

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF

MEMOIRE

Présenté à la Faculté des Sciences

Département de Chimie

Pour L'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option: Chimie Appliquée

Par :

M. MOKHTARI SALIM

THEME

*Influence de l'acide borique et de l'anion chlorure
sur les premiers stades de l'électrodéposition du
cobalt sur platine*

Soutenu le : 11 / 11/ 2010

Devant le jury :

Président:	Pr. L. Zeroual	Professeur	U. F. A. Sétif
Rapporteur:	Pr. A. Azizi	Professeur	U. F. A. Sétif
Examineur:	Pr. F. Naamoun	Professeur	U. F. A. Sétif
Examineur	Dr. N. Lebbad	M. C	U. F. A. Sétif
Invité :	Dr. A. Sahari	M. C	U. F. A. Sétif

DEDICACE

Je dédie ce travail:

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tout mes amis

Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide à l'université Farhat Abbas de Sétif, sous la direction de Monsieur le Professeur A. Azizi. Homme de compétence et d'expérience, de gentillesse, pourvues de qualité humaines et scientifiques exemplaires auquel je tiens à exprimer vivement ma sincère reconnaissance pour m'avoir initié à la recherche scientifique.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur le Docteur A. Sahari, qu'il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. Et pour les encouragements, conseils et critiques, qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de la réalisation de ce travail qu'il accepte mes sentiments de reconnaissance et dévouement.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur L. Zeroual Professeur à l'université de Sétif, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur F. Naamoun Professeur à l'université de Sétif, pour avoir accepté au jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur N. Lebbad maître de conférences à l'université de Sétif, pour sa participation au jury. C'est un grand honneur qu'il me fait.

Enfin, je remercie tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au laboratoire. Par leur gentillesse, leur sympathie et leur bonne humeur ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	06
-------------------	----

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I Rappels d'électrochimie.....	09
---------------------------------------	-----------

I.1 Aspect théoriques sur le dépôt électrochimique.....	09
---	----

I.1.1 Introduction.....	09
-------------------------	----

I.1.2 Système électrochimique à l'équilibre.....	09
--	----

I.1.3 condition électrochimique à l'équilibre.....	09
--	----

I.1.4 Potentiel d'électrode.....	10
----------------------------------	----

I.1.5 Relation de Nernst.....	11
-------------------------------	----

I.1.6 description de la double couche électrique.....	12
---	----

I.2. Dépôt métallique.....	13
-----------------------------------	-----------

I.2.1 type de dépôt.....	13
--------------------------	----

I.2.1.1 introduction.....	13
---------------------------	----

Le dépôt par déplacement.....	13
-------------------------------	----

Le dépôt chimique.....	13
------------------------	----

Le dépôt électrolytique.....	14
------------------------------	----

I.2.2 Electrocrystallisation.....	15
-----------------------------------	----

Le transfert de masse.....	15
----------------------------	----

Le transfert d'électrons.....	16
-------------------------------	----

La diffusion.....	16
-------------------	----

I.2.3 Aspect électrochimiques.....	17
I.2.4 Aspect lié au transport de la matière.....	17
I.2.5 Processus de nucléation et croissance.....	18
I.3 Nucleation et croissance cristalline.....	18
I.3.1 Modes de croissances.....	18
I.3.2 Mécanismes de nucléation électrochimique.....	20
I.3.2.1 Nucléation instantanée.....	20
I.3.2.2 Nucléation progressive.....	20
I.3.3 Le modèle de Scharifker-Hills.....	20
I.4 Influence d'acide borique et de l'ion chlorure.....	22
I.4.1 Introduction.....	22
I.4.2 Acide borique.....	23
I.4.2.1 Préparation de l'acide borique.....	23
I.4.2.2 Stabilité de l'acide borique et les borates.....	24
I.4.2.3 Rôle de l'acide borique.....	25
I.4.3 Rôle d'anions.....	28
I.5 Intérêt de matériaux de cobalt.....	29
Références bibliographiques du Chapitre I.....	31

CHAPITRE II : Techniques expérimentales

II-1 Méthodes électrochimiques.....	33
II-1-1 Chronoampérométrie.....	33
a - Electrode de référence.....	34

b - Electrode auxiliaire.....	34
c- Electrode de travail.....	34
II-1-2 Voltametrie cyclique.....	35
II-1-3 Spectroscopie d'impédance.....	38
II-1-4 Choix du substrat.....	39
II -1-5 Bain d'électrolyse.....	39
II-1-6 pH du bain électrolytique.....	40
II-2 Méthodes physiques de caractérisation.....	40
II-2-1 Microscopie à balayage électronique (MEB).....	40
II. 2.2 Spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS)	41
II.2.3 Analyse structural par diffraction des rayons X (DRX).....	42
II.3. Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer.....	43
II. 4. Les difficultés d'un procédé électrochimique.....	43
Références bibliographiques du chapitre II.....	44

Chapitre III : Effet de l'acide borique sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt.

III-1 Effet de l'acide borique.....	45
III-1-1 Processus de dégagement d'hydrogène sur électrode de platine.....	45
III.1.2. Influence l'acide borique sur la cinétique de dépôt de Co sur Pt.....	47
III.1.3 Effet de l'acide borique sur les premiers stades de nucléation de cobalt.....	50
III.1.4 Effet de l'acide borique sur le mécanisme nucléation et croissance.....	52

III.2.1 Etude morphologique des dépôts de cobalt.....	54
III.2.2. Analyse par EDX.....	56
III.3 Elaboration des films de cobalt en régime surpotentiel.....	57
III.3.1 Etude en chronoamperometrie.....	57
III.3.2 Mécanisme de la nucléation du cobalt sur le platine en régime surpotentiel.....	58
III.3.3 Détermination des paramètres cinétiques.....	59
III.4 Conclusion.....	59
Références bibliographiques du chapitre III.....	61

Chapitre IV : Effet de pH et de l'anion chlorure sur les premiers stades de

L'électrodéposition du Co sur Pt

IV-1 Effet de pH sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt.....	62
IV-1-1 Analyse par Voltampérométrie cyclique.....	62
IV-1-2 Analyse par chronoamperometrie.....	64
IV-1-3 Mécanisme de nucléation et de croissance en fonction de pH.....	64
IV-1-4 Influence du pH sur la structure cristalline du dépôt de Co.....	66
IV-1-5 Influence du pH sur la morphologie des dépôts de Co.....	68
IV-1-6 Analyse chimique par EDX.....	69
IV.1.7 Etude par spectroscopie d'impudence.....	69
IV-2 Effet des ions chlorures sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt	
IV-2-1 Processus de réduction des ions H^+ sur Pt.....	71
IV-2-2 Effet des ions chlorures sur la cinétique des dépôts de Co sur Pt.....	72

IV-2-3 Effet de l'anion Cl ⁻ sur les courants de transition.....	73
IV-2-4 Influence des chlorures sur le mécanisme de nucléation et croissance Co/Pt	75
IV-2-5 Analyse morphologique.....	75
IV-3 Conclusion.....	76
Références bibliographiques.....	77
Conclusion générale.....	78

INTRODUCTION

L'ère des nanomatériaux a commencé historiquement en 1959 lorsque R. Feynman évoqua les potentialités de toutes petites particules de matière condensée. Au cours de la dernière décennie, l'ingénierie atomique devient une réalité en science des matériaux au niveau nanométrique. Une activité de recherche intense consacré pour l'élaboration de nouveau matériaux à cause de leurs nouvelles propriétés, ainsi leurs application potentielle dans plusieurs domaines tels que l'électronique [1], optique [2], catalyse [3], céramique [4], et le stockage de l'information [5]. En effet, les matériaux à base de cobalt et ses alliages font l'objet d'un nombre impressionnant d'études [6-10]. Ces études sont motivées par des nombreuses applications dans le domaine de la technologie moderne à savoir, l'application magnétique, décorative et la protection contre la corrosion et l'usure.

Afin d'obtenir les propriétés physico-chimiques désirées des recherches visent de plus en plus au développement des techniques de dépôt en effet, les techniques physiques telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique étaient très utilisées. Cependant, ces méthodes restent coûteuses et peu faciles à mettre en œuvre (équipement lourd). C'est pourquoi la voie électrolytique est très utilisée ces deux dernières décennies, car elle présente l'avantage d'être souple du point de vue procédé et économiquement intéressant.

Cette technique n'est prometteuse que si certains paramètres et également certaines conditions opératoires sont parfaitement maîtrisés. Un de ces paramètres le plus critique est la composition du bain électrolytique. Les bains utilisés en galvanoplastie traditionnelle sont en général des bains chlorure ou des bains de sulfates dont l'effet de leur anion sur le processus de l'électrodéposition est encore moins compris, outre ces bains d'électrolyses sont dans la plus part des cas secondés par une quantité d'acide borique fonctionnant avec des concentrations moins définies. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail à l'étude de l'influence de l'acide borique et les ions chlorures sur l'élaboration de film de cobalt. Le but est aussi de mettre en évidence leur rôle sur la cinétique électrochimique ainsi sur le mécanisme de nucléation et de croissance de couches minces élaborées par électrodéposition. Pour mener à bien cette étude, on a choisi d'explorer un bain chlorure en faisant varier tantôt la fraction de l'acide borique tantôt la fraction de l'anion chlorure. Une attention particulière a été donnée à l'étude de l'influence du pH réactionnel qui semble une partie prenante dans la façon avec laquelle les dépôts croissent et même sur la morphologie des surfaces et les tailles

des grains qui les constituent. La diversité des méthodes très fines utilisées dans la caractérisation des dépôts (EDX, DRX, MEB, Voltampérométrie, Chronoampérométrie), nous ont permis de conclure sur la qualité du matériau préparé par le procédé électrochimique qui en effet demeure prometteur et compétitif vis-à-vis des autres méthodes physiques.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres. Dans le premier chapitre on a établi les bases théoriques des processus électrochimiques impliqués dans l'élaboration et la croissance des couches minces de cobalt, il présente également dans une deuxième partie une étude bibliographique sur l'effet de l'acide borique et les ions chlorures dans différentes études de recherches. Ce chapitre est terminé par une présentation sur l'intérêt du cobalt. Les techniques et les dispositifs expérimentaux font l'objet du deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des différents résultats obtenus et leur discussion à savoir, l'étude de l'influence de l'acide borique sur le mécanisme de nucléations et de croissance de film de cobalt, une partie importante consacrée pour voir l'influence de pH, et de l'ion chlorure présentée dans le chapitre IV. Des résultats structuraux et morphologiques sont discutés. Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale qui reprend l'essentiel des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] M. P. Pileni, In *Nanoscale Materials in Chemistry*, Klabunde, K. J., Ed; John Wiley and Sons Inc: New York, (2001), Chapter 2, p 61.
- [2] D. Ferri, T. Bùrgi, T. A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3187.
- [3] W. J. Scott, A.K. Datye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3708.
- [4] A. Khaleel, R. M. Richards, In *Nanoscales in chemistry*, New York, 2001; Chapter 4, p 85-120.
- [5] D. D. Awschalom, D. P. Divincenzo, *D. P. Phys. Today*, 48 (1995) 43.
- [6] A. Vicenzo, P. L. Cavallotti. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4079.
- [7] M.S. Khatri, H. Schlorb. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2536.
- [8] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 3669.
- [9] Gyana Pattanaik, David M. Kirkwood. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2755.
- [10] K. Raeissi, A. Saatchi. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4674.

chapitre I

Etude bibliographique

I Rappels d'électrochimie

I.1 Aspect théoriques sur le dépôt électrochimique

I.1.1 Introduction

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface électrode / électrolyte (interface électrochimique).

Ce type de transfert de charge correspond, en fait au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrochimique. L'effet essentiel de ce phénomène est la production d'une réaction électrochimique qui peut être symbolisé par :



I.1.2 Système électrochimique à l'équilibre :

Un système électrochimique considéré isolement, peut donner lieu à l'établissement d'un équilibre électrochimique que l'on peut représenter par



Le couple redox (Ox, Red) étant dans la solution et les électrons (é) dans l'électrode, dans le cas d'un couple cation métallique / métal on aura :

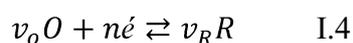


Ou M^{z+} est dans la solution et é dans l'électrode constituée de M ou contenant M.

Notons que lorsque tous les constituants du système sont présents, le transfert de charge à l'interface électrochimique est possible dans les deux sens. On considère que l'état d'équilibre est atteint lorsque il ya une compensation exact de transfert dans les deux sens. Autrement dit lorsqu'il n'y a pas d'évolution chimique du système.

I.1.3 Condition d'équilibre électrochimique

Tout équilibre électrochimique peut généralement être représenté par :



Les constituants consommés par réduction (Ox) étant affectés de coefficients stœchiométriques $\nu > 0$ tandis que les constituants consommés par oxydation R sont affectés de coefficients $\nu < 0$.

La condition d'équilibre électrochimique à l'interface M/S en utilisant les potentiels électrochimiques des différentes espèces O, R et é, s'écrit :

$$(\phi_M - \phi_S)_{eq} = \frac{\Delta_r G}{nF} = \frac{-\sum_k \nu_k \mu_k}{nF} \quad 1.5$$

Où :

$(\phi_M - \phi_S)_{eq}$: Potentiel d'électrode absolu E (à un constant près).

$\Delta_r G$: Variation d'énergie molaire.

F : constante de faraday.

n : nombre des électrons mis en jeu.

ν_k : Potentiel chimique de l'espèce k.

1.1.4 Potentiel d'électrode

Sur le plan expérimental. Les expressions établies ci-dessus, selon les lois de la thermodynamique ne peuvent pas être vérifiées. En effet, on se heurte au problème de l'impossibilité de mesure. Non seulement le potentiel électrique interne ϕ d'une phase, mais aussi la ddp électrique $\Delta\phi$ qui s'établit entre deux phases contiguës.

Pour les systèmes électrochimiques, la mesure d'une ddp nécessite donc la mise en jeu de deux électrodes. On constitue ainsi une chaîne potentiométrique :

Cu. Électrode de référence / solution de référence / solution / Electrode / Cu

La différence de potentiel global, désigné par E (volt), résultante des diverses ddp

Interfaciales qui se forment dans la cellule.

Soit $E = \varphi^{Cu} - \varphi^{Cu}$

$$\begin{aligned} E &= (\varphi^{Cu} - \varphi^{el}) + (\varphi^{el} - \varphi^{sol}) + (\varphi^{sol} - \varphi^{sol\ ref}) + (\varphi^{sol\ ref} - \varphi^{el\ ref}) + (\varphi^{el\ ref} - \varphi^{Cu}) \\ &= (\varphi^{Cu\ M} + \varphi^{Msol}) + \Delta\varphi_j - (\Delta\varphi^{M\ ref\ sol\ ref} + \Delta\varphi^{Cu\ M\ ref}) \\ &= U + \Delta\varphi_j - U_{ref} \quad \text{I.6} \end{aligned}$$

- U (apportée par un seul système électrochimique) désigne le potentiel absolu (non mesurable).

E est une ddp (mesurable) appelée potentiel d'électrode relatif par rapport à l'électrode de référence adoptée (conventionnellement) pour effectuer la mesure.

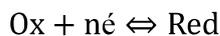
- $\Delta\varphi_j$:représente le potentiel de jonction électrolytique qui est maintenu constant, il est englobé dans la valeur de U_{ref} .

I.1.5 Relation de Nernst

Dans une chaîne potentiométrique. Toutes les ddp inter faciales autre que celle qui s'établit entre E_1 et la solution sont constantes. Alors il vient :

$$E = \Delta\varphi^{Msol} + cst = U + cst \quad \text{I.7}$$

Le potentiel d'électrode (relatif) E_{eq} correspond à un équilibre électrochimique obéit. En substituant E^0 à $\Delta\varphi^0$. Aux mêmes relations que $\Delta\varphi_{eq}$ ainsi pour



$$E_{eq} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{\gamma_{ox}[Ox]}{\gamma_{red}[Red]} \quad \text{I.8}$$

Pour : $M^{z+} + z e^- \rightleftharpoons M$

$$E_{eq} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \log \gamma_{M^{z+}} [M^{z+}] \quad \text{I.9}$$

Le potentiel d'équilibre est la somme de deux termes : le potentiel standard, grandeur caractéristique du couple O/R, et un terme dépendant des activités de O et de R de manière logarithmique. Il est donc important de connaître la valeur du facteur RT/F de façon à évaluer

l'amplitude des variations du potentiel d'équilibre en fonction des variations des activités de O et R. A température ambiante (25 °C), on obtient :

$$RT/F = \frac{8.314 * 298}{96485} = 25.7\text{mV}$$

On peut ainsi réécrire l'équation de Nernst sous la forme suivante, valable à 25 °C :

$$E_{eq}(V) = E^0(V) + \frac{0.059}{n} \log [M^{z+}] \quad \text{I.10}$$

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

n : nombre des électrons mis en jeu.

M^{z+} : concentration d'espèce R en solution mol/L.

I.1.6 Description de la double couche électrique :

On admet que le côté de la double couche située dans la solution est constitué de plusieurs « couche ». Celle qui est le plus près de l'électrode est appelée *couche interne*, elle contient les molécules de solvant et parfois certaines espèces (ion ou molécules) dont on dit qu'elles sont *spécifiquement adsorbées*. Cette couche interne est aussi appelé couche compact, *couche de Helmholtz* ou *couche de Stern*. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé *plan interne de Helmholtz* (PIH) et son abscisse mesurée par rapport à l'électrode est x_1 . La densité totale de charge ($\mu\text{C} / \text{cm}^2$) due aux ions spécifiquement adsorbés dans cette couche interne est σ^i . Les ions solvatés ne peuvent s'approcher du métal qu'à une distance au plus égale à x_2 ; le lieu des centres des ions solvatés les plus proche de l'électrode est appelé *plan externe de Helmholtz* (PEH). l'interaction des ions solvatés avec le métal chargé met en jeu seulement des forces électrostatiques à grande distance de sorte que cette interaction est indépendante des propriétés chimiques des ions. Ces ions sont dits *non spécifiquement adsorbés*. En raison de l'agitation thermique dans la solution les ions non spécifiquement adsorbés sont situés dans une région tridimensionnelle appelé *couche diffuse*, qui s'étend du PEH au sein de la solution. L'excès de densité de charge dans la couche diffuse est σ^d , de sorte que la densité total de charge en excès du côté solution de la double couche, σ^S , est donné par :

$$\sigma^S = \sigma^j + \sigma^d = -\sigma^M \quad \text{I.11}$$

L'épaisseur de la couche diffuse dépend de la concentration ionique totale de la solution, pour des concentrations supérieures à $10^{-2}M$, cette épaisseur est inférieure à 300 \AA . La structure de la double couche peut affecter la vitesse des réactions électrochimiques.

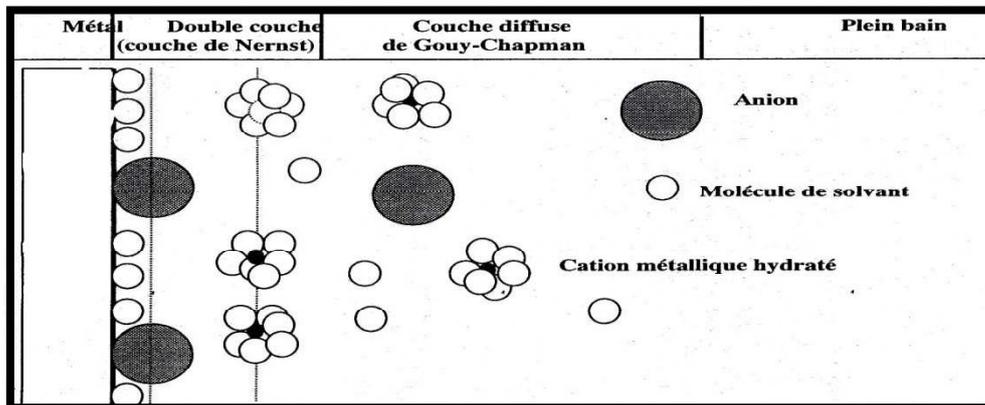


Figure III.1: structure de la double couche

I.2. Dépôt métallique

I.2.1 type de dépôt :

Sur le plan expérimental, il existe plusieurs méthodes qu'on tentera de résumer dans les paragraphes suivants :

- **Le dépôt par déplacement** : a lieu sur un métal M_1 plongé dans une solution d'ion métallique M^+ / M_2 de potentiel standard supérieur à celui auquel appartient M_1 le dépôt s'arrêtera quand la surface du substrat est totalement recouverte.
- **Le dépôt chimique** : qui est basé sur des réactions de réduction auto catalytique. C'est le cas par exemple du cuivrage chimique. Il est basé sur des réactions qui utilisent comme réducteur le formaldéhyde. Cette méthode est très employée en électronique pour la fabrication des circuits imprimés.
- **Le dépôt électrolytique** : l'élaboration électrochimique de dépôts métalliques est opérée, le plus souvent, à partir des solutions de leurs sels simples, les sulfates, les

chlorures ou les nitrates. La réalisation d'un dépôt électrochimique nécessite l'établissement d'une différence de potentiel de l'électrode et celui d'équilibre pour avoir un surpotentiel (surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{th}$$

η : surpotentiel.

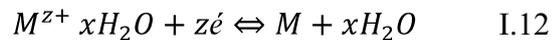
E : potentiel appliqué à l'électrode.

E_{th} : potentiel d'équilibre.

Si la surtension est positive ($\eta > 0$), on dit que le potentiel est anodique et on parle d'un dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

Si la surtension est négative ($\eta < 0$), on dit que le potentiel est cathodique et on parle d'un dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).

La réaction qui se produit sur la cathode correspond à la décharge des cations métalliques hydratés ; le processus se poursuit par l'incorporation de ces derniers dans le réseau cristallin des dépôts ainsi formés. Le mécanisme global peut être traduit par le schéma suivant :



Par ailleurs, des solutions d'ion complexes sont aussi très largement utilisées, la réaction cathodique est, dans ce cas, celle de la décharge de l'ion complexe qui se produit alors selon le mécanisme suivant :



Où x représente la charge du métal dans le complexe



L'étude expérimentale de la cinétique d'électrodéposition est un problème délicat qui est en relation avec des spécifications de ce phénomène. En effet, lors du processus de décharge du cation métallique sur la cathode, la surface de cette dernière évolue constamment du fait du dépôt. La qualité du dépôt électrolytique peut être influencé par des paramètres tels que, la concentration de l'espèce électroactives, la nature des ions présent dans le bain et/ou à

déposer, les espèces ajoutées au bain, l'agitation, le pH, la densité du courant d'électrolyse et la température.

I.2.2 Electrocrystallisation

L'électrocrystallisation est souvent définie comme la science et la technique de formation du métal solide, par la réduction d'ion en solution sur la cathode dans une cellule d'électrolyse. L'ion réduit doit s'intégrer dans le réseau cristallin c'est-à-dire, se déposer à la surface de l'électrode selon la structure définie. Ce sont les phénomènes d'électrocrystallisation, ils contrôlent souvent la cinétique du processus de dépôt électrochimique des métaux solide [1]. Le processus électrochimique de réduction à l'interface électrode - solution avec dépôt métallique cristallisé fait intervenir les processus suivant :

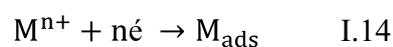
- *Le transfert de masse*

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de Potentiel entre l'anode et la cathode.
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

- Le transfert d'électrons pour l'obtention d'un atome en surface, la décharge de l'ion à l'état métallique est progressif. A chaque stade du processus de réduction, une liaison de coordination avec une molécule d'eau de la couche d'hydratation se rompt tandis qu'une autre se crée avec un atome du réseau cristallin de la cathode. L'ion passe de la limite externe vers la surface de l'électrode. Selon la réaction :



- La *diffusion* de l'adatom vers une position du réseau, les cristaux existants grossissent par addition de nouveaux atomes du métal en respectant la structure cristalline. Autrement dit, en prenant place dans des sites définis qui prolongent le cristal initial.

C'est le phénomène de croissance cristalline. Celle-ci s'effectue par incorporation de nouveaux ions (réduits) dans les angles ou dans les bordures de couches monocristallines à la surface (croissance bidimensionnelle) plutôt que par superposition de nouvelles couches (croissance tridimensionnelle). Cependant, la croissance devrait s'arrêter dès que la couche recouvre la totalité de la surface de l'électrode. En fait, des dislocations se propagent en spirale en faisant progresser la surface du dépôt vers la solution à la manière d'une vis

Les phénomènes de transfert et de diffusion se produisent simultanément lorsque l'ion se dépose sur une imperfection du métal. Sinon, il y a transfert de l'ion en un point quelconque de l'électrode puis transport d'un tel ion déchargé par diffusion jusqu'à un site privilégié. La cristallisation et le transfert se produisent séparément. De nouveaux cristaux peuvent se former à partir de « germes » produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (la nucléation). Les germes cristallins qui permettent de nouvelles couches cristallines apparaissent à partir d'adatom qui ne diffuse pas vers une couche en croissance. Les petits noyaux étant défavorisés énergétiquement par rapport aux cristallites (état d'énergie plus élevé pour les atomes du métal à cause de l'excès d'énergie superficielle). La vitesse de nucléation augmente avec la surtension. La structure de la couche qui croît est très liée à la vitesse de formation et d'intégration de l'adatom. Aussi la qualité de dépôt peut être influencée par des paramètres comme la concentration, la nature des ions, l'agitation, la température et la densité de courant.

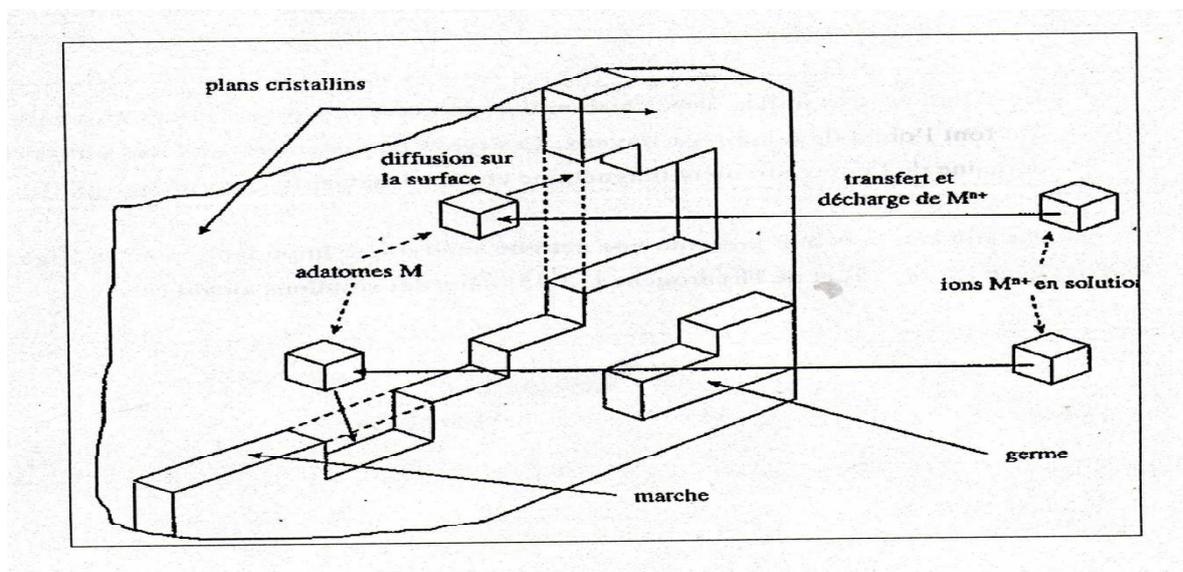


Figure I.2 : Processus de dépôt cathodique d'un métal.

Pour de faible densité de courant, la diffusion des atomes en surface est beaucoup plus rapide que le transfert d'électron, et les atomes déposés peuvent trouver une place favorable dans le réseau. En revanche, pour que les atomes se rangent, d'autres germes de cristallisation se forment et la couche est moins ordonnée. Pour de faibles densités de courant on obtient des blocs bien formés, et si on élève progressivement la densité de courant, on peut obtenir un métal polycristallin, puis des dendrites et même des poudres, pour ralentir le processus de réduction, certains additifs sont souvent utilisés [1,2].

I.2.3 Aspect électrochimiques

L'étape de transfert de charge est décrite par l'équation de Butler-Volmer [3] :

$$j = j^0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \frac{C_{M^{n+}}^{x=0}}{C_{M^{n+}}^{sol}} \exp \left\{ \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right\} \right\} \quad I.15$$

Pour les processus de dépôt, on peut souvent négliger le terme correspondant à la partie anodique et on obtient l'équation de Tafel :

$$j = j^0 \frac{C_{M^{n+}}^{x=0}}{C_{M^{n+}}^{sol}} \exp \left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right] \quad I.14$$

Les autres surtensions sont liées de façon indirecte au potentiel par le biais des activités à la surface de l'électrode qui peuvent être différentes des activités à l'équilibre.

I.2.4 Aspect lié au transport de la matière :

Dans les processus d'électrocristallisation puisque le réactif présent à l'interface électrode/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de dépôt. Ainsi, la concentration des espèces réductibles à l'interface peut être inférieure à celle du sein de la solution, dans une zone appelée couche de diffusion δ , dont l'épaisseur dépend des conditions hydrodynamiques (typiquement de l'ordre de quelques dizaines de micromètres). Lorsque la surtension cathodique augmente, la vitesse de la réaction de transfert augmente et donc la concentration d'espèces à l'électrode diminue. Le flux de diffusion est donc :

$$\phi = \pm \frac{j}{nF} = \pm D_{M^{n+}} \frac{(C_{M^{n+}}^{x=0} - C_{M^{n+}}^{x=x})}{\delta} \quad I.15$$

Lorsque la vitesse de la réaction de transfert de charge augmente, la concentration $C_{M^{n+}}$ à l'électrode diminue puis tend vers zéro, on atteint alors la densité de courant limite dont la

valeur est liée à la concentration des espèces en solution, à la valeur du coefficient de diffusion et de la couche de diffusion δ dont l'épaisseur dépend de la convection.

I.2.5 Processus de nucléation et de croissance

L'étape de cristallisation peut faire apparaître le système plus lent que ne l'est la seule étape de transfert de charge. Pour les faibles surtensions, la vitesse de dépôt est contrôlée par celle du transfert de charge par « activation ». Pour les surtensions plus élevées, les processus de transfert de matière deviennent importants, la concentration des espèces réductibles à l'interface devient inférieure à celle du sein de la solution et la courbe de polarisation tend vers un palier. Ainsi le potentiel de dépôt E_d d'un métal dépend à la fois de paramètres thermodynamiques (E_0 potentiel normal d'oxydoréduction du couple (M_{n+}, M)), mais également de paramètres cinétiques et hydrodynamiques (contribution des différentes surtensions).

I.3 Nucléation et croissance cristalline :

I.3.1 Modes de croissances :

La croissance cristalline est la formation d'une phase solide à partir d'une phase gazeuse ou liquide. Le développement des cristaux s'effectue par différentes manières :

- par solidification à partir d'un état fondu
- par condensation à partir d'un état gazeux
- par précipitation à partir d'une solution sursaturée.

Le développement des germes et leurs croissance se fait par deux processus successifs :

- a) adsorption des espèces active à la surface.
- b) insertion dans le réseau cristallin soit par diffusion superficielle des espèces vers les sites de croissance où leur concentration est plus faible, ou par nucleation des germes. La formation des germes est énergétiquement favorisée sur les sites de type « crans » (étant donné qu'une surface idéale est constituée des sites de type crans, marches et terrasses). Dans les conditions où la sursaturation est importante, la germination peut se produire d'une manière *instantanée* ; où les sites actifs de la surface sont remplis indépendamment du temps. Par contre, la germination est dit *progressive* (nucléation progressive).

Les modes de croissance d'un métal sur un substrat sont décrits sur la figure I.3. Ils dépendent principalement de :

- L'énergie de liaison Ψ_{M-S} entre le métal M et le substrat S, par rapport à l'énergie de liaison Ψ_{M-M} dans le métal lui-même.
- L'écart entre les paramètres de la maille du métal, et la maille du substrat.

Les modes de croissance sont classés en trois catégories [4] :

- Croissance 3D (Volmer-Weber) : rencontrée dans le cas où la sursaturation est forte. Ce type de croissance apparaît lorsque $\Psi_{M-S} < \Psi_{M-M}$. Après la phase de nucleation la croissance d'îlots peut conduire à une couche continue de M sur S par coalescence (figure I.3.a.

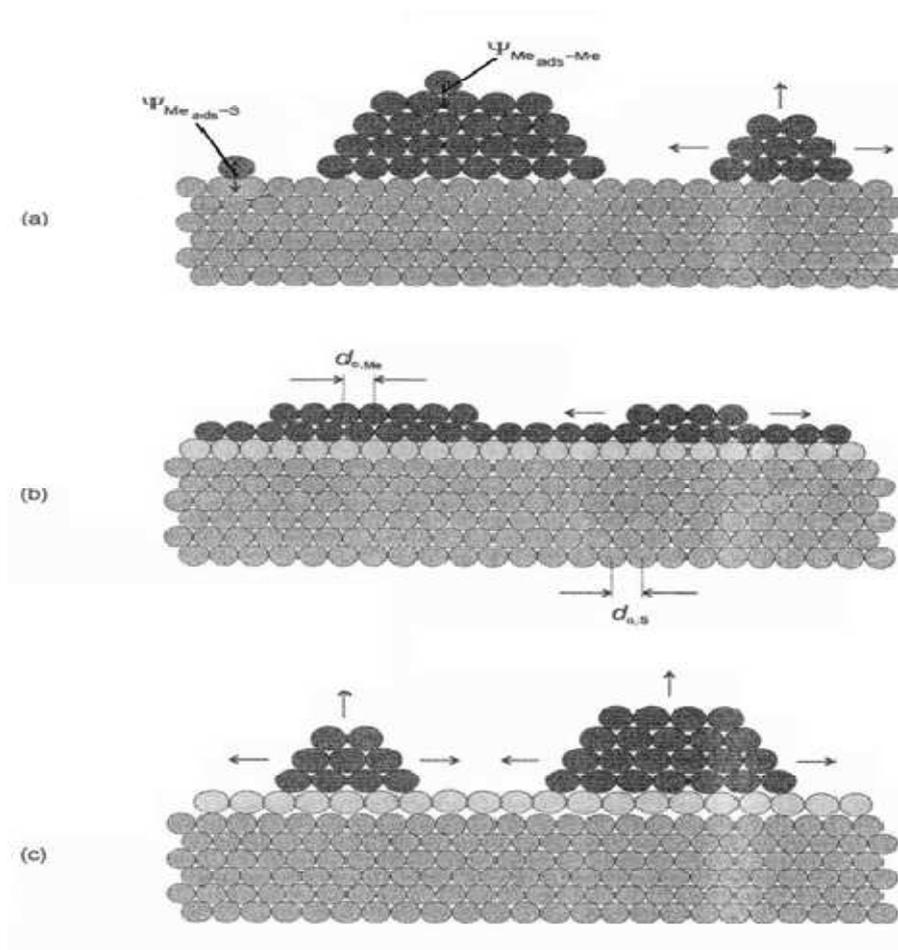


Figure I.3 : Les trois modes de croissance: a) Volmer-Weber (3D) ; b) Mode Frank Van der Merwe (2D) et c) Mode Stranski-Krastanov (2D-3D).

- Croissance couche par couche (Franck Van Der Merwe) : correspond à une sursaturation plus faible et se produit pour une fréquence de germination faible ce type de croissance se développe en 2D. lorsque' une couche bidimensionnelle se forme, la surface est recouverte avant la formation d'une nouvelle couche (figure I.3.b). ce mode est observé pour $\Psi_{M-S} \gg \Psi_{M-M}$ et pour des paramètres de mailles proches ($a_M \approx a_m$)
- Croissance 2D-3D (Strasky Krastanov) : ce type de croissance correspond à un mécanisme bidimensionnel pour quelques couches atomiques suivi par une germination tridimensionnelle (figure I.3.C).

I.3.2 Mécanismes de nucléation électrochimique

La loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques [5] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types:

I.3.2.1 Nucléation instantanée

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée.

I.3.2.2 Nucléation progressive :

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps ; la nucléation est dite progressive.

I.3.3 Le modèle de Scharifker-Hills

Scharifker et Hills proposent un modèle plus général dans lequel les phénomènes de recouvrement et le caractère tridimensionnel de la nucleation ont été pris en considération, ce modèle traite bien le problème de croissance des germes en 3D. Selon toujours ce modèle, le courant est donné par les relations suivantes [6-7]

$$I = \frac{nF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} + \left[\left[1 - \exp\left(-\frac{nFE}{RT}\right) \right] \right]^{3/2} \quad I.16$$

Cette relation concerne une nucleation instantanée.

Pour une nucléation progressive la relation du courant correspondante est :

$$I = \frac{2nF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}AN_{\infty}t^{1/2}}{3\rho^{1/2}} + \left[\left[1 - \exp\left(-\frac{nFE}{RT}\right) \right] \right]^{3/2} \quad \text{I.17}$$

Dans ces relations : N est le nombre total des sites occupés par les germes dans une nucleation instantanée. AN_{∞} est le taux de la nucléation, dans le cas où elle est progressive. le tracé des grandeurs sans dimensions $\left[\frac{I^2}{I_m^2}\right]$ en fonction de $\frac{t}{t_m}$ où t_m est le temps maximum pour lequel, le courant atteint une valeur maximale I_m .

Soit pour une nucleation instantanée :

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,9542}{t/t_m} \left[1 - \exp\left[-1,2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right]^2 \quad \text{I.18}$$

Et pour une nucleation progressive :

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1,2254}{t/t_m} \left[1 - \exp\left[-2,3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right]^2 \quad \text{I.19}$$

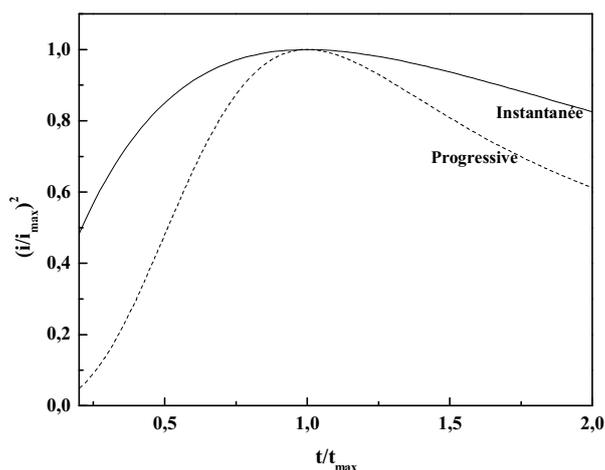


Figure I.4 : Courbes sans dimensions $\left(\frac{I}{I_m}\right)^2$ en fonction de $\left(\frac{t}{t_m}\right)^2$ obtenues dans le cas d'une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillée).

On traçant $\left(\frac{I}{i_m}\right)^2$ en fonction de $\left(\frac{t}{t_m}\right)^2$, nous pouvons identifier le processus de nucléation mis en jeu lors d'une expérience d'électrodéposition et définir ces caractéristiques, comme la densité de site de germination (aN_∞) et le coefficient de diffusion (D) des ions en solution.

Le nombre de nucléon en fonction du temps est donné par [8-9]:

$$N(t) = N_0 \{1 - e^{-Kt}\} \quad \text{I.20}$$

Où N_0 est le nombre total des sites actifs, k est la constante de vitesse d'activation des sites.

Deux cas limités peuvent être identifiés :

- Si k est grand, le produit $k \times t \gg 1$, sur l'échelle du temps de l'expérience, alors dans le cas $N(t) = N_0 \forall t$: c'est la nucléation instantanée.
- si k est petite, le produit $k \times t \ll 1$, alors dans ce cas $N(t) = KtN_0$. Cette relation est vérifiée pour des temps courts et la densité de nucléation augmente linéairement avec ce dernier : c'est la nucléation progressive.

Le nombre total de nucléons pour une nucleation instantanée est donné par :

$$N_\infty = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max}t_{\max}}\right)^2 \quad \text{I.21}$$

Le coefficient de diffusion d'ion métallique, D, peut être obtenu par le produit $i_{\max}^2 t_{\max}$ [6,7]. Pour une nucléation instantanée.

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629(ZFc)^2} \quad \text{I.22}$$

I.4 Effet de l'acide borique et l'ion chlorure

I.4.1 Introduction

Les additifs sont des substances qui sont ajoutées en petites quantités dans les électrolytes afin de modifier certaines propriétés du revêtement (composition, structure,

morphologie, contraintes internes...) [10-13]. Un très grand nombre de composés peut être utilisé comme pour le dépôt de métaux séparés.

Plusieurs travaux de recherche font état de l'élaboration des dépôts de Co en couches minces par voie électrochimique. La qualité des dépôts semble conditionnée par l'ajout de certains additifs tels que l'acide borique dans un bain de chlorure [14]. Il est intéressant de présenter, au préalable. L'aspect théorique sur cet additif ainsi que leurs rôles durant le processus d'électrodéposition.

I.4.2 Acide borique

I.4.2.1 Préparation de l'acide borique

L'acide borique H_3BO_3 est obtenu par acidification de la solution aqueuse de borax sous forme de cristaux lamellaire transparents. Les motifs trigonaux de H_3BO_3 sont unis entre eux par des liaisons hydrogène pour former des macromolécules planes, empilées dans une structure feuilletée. Comme le montre la figure (I.5)

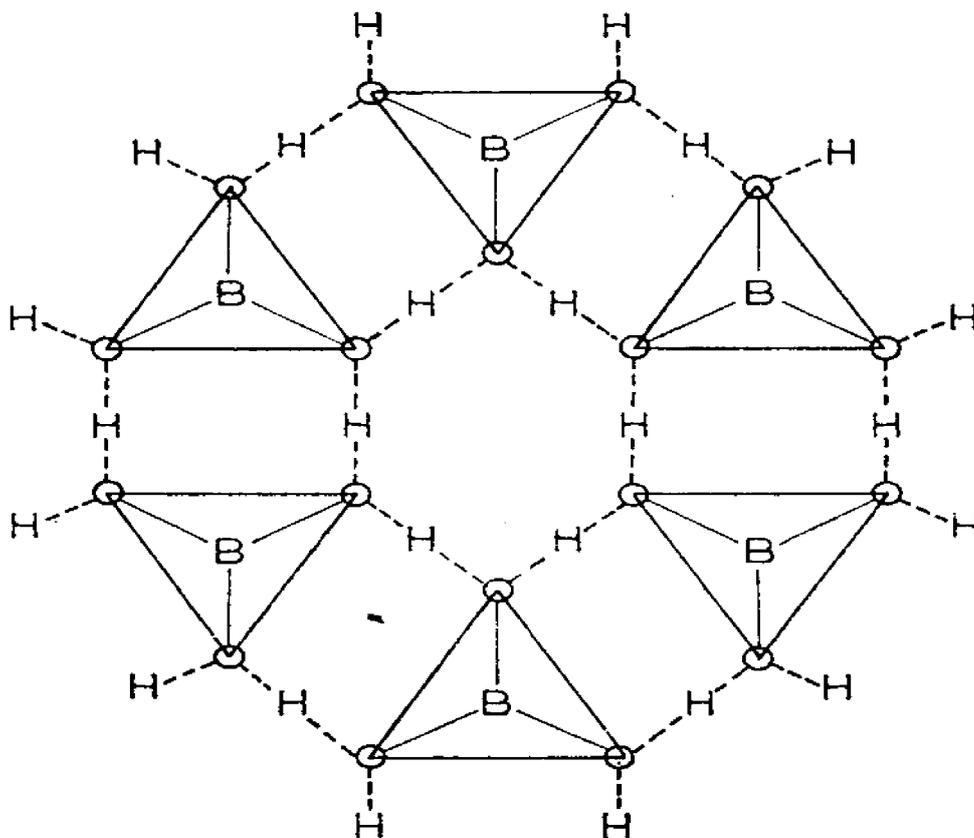


Figure I.5 : motifs trigonaux de l'acide borique

L'acide borique est un antiseptique léger. Peu irritant, utilisé par exemple en solution aqueuse diluée dans le « lave-œil » que l'on trouve dans les laboratoires de chimie. L'acide borique est considéré comme un monoacide faible.

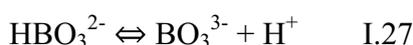


I.4.2.2 Stabilité de l'acide borique et les borates

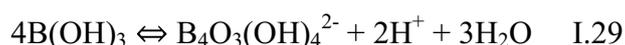
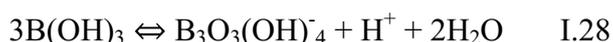
HBO_2 et H_3BO_3 sont formés à partir de la réaction entre l'anhydride borique B_2O_3 et l'eau à température ordinaire $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{BO}_3$

La solubilité de l'acide borique est de 0,933 moles/l équivalent à (57,7g/l) à 25°C, principalement sous forme de H_3BO_3 non dissocié pour les $\text{pH} < 5$ et augmente si le pH croît avec formation d'ions tétra borique HB_4O_7 [15].

Pour des solutions relativement diluées. Le bore existe essentiellement sous forme d'acide orthoborique H_3BO_3 ou ortho borates H_2BO_3^- , HBO_3^{2-} , BO_3^{3-} selon les réactions suivantes [16] :



Pour des concentrations plus fortes, il y a polymérisation avec formation d'acide tétra borique $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (% très faible) ou de tétra borate HB_4O_7^- et $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ selon les réactions suivantes :

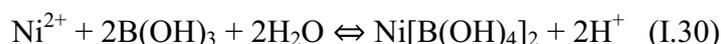


Le diagramme E-pH du système bore eau à 25°C montre que le bore existe sous la forme de H_3BO_3 pour des $\text{pH} < 5$.

Durant l'électrodéposition de Cobalt, une grande partie du courant d'électrolyse par la réaction d'évolution de l'hydrogène. Ceci influe directement sur les réactions qui se produisent à la cathode notamment sur la cinétique électrochimique en faisant varier le pH interfacial. Les bains d'électrolyse utilisés pour élaborer le Cobalt contiennent généralement les ions chlorure, sulfate et l'acide borique. Plusieurs hypothèses sont avancées à propos du mécanisme de fonctionnement de l'acide borique, ainsi que son rôle.

I.4.2.3 Rôle de l'acide borique

En milieu sulfate. D'après Horkans [17]. L'acide borique n'est pas considéré comme étant agent tampon lors de l'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni. C'est plutôt un tensioactif qui s'adsorbe sur la cathode. En réduisant ainsi la décharge de l'hydrogène. Ce phénomène a été également constaté par d'autres chercheurs [18]. En effet, durant le processus d'électrodéposition de l'alliage FeNi, l'acide borique est l'un des additifs qui ont été étudié. L'étude voltampérométrique de la réduction de Fe^{2+} et Ni^{2+} en présence de l'acide borique montre que les potentiels de réduction des deux cations métalliques se déplacent vers des zones les plus cathodiques avec apparition d'un pic a -1 V/ECS. Notons qu'en absence de cet acide, ce dernier n'apparaît pas. Ceci est probablement dû à la formation des complexes borates avec le nickel. Ceci peut s'expliquer ainsi : lorsque l'acide borique est ajouté au bain d'électrolyse, il semble que le mécanisme des différentes réactions correspondant au processus du dépôt de fer et de nickel n'est pas affecté. Cependant dans la partie cathodique. L'évolution du pH durant l'électrodéposition provoque la dissociation de l'acide borique en formant des complexes avec le nickel, selon la réaction suivante :



Quelques années plus tard. L'effet de l'acide borique sur l'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni est étudié [19]. Les résultats obtenus montrent que l'acide borique ne joue pas le rôle d'un tampon. Il s'adsorbe plutôt sur la surface cathodique. En bloquant totalement les sites actifs de la réduction des Ni^{2+} . Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la densité de courant du dépôt de fer seul en présence de l'acide borique. Cependant en présence des ions nickel, il y a le phénomène de compétition entre les ions FeOH^+ et NiOH^+ . L'addition de l'acide borique favorise le dépôt de fer en augmentant sa densité de courant, ce qui confirme

que l'acide borique s'adsorbe sur les sites caractéristiques du dépôt de nickel, en diminuant sa densité de courant.

Dans les bains de nickelage, pour Tilak et Al [20] le nickel se dépose après avoir formé des complexes avec l'acide borique $[\text{NiH}_3\text{BO}_3]$.

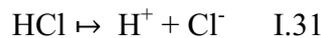
Certains auteurs [21-23] trouvent que l'acide borique joue le rôle d'un catalyseur durant le processus d'électrodéposition de métaux à partir des solutions de nickelage contenant NaOH. Santos [24] conclue que l'acide borique est un tampon à 25°, lors de l'électrodéposition de cobalt, cependant, cet aditif est devenu inefficace à 48°, et la formation de l'hydroxyde de cobalt se produit simultanément avec le dépôt de ce dernier.

Par ailleurs, l'effet de l'acide borique sur le processus d'électrodéposition de l'alliage Co-Ni [25] est signalé. Il montre que l'addition de l'acide borique dans le bain améliore la qualité du dépôt en donnant un meilleur rendement. Des dépôts de l'alliage CoNi sont obtenus pour plusieurs concentrations en acide borique. On note que l'augmentation de la concentration en acide borique, fait augmenter le rendement du dépôt jusqu'à une limite de 0.32 M ou on observe l'effet inverse. Par ailleurs, les fluctuations du courant, dû à l'évolution de l'hydrogène, diminuent en présence de l'acide borique. Selon plusieurs auteurs [26-27], l'acide borique est un stabilisant du pH. Plus récemment N. Zech [28] a étudié le dépôt de Ni-Fe dans un bain sulfate. L'influence de l'acide borique sur la réduction de décharge de H_2 est mise en évidence. L'étude cinétique montre en effet que le processus de décharge des ions H^+ est sous régime diffusionnel dans l'intervalle de potentiel -1.2 à -2.2 V/ECS. De plus, la réduction des ions H^+ pour différentes concentrations en acide borique dans ce domaine de potentiel montre :

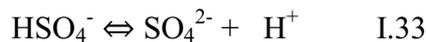
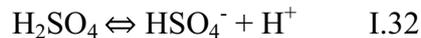
- Au voisinage de -1.2 V, la densité de courant diminue lorsque la concentration en acide borique augmente. On peut dire que H_3BO_3 inhibe la réduction des ions H^+ .
- Entre -1.5 V et -1.8 V, la densité de courant est moyennement faible.
- Entre -1.8 V et -2.2 V : la présence de l'acide borique se traduit par de fortes densités de courant par rapport à celle observée dans la solution sulfate pur. Ce qui suggère qu'il conduit à la production des ions H^+ dans cette gamme de potentiel. Par ailleurs, cet auteur a également comparé l'évolution de la réduction de H^+ dans des bains

sulfates et chlorures en absence de l'acide borique dans la même gamme de potentiel. Les résultats présentés montrent que :

- La densité de courant de la réduction de H^+ dans un bain chlorure est de 1.5 mA/cm^2 tandis qu'en milieu sulfate, elle est de 6.5 mA/cm^2 .
- La surtension de réduction de H^+ en balayage aller et retour est beaucoup plus importante dans le bain chlorure. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans un bain chlorure, le seul équilibre qui engendre les ions H^+ est :

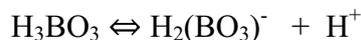


Alors qu'en milieu sulfate la production des ions H^+ se fait à partir de deux équilibres suivants :



La différence de surtension de la réduction des H^+ pour les deux bains, peut s'expliquer par l'existence de troisième équilibre qui engendre des ions H^+ en plus de celui existant dans le bain chlorure. Autrement dit, lorsque le processus électrochimique démarre, la réduction des H^+ est limitée dans le bain chlorure mais pas dans le bain sulfate.

De plus, cet auteur a fait des simulations à propos de l'évolution du pH interfacial dans un bain sulfate. Les résultats montrent qu'en présence de l'acide borique, le pH augmente à très forte surtension cathodique. Seul l'équilibre monoborate qui est pris en considération dans ce cas.



En tenant compte des équilibres mono borate et poly borates dans le même bain : on note que l'étendu du palier de diffusion correspondant à la courbe de polarisation diminue mais l'effet sur le pH inter facial est relativement faible.

Par ailleurs, la présence de l'acide borique dans un milieu sulfate, conduit à la faible réduction des protons, cet effet n'est pas prédit par le modèle basé sur le processus de transport et l'équilibre chimique. On a constaté que la faible densité de courant est due à l'adsorption de H_3BO_3 sur la cathode en bloquant les sites actifs correspondants à la réduction

des H^+ . Karwas et Hepel [29,30], ont remarqué que l'acide borique interfère le mécanisme de nucléation des alliages de Ni-Zn et Co-Zn, il réduit le pourcentage d'évolution de l'hydrogène, son faible adsorption à la surface de l'électrode justifie la modification morphologique de la surface et la composition chimique des matériaux de l'alliage déposés, conclue les deux auteurs.

I.4.3 Rôle d'anions

La composition de la solution joue un rôle important dans le processus cinétique de l'électrodéposition de métaux. Son influence a fait l'objet de nombreuses études. Il est établi que lors du dépôt cathodique de métaux, à partir de solution de leurs sels simples, un rôle prépondérant revient à la nature de l'anion du sel [31-32]. En effet, pour de nombreux métaux, l'anion influence la valeur de surtension ainsi que le caractère des dépôts formés. Cependant, cette influence se fait particulièrement sentir pour les métaux dont l'électrodéposition ne donne pas lieu à une forte polarisation.

Notons par exemple, que la surtension décroît normalement quand on passe d'un anion à un autre dans la série suivante [33]



Dans une étude menée par E. Gomez et all [34], Le potentiel de dépôt du cobalt dans les milieux chlorures est moins cathodique que celui observé dans le cas des dépôts à partir des milieux sulfate. Les structures qu'offrent les milieux chlorure sont caractérisées par des grains volumineux, en revanche les milieux sulfates donnent des grains fins de cobalt [35]. Certains anions inorganiques sont activant (Cl^- , Br^- , I^-), d'autres sont inhibant (BF_4^- , $NH_2SO_2^{2-}$, ClO_4^-), ou intermédiaire (NO_3^- , SO_4^{2-}). [36]. L'effet de l'ion chlorure sur le mécanisme de l'électrodéposition de Nickel fait l'objet d'une étude menée par Orianokav et all [37]. Dans cette gamme de potentiel Les auteurs de cet article font les observations suivantes :

- Apparition d'un seul pic de réduction sur la branche cathodique qu'il correspond à la réduction du nickel et l'évolution de l'hydrogène, il ya une interférence entre les deux processus de réduction.
- Le potentiel de réduction de Ni^{2+} se déplace positivement et l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures.

Selon les auteurs de ce travail, l'électrodéposition de Nickel associé avec le processus de la décharge des protons, en revanche, le dépôt de Ni^{2+} est le premier processus qui a lieu, cela est dû au phénomène d'adsorption de l'ion chlorure sur la surface de substrat formant le cation NiCl^+ qui ralentit la réduction de l'hydrogène. Le mécanisme de nucleation et de croissance de film de cuivre dans un milieu sulfate en fonction de la concentration de l'ion chlorure a été investigué par Shao et al [38]. L'ajout de l'ion Cl^- par des quantités inférieures (2 à 10 mM) catalyse l'électrodéposition de cuivre par formation d'un complexe Cu-Cl , et le processus se succède selon le mécanisme suivant :



En opérant à une concentration supérieure à 100mM, les chlorures inhibent la décharge de cuivre, cela est dû à la complication des ions cuivreux dans la solution et par conséquent, il y a un appauvrissement de l'électrolyte en espèces réductibles. Et par l'utilisation de modèle de Scharifker-Hills, toutes les concentrations de Cl^- en question montrent le même mécanisme de nucleation et de croissance pour le film de Cu déposé, en suivant le modèle instantané.

I.5 Intérêt de matériaux de cobalt

Le cobalt est obtenu par voie électrolytique, à l'état pur ou sous forme d'alliage binaire, ternaire et même quaternaire. Plus de 50 alliages sont répertoriés dans la littérature [39,40]. Le cobaltage électrolytique procure des dépôts dont les caractéristiques sont très semblables à celle du nickel. Par rapport à ce dernier, le cobalt présente une résistance à la corrosion quatre fois plus élevée. Le cobalt figure comme élément d'addition dans les aciers et les alliages spéciaux auxquels il confère la résistance mécanique et chimique à haute température. Le cobalt est très utilisé dans l'élaboration de matériaux magnétiques en multicouches qui font l'objet de nombreux travaux. Ces types de matériaux sont très utilisés dans le domaine de l'enregistrement magnétique et dans l'industrie électronique [41].

Références bibliographiques:

- [1] Derek plecher and franc C Walsh, *Industrial Electrochemistry* 2nd Edition Blackie Academic and professional, London GLS Gow (1990).
- [2] J. OM. Bochris. G. A. Rasumeny, *Fundamental Aspects of Electrocrystallisation*, Plunum Press, New York (1967).
- [3] B. Trémillon. G. Durand. *Technique de l'ingénieur*, Electrochimie J1 604-610.
- [4] M.A. Herman, H. Sitte, *"Molecular Beam Epitaxy"*, ed. by Morton. B. Panish, springer series in Material Sciences.
- [5] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, Ed. L.T. Romankiw, D.R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [6] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [7] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [8] M.Y. Abyanch, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 82.
- [9] M.Y. Abyanch, M. Fleischmann, *J. Electroanal. Chem.* 530 (2002) 89.
- [10] E. Gomez. S. Pané. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5703.
- [11] W.A. Kaczmarek, E.Z. Radlinska, B.W. Ninham, *Mater. Chem. Phys.* 35 (1993) 31.
- [12] W.A. Kaczmarek, B.W. Ninham, *Mater. Chem. Phys.* 40 (1995) 21.
- [13] M.S. Khatri, H. Schlorb. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2536.
- [14] J. S. Santos, R. Matos. *Electrochimica Acta* 53 (2007) 644.
- [15] J. Ji, W. C. Cooper. *Electrochimica. Acta* 41 (1996) 1549.
- [16] C. F. Bes, R. E. Mesner, *The hydrolysis of cation*, Wiley, New York, (1976).
- [17] J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979).

- [18] W. C. Grande, J. B. Talbor, *Electrochemical Society Proceedings*, Vols 90-98(1990) 437.
- [19] K. M. Yin, B. T. Lin, *Surface Coatings Technology* 78 (1996) 205.
- [20] V. Tilak, A. S. Gendron, M. A. Mosoiu, *J. Electrochem. Soc.* 7 (1977) 495.
- [21] H. Deligianni, L.T. Romankiw, Vols. 90-98, *Electrochemical Soc* (1990) 407.
- [22] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2491.
- [23] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3102.
- [24] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira. *Electrochimica Acta* 53 (2007) 644.
- [25] S. Goldbach, R. dekermedec and F. Lopicque. *J of Applied Electrochemistry*. Vol 30, Number 3/ mars 2000.
- [26] J. Maulis, R. Slizys, *Electrochimica. Acta* 9 (1964) 1177.
- [27] I. M. Croll, B. A. May, *Electrochemical Soc*, Vol 17-87 (1987) 295
- [28] N. Zech, D. Landolt, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3461.
- [29] C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc* 135 (1988) 839.
- [30] C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc* 136 (1989) 1672.
- [31] A. P. Yadav, A. Nishikta. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7444.
- [32] F. U. Renner, A. Stierle. *Electochemistry Communication* 9 (2007) 1639.
- [33] B.E. Kumara , C Vannoy, *Electochemistry Communications* 6 (2004) 1032.
- [34]E. Gomez and E. Valleé, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 693.
- [35] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiama, H. Fukishima, *J. Appl. Electrochem*,32 (2002) 48.
- [36] R. Winand. *Journal de Physique III*, Volume 4, janvier 1994.

[37] R. Orinakova, M. Streckova. *J. Electroanalytical Chemistry* 594 (2006) 152.

[38] W. Shao, G. Pattanaik. *J. Electrochem Soc*, 154 (7) D339-D345 (2007).

[39] F. R. Morral, *Plating*, 6 (1967)693.

[40] Krohn and C. W. Bohn, *Plating*, 3(1971) 237.

[41] E. Gomez, J. Ramirez, E. Vallès, *J Appl. Electrochem.* 28 (1998) 71.

Chapitre II

Techniques Experimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

Nous allons au cours de cette section présenter un aperçu des différentes techniques Physico chimiques, que nous avons utilisé dans ce travail. Pour ce faire nous ferons d'abord un rapide et synthétique rappel des méthodes électrochimiques nécessaires à l'élaboration des films de cobalt sur des surfaces en platine. Nous décrirons plus précisément le procédé d'électrolyse (ou chronoampérométrie), impliqué directement dans l'élaboration des films. Nous décrirons de la même manière les méthodes électrochimiques antérieure (Voltametrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique utilisées pour la caractérisation électrochimique de ces films. Une seconde vue sera plus tôt consacrée aux méthodes physiques que nous avons mises à profit pour une caractérisation morphologique ou structurale des dépôts de cobalt sur des surfaces en platine.

II-1 Méthodes électrochimiques

II-1-1 Chronoampérométrie

Cette technique plus simple consiste à imposer un échelon de potentiel au temps $t=0$ entre deux potentiels encadrant le potentiel redox du système considéré. On choisira souvent un potentiel final suffisamment éloigné du potentiel initial pour engendrer une réaction total à l'électrode. Le courant est tracé en fonction du temps. Apres avoir pris une valeur très élevés (théoriquement infini, en pratique limitée par l'appareillage et les phénomènes capacitifs) au début de la réaction, celui-ci décroît en $t^{-1/2}$ au long de l'expérience, $J = f(t)$ s'exprime de manière simple selon l'équation dite de cottrell [1]:

$$J(t) = \frac{nF(D_{red}C_{red})}{\pi t D_{red}^{1/2}} \quad (II.1)$$

Ou D_{red} représente le coefficient de diffusion de l'espèce réduite (ou réductrice) l'équation de cottrell comprend le terme $(\pi t D_{red})^{1/2}$, qui a la dimension d'une longueur, c'est l'épaisseur τ de la couche de diffusion qui croit avec le temps. Cette technique en régime de diffusion naturelle pure à été employé comme méthode de fabrication des films à base de cobalt, elle permet clairement la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline de l'électrodéposition de cobalt que nous avons déposé sur le platine. Une courbe $i(t)$ théorique correspondant à un dépôt métallique sur une surface d'un autre métal, est représentée sur la figure (II.1).

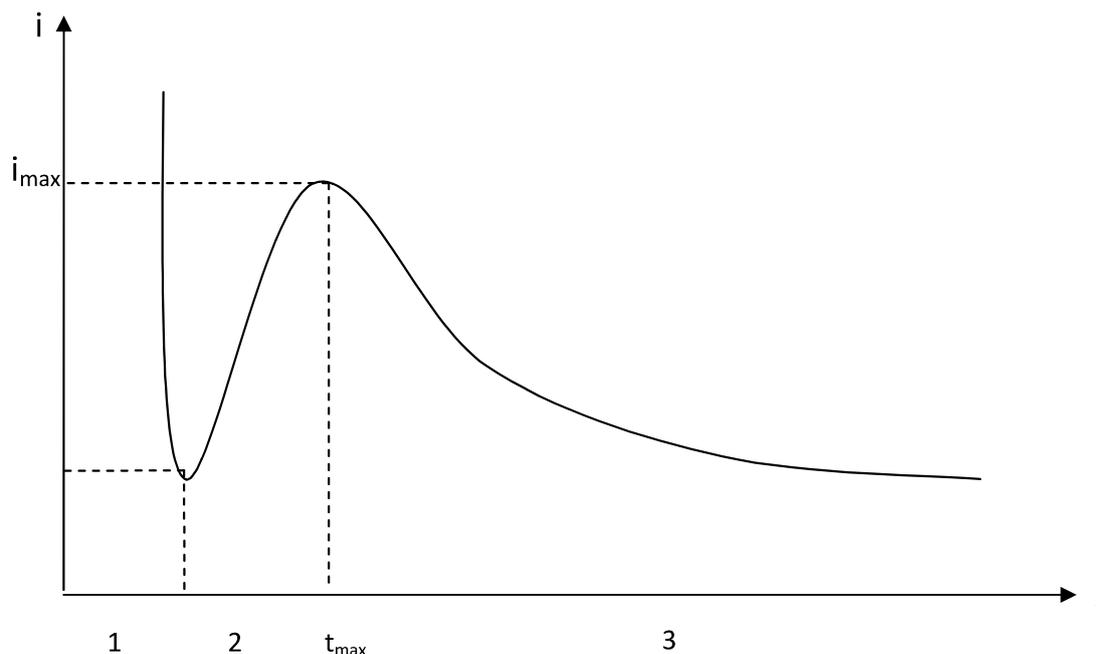


Figure II.1: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Pour élaborer les films on a opéré avec les trois électrodes suivantes

a - Electrode de référence : est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS : Hg /Hg₂Cl₂/KCl : $E_{\text{ref}}=0.24\text{V}/\text{ENH}$), elle est située à proximité de l'électrode de travail, et placée dans une allonge contenant l'électrolyte support et se terminant par un verre fritté. Toute mesure de potentiel présentée dans ce mémoire est référenciée à cette électrode.

b - Electrode auxiliaire : constituée d'un fil de platine placée en face de l'électrode de travail afin d'assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant.

c- Electrode de travail : Des morceaux de platine ayant une surface de 0.5 cm^2 chacun. Chaque morceau de platine subira un prétraitement avant d'être introduit dans la cellule électrochimique. Ce traitement consiste en un lavage dans une solution d'acide nitrique dilué pendant cinq minutes, puis un dégraissage dans une solution d'éthanol, et une brève activation dans une solution d'acide chlorhydrique pendant une minute. L'électrode est ensuite rincée avec de l'eau distillée avant d'être plongée dans la cellule électrolytique. Toutes ces électrodes sont reliées aux bornes d'un potentiostat/Galvanostat de type Voltalab 40 piloté par un micro ordinateur. La figure II.2 montre le schéma du montage utilisé dans l'étude électrochimique.

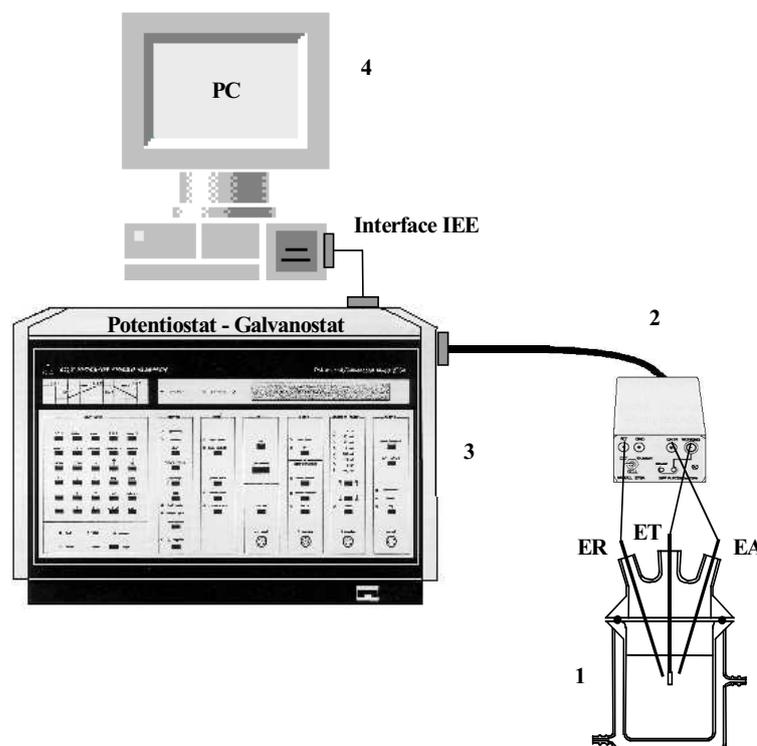


Figure II .2: Montage expérimental : 1) Cellule de travail, 2) Interface électromètre
3) PAR 273 et 4) Acquisition des données.

II-1-2 Voltamétrie cyclique

Le principe de la voltamétrie cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis, ce courant correspondant au transfert électronique permettant une réduction ou une oxydation des espèces électroactives à la surface de l'électrode. Ce courant est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique, i_f et le courant capacitif, i_c .

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution il est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés testés. La vitesse de flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. Le courant capacitif i_c est du à la charge du condensateur, représenté par

l'interface entre couche de surface de l'électrode, et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement de potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé. Les courbes $I = f(E)$ (*voltampérogramme*) sont les courbes qui représentent le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux). Les réactions principales d'un dépôt ont été identifiées à l'aide d'un voltampérogramme. La voltamétrie cyclique nous a permis de faire une analyse cinétique de la réaction principal de dépôt. Outre, la variation de la vitesse de balayage permet aussi l'étude de la nature de la réaction des limitations cinétiques (transfert électronique, transport de matière par exemple [2]).

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme présenté sur la figure II.3

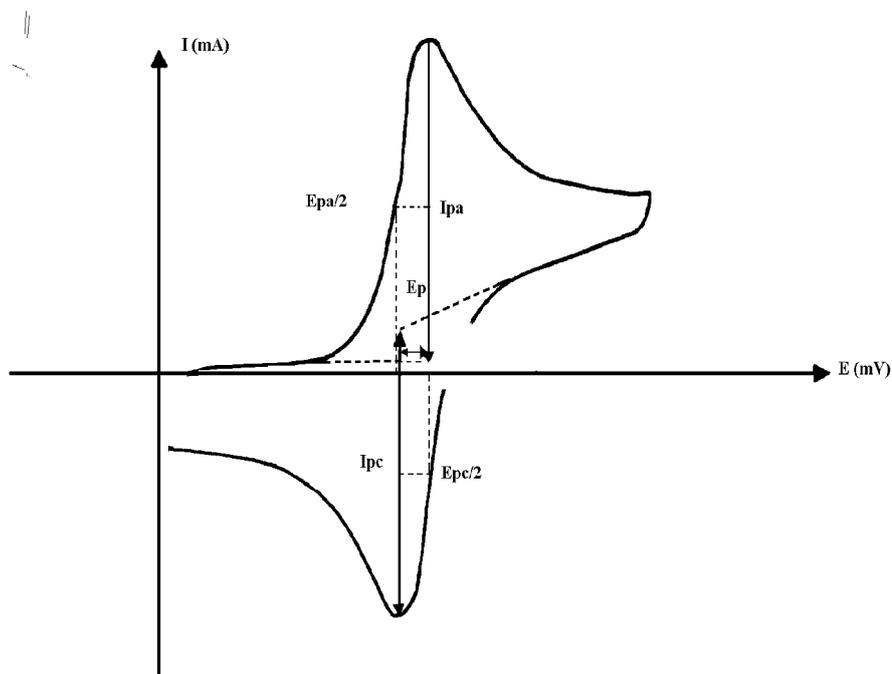


Figure II.3: L'allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

I_{pa} , I_{pc} : courant de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développés initialement pour un balayage allé par Sevcik [3] pour des systèmes rapides et par Delahay [4] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [5] aux systèmes semi-rapide. Les travaux de Nicholson et Shain [6] ont permis ainsi la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = -269An^{3/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}v^{1/2} \quad (II.3)$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad (II.4)$$

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad (II.5)$$

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (II.6)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné par :

$$I_{pc} = -269An^{1/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}kv^{1/2} \quad (II.7)$$

$$I_{pc} = -299An(n\alpha)^{1/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}v^{1/2} \quad (II.8)$$

Avec : K_s Constante de vitesse, α Coefficient de transfert, D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s , C : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mole/cm³, V : Vitesse de balayage mV/s, A : Surface d'électrode en cm² et n : Nombre total d'électrons transférés. L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p=f(v^{1/2})$ et $E_p=f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine des axes, la réaction est contrôlée par la diffusion.

II-1-3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou SIE, est une technique ancienne. La technique est limitée à la mesure de grandeurs globales (courant ou potentiel), moyennées sur l'aire totale de la surface active analysée. Les variations de ces grandeurs sont supposées représentatives des processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, mais rendent finalement peu ou pas compte de l'hétérogénéité de la réactivité de la surface. En fait, la réponse associée aux phénomènes locaux est difficile à extraire de cette mesure globale. La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{II.9}$$

$\Delta E(\omega)$: la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 .

$\Delta I(\omega)$: la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

ω : pulsation ($\omega = 2\pi f$), f : fréquence.

Dans ce cas on mesure le potentiel par une perturbation en courant de faible amplitude appliquée au système. $Z(\omega)$ est un nombre complexe écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{II.10}$$

Z_r : la partie réelle, Z_j : la partie imaginaire.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques se déroulent. Dans le cas des processus faradiques, et selon l'équation suivante :



Dans le cas où la cinétique de charge, la contribution est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique I_f au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. L'impédance mesurée est :

$$Z_{Rtc} = R_{tc} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad \text{II. 11}$$

R : constante molaire des gaz.

T : température.

I_0 : courant d'échange à l'équilibre.

F : constante de faraday.

Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique. L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante [7] :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad \text{II. 12}$$

II-1-4 Choix du substrat

Comme support des films électrodéposé de cobalt, on a utilisé des substrats en platine à la raison de plusieurs aspects avantageux qu'ils présentent, d'ailleurs le platine est inoxydable il possède une excellente résistance aux pH acides, le produit fini en couche mince est aisément manipulable et peut subir sans risque l'entretien des couches élaborées tel que les opérations de séchage ou lavage.

II -1-5 Bain d'électrolyse. Constituent la partie la plus critique du travail de ce mémoire. On a choisi d'opérer avec un bain à chlorure conjugué avec l'acide borique. Pour étudier l'effet de l'acide borique on a fixé la concentration de l'ion chlorure (voisine de 1 mole/l.) et également pour étudier l'effet de l'ion chlorure on a fixé la concentration de l'acide borique à 0.5 mole/l. Ces deux valeurs de concentration de l'acide borique et des ions chlorures sont utilisées dans de nombreux cas dans la littérature [8, 9, 10]. Les différentes compositions des bains utilisés sont illustrées ultérieurement dans la partie expérimentale de ce mémoire.

II-1-6 pH du bain électrolytique.

Le pH du milieu réactionnel est un facteur déterminant surtout dans la texture des films élaborés par électrodéposition [11]. Pour faire une idée nette sur l'influence de ce paramètre sur le comportement électrochimique et sur la morphologie des films de cobalt électrodéposé, une étude couvrant une gamme de pH variant de 1 à 4 a été également réalisée dans ce travail.

II-2 Méthodes physiques de caractérisation

II-2-1 Microscopie à balayage électronique (MEB)

Le principe d'une microscopie électronique consiste à explorer la surface de l'échantillon par ligne successive et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

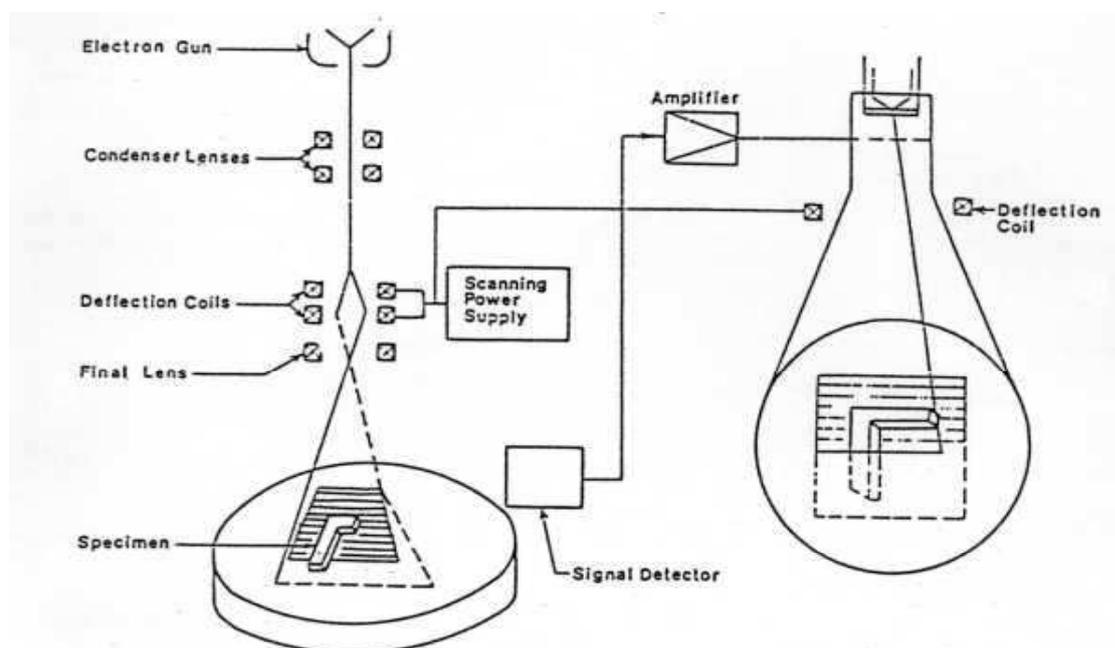


Figure II.4 : mode de fonctionnement d'un microscope à balayage électronique.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électron accéléré (de 10 à 30 Kev) diffuse peu et constitue un volume d'interaction, (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques. Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'il soit émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent accès à la morphologie de surface de l'échantillon.

II. 2.2 Spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS) :

La spectroscopie EDX étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident. En effet, les atomes de l'échantillon est ionisé sous l'incidence de faisceau d'électrons. L'état excité a une durée de vie courte. Et l'atome revient dans un état moins énergétique par des transitions électroniques d'un niveau externe vers un niveau interne. Ceci sous libération de la différence d'énergie soit par émission d'un électron Auger, soit par émission d'un rayon X caractéristique. L'analyse de l'émission X peut être réalisée entre autre avec un détecteur à dispersion d'énergie (photo diode Si-Li) le rapport des intensités des pics caractéristiques I_A et I_B permet d'effectuer une analyse semi quantitative.

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{G_A \omega_A R_A \alpha_A A_B C_A}{G_B \omega_B R_B \alpha_B A_A C_B} \quad (\text{II.13})$$

Ou :

G: la section efficace d'ionisation.

ω : le rendement de fluorescence.

R : la réponse du détecteur pour l'énergie correspondante.

α : la fraction de la raie d'émission pour la couche considérée (K_A ou K_B).

A : la masse atomique.

C : la concentration.

II.2.3 Analyse structural par diffraction des rayons X (DRX)

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 [12]. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre Bragg D8 Advance (au DTI à l'université de Reims). La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre (l'émission $K\alpha$ du Cuivre de longueur d'onde est de 1.54056 Å) et la géométrie de mesure Lorsque l'angle est varié, des pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires qui vérifient la loi de Bragg [13] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.14})$$

Avec d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin si de tels plans sont perpendiculaires au vecteur de diffusion.

θ : l'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale des plans (hkl),

n : l'ordre de la réflexion,

λ : la longueur d'onde.

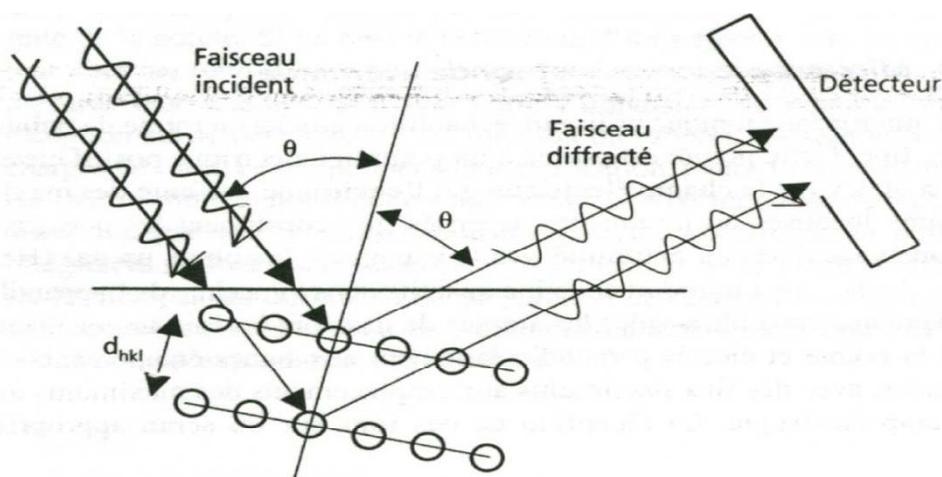


Figure II.5 : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal.

II.3. Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer

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 de Scherrer [14] en première approximation donnée ci dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente (B):

$$B = \frac{0,9\lambda}{t \cos\theta} \quad (\text{II.15})$$

Où : λ est la longueur d'onde des rayons X.

B: diamètre de la cristallite, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $\theta/2\theta$ utilisée).

θ : Position du pic.

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

II. 4. Les difficultés d'un procédé électrochimique :

Plusieurs paramètres doivent contrôler dans un procédé électrochimique pour l'élaboration d'un film mince dans un milieu liquide (pH, composition du bain électrolyte, température, agitation...). Et la maîtrise parfaite de ces conditions d'élaboration n'est pas facile, aussi un facteur assez important qui mène à réduire le rendement cathodique en métal est le dégagement de l'hydrogène. La formation des sels basique des métaux au voisinage de l'électrode empêche la réaction de dépôt, ce qui gêne à maîtriser l'épaisseur de dépôt [15].

Références bibliographiques :

- [1] P.T. Eak, Thèse de doctorat d'état, INP de Grenoble, France (1981).
- [2] R. Greef, R. Peat, D. Pletcher, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood Limited, New York (1985).
- [3] A. Sevick, Chem. Com. 13 (1948) 49.
- [4] P. Delahay, J. Am.Chem.Soc. 75 (1953) 53.
- [5] H. Matsuda, Y.Z. Ayabe, Electrochem. 59 (1955) 494.
- [6] R. Nicholson, I. Schain, Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [7] C. Gabrielli. *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*. Rapport technique 004/83, Solartron, 1998.
- [8] G Pattanaik, D Kirkwood, Xuelian Xu, G Zangari *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2755.
- [9] A. Vicenzo, P.L. Cavallotti *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4079.
- [10] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg J. Thonstad *J Appl Electrochem* 37(2007) 669.
- [11] J. Scoyer, R. Winand, *Surf. Techno.* 5 (1977) 169.
- [12] A. Michel, these ULP Strasbourg, (1995)
- [13] J.P. « *Eberhart Analyse structural et chimique des matériaux* », Dunod, paris (1997) p. 191
- [14]. P. Beneben, F. Durut, *Nickelage électrolytique : mise en œuvre*, Techniques de L'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1611.
- [15] A. Sahari. Thèse de doctorat. UFA. Sétif.

Chapitre III

*Effet de l'acide borique sur les
premiers stades de l'electrodeposition du Co sur Pt*

Chapitre III : Effet de l'acide borique sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt

Ce chapitre constitue la première partie de l'étude expérimentale. Durant ce parcours nous avons constaté qu'il y a des paramètres déterminants, leurs maîtrises permettent meilleur contrôle de la phase cristalline ou de l'aspect morphologique du produit électrodéposé. Parmi ces paramètres on cite le pH, la température, la nature du solvant, la composition de l'électrolyte, le potentiel appliqué à l'électrode, la nature de l'électrode, etc.... Cette multitude de paramètres à maîtriser rend difficile la tâche d'étudier l'influence de l'acide borique et l'anion chlorure qui constituent le noyau de ce mémoire. Pour cette raison nous avons retenu uniquement comme élément important à prendre en compte, le pH du milieu réactionnel. Grosso modo, ce chapitre traitera l'influence de l'acide borique sur les premiers stades de l'électrodéposition et de façon égale, l'influence du pH sur la texture des dépôts réalisés. Pour bien conduire ce travail à sa fin on est amené à fixer tantôt la valeur du pH, tantôt la valeur de la concentration de l'acide borique.

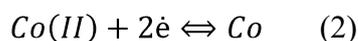
III-1 Effet de l'acide borique.

Pour réaliser l'étude de l'influence de l'acide borique sur les premiers stades de l'électrodéposition du cobalt sur des substrats en platine ; on a fixé la valeur du pH du milieu réactionnel à 3.5. Cette valeur est choisie d'une part pour conférer au milieu un pH qui n'agit pas en faveur d'une formation des corps indésirables (oxydes ou hydroxyde...) d'autre part cette valeur est sensiblement proche de la valeur du tampon imposée par la présence en quantité appropriée de l'acide borique lui-même.

III-1-1 Processus de dégagement d'hydrogène sur électrode de platine

Pour étudier le comportement électrochimique du couple H^+/H_2 sur l'électrode de platine (Substrat), nous avons choisi de varier la concentration de l'acide borique dans un bain à chlorure exempt des ions de cobalt (électrolyte support). Toutes les manipulations de la voltampérométrie sont conduites à un pH égal à 3.5. Le balayage de potentiel est réalisé entre 0 et -1.4V vers les potentiels négatifs puis inversé vers les potentiels positifs et s'arrête à la valeur de 0.4V. Le balayage de potentiel est réalisé avec une vitesse de 20 mV/s.

Il est bien connu que l'électrodéposition du cobalt en milieu aqueux s'accompagne de deux réactions simultanées. Il s'agit essentiellement de la réaction de réduction des protons et celle des ions de cobalt.



La réduction des ions H^+ est un phénomène qu'on ne peut pas éviter, lors du processus d'électrodéposition de métaux. Cette hypothèse est beaucoup vraie quand on se rapporte à une électrode en platine qui est dans notre cas l'électrode de travail. Il est donc intéressant de caractériser l'évolution de cette réaction dans l'électrolyte de support (sans Co^{2+}), et voir la contribution de ce phénomène sur l'élaboration de matériaux de cobalt. Nous rappellerons dans le tableau qui suit la composition du bain sans ions Co^{2+} .

composition		H_3BO_3 M
a	1M NaCl	0
b		0,1
c		0,3
d		0,5
e		0,7
f		1

Tableau III.1 : composition chimique du bain, (électrolyte de support). $\text{pH}=3.5$, $T=20^\circ\text{C}$

La figure III.1 présente une série de voltampérogramme cycliques correspondante à la réduction des ions H^+ dans un bain de chlorure à $\text{pH}=3.5$. Il est bien évident, selon ces courbes que la réduction des ions H^+ dans l'électrolyte sans acide borique (courbe a) se fait à un potentiel plus cathodique (-0.912V). En revanche, si on concentre de plus en plus la solution électrolytique en acide borique on s'aperçoit que la réduction des ions H^+ se déplace nettement vers les potentiels positifs. A première pensée on peut admettre que la surtension de dégagement d'hydrogène se réduit avec l'augmentation de la concentration de l'acide borique. Dans ce contexte ce résultat rejette l'idée que l'acide borique ou plutôt ces parties

majoritaires dans la solution s'adsorbent sur la surface de l'électrode pour exercer un effet d'inhibition sur la réaction de dégagement de l'hydrogène. Par ailleurs si on observe attentivement les densités de courant correspondant à la décharge des ions H^+ . Dans l'électrolyte sans acide borique, le pic de réduction des ions H^+ a pour valeur à la limite de potentiel de balayage de -41 mA/cm^2 . Par contre si l'électrolyte est doté progressivement de l'acide borique on constate que les pics de réduction des ions H^+ apparaîtront bien avant et les valeurs de densités de courant qui leurs correspondent sont plus importantes. Cela révèle que dans la gamme de pH étudié, l'acide borique comme tout acide est un fournisseur des ions H^+ selon les équilibres qui sont lui associés. (§1.4.2.2).

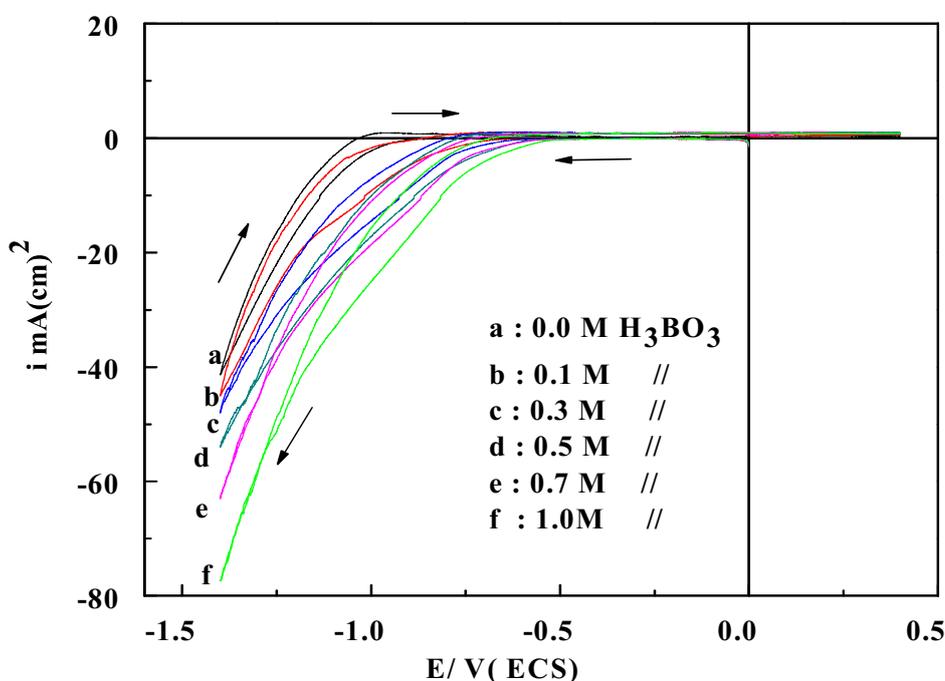


Figure III.1 : Réduction des ions H^+ sur électrode de Pt, pour différentes concentrations en acide borique. $pH=3.5$, $T=20^\circ C$, $V_b=20 \text{ mV/s}$

III.1.2. Influence de l'acide borique sur la cinétique de dépôt du Co sur Pt.

Les bains électrolytiques qu'on a utilisés précédemment pour étudier l'effet de l'acide borique sur le processus de dégagement d'hydrogène sont des bains exempts des ions Co^{2+} . Dans ce qui suit nous nous intéressons à l'étude de l'influence de l'acide borique sur les dépôts de cobalt. Les bains utilisés cette fois ci sont les mêmes bains cités précédemment mais alimentés avec des ions Co^{2+} de composition suivante :

Composition		H ₃ BO ₃ (M)	
a	1M NaCl	0	0.1M CoCl ₂
b		0.1	
c		0.3	
d		0.5	
e		0.7	

Tableau III.2 : Composition chimique du bain chlorure utilisée dans la préparation des films de cobalt.

Pour voir le comportement électrochimique de notre électrode de platine en fonction de l'acide borique. Nous avons enregistré une série de voltampérogramme, réalisés avec les mêmes conditions de vitesse, intervalle de potentiel, température et pH utilisés dans l'étude précédente. Les concentrations de l'acide borique ciblées sont 0, 0.1, 0.3, 0.5, et 0.7 M. En absence de l'acide borique, on observe durant le « balayage allé » (balayage vers les potentiels cathodiques qui débute de la valeur zéro) un premier pic cathodique qui apparaît aux alentours de -0.67V. Selon plusieurs auteurs [1] ce pic est caractéristique de la réaction de réduction des ions Co²⁺. En continuant le balayage vers les potentiels négatifs, le courant cathodique augmente et un second pic apparaîtra à un potentiel d'environ -1.19 V. Selon les mêmes auteurs, ce pic est dû à la réaction de réduction des ions H⁺. On remarque que dans un électrolyte sans acide borique la décharge des ions H⁺ se fait à un potentiel beaucoup plus cathodique dans le cas de présence des ions Co²⁺ (-1.19 V). Selon l'étude en voltampérométrie précédente la valeur de ce potentiel en absence des ions Co²⁺ est égale à -0.92 V. Le déplacement de pic caractéristique de la réaction de dégagement d'hydrogène vers les potentiels plus cathodiques, en cas de présence des ions de cobalt suggère bien qu'un effet d'inhibition s'exerce sur cette réaction. Ce comportement peut être expliqué par l'adsorption des espèces complexées de cobalt sur la surface de platine. Ces complexes de cobalt sous formes de CoX⁺ (X= Cl⁻ ou OH⁻) adsorbés agissent en faveur d'une diminution des sites actifs, sièges de la réaction de dégagement d'hydrogène. [2]. Ce phénomène est

surtout rencontré dans le cas de l'électrodéposition du nickel [3]. Le comportement restera le même si on concentre de plus en plus l'électrolyte en acide borique. On constate également le déplacement de la réaction d'hydrogène vers les potentiels cathodiques et de façon similaire le pic de réduction des ions Co^{2+} se déplace à son tour vers les potentiels les plus cathodiques.

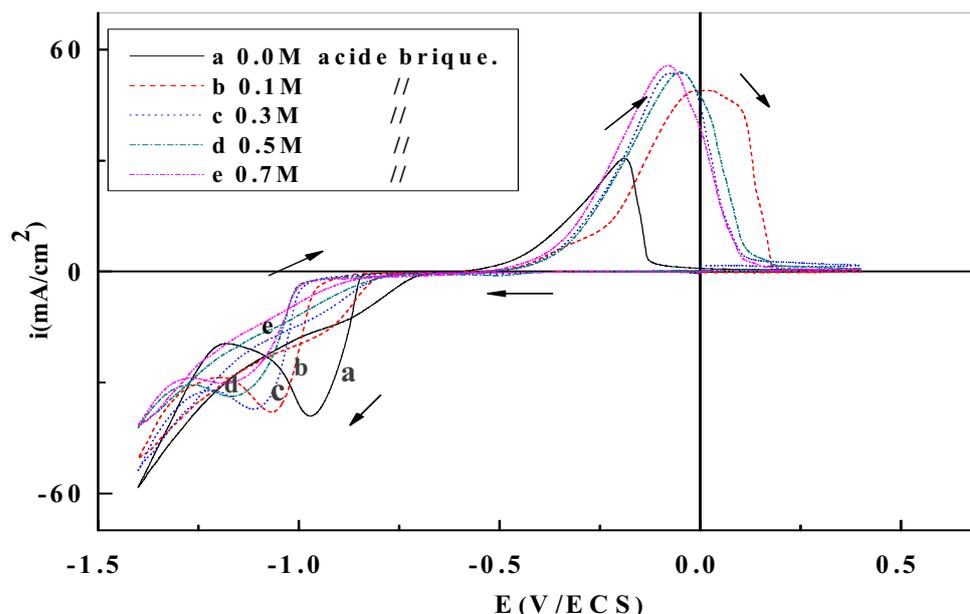


Figure III.2 : Voltampérométrie du système Co/Pt pour différentes concentrations d'acide borique à $v_b = 20 \text{ mV/s}$.

A la lumière de ces résultats, on peut admettre que l'acide borique s'adsorbe aussi sur la surface de l'électrode pour bloquer les sites préférentiels destinés au dégagement d'hydrogène. La contribution de l'acide borique à retarder l'évolution de la réaction de dégagement d'hydrogène demeure à l'instant mal définie. Certains auteurs [4-5] dans leurs travaux caractérisent l'acide borique comme agent de surface, c'est-à-dire il s'adsorbe pour occuper certains sites favorables à la décharge des ions H^+ . Selon d'autres auteurs [6] il est défini comme un tensioactif qui influe sur les propriétés morphologiques du produit électrodéposé. Si on considère les densités de courant correspondant à la réaction d'hydrogène, en fonction de la quantité d'acide borique, on peut se rendre compte que celles-ci décroissent en augmentant la concentration de l'acide borique. Dans ce cadre le rôle de l'acide borique est incontestable du fait qu'il agit directement sur la cinétique de dégagement de l'hydrogène. La diminution de la vitesse de décharge des ions H^+ peut entraîner un bon

rendement de courant de dépôt. A cet égard, alors l'hypothèse d'associer à l'acide borique un effet tampon reste donc possible. On remarque que les voltampérogramme précédents présentent des croisements des branches allées et retours. Cela signifie qu'au début la formation des premiers germes de Co sur un substrat de nature différente exigent une forte surtension. (Surtension nécessaire à la nucléation des clusters de Co). Cette surtension diminue une fois une première couche de Co s'est développée sur la surface de l'électrode et le processus se fait ensuite par croissance cristalline. [7] (le cobalt se dépose sur lui-même). Le potentiel d'intersection le moins cathodique, est appelé potentiel de nucléation [7]. L'unique pic anodique qui apparait à chaque voltampérogramme est caractéristique de la réaction de dissolution de la couche de Co formée durant le balayage « aller ». Le tableau III.3 récapitulatif suivant rassemble les résultats concernant quelques paramètres cinétiques qui nous ont servis comme appui dans notre analyse de la situation cinétique en fonction de la concentration de l'acide borique.

[H ₃ BO ₃] M	0	0.1	0.3	0.5	0.7
Densité de courant (-I _H ⁺) mA/cm ²	57	50	54	41	41
Potentiel de réduction du Co (-E _R) V	0.67	0.75	0.75	0.78	0.84

Tableau III-3 : Densité de courant et potentiels de réduction des ions H⁺ et Co²⁺ en fonction de la quantité d'acide borique. pH=3.5 T = 20°C.

III.1.3 Effet de l'acide borique sur les premiers stades de nucléation de Co sur Pt

L'étude des premiers stades de la formation des dépôts constituent une partie prenante dans la compréhension des phénomènes de germination. Pour entreprendre cette étude, nous avons élaboré par chronoampérométrie en régime surpotentiel des films de cobalt sur des surfaces de platine. L'étude envisagée ne concernera que les premiers stades de formation des films, donc il est avantageux de s'intéresser qu'aux premières secondes du processus d'élaboration. L'élaboration des films de cobalt s'est réalisée sur des électrodes de platine de surface exposée de 0.5cm², ces électrodes sont soumises à des potentiels appliqués de -1.0 V

pendant 100 secondes. Les réponses en courant en fonction de la concentration de l'acide borique sont enregistrées sur la figure III.3.

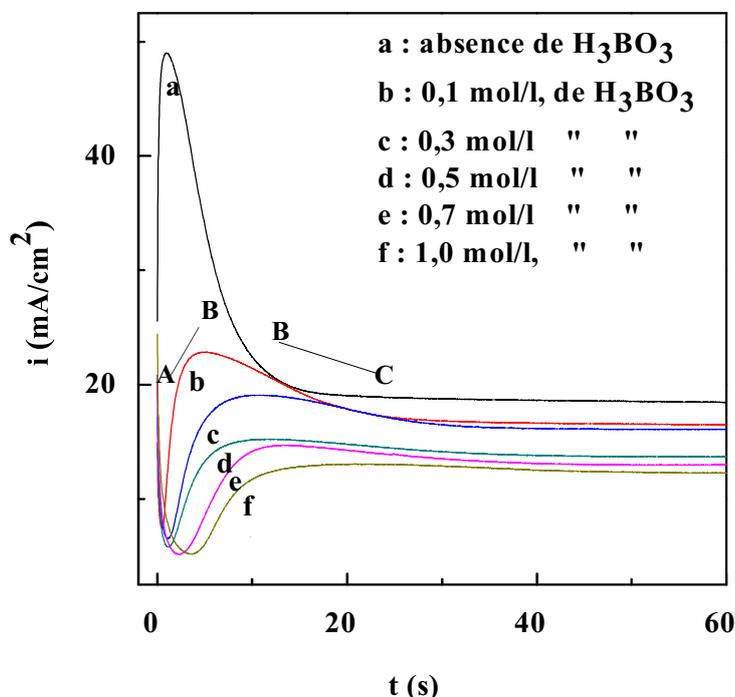


Figure III.3 : Réponse de l'électrode de Pt en fonction de la concentration de H_3BO_3 . Potentiel appliqué égal $-1.0 V$. $pH = 3.5$, $T = 20^\circ C$.

On observe au début un décroissement rapide du courant due à la charge de la double couche. Juste après le courant augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum I_{max} qui correspond à un temps de transition t_{max} . Cette transition du courant est un signe qui indique qu'une phase nouvelle se développe sur la surface de l'électrode. Elle traduit en fait un phénomène de nucléation qui aura lieu également à l'interface [8]. La première portion de ce courant (zone AB) est un outil important qui va servir à la description du mécanisme de formation des premiers germes. Après son maximum le courant, décroît lentement de façon à converger à la fin vers le comportement de Cottrell ou les phénomènes à l'électrode seront contrôlés par la diffusion. (Zone BC) [9-10]. On constate dans la courbe (a) où il y a absence complètement de l'acide borique, le courant augmente rapidement et atteint son maximum en un temps très court. Cela nous fait penser que les phénomènes de nucléation dans de telles conditions sont très rapides, et par conséquent le comportement de Cottrell sera aussi rapidement atteint. Si on concentre de plus en plus la solution avec de l'acide borique, ces

phénomènes changent carrément leurs rythmes et tendent à être plus lents. De même pour le comportement de Cottrell, les temps de transition deviennent de plus en plus longs en comparaison avec le cas où on opère dans un milieu exempt d'acide borique. (Les pentes de la droite AB diminuent en fonction de la quantité d'acide borique). Nous pensons qu'en absence d'acide borique la réaction d'hydrogène contribue de façon non négligeable du fait qu'il n'y a pas de blocage des sites qui agissent en faveur du dégagement d'hydrogène par l'adsorption de l'acide borique. Cela est montré clairement sur la première portion de la courbe (a) où le courant atteint une valeur considérable (voisin de 50 mA/cm^2). Nous rappellerons que cette amplitude est la conjugaison des deux courants correspondant à la réaction de la décharge des ions Co^{2+} et également la décharge des ions H^+ . Dans le cas de présence de l'acide borique en quantité progressive, cette amplitude diminue, et les pentes correspondantes s'atténuent. Cela suggère que l'acide borique inhibe la réaction de dégagement d'hydrogène par occupation des sites dans la surface de l'électrode, le retard de dégagement d'hydrogène occasionnera par la suite un bon rendement en courant de la réaction de Co. Le tableau III.4 rassemble les valeurs maximales i_{\max} du courant de transition et t_{\max} temps au bout desquels, ces courants sont atteints.

H_3BO_3 M	0	0.1	0.3	0.5	0.7
$-i_{\max}$ mA/cm^2	49	28.5	23.8	15.22	14
T_{\max} s	0.98	4.82	11	12.04	13.6

Tableau III.4 : Valeurs des courants i_{\max} et t_{\max} pour les différentes concentrations de H_3BO_3 .

III.1.4 Effet de l'acide borique sur le mécanisme nucléation et de croissance

Dans ce qui suit nous allons étudier l'influence de l'acide borique sur le mécanisme de nucléation et de croissance des clusters de Co sur la surface de platine. Il est donc nécessaire de classer et de déterminer en quel mode se germe le Co. Par l'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills [11, 12], (§ I-3-3) et en comparant les résultats expérimentaux et théoriques normalisés par rapport à I_{\max} et t_{\max} nous pourrions remonter facilement au mécanisme de la nucléation. Nous avons utilisé les données expérimentales de la chronoampérométrie réalisées à -1.0 V , avec des concentrations d'acide borique de 0.0, 0.1, 0.3, et 0.5M. Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure III.4.

On remarque qu'en cas d'absence de l'acide borique (fig. III. 4. a), le modèle de Scharifker-Hills ne s'adapte pas avec les résultats expérimentaux.

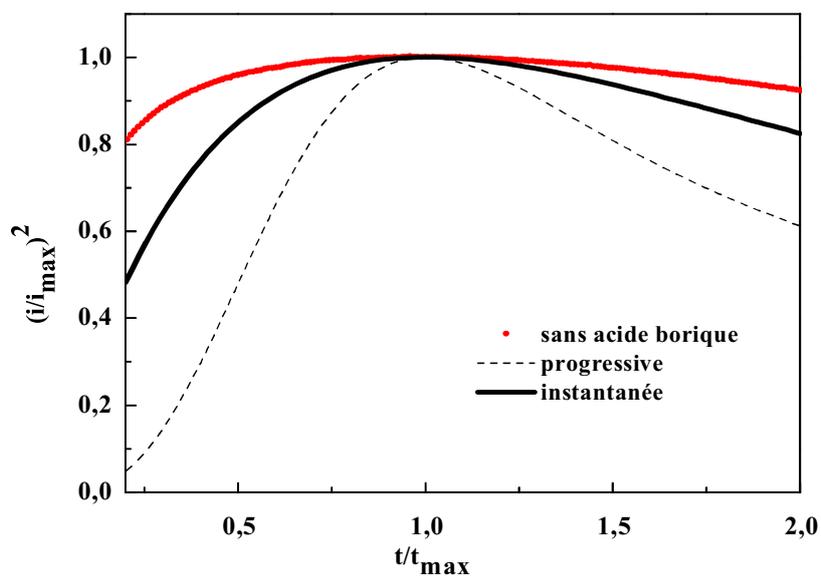


Figure III.4.a : Analyse en courant de transition sans H_3BO_3 de Co/Pt à $E = -1.0 V$

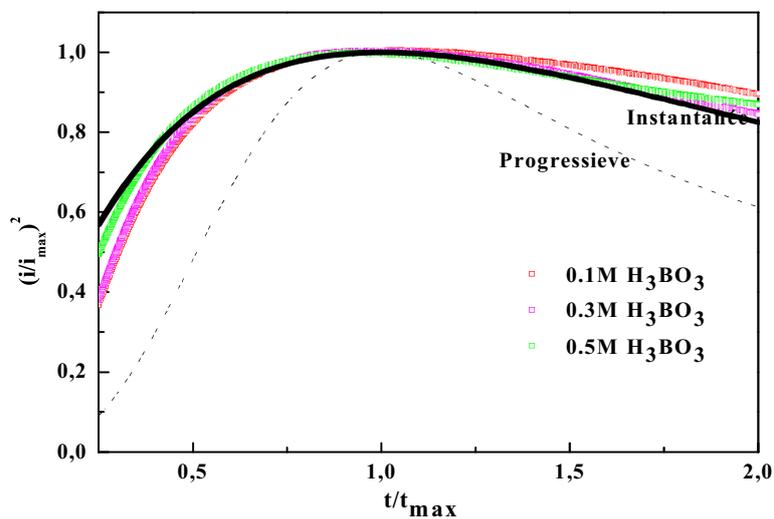


Figure III.4.b : Analyse des courants de transition en fonction de la concentration de H_3BO_3 Potentiel appliqué = $-1.0V$, $pH = 3.5$, $T = 20^\circ C$

En revanche, dans le cas de présence de l'acide borique (fig. III. 4. b), le modèle n'est pas en désaccord avec les données expérimentales. Le mode de nucléation observé est vraisemblable à un mode instantané pour toutes les concentrations ciblées. Le traitement efficace de ce résultat n'est pas évident néanmoins on peut attribuer cette anomalie à la réaction concurrente de l'hydrogène. En absence totale de l'acide borique, le dégagement de l'hydrogène est intense qui provoque une décadence dans les phénomènes de nucléation. Le désaccord des données expérimentales et le modèle théorique est souvent rencontré dans plusieurs travaux dans la littérature [1-13]. Les auteurs de ces travaux pensent également que l'origine de ce désaccord est principalement due à la réaction de l'hydrogène.

III.2.1. Etude morphologique des dépôts de cobalt

La figure III-5.1 montre les différentes images MEB des couches de cobalt, élaborées en présence et en absence d'acide borique. Vu les difficultés à réaliser les manipulations de la microscopie électronique à balayage on a limité notre étude à trois échantillons seulement. Les concentrations d'acide borique étudiées sont: 0, 0.3 et 0.7 M. Toutes ces couches sont réalisées en appliquant à l'électrode de platine un potentiel de -1.0 V.

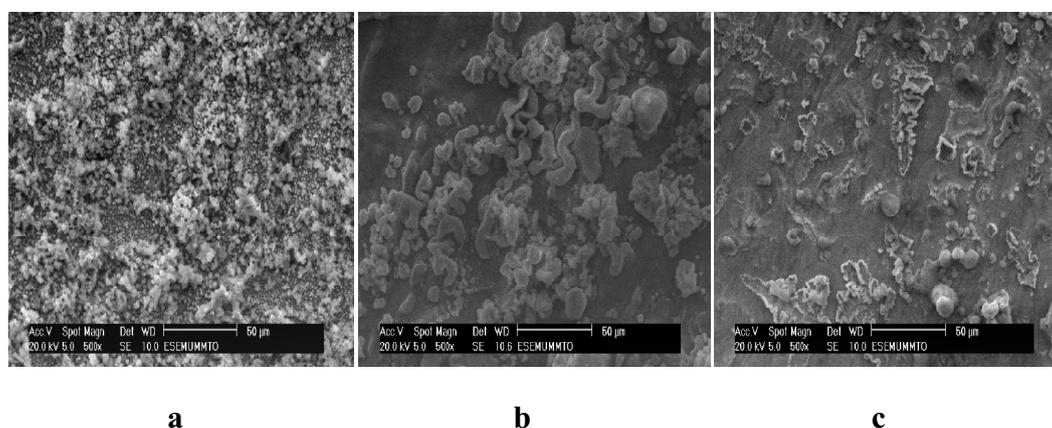


Figure III.5.1 : Images MEB des films de Co obtenus à -1.0 V. à partir des électrolytes

Contenants : a : sans acide borique, b : 0.3 M. d'acide borique c : 0.7 M. d'acide borique

On remarque que la morphologie évolue en fonction de la quantité de l'acide borique. En absence d'acide borique on peut constater clairement que la surface est beaucoup plus occupée d'une manière dense (image a). Cela peut être dû à la formation des hydroxydes de cobalt formé à la surface par la suite de l'augmentation du pH local. Les échantillons préparés à partir d'un électrolyte contenant 0.3 et 0.7M d'acide borique sont caractérisés

par une morphologie nettement différente par rapport à la première. Dans le cas de l'électrolyte contenant 0.3 M d'acide borique, (image b) la surface est beaucoup moins occupée et présente une distribution des agrégats non homogène plus ou moins épaisse. Cette surface a notre avis est le siège d'une composition mélangée d'hydroxyde de cobalt et de cobalt formés au dépend de pH local. Ce dépôt est caractérisés par des grains de tailles plus importantes par rapport à celui préparé à 0.7M d'acide borique (image c). A 0.7M d'acide borique la surface donne l'apparence à être plus occupée et le dépôt semble formé par des agrégats moins épais. Selon d'autres auteurs [14], l'hydroxyde qui se forme à l'interface inhibe la réaction de dépôt en diminuant ainsi son rendement. Dans la figure III-5.2 on a ciblé par zoom à la même échelle des zones locales de la surface imagées avec les deux concentrations d'acide borique de 0.3 (image a) et 0.7M. (image b).

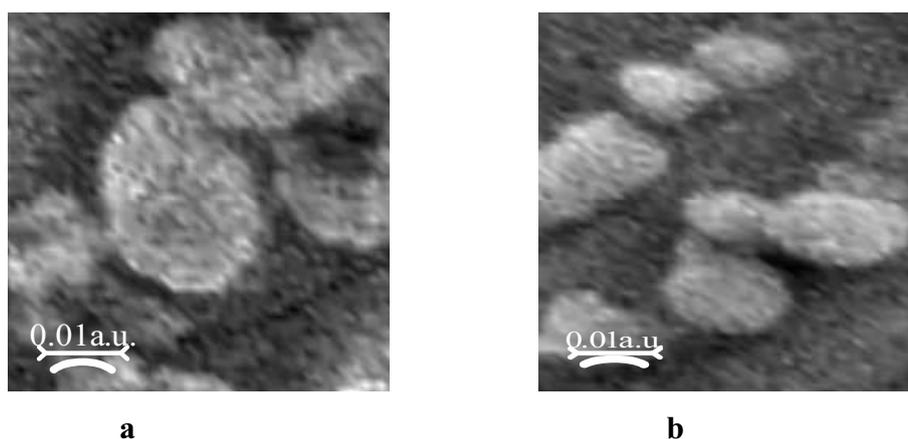


Figure III.5.2 Images réalisées par « zoom » des zones locales des images MEB de la figure III-5 b : électrolyte contenant : 0.3 M. d'acide borique c : 0.7 M. d'acide borique.

Selon ces deux images, la taille des grains est apparemment influencée par la quantité d'acide borique utilisée en électrodéposition. En effet les agrégats formés d'un électrolyte contenant 0.3 M d'acide borique sont caractérisés par des grains de tailles importantes en comparaison avec ceux formés à partir de l'électrolyte renfermant 0.7 M d'acide borique. Bien que, ces images présentent une vue qui les distinguent l'une de l'autre, on ne peut être certain de dire ou de confirmer le fait que l'acide borique favorise des dépôts caractérisés par des grains fins. Pour faire une idée nette de l'effet de l'acide borique sur la morphologie des dépôts, il est

Opportun de réaliser plusieurs expériences en imagerie en opérant sur une large gamme de concentration de l'acide.

III.2.2. Analyse par EDX :

Pour mettre en évidence l'effet de l'acide borique sur la composition chimique du matériau obtenu, des analyses de composition ont été effectuées par la technique EDS (Spectroscopie à dispersion d'énergie). La figure III.6 illustre des spectres EDS de film de cobalt élaboré dans un bain chlorure, en absence et avec l'acide borique pour un potentiel fixé de -1V/EC.

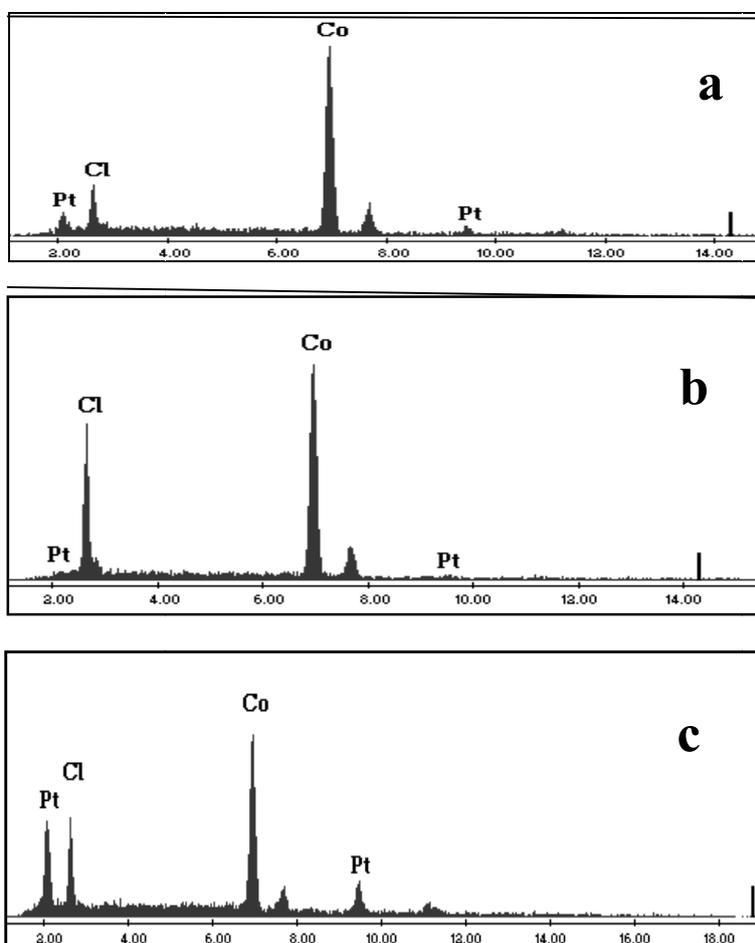


Figure III.6 : Spectre EDX du dépôt de Co sur Pt à différentes concentration d'acide borique, ($a=0M$, $b=0.3M$, $c=0.7M$). $pH=3.5$

L'analyse EDX montre la présence d'un pic énorme de cobalt dans tous les spectres enregistrés pour les trois concentrations en acide borique ($a=0$, $b=0.3$, $c=0.7M$). Ce résultat

explique bien que les surfaces ciblées par cette méthode d'analyse sont constituées majoritairement d'un dépôt de cobalt.

III.3 Effet de potentiel sur les premiers stades de formation des dépôts de Co sur Pt

III.3.1 Elaboration des films de Co sur Pt en régime OPD.

La figure (III.7) représente les courbes de variation du courant-temps pour l'électrodéposition de cobalt sur un substrat de platine, pour différentes valeurs de potentiel: (-1020, -1040, -1060, -1080, -1100 et -1120mV/ECS). Toutes les expériences sont conduites dans les mêmes conditions opératoires, l'électrolyte composé de : CoCl_2 0.1M, H_3BO_3 0.5M et NaCl 1.0M. Le pH est 3.5. Les durées de dépôt sont fixées à 100s.

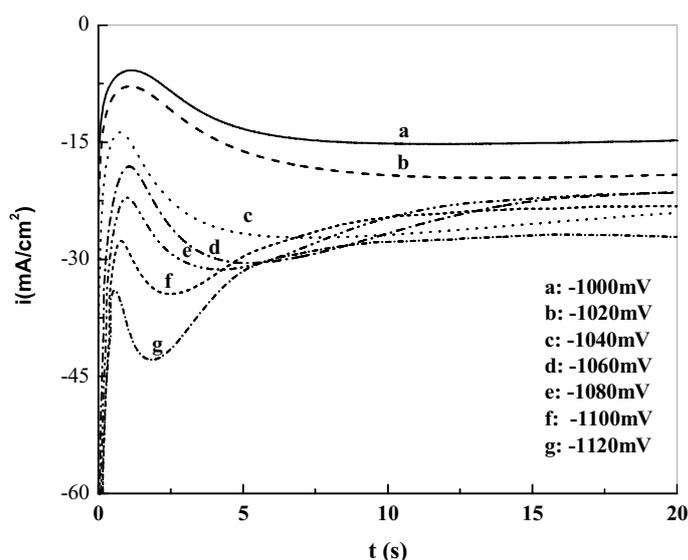


Figure III.7 : Réponse de l'électrode de Pt en fonction du potentiel appliqué. $\text{pH} = 3.5$, $T = 20^\circ\text{C}$.

Ces courbes i - t montrent une dépendance normale avec la surtension, ou une augmentation de la surtension implique également une augmentation de I_{max} . Ces courbes sont caractéristiques de processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D). Pour des temps plus longs, on observe un état stationnaire des courants qui est due à une croissance contrôlée par la diffusion.

Le tableau (III.4) rassemble les valeurs maximales i_{\max} et t_{\max} .

E(mV)	-1000	-1020	-1040	-1060	-1080	-1100	-1120
i_{\max} (mA/cm ²)	15.22	19.60	27	30	31	34	42.74
t_{\max} (s)	11.2	14.52	7.64	5.40	3.96	2.52	1.94

Tableau III.5 : Valeurs des courants i_{\max} et t_{\max} pour les différents potentiels appliqués..

III.3.2 Mécanisme de la nucléation du Co sur Pt

Dans le but d'identifier le mécanisme de la nucléation pour tous les potentiels appliqués à l'électrode nous avons utilisé le modèle de Schariffker-Hills, en comparant les résultats expérimentaux et théoriques. Les courbes $(i/i_m)^2$ des courant transitoires en fonction de t/t_m sont présentées sur la figure (III. 8).

Les courbes tracées en régime surpotentiel de -1000, -1020, -1040, -1060mV, et Selon le modèle de Scharifker-Hills, la nucléation de cobalt sur le platine se fait par des germes tridimensionnels, suivant un mécanisme de nucléation instantané. Cependant pour les potentiels qui ne sont pas cités sont en désaccord avec le modèle.

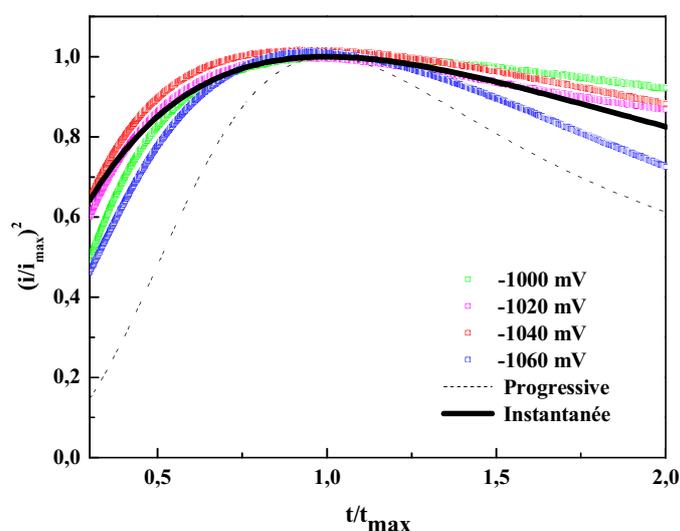


Figure III.8 : Modèle de nucléation 3D de la réponse de l'électrode Pt à différents potentiels.

III.3.3 Détermination des paramètres cinétiques :

Le modèle de Scharifker-Hills a montré que le mode de nucléation des cristallites de cobalt sur le substrat de platine pour les potentiels (-1V, -1.02V, -1.04V, et -1,06V) est instantané, nous allons en vertu de ces résultats, déterminer le coefficient de diffusion (D) de l'espèce électroactives et sa densité de nucléation (N_{∞}) sur la surface du substrat. Pour se faire on utilise les équations citées au chapitre I. (§ I.21). Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau III.6 :

E(mV)	$10^5 \cdot D$ (cm ² .s ⁻¹)	$10^{-3} \cdot N_{\infty}$ (N.cm ⁻²)
-1000	4.27	6.9
-1020	9.19	2.47
-1040	9.17	4.71
-1060	5.87	7.64

Tableau III.6 : Coefficient de diffusion et densité de nucléation en fonction de la concentration de H₃BO₃.

On constate d'une manière générale, que le nombre des nucléons augmente avec le potentiel appliqué (-1V, -1,04V). Dans la littérature [15] la valeur du coefficient de diffusion est de $0.73 \cdot 10^{-5}$ cm².S⁻¹. Correia et ses collaborateurs [16] ont trouvé la valeur $2.34 \cdot 10^{-5}$ cm².s⁻¹ dans une étude effectuée avec une électrode de platine.

III-4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'influence de l'acide borique sur les premiers stades de l'électrodéposition du cobalt en milieu chlorure. La présence de l'acide borique comme additif dans le bain électrolytique est très recommandé. Il s'est avéré que son rôle est primordial dans la cinétique du dépôt du cobalt sur le platine. Non seulement l'acide borique agit comme un tampon en compensant les ions H⁺ consommés durant le processus de l'électrodéposition, mais il exerce un effet d'inhibition sur le dégagement d'hydrogène. Son adsorption sur la surface du substrat bloque les sites préférentiels qui facilitent le dégagement

de l'hydrogène. A ces effets il est donc de conséquence que l'acide borique améliore nettement le rendement de dépôt. Il confère un caractère plus noble au cobalt déposé en déplaçant son potentiel d'oxydation (-0.2 V) vers des potentiels plus anodiques (+0.02V). En chronoampérométrie le courant relatif à la germination avec et sans acide borique passe respectivement de 50 mA/cm² à environ 10 mA/cm². Cela suggère que le courant associé à la réaction d'hydrogène est considérablement atténuée. Le mode de nucléation est instantané en présence d'acide borique avec des quantités bien appropriées, ce qui révèle que la germination se fait indépendamment du temps. Quant à la morphologie des dépôts formés, l'acide borique offre à notre avis la possibilité d'avoir des surfaces qui croissent avec des agrégats formés par des grains de tailles uniformes et même fins.

Références bibliographiques:

- [1] A. B. Soto, E. M. Arce, M. P. pardave, I. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2647.
- [2] V. Tilak, A. S. GENDRON, M. A. Mosoiu, *J. Electrochem. Soc.* 7 (1977) 495.
- [3] F. Lantelme, A. Seghioer. *J. Applied Electrochemistry.* 28 (1998) 907.
- [4] J. Horkans, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979)1861.
- [5] N. Zech, D. Landolt. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3461.
- [6] W. C. Grande, J. B. Talbot, *Electrochemical Society Proceedings*, (1990).
- [7] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [8] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, *J. Electronal. Chem.* 397 (1997) 111.
- [9] M. Cerisier, K. Atteenboorough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, *Appl. Surf. Sci.*166 (2001) 154.
- [10] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartolelli *Electrochemical Society*, V 2000 (2001) 154.
- [11] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *Electroanal.Chem.*138 (1982) 225.
- [12] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [13] E. Bosco, S. K. Rangarajan, *J. Electronal. Chem.* 134 (1982) 213.
- [14] J. H. C. Cooper, D. B. Dreisinger and E. Peters, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1985) 642.
- [15] B.Trémillon, "*Electrochimie analytique et réaction en solution*" Ed. Masson, Paris (1983) P.29.
- [16] A. N. Correia et al. *J. Electroanal. Chem.* 488 (2000) 110.

Chapitre IV

*Effet de pH et de l'anion chlorure
sur l'électrodeposition du Co sur Pt*

Chapitre IV : Effet de pH et de l'anion chlorure sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt

Dans ce chapitre, on aborde l'effet de pH et de l'anion chlorure sur la cinétique et la morphologie des dépôts de cobalt. Dans l'étude présentée au chapitre précédent on a maintenu le pH constant durant toute l'étude et la seule variable était la concentration de l'acide borique. D'une manière similaire on va dans ce qui suit s'intéresser à l'effet de pH en fixant la concentration de l'acide borique. Par commodité, on a fixé cette concentration dans toute future étude à 0.5 M et on a varié le pH du milieu réactionnel. Durant nos expériences, et selon plusieurs contraintes, on a constaté qu'on ne peut dépasser une certaine gamme de pH. Si on opère en milieux très acides on se trouve face à un dégagement d'hydrogène non modéré et intense. De même, pour les milieux ayant des pH voisins de 5.0 le risque de souiller les dépôts par des corps indésirables est très probable. Pour ces raisons et même d'autres, on a envisagé d'étudier les premiers stades de l'électrodéposition du cobalt en trois milieux de pH : 2.0, 3.1 et 4.0. Après l'étude de l'effet de pH, on traitera également l'effet de l'anion chlorure dans la dernière partie de ce chapitre.

IV-1 Effet de pH sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt

IV-1-1 Analyse par Voltampérométrie cyclique

Pour mettre en évidence, l'effet de pH sur la cinétique de dépôt du cobalt en milieu aqueux, nous avons réalisé une étude voltampérométrique pour trois valeurs de pH : 2.0, 3.1 et 4.0. La figure (IV.1) présente les différents voltamogrammes enregistrés dans un bain de chlorure en présence de l'acide borique (1M NaCl, 0.5M H₃BO₃, 0.1M CoCl₂). Le balayage de potentiel est réalisé de 0.4 V vers les potentiels cathodiques jusqu'au -1.4 V, puis inversé vers les potentiels anodiques. Le balayage est effectué avec une vitesse de 20 mV/s.

Il est bien évident selon cette figure que le pH marque son influence sur la cinétique de la réaction de dépôt de cobalt. On constate qu'à pH =2, on ne peut pas distinguer le pic correspondant à la réduction des ions Co²⁺ de celui associé à la réduction des ions H⁺. Cela signifie d'une part, que le dégagement d'hydrogène est intense et pourrait masquer catégoriquement la réaction de dépôt des ions de cobalt. D'autre part, la valeur du courant cathodique au point d'inversion du potentiel est importante (-52 mA/cm²) ce qui traduit que le

processus de réduction des ions H^+ est accéléré. Par contre si le pH est moins acide (3.1 et 4.0) les pics de réduction de chaque réaction sont clairement séparés.

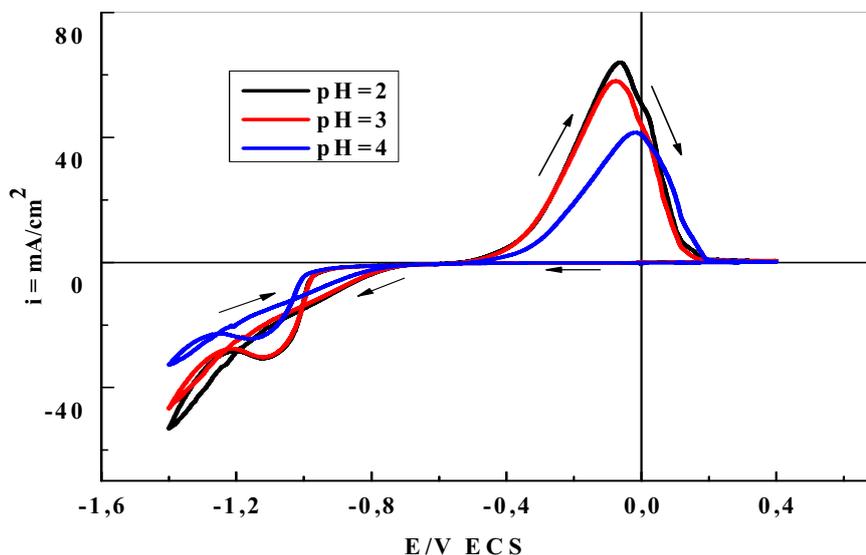
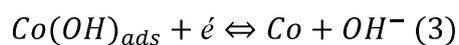
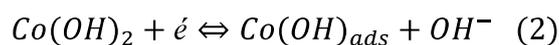
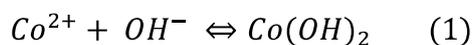


Figure IV. 1 : Voltampérométrie cyclique de l'électrode de Pt en fonction de pH. $CoCl_2$ 0.1 M. NaCl 1.0 M. H_3BO_3 0.5 M. $v_b = 20$ mV/s.

Les valeurs des courants correspondant à la décharge des protons sont aussi diminuées. Le pic est moins intense à pH= 3.1 (46 mA/cm²), il est encore moins à pH= 4 (32 mA/cm²). Ce qui montre que ce dernier processus est moins accéléré. On constate aussi pour ces deux valeurs de pH que le potentiel de nucléation se déplace vers des valeurs plus cathodique (-1 V à pH=3, -1.03 à pH=4). Selon Winand et Al [1], pour pH voisin de 4.0, l'incorporation des hydroxydes dans le dépôt est probable et s'effectue selon le mécanisme suivant.



Par ailleurs, les pics d'oxydation associés à la redissolution du cobalt formé au cours du balayage « aller », semblent être affectés par le pH du milieu électrolytique. En effet si le pH augmente l'éloignement de pic d'oxydation vers les potentiels anodiques est remarqué.

IV-1-2 Analyse par chronoampérométrie

Pour étudier l'effet de pH sur les premiers stades de formation des couches de Co, nous avons élaboré des couches de Co en variant le pH de 2.0, 3.1 et 4.0. Le saut de potentiel est réalisé entre le potentiel à l'abandon et -1.0 V. La durée de chaque dépôt est limitée à 100 s. Avant toute manipulation en chronoampérométrie l'électrode de platine a subit un traitement de nettoyage et dégraissage par l'éthanol et par l'eau bidistillée. Les courbes $i(t)$ résultant de cette étude sont représentées dans la figure IV-2. Toutes ces courbes montrent bien que la nucléation se fait en 3D sous contrôle des phénomènes de diffusion. [2]. On constate qu'à pH égale à 2.0 (courbe a), le contrôle diffusionnel s'établit en un temps très court. Ceci est expliqué par l'augmentation du courant qui atteint rapidement sa valeur maximale. On peut remarquer que le courant de réduction en phase de diffusion suit un régime de décroissance différent par rapport aux cas où le pH est égal à 3.1 ou 4.0. Ce comportement cinétique est probablement dû à la contribution intense de l'hydrogène.

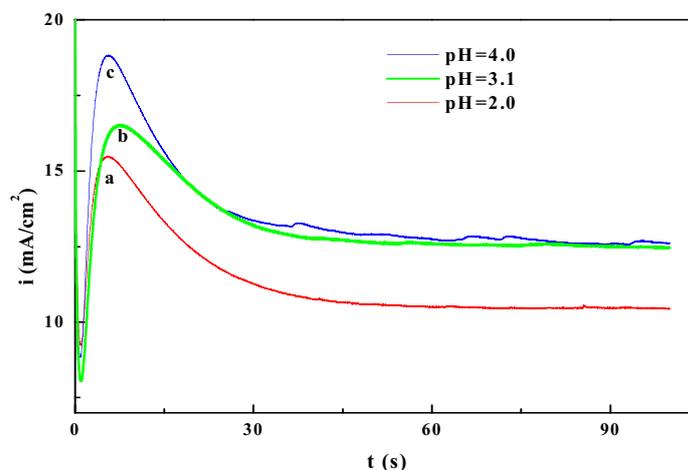


Figure IV.2 : Réponse de l'électrode de Pt en fonction du pH. Potentiel appliqué égal -1.0V.

IV-1-3 Mécanisme de nucléation et de croissance en fonction de pH

La confrontation des données expérimentales de la chronoampérométrie et le modèle théorique de Scharifker et Hills (§ I-3-3) nous permet de classer le mécanisme de la nucléation dans quel mode est établi. La figure IV-3 rassemble les courbes correspondantes réalisées avec des valeurs de courant normalisées i/i_{\max} . Il apparaît clairement que la nucléation suit le mode instantané. On remarque pour $t < t_{\max}$ que le modèle théorique ne

s'adapte pas vraiment avec les données expérimentales. En revanche pour des valeurs de $t > t_{\max}$ le modèle est en accord avec les données chronoampérométrique. Ces observations sont beaucoup plus vraies pour les deux valeurs de pH de 3.1 et 4.0. (Courbes b et c respectivement). On peut donc admettre dans ces conditions que la contribution de l'hydrogène n'est pas autant prononcée que dans le cas du pH égal à 2.0.

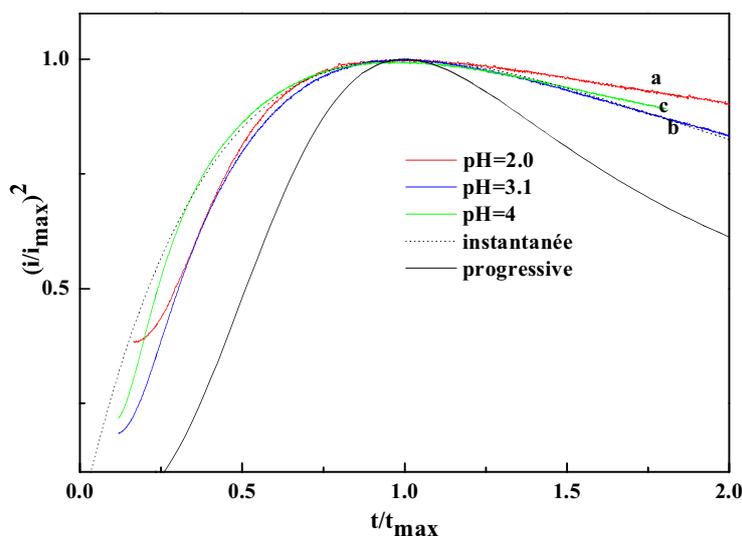


Figure IV.3 : Confrontation du modèle de nucléation 3D aux mesures chronoampérométrique Réalisées en fonction de pH. Potentiel appliqué égal à -1.0 V. $T=20^{\circ}\text{C}$.

Pour affirmer que la nucléation est instantanée nous avons présenté dans la figure IV-4 une image MEB d'un film de cobalt réalisé a pH = 4.0 sous un potentiel appliqué à l'électrode de -1.0 V (Régime OPD).

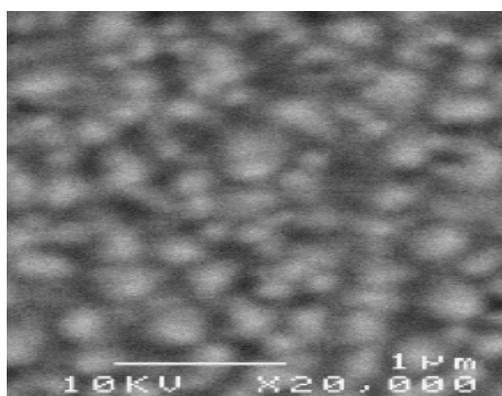


Figure IV. 4 : Image MEB d'un film de cobalt élaboré à pH = 4.0. et à potentiel = -1.0 V. $T= 20^{\circ}\text{C}$ Les tailles des grains sont uniformes et identiques. (Nucléation instantanée)

L'image montre que le dépôt est formé par des grains de tailles identiques et homogènes. Ces caractéristiques donnent donc signature d'une nucléation instantanée dans laquelle les grains croissent de la même forme. Contrairement à une croissance progressive qui engendre des tailles de grains différentes en croissant habituellement en fonction du temps. [3]

IV-1-4 Influence du pH sur la structure cristalline du dépôt de Co

La figure IV.5 a, b et c présente les spectres de la diffraction des rayons X pour les dépôts élaborés dans notre milieu chlorure respectivement à des pH = 2, 3.1 et 4.0. Le potentiel appliqué à l'électrode est -1.0 V. donc les dépôts sont réalisés en régime surpotentiel, la température du bain est fixée à $T=20^{\circ}\text{C}$.

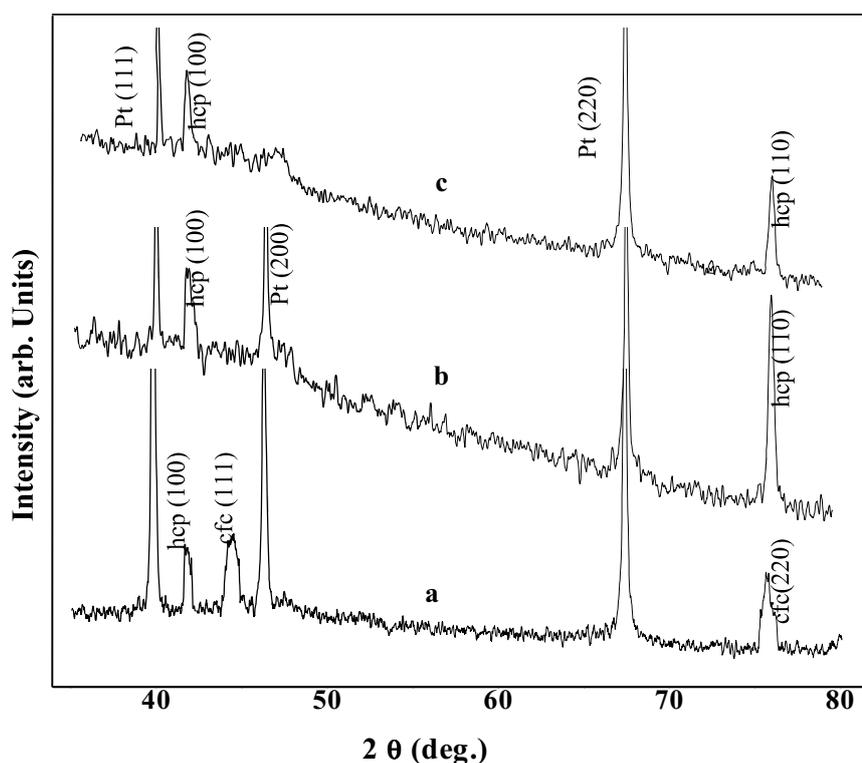


Figure IV. 5 : Spectre de diffraction des rayons X des films de cobalt obtenu en fonction de pH. Potentiel appliqué égal -1.0 V. $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Les spectres montrent qu'à pH=2 (courbe a), le cobalt déposé est présent sous deux formes allotropiques, le Co_{cfc} qui diffracte à un angle $2\theta=44.216^{\circ}$ dans la direction (111) et à un angle $2\theta=76^{\circ}$ dans la direction (220). La seconde variété est le cobalt Co_{hcp} , qui diffracte à un angle

$2\theta=41.68$ dans la direction (100). La présence des deux phases (hcp +cfc) mélangées de cobalt a été observée également par plusieurs chercheurs [4,5-6]. On observe aussi que Les pics de ces deux variétés de cobalt sont moins intenses. Pour des pH plus acide on remarque que la phase Co_{cfc} est presque majoritaire par rapport à celle du Co_{hcp} . Par contre à pH = 3.1 ou 4.0 (courbes b et c), la phase allotropique Co_{cfc} disparaît totalement et elle est compensée par la phase Co_{hcp} . Pour ces deux valeurs de pH, ces raies sont Co_{hcp} (100) et Co_{hcp} (110). La largeur des pics est petite, on peut penser à une cristallisation qui favorise des grains de taille volumineuse avec des cristallites homogènes. La formation d'une phase est liée au pH du milieu électrolyte. Selon les résultats qu'on a obtenus, les phases coexistent à pH très acide, une augmentation modérée de pH jouera en faveur de la formation de la phase hcp. [7]. L'effet de pH sur la structure des dépôts est donc central, son explication reste mal fondée pour la simple et la pire raison due à la variation du pH dans les zones interfaciales. Cependant, on peut admettre comme concevable, les suggestions présentées dans la littérature [8]. Ces auteurs proposent que la phase Co_{hcp} est favorisée par l'inclusion des hydroxydes, ces derniers empêchent la transformation de la phase ($\text{Co}_{\text{hcp}} \rightarrow \text{Co}_{\text{cfc}}$). En opérant avec des pH très acides, l'hydride de cobalt (cfc) se forme, en effet, la forte adsorption des protons favorise l'adsorption d'atomes d'hydrogène dans la structure de dépôt donc la formation de la forme Co_{cfc} . [8-10].

La taille moyenne des grains à été estimée par la relation de Scherrer cité précédemment (§.II.15). Dans notre cas la taille moyenne des grains selon l'axe de croissance pour les deux variétés allotropiques Co_{hcp} et Co_{cfc} de cobalt sont présentés dans le tableau IV.1.

pH	Taille des grains/Å			
	hcp(100)	hcp(110)	cfc(111)	cfc(220)
2.0	195.58	-	114.83	108.2
3.1	170.05	183.27	-	-
4.0	189.43	198.12	-	-

Tableau IV.1: Tailles des grains des phases allotropiques en fonction du pH
Dépôts élaborés à -1.0 V à $T= 20^{\circ}\text{C}$.

Selon ces résultats, il est bien clair que les grains formés par la phase Co_{hcp} sont caractérisés par des tailles plus importantes.

IV-1-5 Influence du pH sur la morphologie des dépôts de Co.

En vue de mettre en évidence l'influence du pH sur la morphologie des dépôts, nous avons caractérisé deux autres échantillons de dépôts élaborés à pH égaux à 3.1 et 2.0 sous potentiel appliqué de -1.0 V et à température de 20 °C. Les images sont montrées dans la figure IV-6.

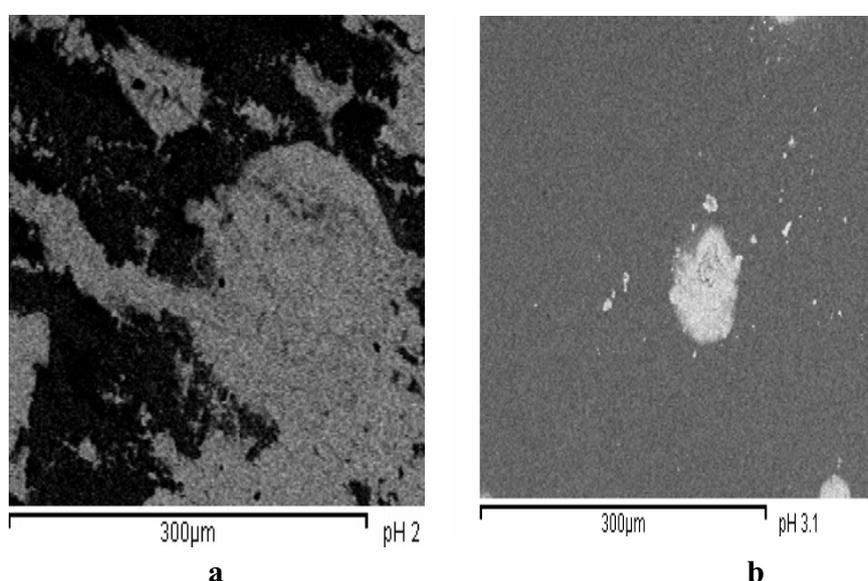


Figure IV. 6 : microscopie MEB d'un film de Co réalisée à -1.0V a différents pH. a : pH=2, b : pH=3.1.

Pour pH = 2.0 (image a), l'image révèle un état de surface non homogène. La distribution n'est pas effectivement étalée sur toute la surface, elle est de même n'est pas uniforme. On peut penser que cette discontinuité dans l'état de surface est due à une mauvaise adhérence. Pour pH = 3.1 l'état de surface est plus amélioré, on observe une distribution homogène, la surface est plus occupée. On peut se rendre compte que le dépôt est formé par des grains de tailles uniformes. Il est donc sans équivoque que le pH du milieu réactionnel modifie beaucoup la morphologie des dépôts. Les dépôts issus des milieux très acides ne s'adhèrent pas fortement à la surface. Ce caractère est du à la forte contribution de l'hydrogène qui

semble en libérant les bulles de gaz entrainera un amoindrissement d'adhérence à la surface de l'électrode.

IV-1-6 Analyse chimique par EDX

Les analyses effectuées par microscopie électronique à balayage sont le plus souvent secondées par des analyses à dispersion d'énergie X. Pour remonter à la composition chimique de la surface de nos échantillons, des zones locales ont été analysées par EDX.

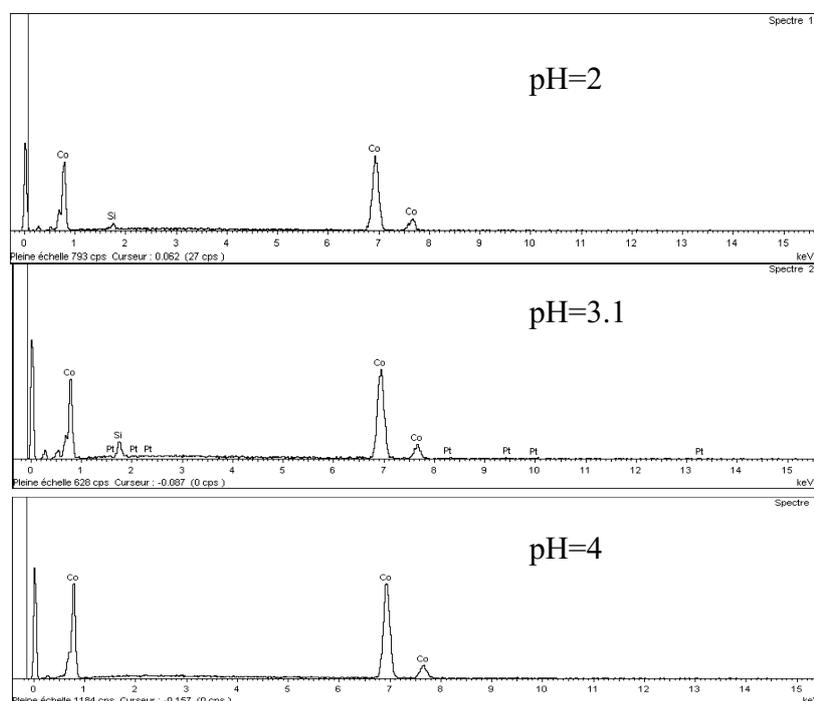


Figure IV.7 : Spectre EDX du dépôt de Co sur le substrat de Pt. A différents pH.

Le résultat obtenu est montré sur la figure IV.7. L'analyse montre la présence d'un pic énorme de cobalt dans les spectres enregistrés. Ce résultat explique bien que les surfaces ciblées par cette méthode d'analyse sont constituée majoritairement d'un dépôt de cobalt à la surface du substrat.

IV.1.7 Etude par spectroscopie d'impédance

Une étude de l'effet de pH sur le mécanisme de formation de couches de cobalt sur platine, à été menée, en utilisant la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour trois valeurs de pH : 2, 3.1 et 4. Les spectres (SIE) sont respectivement enregistrés sur la

figure (IV.8, a, b, c). En tenant compte que le potentiel est fixé à $-1V/ESC$. Les tracés de la (SIE) des trois valeurs de pH montrent une différence bien nette. La courbe de l'impédance réalisée à $pH=2$ (fig. IV.8.a) présente une boucle capacitive vers les hautes fréquences (100Hz) conjuguée avec une autre à caractère inductif ($Z' < 0$) observée vers les basses fréquences (1Hz), cette dernière prouve bien que la réduction des ions de cobalt se produit selon un mécanisme mettant en jeu des intermédiaires adsorbés comme H_{ads} ou Cl_{ads} à la surface de l'électrode.

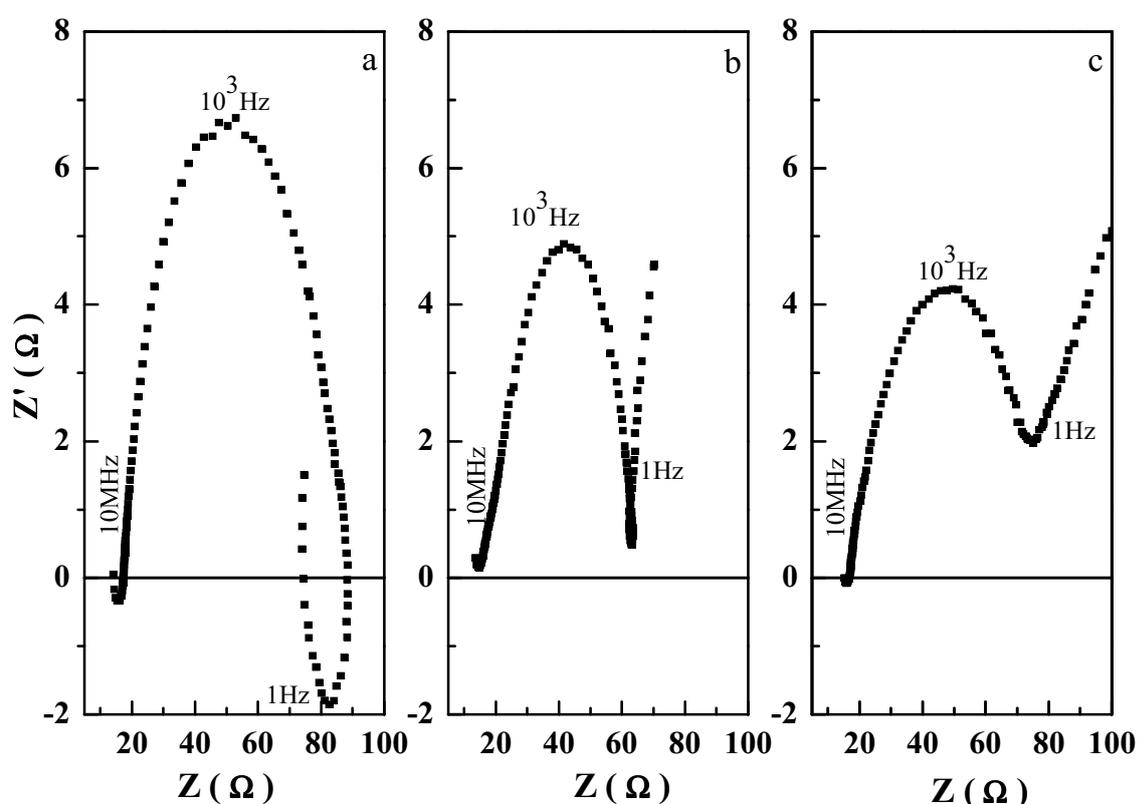


Figure. IV. 8: Diagramme expérimental d'impédance en fonction de pH, correspondant au dépôt de Co $T=20^{\circ}C$.

Suite à ces résultats, on peut penser que la réduction des ions Co^{2+} se produit via une étape intermédiaire qui consiste à l'adsorption de $Co(OH)_{ads}$ ou $Co(Cl)_{ads}$. En opérant à $pH=3$ (fig. IV.8.b), on remarque que le comportement du tracé de la (SIE) est modifié, il indique la présence d'une deuxième boucle capacitive vers les basses fréquences (1Hz) la deuxième boucle est caractéristique de la transformation de l'espèce adsorbée de (H_{ads} à H_2 ou $CoCl_{ads}$ à Co). Cette transformation semble assez rapide et aucun phénomène d'induction observé vers les basses fréquences. On constate qu'à $pH=4$ (fig. IV.8.c), la deuxième boucle disparaîtra

complètement, et elle est remplacée par une ligne droite caractérisant ainsi le comportement de « Warburg », ce comportement est principalement dû selon la littérature [11,12] à l'apparition d'une couche de diffusion d'une épaisseur importante.

IV-2 Effet des ions chlorures sur les premiers stades de l'électrodéposition du Co sur Pt

Nous avons pensé à étudier l'effet de l'anion chlorure par ce qu'il manifeste aussi une influence directe sur les premiers stades de l'électrodéposition de Co. D'ailleurs, L'effet de l'anion était toujours un sujet attractif dans les études de l'électrodéposition des métaux. Dans ce qui suit, nous nous intéressons en premier temps à présenter l'effet de l'ion chlorure sur la cinétique de dépôt de Co sur Pt. Puis nous présenterons par la suite son influence sur la morphologie des dépôts réalisés en régime OPD. Pour se faire, nous sommes donc dans l'obligation de fixer les deux principaux paramètres : la concentration de l'acide borique et le pH du milieu réactionnel. Les mêmes raisons citées précédemment nous incitent à fixer le pH du milieu entre 3.5-3.8. Quant au choix de la concentration de l'acide borique, nos résolutions sont prises à partir de l'étude menée en chapitre III. Une concentration assez élevée en acide borique génère une grande vitesse de réduction de protons (§III-1). Au contraire une très faible concentration d'acide borique reste dans l'insuffisance de compenser les ions H^+ consommés lors du processus à la cathode, ce qui implique la souillure des dépôts. La concentration de l'acide borique optimale qu'on a choisi pour toute la suite de cette étude est maintenue égale à 0.5 mole/l. la composition du bain électrolytique est montrée dans le tableau suivant :

composition		NaCl (M)	
a	0.5M H_3BO_3	0.1	0.1M $CoCl_2$
b		0.3	
c		0.5	
d		0.7	
E		1.0	

Tableau VI.2.1 : composition chimique du bain chlorure utilisée dans l'élaboration des films de Co sur Pt $pH = 3.5$, $T = 20^\circ C$.

IV-2-1 Processus de réduction des ions H^+ sur Pt

Avant d'aborder l'étude de l'électrodéposition de Co sur Pt, en fonction de la quantité des ions Cl^- , il est commode d'étudier en Voltampérométrie cyclique la réduction des ions H^+ dans un électrolyte exempt des ions Co^{2+} . La figure IV-2-1 présente les voltamogrammes cycliques enregistrés dans l'électrolyte sans ions Co^{2+} pour différentes concentration de NaCl, la concentration de l'acide borique étant fixée à 0.5M.

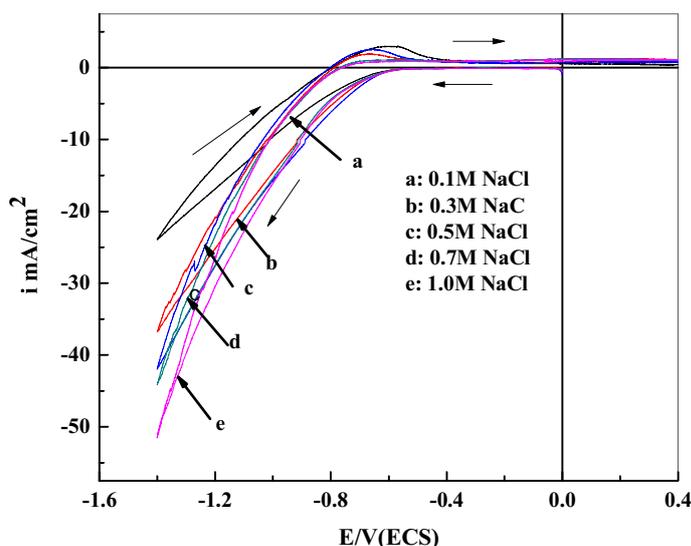


Figure IV.2-1 : Réduction des ions H^+ sur électrode de Pt, en fonction de la Concentration en Cl^- $pH=3.5$, $T=20^\circ C$, $V_b=20\text{ mV/s}$

Le potentiel est balayé de la valeur 0.0V jusqu'à la valeur -1.4 V. puis inversé vers les potentiels anodiques et enfin arrêté à la valeur 0.4 V. Le balayage de potentiel s'est effectué avec une vitesse de 20 mV/s. A première vue le potentiel de réduction des protons n'est pas affecté par la quantité de l'ion chlorure. Les courants cathodiques associés au dégagement d'hydrogène débutent à environ -0.56 V pour toutes les concentrations en chlorures choisies. En revanche le courant est vraiment sensible à la quantité des ions Cl^- qui baignent dans l'électrolyte. Au potentiel d'inversement (potentiel vertex) le courant est important En effet, pour une concentration élevée 1.0M en chlorure de sodium (courbe e). Il apparait donc que la vitesse de réduction des protons évolue progressivement avec l'augmentation de la quantité ions Cl^- .

IV-2-2 Effet des ions chlorures sur la cinétique des dépôts de Co sur Pt

Dans ce paragraphe on présentera une étude en Voltampérométrie cyclique de la réduction des ions Co^{2+} en fonction de la concentration des ions Cl^- . Les courbes voltampérométriques sont enregistrées dans les mêmes conditions utilisées précédemment (domaine et vitesse de balayage). La figure IV-2-2 illustre ces voltampérogrammes en fonction de la concentration de l'anion Cl^- .

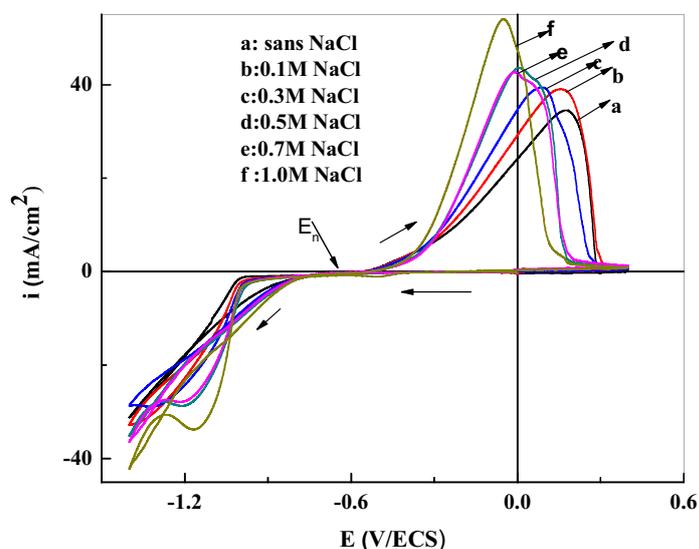


Figure IV-2-2: Voltampérométrie cyclique de l'électrode de Pt en fonction de la quantité de Cl^- : CoCl_2 0.1 M. H_3BO_3 0.5 M. $\text{pH}=3.5$ $v_b = 20 \text{ mV/s}$.

On s'aperçoit que les réactions cathodiques sont légèrement affectées par la quantité de Cl^- . Plus on concentre le milieu électrolytique par les ions Cl^- plus le potentiel de réduction des ions Co^{2+} se déplace presque inconsiderablement vers les potentiels cathodiques. Par contre, la situation en coté anodique est différente, on constate que la réaction de redissolution des couches de Co formées en balayage « aller » est nettement influencée par la présence des ions Cl^- . En absence des ions chlorures l'oxydation du Co a lieu pour des potentiels plus anodiques. Si on concentre progressivement le milieu en chlorures, on observe un déplacement des pics d'oxydation vers les potentiels les moins anodiques. En effet pour une concentration de 1.0 mole/l. de NaCl , le pic anodique apparaît à -0.05 V (courbe f). Alors pour la plus faible concentration en Cl^- ce dernier apparaît exactement à 0.17 V (courbe a). Ce

comportement est vraisemblablement dû au caractère corrosif de l'anion chlorure. Les courbes montrent le croisement des branches « aller » avec les branches « retours » caractéristique des phénomènes de la nucléation. On remarque par ailleurs qu'aucun effet des ions chlorure sur le potentiel de nucléation des atomes de Co. Ce dernier prend effectivement une valeur fixe pour toutes les concentrations de NaCl étudiées.

IV-2-3 Effet de l'anion Cl⁻ sur les courants de transition

Afin de voir l'influence des ions chlorures sur les courants de transition, nous avons élaboré une série d'électrodépôts en régime OPD en faisant varier la concentration du sel NaCl. Le potentiel appliqué à l'électrode de travail est maintenu égal à -1.0 V pendant 100 s. les courbes $i(t)$ obtenues sont représentées sur la figure IV-2-3. On observe que les allures des courbes se diffèrent l'une de l'autre. Cette différence est due à la présence de l'ion chlorure. Pour un électrolyte sans chlorure de sodium aucun pic caractéristique de dépôt n'est décelable (courbe a). Ce comportement révèle que le processus à la cathode est dominé par l'évolution de la réaction de l'hydrogène. Par contre, pour un électrolyte doté progressivement des ions chlorure le pic caractéristique de nucléation (pic dû à la diffusion) deviendra de plus en plus bien claire. Ce pic apparait en signalant une réaction de dépôt qui se déroule à la surface de l'électrode. Selon plusieurs auteurs [13] la suppression partielle de l'évolution de l'hydrogène par l'adsorption des chlorures ou des espèces chlorées à la surface joue en faveur de la réaction de dépôt.

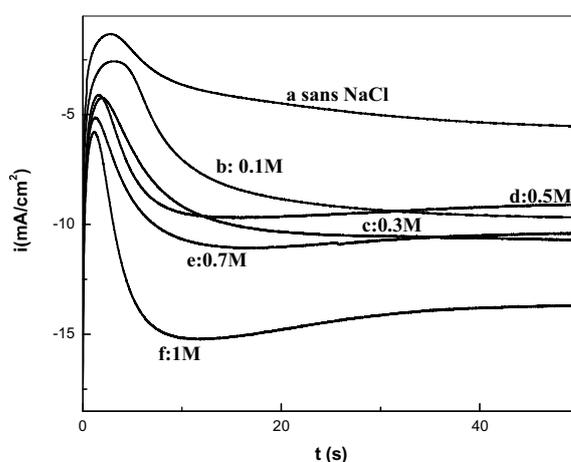


Figure IV-2-3 Courants de transition obtenus en fonction de la concentration des ions Cl⁻ Potentiel appliqué -1.0 V, CoCl₂ 0.1 M, H₃BO₃ 0.5 M. pH = 3.5 T = 20 °C.

IV-2-4 Influence des ions chlorures sur le mécanisme de nucléation du Co sur Pt

Le modèle de Scharifker –Hills est appliqué pour parvenir à distinguer le mécanisme de nucléation pour toutes les concentrations en chlorures étudiées.

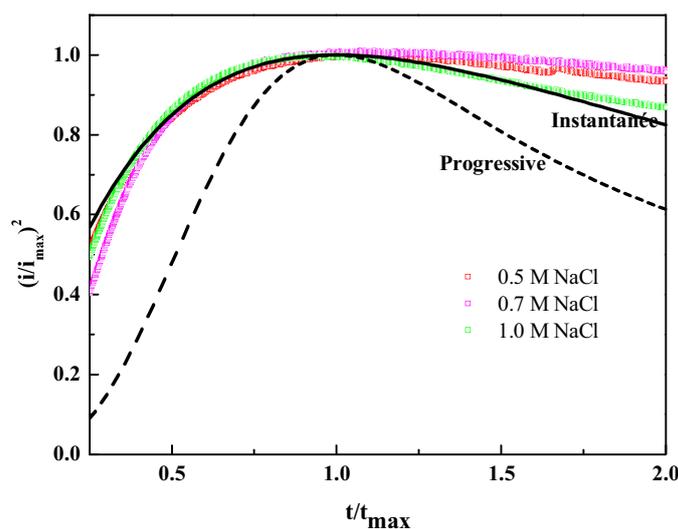


Figure IV-2-4 : Analyse des courants de transition à différentes concentrations en ion Cl^- de Co/Pt à $E = -1.0 V$.

Pour les faibles concentrations en chlorures (concentration $< 0.5 M$ en chlorures), le modèle est en total désaccord avec les données expérimentales. Pour des concentrations supérieures à $0.5 M$ en chlorures le mécanisme de nucléation converge vers le mode instantané.

IV-2-5 Effet de l'anion chlorure sur la morphologie des dépôts de Co.

Malheureusement que deux concentrations seulement ont été étudiées pour mettre en évidence l'effet de l'anion chlorure sur la morphologie des dépôts de Co sur le Pt. Il est donc difficile de conclure sur cet effet. La figure IV.2.5 présente l'aspect morphologique des deux dépôts élaborés, à $0.5 M$ (image a) et $0.7 M$ (image b) en ions chlorures. La concentration de l'acide borique et le pH du bain sont fixés à $0.5 M$ et 3.5 respectivement. La durée de dépôt est de $100 s$ sous un potentiel de $-1 V/ECS$.

Les deux images présentent une surface presque de même aspect, on peut remarquer que les grains provenant de l'électrolyte qui contient $0.5 M$ en chlorures sont plus épaisses

(image a). On observe également des fissures dans le dépôt issu de l'électrolyte le plus concentré en ions chlorures (image b)

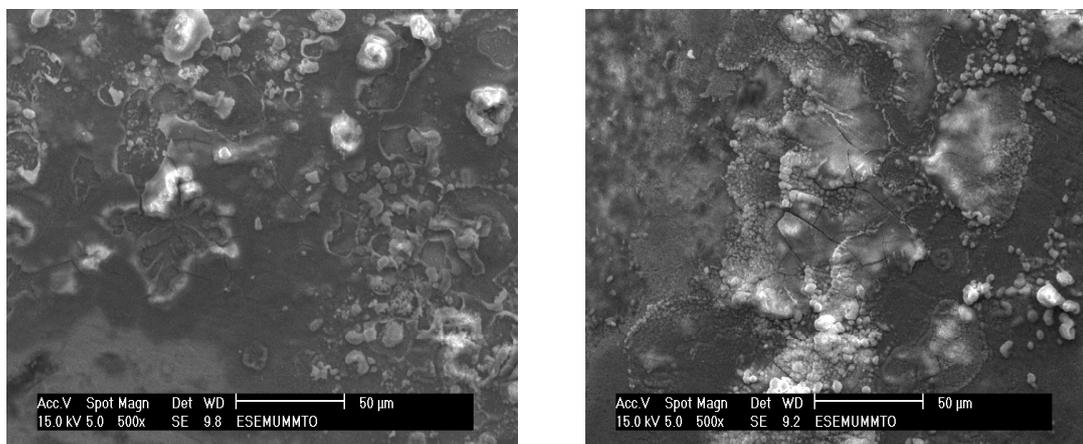
*a**b*

Figure IV-2.5 : Images MEB des films de Co obtenus à -1.0 V. à partir des électrolytes contenant : a : $0.5M$. NaCl b : $0.7M$. NaCl

VI-3 Conclusion

L'étude de l'effet de pH sur l'électrodéposition du Cobalt, montre que ce dernier affecte la cinétique du dépôt de cobalt. On a montré, en effet, que pour un pH très acide (pH=2), la réduction du cobalt est masquée par le dégagement intense d'hydrogène. A pH=3.1 et pH=4, la réaction de réduction des ions de cobalt est séparée de celle de réduction des H^+ . L'application du modèle de Scharifker-Hills montre parfaitement une nucléation instantanée, seulement à pH=4. Ce mode de nucléation est affirmé par une image MEB à laquelle un dépôt formé par des grains de taille identique et homogène. La surface n'est pas homogène et la distribution des grains apparaît discontinuée à pH=2, en revanche la surface est plus occupée avec des grains de taille fine à pH=3.1. L'analyse par DRX nous a permis de mettre en évidence la présence des deux forme allotropiques du cobalt (Co_{hcp} , Co_{fcc}), les deux phases se coexistent à pH=2, en augmentant la valeur de pH, la phase hcp est favorisée. Les spectres EDS présentent des pics énormes de cobalt pour les trois valeurs de pH en question. Les courbes SIE nous a permis d'avoir une idée sur le mécanisme réactionnel de dépôt de cobalt selon le pH de l'électrolyte. Les résultats des mesures électrochimiques présentés dans la partie qui traite l'effet des chlorures montrent, d'une manière générale, que cet additif influe sur le processus d'électrodéposition du cobalt. En effet, le potentiel de réduction du cobalt étudié est déplacé légèrement vers des potentiels cathodique, on peut dire, que les chlorures s'adsorbent à la surface, inhibe la réaction de dégagement de l'hydrogène.

Références bibliographiques :

- [1] J. Scoyer, R. Winand, *surface technology*, 5 (1977) 294.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamental and Applications* (Ch. 5), Wiley, New York, 2001.
- [3] A.N. Correia, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *J. Electroanal. Chem.* 488 (2000) 110.
- [4] T. Jiang, N. Hall, A. Ho, S. Morin, *Thin Solid Film*, 471(2005) 76.
- [5] S. Armianov, S. D. Vitkova, *surface technology*.7 (1978) 319.
- [6] R. Sard, C. D. Schwartz, R. Weil, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 424.
- [7] L. Cadorna, P. Cavalotti, *Electrochim. Metall.* 1 (1966) 364.
- [8] M. L. Gaigher and N. G. Vand Der Berg, *Electrochimica. Acta.* 21 (1976) 45.
- [9] Stephan Armyano. *Electrochimica, Acta.* 45 (2000) 3323.
- [10] M. Métiros-Hukovic, E. Stupnisek. Lisac, D. Sokolean, *J. App. Electrochem*, 21 (1991) 619.
- [11] Ian I. Suni. *Analytical Chemistry*, Vol. 27, N.7, 2008.
- [12] P. Agarwal, M. E. Orazem, L. H. Garcia. *J. Electrochem. Soc.* 7 (1992) 139.
- [13] D. Grujicic, B. Pecic, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4719.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est consacré à l'étude de l'influence de l'acide borique, le pH, et l'anion chlorure sur l'électrodéposition de film de cobalt sur un substrat de platine. Nous avons cherché à préciser le mode de contribution de ces trois paramètres sur la cinétique du dépôt, ainsi que leur influence sur les caractéristiques structurales, morphologiques, et physico-chimiques du matériau élaboré.

L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de Co, en fonction des trois paramètres cités précédemment, nous a permis de tirer les points suivants :

- L'acide borique ne joue pas seulement un effet tampon, il exerce en plus un effet d'inhibition sur la réaction de dégagement de l'hydrogène, et par conséquent, il améliore le rendement de dépôt.
- Les chlorures influent légèrement sur la cinétique de dépôt, et donnent des grains caractérisés par des tailles importantes. Le pH a un effet primordial sur le processus de réduction de cobalt, en fait, pour un pH très acide (pH=2), l'hydrogène masque catégoriquement la réduction de Co, en revanche, pour un bain légèrement acide, les deux réactions sont bien séparées.

L'analyse chronoampérométrique, et l'application de modèle de Scharifker-Hills montrent que le mécanisme de nucléations de film de cobalt est instantané ne dépend pas du temps.

Les différentes analyses morphologiques et physico-chimiques effectuées sur notre matériau nous ont permis d'apporter les points suivants :

- L'analyse MEB montre qu'en présence de l'acide borique, le bain chlorure permet d'obtenir une surface plus occupée, avec des grains de tailles plus fines.
- L'examen morphologique des dépôts à différents pH, révèle un bon état de surface et des grains de taille uniforme pour pH=3.1 et pH=4, L'analyse EDS montre la présence de pic de cobalt dans toutes les expériences en question.

Les résultats de la diffraction X ont permis de mettre en évidence l'effet de pH sur les propriétés structurales de film de cobalt. Le cobalt se dépose sous deux formes allotropiques, le Co_{fcc} qui diffracte dans la direction (111) et (220), et le Co_{hcp} qui diffracte dans la direction (100). En augmentant le pH, la phase Co_{hcp} est favorisée.

ملخص:

التحكم في بعض المقاييس على غرار تركيبة المحلول و pH الوسط وبعض المضافات يجعل طريقة الترسيب الكهروكيميائي في النمط OPD أكثر فعالية لإنشاء المواد ذات الأبعاد الضعيفة. تتمحور هذه الدراسة حول مدى تأثير حمض البوريك، pH وتركيز أيونات الكلور على الترسيب الكهروكيميائي للكوبالت على سطح مستوي لمعدن البلاتين. بينت الدراسة الكهروكيميائية في الاطوار المبكرة للترسيب الكهروكيميائي، أن حمض البوريك يقوم بتعديل الوسط ويقلل من سرعة تفاعل إنطلاق الهيدروجين على سطح البلاتين. كما أن تواجد حمض البوريك بكمية معينة يحسن مردود تفاعل الترسيب. في حالة وجود حمض البوريك تتميز البنية المرفولوجية للرواسب بحبيبات ذات أحجام دقيقة. تعطي الاوساط الاكثر حموضة طبقات من الرواسب متكونة غالبا من البنية Co_{cfc} بينما في الاوساط الاقل حموضة تتكون الرواسب من مزيج من البنية Co_{hcp} و Co_{cfc} . تواجد أيونات الكلور تؤثر بشدة على البنية المرفولوجية للرواسب. وبينت هذه الدراسة ان الاطوار الاولى في تكوين الرواسب تحدث وفق نظام ثلاثي الأبعاد (3D) المحدد بظاهرة بالانتشار.

الكلمات المفتاحية:

الترسيب الكهربائي، الكوبالت، حمض البوريك، أيونات الكلور.

Résumé

La maîtrise de quelques paramètres telle que la composition du bain électrolytique et le pH du milieu réactionnel et d'autres additifs rendent la méthode de l'électrodéposition en régime OPD plus intéressante pour fabriquer des matériaux de faibles dimensions.

Ce travail cherche à mettre en évidence, l'influence de l'acide borique, le pH du milieu réactionnel et l'effet de l'anion chlorure sur le mécanisme de nucleation et de croissance de film de Cobalt sur une surface plane de platine. L'étude électrochimique en premiers stade de l'électrodéposition montre que l'acide borique tamponne le milieu réactionnel et inhibe sensiblement la réaction de dégagement d'hydrogène. La présence de l'acide borique en quantité appropriée améliore le rendement de la réaction de dépôt. La morphologie des surfaces qui croissent sur le substrat en platine en présence de l'acide borique sont caractérisées par des grains de taille plus fine. Les milieux plus acides donnent naissance à des dépôts dominés par la structure cfc. Les milieux moins acides donnent des dépôts formés par un mélange des deux structures, Co_{hcp} et Co_{cfc} . La présence de l'anion chlorure influence fortement la morphologie des dépôts. L'étude électrochimique montre que le processus de nucléation du Co est instantané suivie d'une croissance (3D) limitée par la diffusion.

Mots clés

Electrodéposition, Nucléation et croissance, Cobalt, Acide Borique, Anion chlorure.