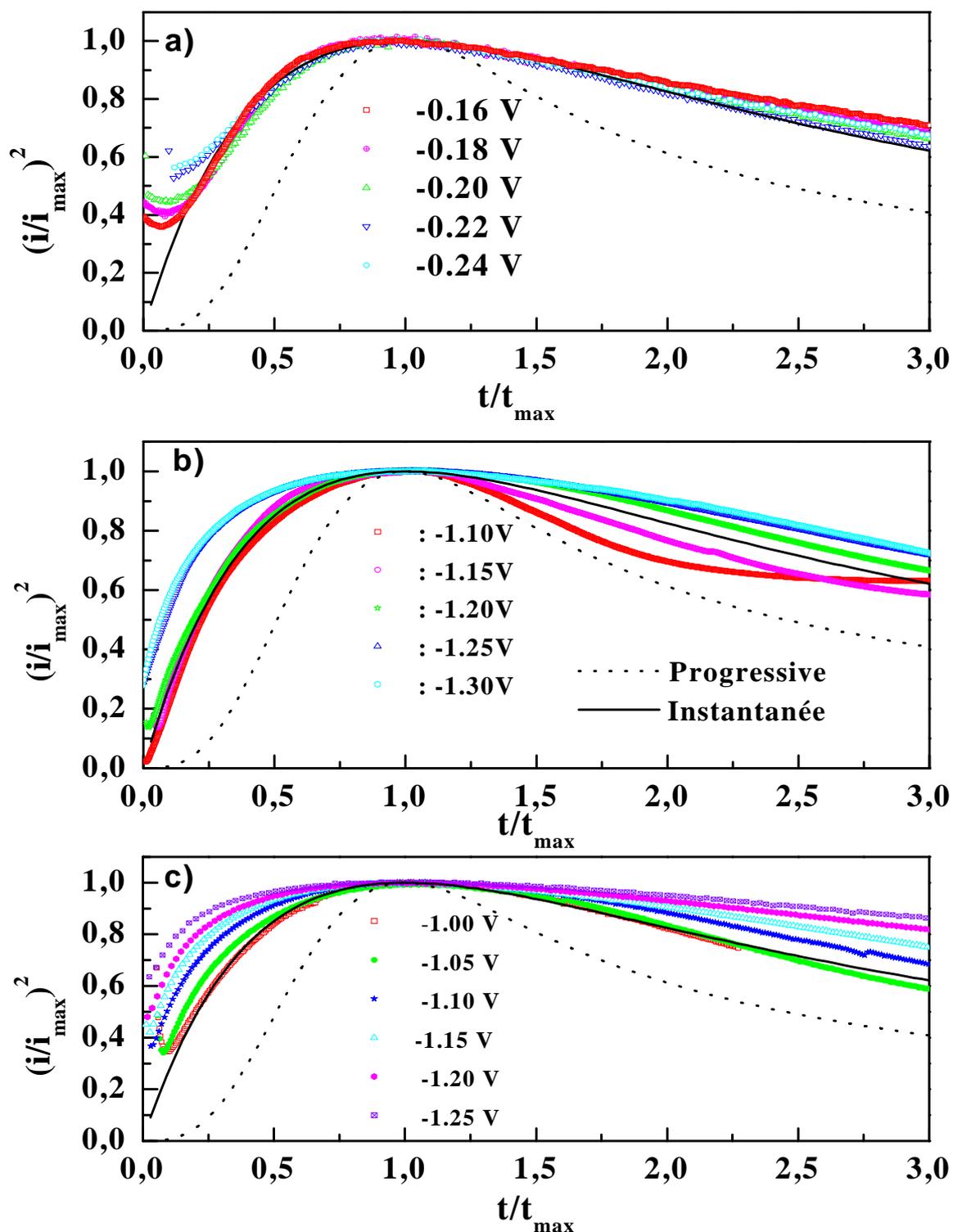


Figure III.5: Les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de a) Cu, b) Co et c) Co-Cu, respectivement. Également les courbes théoriques de nucléations progressive et instantanée sont présentées.

Dès les premiers instants de dépôts de cobalt, du cuivre et des alliages Co-Cu sur le substrat de FTO, la nucléation suit parfaitement une nucléation de type instantanée. Lors d'une nucléation instantanée, la vitesse de croissance augmente avec le temps mais le nombre de sites actifs reste égal à sa valeur initiale [19]. Le mode nucléation instantané peut se produire quand l'énergie superficielle des substrats est très différente de celui des dépôts. Donc, pour tous les dépôts lorsque le potentiel augmente, la surface du substrat est plus rapidement couverte ce qui peut vouloir dire que le potentiel appliqué augmente le nombre des sites actifs ou agit sur l'accroissement des germes déjà déposés. Ce résultat est en accord avec une étude très récente sur la nucléation du Co-Cu sur un substrat de carbone vitreux dans une solution sulfate. L'analyse des courants transitoires montre une nucléation instantanée suivie d'une croissance contrôlée par la diffusion [20]. Également, ces données sont en accord avec les résultats obtenues lors de l'électrodéposition de cuivre sur des substrats de FTO [2], ITO [21] et Si [22]. Cependant, aux premiers stades de l'électrocristallisation, il a été établi que l'électrodéposition du Co dépend généralement du pH de la solution [23,24]. En effet, dans une solution sulfate à pH 6, la déposition du Co suit le modèle de nucléation progressive suivie par une croissance 3D contrôlée par la diffusion [25].

Lorsque la nucléation suit un model instantané, le nombre de sites actifs  $N \approx N_0$ :

$$N_0 = 0.065 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{zFc}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (\text{III.4})$$

Le tableau III.1 rassemble les valeurs de  $t_{max}$ ,  $i_{max}$ ,  $N_0$  et  $D$  obtenues à différents valeurs des potentiels. A partir de ces valeurs, il est intéressant de noter que lorsque le potentiel augmente, le temps maximum ( $t_{max}$ ) est considérablement diminué, et par conséquent tend vers des temps faibles. Ceci est caractéristique d'une nucléation-croissance électrochimique tridimensionnelle (3D) sous contrôle diffusionnel.

	-E (V)	- $i_{\max}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t_{\max}$ (s)	$10^{-5} N_0$ (cm <sup>-2</sup> )	$10^6 D$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Cu</b>	0.16	0.791	4.502	5.1	0.180
	0.18	1.101	2.346	9.6	0.185
	0.20	1.584	1.105	20.9	0.182
	0.22	1.901	0.716	34.7	0.170
	0.24	2.257	0.420	70.0	0.142
<b>Co</b>	1.10	6.89	14.70	0.38	0.11
	1.20	28.24	04.88	1.22	0.10
	1.25	34.75	03.32	1.76	0.11
	1.30	39.24	03.02	2.88	0.12
<b>Co-Cu</b>	1.00	13.14	21.30	1.05	0.38
	1.05	19.06	13.71	1.21	0.52
	1.10	24.66	09.37	1.55	0.60
	1.15	30.03	07.17	1.78	0.68
	1.20	35.54	05.40	2.24	0.71
	1.25	42.65	04.00	2.84	0.77

Tableau III.1. Valeurs de  $t_{\max}$ ,  $i_{\max}$ ,  $N_0$  et  $D$  à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu, Co et de l'alliage Co-Cu.

Les valeurs de  $N_0$  sont caractéristiques d'une nucléation de type instantané qui est caractérisée par un nombre limité (faible) de sites actifs ( $N_0$ ). On peut remarquer dans ce tableau que les valeurs de  $N_0$  concernant le dépôt de cuivre sont relativement élevées par rapport à celles de cobalt et de Co-Cu. Les valeurs de  $N_0$  rassemblées dans le tableau III.1 ont été employées pour

tracer la dépendance de  $\ln N_0$  en fonction de  $E$  lors de l'électrodéposition de a) Cu, b) Co et c) Co-Cu, respectivement (Figure III.6). Dans ces figures, l'augmentation exponentielle de  $N_0$  avec le potentiel appliqué 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 [26] où  $N \propto \exp(-\Delta G_c/RT)$ , tel que  $\Delta G_c$  est l'énergie nécessaire pour la formation d'un nuclei critique,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue.

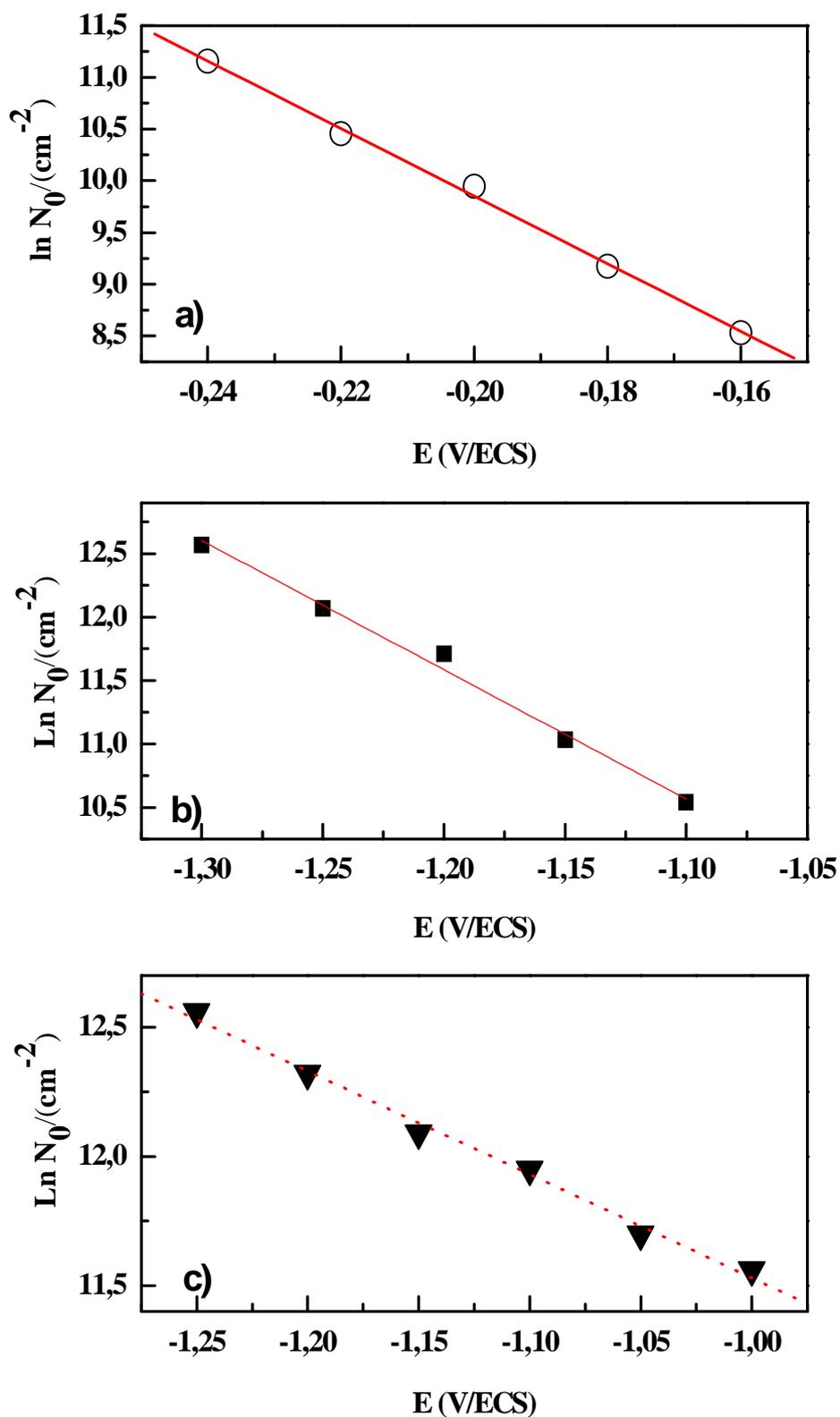


Figure III.6. Dépendance de  $\ln N_0$  en fonction de  $E$  pour l'électrodéposition du Cu, Co et de l'alliage Co-Cu sur le substrat de FTO.

Une nouvelle confirmation du mécanisme de croissance est obtenue par détermination du coefficient de diffusion (D) des espèces électroactives à partir des transitoires de déposition. Suivant le modèle de nucléation instantanée, D est lié à  $t_{max}$  et  $i_{max}$  par la relation suivante [18]:

$$D_{inst} = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629 (zFc)^2} \quad (III.5)$$

À partir des résultats chronoampérométriques concernant la région stationnaires des transitoires  $i=f(t)$  pour des temps relativement longs ( $t \gg t_{max}$ ), le coefficient de diffusion a été recalculé en fonction du potentiel appliqué par l'utilisation de l'équation de *Cottrel* [27]:

$$D^{1/2} = \frac{di(t)}{dt^{-1/2}} \frac{\pi^{1/2}}{zFc} \quad (III.6)$$

Nous représentons sur la figure III.7 la partie  $t \gg t_{max}$  des courbes transitoires (Figure III.4) suivant l'équation de Cottrel (Eq. III.6]. Le coefficient de diffusion (D) est estimé à partir de la tangente de cette courbe concernant les ions de Cu, Co et Co-Cu.

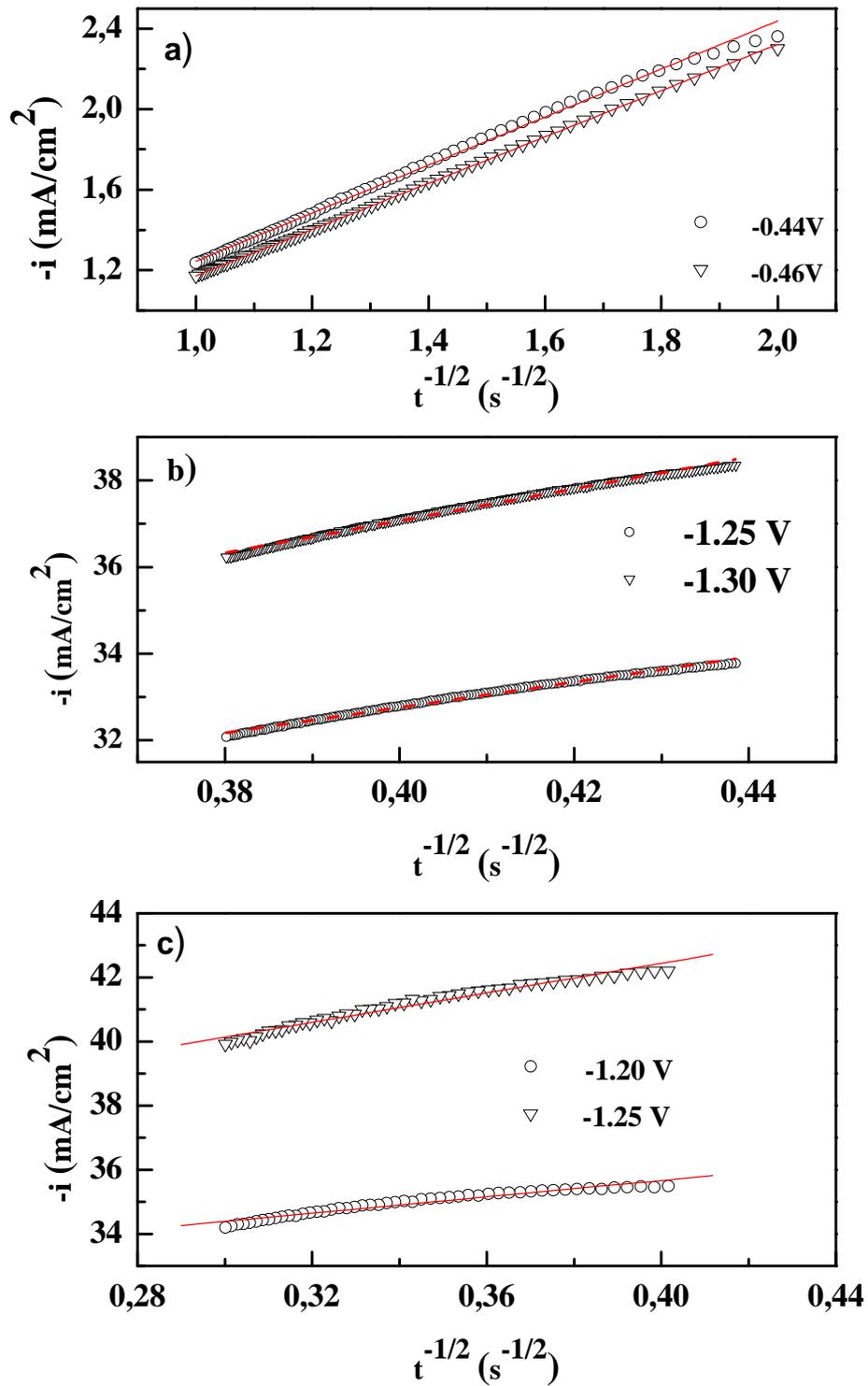


Figure III.7 Représentation graphique de la variation de la densité du courant en fonction de  $\frac{1}{\sqrt{t}}$  suivant la relation de Cottrel [28]: a) Cu, b) Co et c) alliage Co-Cu.

Finalement, dans le tableau III.2 sont rassemblées les valeurs de D déterminées par les deux méthodes mentionnées précédemment. Il est clair, d'après ces valeurs qu'il y a un accord total entre les valeurs de D déterminés différemment. D'après la relation de Cottrel la valeur moyenne de D est de  $0.61 * 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

	-E (V)	$10^6 D_{\text{Equa (5)}}$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$10^6 D_{\text{Cottrel}}$ ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )
<b>Cu</b>	0.44	6.45	3.55
	0.46	5.07	4.43
<b>Co</b>	1.25	0.11	0.11
	1.30	0.12	0.10
<b>Co-Cu</b>	1.20	0.71	0.52
	1.25	0.76	0.79

*Tableau III.2 Comparaison de coefficient de diffusion (D) obtenus à partir de  $i_{\text{max}}$  et  $t_{\text{max}}$  (équation 5) et suivant l'équation de Cottrel pour l'électrodéposition du Cu, Co et Co-Cu sur FTO.*

### III.3 Caractérisation structurale

Afin de compléter notre étude sur les alliages Co-Cu, une analyse structurale s'est avérée nécessaire pour comprendre les propriétés magnétiques de ce système. Pour une meilleure analyse des spectres de diffraction expérimentaux, il est important de faire une comparaison avec les spectres d'un matériau parfaitement cristallin. En effet, certaines différences peuvent apparaître:

- Un élargissement des raies et une intensité moindre donnent des indications sur la qualité cristalline.
- Un décalage des positions angulaires des pics de diffraction par rapport au matériau massif correspondant indique une variation du paramètre de maille, qui peut provenir de contraintes aux interfaces entre les deux phases ou d'un effet d'alliage.

La diffraction de rayons X (DRX) en mode  $\theta$ - $2\theta$  a été utilisée pour caractériser nos dépôts. La formation d'une phase cubique face centrée (cfc) et hexagonale compacte (hcp) de l'alliage Co-Cu a été confirmée par la DRX. L'évolution de la formation de l'alliage Co-Cu est illustrée dans la figure III.8 par les diffractogrammes de rayons X enregistrés dans l'intervalle angulaire  $2\theta = 32 - 60^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) pour différents potentiels appliqués. Comme c'est visible, la limite cathodique introduit des changements importants dans les dépôts. Les diffractogrammes montrent plusieurs pics dus à la réflexion des différents plans du cobalt de structure cfc et hcp. Tout d'abord, les pics très intenses situés à  $2\theta = 44.22^\circ$  et  $51.51^\circ$  se dégagent nettement dans les spectres. Ces orientations correspondent bien aux réflexions Co cfc (111) et Co cfc (200), respectivement. Les pics situés à  $2\theta = 41.67^\circ$  et  $2\theta = 47.49^\circ$  correspondent à la phase Co de structure hcp d'orientation (100) et (101), respectivement. Cela confirme l'hypothèse que notre structure est composée des deux phases cfc et hcp simultanément. A partir des positions angulaires ( $2\theta$ ) des différents pics Co-Cu dans les spectres DRX, les paramètres de maille ( $a_0$ ) de la phase Co-cfc sont extraites (tableau III.3). Plusieurs auteurs [28,29] ont rapporté la formation du Co hcp par électrodéposition à partir des solutions avec un  $\text{pH} > 2.9$ . L'électrodéposition de l'alliage Co-Cu a été réalisée dans la gamme de  $\text{pH}$  3.8-4.5, par conséquent la formation d'une phase hcp de Co est possible. 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  $422^\circ\text{C}$  seulement [30]. Ainsi on s'y est attendu à ce qu'une structure composée de deux phases soit formée [28,31], c'est-à-dire, Co hcp et Cu cfc. Cependant, les résultats XRD indiquent clairement la formation de deux phases de Co hcp et cfc mélangées et peut être aussi la formation d'une solution sursaturée de Co-Cu riche en Co. La quantité de Cu utilisée dans notre solution est très

faible (0.005 M) ce qui justifiée l'absence de la phase Cu dans les spectres X. Il est intéressant de noter qu'une séparation de phase si distincte n'a pas été observée dans les diffractogrammes des dépôts d'alliages de Co-Cu obtenues par électrodéposition à partir des électrolytes sans additifs [32-34], sauf des études menées par Cohen-Hyams et al. [35]. La grande différence de polarisation de Cu et du Co est probablement la cause de l'inhomogénéité de films ainsi obtenus. Comme le cuivre est plus noble que le cobalt, la vitesse de déposition du Co est négligeable par comparaison avec celle du Cu durant les premiers instants du processus de déposition, malgré la grande concentration du Cu dans le bain et son coefficient de diffusion élevée dans ces bains également [36,37]. Ceci est expliqué par une surtension élevée pour la déposition de cobalt sur le cuivre. La déposition de cuivre est gouvernée par une diffusion limitée et lorsque le processus de déposition avance permet une vitesse de déposition relativement élevée de cobalt. Quand cette dernière devienne possible, une solution métastable de Co-Cu est formée dans un régime de surtension. Il est admis que l'électrodéposition dans un régime de surtension élevé, résulte des phases métastables [31].

Les tableaux suivants regroupent plusieurs types d'informations obtenues à partir de l'affinement des différents spectres de diffraction pour des échantillons élaborés à différents potentiels appliqués. Dans ce tableau, les valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM: *Full Width at Half Maximum*) du pic Co-cfc [111] et Co-hcp [200] sont également présentées. À partir de ces largeurs notées  $\beta$ , la taille moyenne des cristallites a été estimée selon la relation classique de Scherrer [38] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.7})$$

Ou D est la taille moyenne des cristallites,  $\beta$  est l'élargissement de la ligne de diffraction mesurée à la mi-hauteur (FWHM),  $\lambda$  est la longueur du rayonnement utilisée (CuK $\alpha$ 1,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  et  $\theta$  est l'angle de diffraction. En principe, la largeur à mi-hauteur  $\beta$  du pic traduit la taille finie des cristallites. En réalité, la largeur à mi-hauteur expérimentale  $\beta$  doit être corrigée de la résolution expérimentale  $\beta_i$ . 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:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{expérimentale}}^2 - \beta_{\text{instrumentale}}^2} \quad (\text{III.8})$$

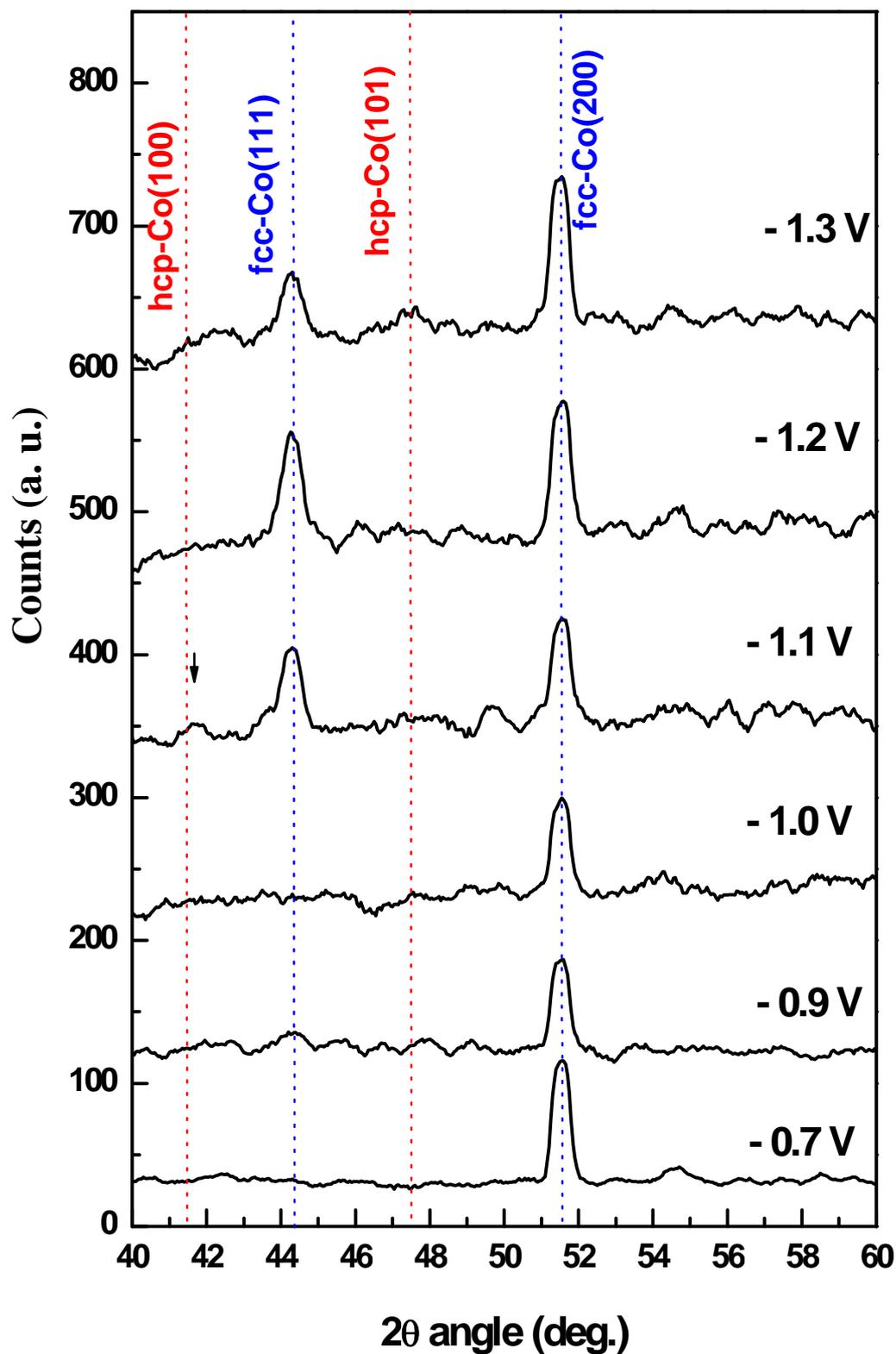


Fig. III.8 Diffractogrammes de rayons X (Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) pour des dépôts obtenus à différentes limites cathodiques. Sur la figure sont indiquées les positions des pics de Bragg du cobalt.

Le calcul de ces dimensions moyennes à partir de cette valeur de suppose que seule la taille des cristallites contribue à l'élargissement de cette raie de diffraction. Bien que beaucoup d'effets puissent intervenir dans l'élargissement des raies de diffraction, pour cette raison on parle de *taille moyenne* qui donne seulement un ordre de grandeur ou une estimation des *dimensions moyennes*. Parmi ces effets, on peut citer la différence d'homogénéité des contraintes et la désorientation des grains les uns par rapport aux autres. Bien que dans les structures multicouches, par exemple, il est possible maintenant d'éliminer certains effets qui contribuent à l'élargissement d'une raie de diffraction, il est très difficile d'évaluer cette contribution sur les raies d'un spectre de diffraction pour des films minces granulaires à cause des épaisseurs plus importantes et de la non-continuité des couches. Il nous semble alors très difficile d'évaluer la contribution de ces effets au regard de la structure particulière (granulaire) de nos échantillons.

- E (V)	2 $\theta$ (°)	Co	d (Å)	$\beta$ (°)	Taille des grains D (nm)
1.3	44.26	111	2.046	0.492	27.01
	51.50	200	1.774	0.393	31.62
1.2	44.34	111	2.042	0.492	29.47
	51.56	200	1.772	0.492	33.24
1.1	44.30	111	2.044	0.393	30.26
	51.54	200	1.773	0.393	33.24

*Tableau III.3. Résultats d'exploitation quantitative des spectres de diffraction de rayons X pour des structures élaborées à différents potentiels appliqués.*

Sur une surface d'un substrat, il est admis que la cristallinité de la structure d'une couche déposée s'améliore avec l'augmentation de la mobilité des atomes déposés sur cette surface et avec l'augmentation du potentiel de déposition. En effet, à un potentiel beaucoup plus négatif correspond une mobilité des atomes importante, ce qui conduit ces derniers à occuper le plus

possible toutes les lacunes de structure, les fautes d'empilements... En d'autres termes, en appliquant un potentiel plus négatif sur le substrat, la force motrice de nucléation augmente ce qui permet aux atomes incidents d'occuper des sites cristallins appropriés au lieu de rester collés en désordre à l'endroit où ils arrivent. Donc, dans ce tableau une diminution des tailles des grains est observée.

### III.4 Propriétés magnétiques

Dans cette partie, nous présentons les cycles d'hystérésis effectués à température ambiante pour obtenir des informations globales (comportement ferromagnétique ou supermagnétique), sur l'aimantation à saturation, la coercitivité...

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), entre -15 et +15 kOe en champ parallèle et perpendiculaire au plan de la couche mince. Après soustraction du signal diamagnétique provenant du substrat (FTO), nous disposons de l'aimantation de la couche de l'alliage Co-Cu seule en fonction du champ magnétique appliqué. La figure III.9 présente les aimantations corrigées en géométries parallèle et perpendiculaire pour des couches d'alliages de Co-Cu, obtenus à différents potentiels appliqués. Sur cette figure, la forme des cycles d'hystérésis varie en fonction du potentiel appliqué:

- Pour des potentiels moins négatifs (-0.7 et -0.9 V/SCE), l'aimantation est caractéristique d'un échantillon à comportement superparamagnétique, pour les deux orientations du champ extérieur. On est dans un état de monodomains. Nous avons vu dans la partie électrochimique et structurale de ce travail, que les précipités magnétiques (Co) sont très petits et sont noyés dans la matrice de cuivre..

- Pour des potentiels plus négatifs (-1 à -1.3 V/SCE), l'aimantation est caractéristique d'un échantillon à comportement purement ferromagnétique, surtout pour l'orientation parallèle du champ appliqué. Ici la séparation du cobalt et du cuivre est presque complète lorsque le potentiel augmente. À partir de -1 V, on constate donc la présence uniquement de la contribution ferromagnétique dans les cycles d'aimantation. La forme rectangulaire de l'aimantation est plus prononcée pour des potentiels plus négatifs, ce qui s'explique probablement par le rôle grandissant de la taille des grains.

Ceci montre l'importance du potentiel appliqué dans le processus de croissance cristalline, en permettant de prévoir la microstructure des électrodépôts et donc les propriétés magnétiques. La microstructure est donc déterminante dans ces films minces granulaires.

Pour les échantillons électrodéposés à -0.7,-0.9 et -1V, le champ coercitif ( $H_c$ ) augmente progressivement avec le potentiel jusqu'à atteindre 118 Oe à -0.9V et 91 Oe à -1V. Par contre, pour les dépôts réalisés à partir de -1.1V,  $H_c$  diminue. Cela est dû à une configuration des grains en monodomains à des potentiels moins négatifs et en multidomains à des potentiels plus négatifs ou les déplacements des parois font diminuer le champ coercitif.

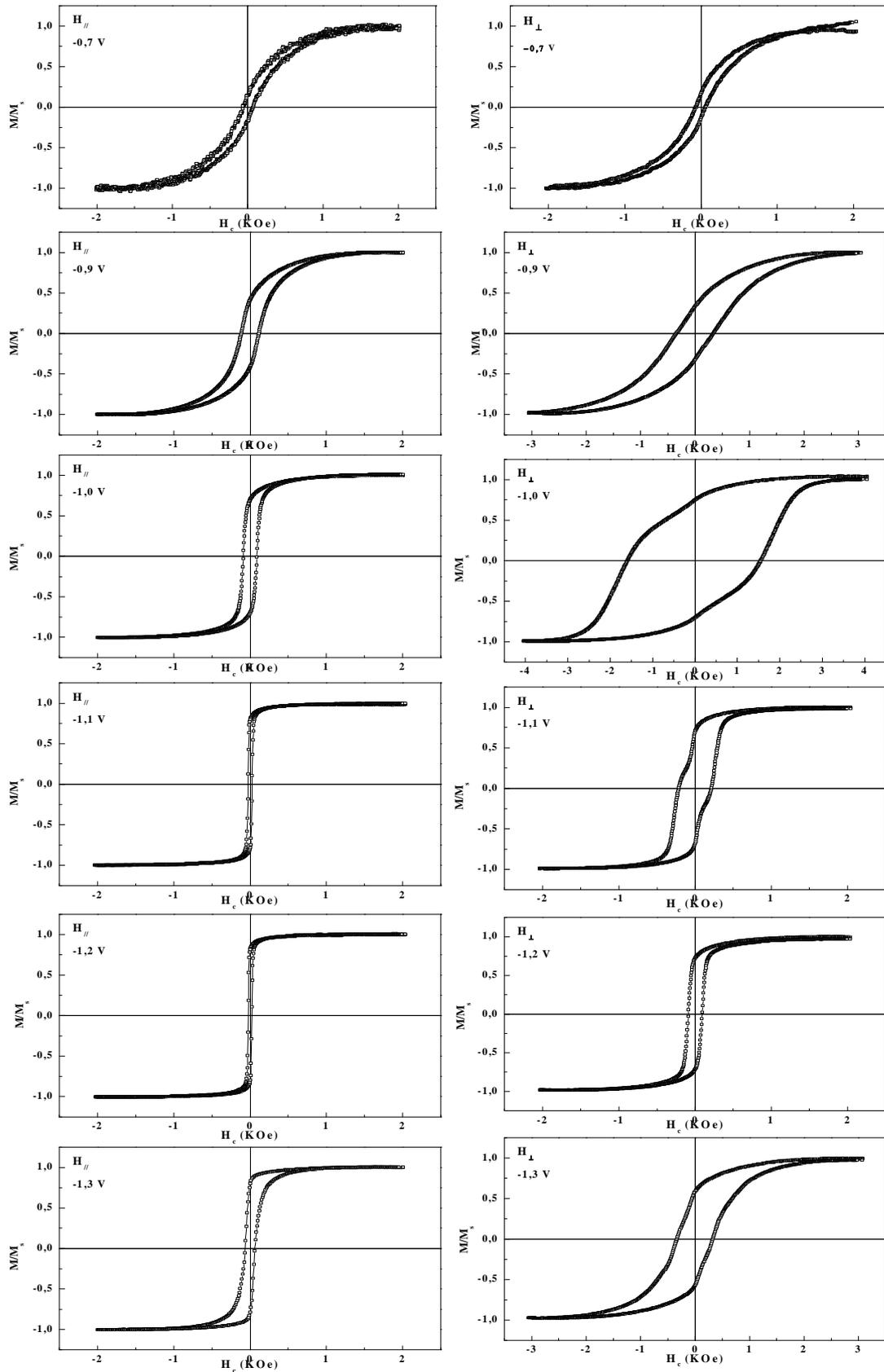


Figure III.9: Courbes d'aimantation en géométries parallèle et perpendiculaire des alliages Co-Cu électrodéposés à différents potentiels sur un substrat FTO.

Tableau 1. Valeurs de  $M_r$ ,  $M_s$ ,  $H_c$  et  $M_r/M_s$  lorsque le champ est appliqué parallèlement.

-E (V)	$M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_c$ (Oe)	$M_r/M_s$
0.7	07.41	52.89	75.66	0.14
0.9	05.47	13.43	118.32	0.41
1.0	2681.36	3885.66	91.22	0.70
1.1	1457.42	1868.70	25.80	0.78
1.2	1117.60	1408.61	22.62	0.79
1.3	429.24	547.24	64.52	0.78

Tableau 2. Valeurs de  $M_r$ ,  $M_s$ ,  $H_c$  et  $M_r/M_s$  lorsque le champ est appliqué perpendiculairement.

-E (V)	$M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$H_c$ (Oe)	$M_r/M_s$
0.7	25.52	155.43	62.31	0.16
0.9	134.02	408.88	335.45	0.33
1.0	558.14	750.02	1554.36	0.75
1.1	310.61	458.03	215.04	0.68
1.2	324.58	454.44	94.48	0.72
1.3	110.60	190.06	329.06	0.58

$M_r$ : moment de rémanence;  $M_s$ : moment de saturation;  $H_c$ : champ coercitif des dépôts Co-Cu obtenus à différent potentiels, -0.7, -0.9, -1.0, -1.1, -1.2 et -1.3V.

## Références

- [1] L. Péter, A. Cziráki, L. Pogány, Z. Kupay, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich, B. Arnold, T. Bauer, K. Wetzig, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) C168.
- [2] M.R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul, *Mater Chem Phys*, 115 (2009) 385.
- [3] R. Sonnenfeld, J. Schneier, P.K. Hansma, R.E. White, J.O'M. Bockris, in: B.E. Conway (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 21, Plenum, New York, 1990.
- [4] L. Huang, F.Z. Yang, S.K. Xu, S.M. Zhou, *Trans. Inst. Met. Finish.* 84 (2004) 47.
- [5] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4736.
- [6] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem*, 521, 95 (2002).
- [7] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, and M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem*, 545, 39 (2003).
- [8] A.E. Elsherief, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (2003) 43.
- [9] J.T. Matsushima, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1960.
- [10] A.B. Soto, E.M. Arce, M. Palomar-Pardavi, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2647.
- [11] S. Jaya, T. Prasada Rao, G. Prabhakara Rao, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 1073.
- [12] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, p.283.
- [13] M. Gu, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4443.
- [14] S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 151.
- [15] V. D. Jovic, R. M. Zejnilovic, A. R. Despic and J. S. Stevanovic: *J. Appl. Electrochem.*, 18 (1988) 511.
- [16] A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardave and I. Gonzalez: *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2647.

- [17] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
- [18] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
- [19] S. Omanovic, M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*, 2004, 458, 52
- [20] M. Gu, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4443.
- [21] L.O. S. Bulhões, L. H. Mascaro, *J. Solid States Electrochem.*, 8 (2004) 138.
- [22] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) 1927.
- [23] A.B. Soto, E.M. Arce, M.P. Pardave, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2647.
- [24] M.P. Pardave, I. Gonzalez, A.B. Soto, E.M. Arce, *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 125.
- [25] R. Bertazzoli, A.D.F.B. Sousa, *J. Braz. Chem. Soc.*, 8 (1997) 357.
- [26] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, "*Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition*", VCH, Weinheim (1996).
- [27] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing, UK, 2001, p. 309.
- [28] J. W. Dini, "*Electrodeposition*", p. 156, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1993).
- [29] T Cohen-Hyams, W. D. Kaplan, and J. Yahalom, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) C75.
- [30] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park, OH (1990).
- [31] M. Paunovic and M. Schlesinger, "*Fundamentals of Electrochemical Deposition*", p.188, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [32] R. Lopez Anton, M.L. Fdez-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, *Mater. Sci. Eng.* 335 (2002) 94.
- [33] G.R. Pattanaik, D.K. Pandya, S.C. Kashyap, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (7) (2002) C363.
- [34] E. Gomez, A. Labarta, A. Lorente, E. Valles, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (11) (2004) C731.
- [35] T. Cohen-Hyams, W.D. Kaplan, D. Aurbach, Y.S. Cohen, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) C28.
- [36] S . F . Patil, A. V. Borhade, M. Nath, *Appl. Radiat. Isot.* **45** (1994) 1.
- [37] C. Schonenberger, B. M. I . Van Der Zande, L. G. J . Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krulger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, U. Staufner, *J. Phys. Chem., B* 101 (1997) 5497.
- [38] R. Jenkins and R. L. Snyder, "*Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, Chemical Analysis*", Vol. 138, J. D. Winefordner, Editor, Wiley, New York (1996).

## Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail était d'étudier:

- ✓ La préparation de films minces d'alliage cobalt-cuivre, sur un substrat de FTO, en milieu sulfate par électrocristallisation.
- ✓ L'étude des premiers stades de nucléation-croissance de Co-Cu par l'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills.
- ✓ Leurs caractérisations structurales et magnétiques.

La première partie de ce travail, concerne l'étude de la cinétique d'électrocristallisation, elle montre que:

- La codéposition du cobalt et du cuivre est normale. L'élément dont le potentiel est le moins noble (l'espèce cuivre) se réduit au même potentiel en présence ou en absence du Cobalt. Pour réduire l'espèce cobalt, il faut se placer dans une zone de potentiel cathodique par rapport à  $-0.925$  V/ECS.
- La nucléation de l'alliage Co-Cu suit un mode de nucléation instantané en trois dimensions (3D) contrôlé par la diffusion.
- Le potentiel appliqué lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu n'a pratiquement pas d'effet sur le type de nucléation qui peut être contrôlé par le rapport de la concentration  $[Co^{2+}]/[Cu^{2+}]$ .

La seconde partie est consacrée à la caractérisation structurale et magnétique des couches minces d'alliage Co-Cu. L'analyse par diffraction de rayons X montre que les dépôts sont constitués des deux phases Co (hcp) et cfc qui coexistent. La taille moyenne des cristallites de la phase Co-Cu selon l'orientation (111) de Co cfc estimée à partir de la relation classique de *Scherrer* montre des tailles comprise entre 27-33 nm. L'étude des propriétés magnétiques des dépôts par la technique de l'AGFM, permet de mettre en évidence un comportement distinct des échantillons suivant le potentiel de déposition. En effet, pour des potentiels moins négatifs ( $E < -0.9$  V/ECS), un comportement supermagnétique a été observé, par contre pour des potentiels plus négatifs ( $E > -0.9$  V/ECS), nous assistons à l'apparition d'un cycle d'hystérésis caractéristiques des précipités

ferromagnétiques. Ce comportement est directement lié à la taille et la structure de particules magnétique (Co). Ceci montre clairement l'importance de paramètre potentiel dans l'électrodéposition de nos alliages.