

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Université 8 mai 1945 Guelma.



Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études  
Master

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :  
**CHAOULI Aissa**

**Intitulé :**

**Cinétique de formation des couches minces métalliques  
nanostructurées**

Sous la direction de : **Prof MOUMENI Hayet**

Année Universitaire : 2020/2021

# Remerciements

*Mes remerciements, avant tout, à Allah tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à mon encadreur madame Moumeni Hayet, professeur à l'université de Guelma pour l'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition, pour ses conseils précieux au'il nous apportées durant notre étude et réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier M<sup>me</sup> Aouissi Lamaa pour son aide précieuse.*

*J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury.*

## الوفاء

إلى أمي النبي نعبر المدرسة الأول النبي علمني  
معنى الحياة، إلى أبي الذي يعبر السند الداعم والذي  
مهد الطريق، إلى اخني الصغيرة حنان والنبي نعبر  
نمرة العائلة

إلى العائلة الكبيرة أين ما كانت.....

إلى من أحب قلبي من أصدقاء وأصحاب.....

شاهي عيسى

## **Résumé**

Cette étude expérimentale est consacrée à l'élaboration, par électrodéposition, des couches minces de nickel sur un substrat en cuivre à partir d'un bain de sulfate de Nickel en variant le temps de déposition. Les méthodes électrochimiques appelées voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie ont été utilisées pour suivre la formation des couches minces de nickel. L'étude par voltampérométrie cyclique a été réalisée en utilisant trois bains différents (l'électrolyte support, le bain de sulfate de nickel et le bain de sulfate de nickel contenant le Laurylsulfate de sodium appelé aussi Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)). L'analyse des courbes obtenues par voltampérométrie cyclique nous a permis de confirmer la réduction des ions de nickel et la formation de la couche de nickel sur le substrat en cuivre. Les résultats obtenus par chronoampérométrie ont montré que la formation des couches de nickel se fait par germination et croissance. Les variations, en fonction du temps, des caractéristiques physiques des couches minces de nickel (masse, épaisseur, rendement) ont été étudiées. La résistance à la corrosion des couches minces de nickel obtenues après différents temps de déposition a été étudiée par la méthode de la masse perdue et celle de Tafel.

**Mot clés** : couche mince, nickel, électrodéposition, résistance à la corrosion.

## **Abstract**

This experimental study is devoted to the development, by electrochemical deposition method, of nickel thin films on copper substrate from a nickel sulphate bath by varying the deposition time. Electrochemical methods: cyclic voltammetry and chronoamperometry were used to follow the formation of nickel thin films. The cyclic voltammetry study was conducted on three different baths (the support electrolyte, the nickel sulphate bath and the nickel sulphate bath containing sodium lauryl sulphate also known as sodium dodecyl sulphate (SDS)). The cyclic voltammetry curves analysis allowed us to confirm the reduction of nickel ions and the formation of the nickel thin films on the copper substrate. The chronoamperometry results showed that the formation of nickel thin films takes place by germination and growth processes. The nickel thin films physical characteristics variations (mass, thickness, yield) as a function of deposition time were studied. The corrosion resistance of nickel thin films obtained after different deposition times has been studied using the lost mass and Tafel methods.

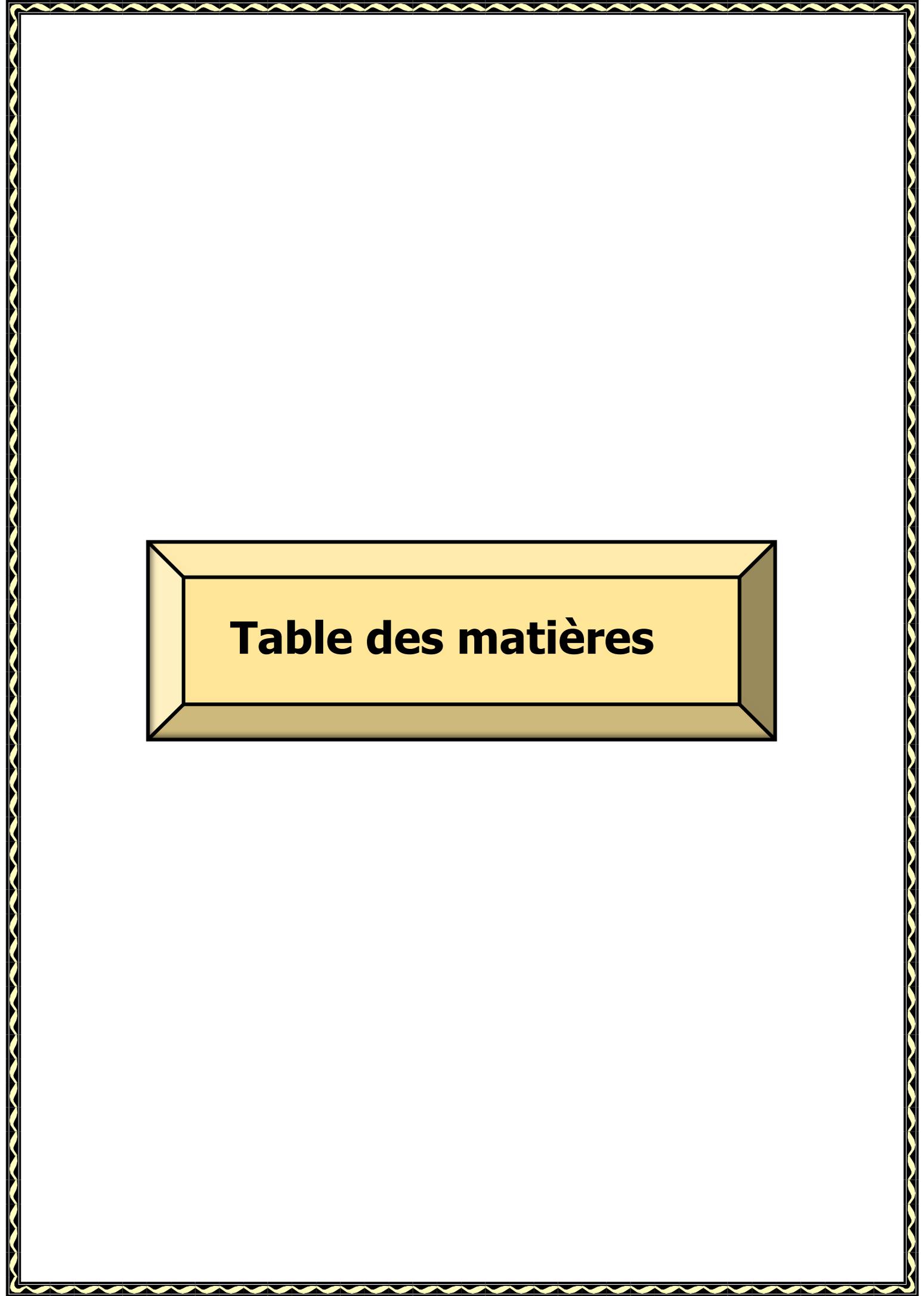
**Key words:** thin films, nickel, electrodeposition, corrosion resistance

## الملخص:

تتمحور هذه الدراسة التجريبية على تحضير طبقات رقيقة من النيكل المتوضعة على صفيحة من النحاس عن طريق الترسيب الكيميائي في حوض من سلفات النيكل مع تغير زمن التوضع.

من اجل متابعة تشكل الطبقات الرقيقة استعملنا التقنيات التالية: الفولت-مترى، الكرونو-امبرومتري، حيث الدراسة باستعمال الفولت-مترى شملت ثلاث احوض ترسيب مختلفة ( حوض حيايدي، سلفات النيكل، سلفات النيكل مع SDS)، ان تحليل المنحنيات المتحصل عليها من خلال هذه الطريقة اكد حصول ارجاع لأيونات النيكل و بالتالي تشكل طبقة رقيقة من النيكل على سطح صفيحة النحاس، اما بخصوص التوضع و كيفية انماء الطبقات الرقيقة فقد تما الاعتماد على طريقة الكرونو-امبرومتري، لتشمل الدراسة في جزئها الاخر دراسة مختلف خصائص التوضع المرتبطة بالزمن (الكتلة، السمك، المردود)، إضافة الى دراسة مقاومة طبقة النيكل الرقيقة للتآكل باستعمال طريقة فقد الكتلة و منحنيات تافل.

كلمات مفتاحية: طبقة رقيقة، النيكل، التوضع الكيميائي، التآكل.



# **Table des matières**

# TABLE DES MATIERES

Remerciements

الأعضاء

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction

## CHAPITRE 1: COUCHES MINCES & METHODES EXPERIMENTALES

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 1.       | Les couches minces .....   | 3  |
| 1.1.     | Définitions .....  | 3  |
| 1.2.     | Méthodes d'élaboration des couches minces .....                      | 3  |
| 1.2.1    | Méthodes physiques .....   | 3  |
| 1.2.1.1. | Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....                          | 3  |
|          | a-Dépôts par évaporation.....  | 3  |
|          | ➤Evaporation par effet Joule (Chauffage résistif) .....              | 4  |
|          | ➤Chauffage par faisceau d'électron .....                             | 4  |
|          | ➤Chauffage par faisceau laser .....                                  | 4  |
|          | b-Pulvérisation cathodique ou sputtering.....                        | 5  |
|          | ➤Pulvérisation cathodique directe.....                               | 5  |
|          | ➤Pulvérisation cathodique réactive .....                             | 6  |
| 1.2.2.   | Dépôt de vapeur par voie chimique CVD .....                          | 6  |
| 1.2.3.   | Méthode sol gel .....  | 7  |
| 1.2.4.   | Méthode électrochimique.....   | 7  |
| 1.3.     | Applications des couches minces.....                                 | 7  |
| 1.4.     | Electrodéposition.....   | 9  |
| 1.4.1.   | Généralités et principe .....  | 9  |
| 1.4.2.   | Différents types d'électrodéposition.....                            | 9  |
|          | 1.4.2.1. Electrodéposition à potentiel contrôlé.....                 | 9  |
|          | 1.4.2.2. Electrodéposition bimétallique ou co-électrodepositon ..... | 11 |
|          | 1.4.2.3. Electrodéposition pulsée.....                               | 11 |
| 1.4.3.   | Avantages du procédé d'électrodéposition .....                       | 12 |
| 1.4.4.   | Paramètres influençant les dépôts.....                               | 12 |
|          | 1.4.4.1.Nature de l'électrolyte.....                                 | 12 |
|          | 1.4.4.2.Agitation de l'électrolyte .....                             | 13 |
|          | 1.4.4.3. pH du bain.....   | 13 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 1.4.4.4. | Température .....   | 13 |
| 1.4.4.5. | Densité de courant .....  | 13 |
| 1.4.4.6. | Nature du substrat .....  | 13 |
| 1.5.     | Mécanismes de formation des couches .....                             | 14 |
| 1.5.1.   | La double couche d'électrocristallisation .....                       | 14 |
| 1.5.2.   | Transport de masse .....  | 15 |
| 1.5.2.1. | Diffusion .....   | 15 |
| 1.5.2.2. | Migration .....   | 15 |
| 1.5.2.3. | Convection .....  | 15 |
| 1.5.3.   | Transfert de charge .....   | 16 |
| 1.5.4.   | Cristallisation .....   | 16 |
| 1.6.     | Aspects théoriques de la déposition électrochimique .....             | 16 |
| 1.6.1.   | Nucléation .....  | 16 |
| a.       | Nucléation instantanée .....  | 16 |
| b.       | Nucléation progressive .....  | 17 |
| 1.6.2.   | Le modèle de Schaeffer-Hills .....                                    | 17 |
| 1.6.3.   | La Croissance .....   | 19 |
| 1.6.3.1. | Croissance en couches (mode Frank-van der Merwe) .....                | 19 |
| 1.6.3.2. | Croissance in îlots (mode Volmer-Weber) .....                         | 19 |
| 1.6.3.3. | La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) .....                   | 19 |
| 1.7.     | Méthodes électrochimiques .....                                       | 19 |
| 1.7.1.   | Voltampérométrie cyclique .....                                       | 20 |
| 1.7.1.1. | Principe .....  | 20 |
| 1.7.1.2. | Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic ..... | 20 |
| 1.7.1.3. | Réaction réversible .....   | 22 |
| 1.7.1.4. | Système irréversible .....  | 24 |
| 1.7.2.   | La chronopérométrie .....   | 25 |
| 1.7.2.1. | Principe .....  | 26 |

## CHAPITRE 2

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 2. 1.  | Propriétés physicochimiques et électrochimiques du nickel ..... | 29 |
| 2.1.1. | Propriétés physiques .....                                      | 29 |
| 2.1.2. | Propriétés chimiques .....                                      | 29 |
| 2.1.3. | Propriétés électrochimiques .....                               | 30 |
| 2.1.4. | Nickelage électrolytique .....                                  | 31 |
| 2.1.5. | Différents types de bains de nickel .....                       | 32 |
| 2.2.   | Propriétés physicochimiques et électrochimiques du cuivre ..... | 34 |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| 2.2.1.   | Propriétés physiques du cuivre.....                     | 35 |
| 2.2.2.   | Propriétés électrochimiques.....                        | 35 |
| 2.3.     | Résistance à la corrosion .....                         | 36 |
| 2.3.1.   | Définition.....   | 36 |
| 2.3.2.   | Phénomène de corrosion .....                            | 36 |
| 2.3.2.1. | Processus chimique .....                                | 37 |
| 2.3.2.2. | Processus biochimique .....                             | 37 |
| 2.3.2.3. | Processus électrochimique .....                         | 37 |
| 2.3.3.   | Différents formes de corrosion humide .....             | 37 |
| 2.3.3.1. | Corrosion généralisée ou uniforme .....                 | 37 |
| 2.3.3.2. | Corrosion par piqûre .....                              | 38 |
| 2.3.3.3. | Corrosion galvanique .....                              | 38 |
| 2.3.3.4. | Corrosion sous contrainte.....                          | 38 |
| 2.3.3.5. | Corrosion caverneuse.....                               | 39 |
| 2.3.3.6. | Corrosion inter granulaire .....                        | 39 |
| 2.3.3.7. | Corrosion sélective .....                               | 39 |
| 2.4.     | Analyse électrochimique du phénomène de corrosion ..... | 39 |
| 2.4.1.   | Méthode électrochimique .....                           | 40 |
| 2.4.1.1. | Loi de Tafel .....                                      | 40 |
| 2.4.1.2. | Equation de Stern et Geary .....                        | 41 |
| 2.4.2.   | Méthode de la perte de masse .....                      | 41 |

## **CHAPITRE 3**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 3.1.1.   | Produits chimiques et matériel utilisé ..... | 44 |
| 3.1.1.1. | Produits chimiques.....                      | 44 |
| 3.1.1.2. | Matériel utilisé .....                       | 45 |
| 3.1.2.   | Montage expérimental .....                   | 46 |
| 3.1.2.1. | Potentiostat-Galvanostat.....                | 46 |
| 3.1.2.2. | Cellule électrochimique.....                 | 46 |
| 3.1.2.3. | Les électrodes.....                          | 47 |
| a-       | Contre électrode.....                        | 47 |
| b-       | Electrode de référence .....                 | 47 |
| c-       | Electrodes de travail.....                   | 48 |
| 3.1.3.   | Mode opératoire.....                         | 48 |
| 3.1.3.1. | Préparation des substrats .....              | 48 |
| 3.1.3.2. | Composition des bains électrolytiques .....  | 49 |
| 3.1.3.2. | Conditions d'élaboration .....               | 49 |

|  |           |
|--|-----------|
| 3. 2. Etude par voltampérométrie cyclique .....            | 50        |
| 3.2.1. Electrolyte support.....                            | 50        |
| 3.2.2. Bain de sulfate de nickel .....                     | 51        |
| 3.2.3. Electrolyte aux ions de nickel et SDS .....         | 52        |
| 3. 3. Etude par chronampérométrie .....                    | 54        |
| 3.3.1. Analyse des chronoampérogrammes.....                | 54        |
| 3.3.2.Caractéristiques physiques de la couche déposée..... | 55        |
| 3.3.2.1.Masse du métal déposé .....                        | 55        |
| 3.3.2.2.Rendement de la réaction.....                      | 57        |
| 3.3.2.3.Epaisseur de la couche déposée .....               | 58        |
| 3.4. Résistance à la corrosion .....                       | 59        |
| 3.4.1.Conditions des tests de corrosion.....               | 59        |
| 3.4.2.Méthode de la masse perdue .....                     | 59        |
| 3.4.3.Les courbes de Tafel .....                           | 60        |
| <b>Conclusion générale.....</b>                            | <b>64</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>                   | <b>65</b> |

## LISTE DES FIGURES

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 1.1  | Schéma représentatif de l'évaporation par effet Joule  | 4  |
| Figure 1.2  | Schéma représentatif du chauffage par faisceau d'électrons.  | 4  |
| Figure 1.3  | Schéma représentatif du chauffage par faisceau laser.  | 5  |
| Figure 1.4  | Schéma illustrant les principes de déposition non pulsée (A) et pulsée (B)   | 12 |
| Figure 1.5  | Double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules d'eau  | 15 |
| Figure 1.6  | Variation de $(I/I_m)^2$ en fonction de $(t/t_m)^2$ dans la nucléation instantanée, et progressive.  | 18 |
| Figure 1.7  | Les trois modes de croissance des couches minces.  | 19 |
| Figure 1.8  | Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.  | 20 |
| Figure 1.9  | Une série de voltamogrammes à balayage linéaire pour la réaction $Ox + e^- \rightarrow Red$ , à plusieurs vitesses de balayage potentielles.             | 22 |
| Figure 1.10 | Voltammogrammes cycliques pour un processus réversible. Les taux de balayage potentiels sont : (a) v, (b) 10v, (c) 50v et (d) 100 v.                     | 23 |
| Figure 1.11 | Voltamogrammes cycliques normalisés.   | 25 |
| Figure 1.12 | Principe de la chronoampérométrie a) impulsion de potentiel. b) courbe de chronoampérométrie illustrant la variation du courant en fonction du potentiel | 26 |
| Figure 1.13 | Allure générale d'une couche courant-temps   | 27 |
| Figure 2.1  | Le diagramme d'équilibre tension-pH de système Nickel  | 31 |
| Figure 2.2  | diagramme tension-pH du Cuivre.  | 36 |
| Figure 2.3  | Variations du potentiel E en fonction de log i et représentation des droites de Tafel  | 41 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 3.1  | Photographie de la poudre du Sulfate de Nickel utilisée. Photographie de la poudre du Sulfate de Nickel utilisée.    | 44 |
| Figure 3.2  | Photographie des différents éléments utilisés  | 45 |
| Figure 3.3  | Photographie du potentiostat-Galvanostat Voltalab 40PGZ301   | 46 |
| Figure 3.4  | Photographie de la cellule électrochimique utilisée  | 47 |
| Figure 3.5  | Photographie des électrodes utilisées : <b>(a)</b> contre électrode ; <b>(b)</b> électrode de référence              | 48 |
| Figure 3.6  | Voltampérogramme du substrat en Cu immergé dans l'électrolyte support  | 51 |
| Figure 3.7  | Voltampérogramme du substrat en Cu immergé dans l'électrolyte contenant les ions de Ni                               | 52 |
| Figure 3.8  | Voltampérogramme du substrat en Cu immergé dans l'électrolyte contenant les ions de Ni en présence de l'additif SDS. | 53 |
| Figure 3.9  | Courbes transitoires courant-temps de la déposition descouches minces de Ni pour différents temps de déposition      | 54 |
| Figure 3.10 | Photographies des substrats avant et après déposition du nickel.   | 56 |
| Figure 3.11 | Variations de l'épaisseur de la couche de nickel en fonction du temps de déposition.                                 | 58 |
| Figure 3.12 | Photographie du substrat en cuivre et des couches de Ni (5 et 15 min) ; immergés dans la solution de NaCl.           | 60 |
| Figure 3.13 | Courbes de polarisation des différentes couches de Ni dans le milieu NaCl.   | 62 |

## LISTE DES TABLEAUX

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Tableau 2.1  | Propriétés physiques du Nickel   | 29 |
| Tableau 2.2  | Composition du bain et conditions opératoires des différents bains de nickelage. | 32 |
| Tableau 2.3  | composition du bain de Watts   | 33 |
| Tableau 2.4  | composition du bain de chlorure  | 33 |
| Tableau 2.5  | composition du bain du sulfamate de nickel                                       | 34 |
| Tableau 2.6  | propriétés physiques du Cuivre   | 35 |
| Tableau 3.1  | Produits chimiques utilisés pour la préparation des bains.                       | 44 |
| Tableau 3.2  | Matériel utilisé pour la préparation des échantillons.                           | 45 |
| Tableau 3.3  | Composition chimique des bains électrolytiques étudiés.                          | 49 |
| Tableau 3.4  | Conditions expérimentales pour la déposition des couches de nickel               | 50 |
| Tableau 3.5  | Valeurs expérimentales de la masse du nickel déposé                              | 55 |
| Tableau 3.6  | Valeurs théoriques de la masse du nickel déposé                                  | 57 |
| Tableau 3.7  | Valeurs du rendement de la réaction de déposition du nickel.                     | 57 |
| Tableau 3.8  | Valeurs de l'épaisseur de la couche du nickel déposé.                            | 58 |
| Tableau 3.9  | Taux de corrosion des différents échantillons étudiés                            | 60 |
| Tableau 3.10 | Valeurs du potentiel et du courant de corrosion pour différents dépôts           | 63 |

# INTRODUCTION

Les couches minces représentent une classe de matériaux possédant des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. Les techniques d'élaboration des couches minces sont nombreuses telles que : la pulvérisation cathodique, le processus Sol-Gel et l'électrodéposition. La méthode d'électrodéposition est la plus importante grâce à son efficacité et son bon rendement pour la déposition des couches minces.

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible. Parmi les matériaux préparés sous forme de couche mince, le nickel attire de plus en plus d'attention à cause de son activité catalytique élevée

Notre travail est basé sur la préparation et la caractérisation des couches minces de nickel préparées par électrodéposition sur un substrat en cuivre à partir d'un bain au sulfate de nickel en faisant varier le temps de déposition.

Le présent mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre consiste essentiellement à la présentation des méthodes d'élaboration des couches minces, un rappel théorique et une description des mécanismes d'électrodéposition suivie par des notions sur la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.
- Le second chapitre porte sur une synthèse bibliographique consacrée dans une première partie sur les bains de nickelage et les dépôts électrolytiques de nickel. Une deuxième partie sur le phénomène de corrosion et l'analyse chimique de la corrosion.
- Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus et des discussions portant sur ces résultats.
- Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

# CHAPITRE 1

## COUCHES MINCES & METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est essentiellement constitué de trois parties. Dans la première partie, nous donnons des généralités sur les couches minces, les méthodes physique et chimique de leur élaboration et les différents domaines de leur utilisation. La deuxième partie porte sur les notions de base sur la technique d'élaboration des couches minces par voie électrochimique appelée électrodéposition. La dernière partie est consacrée à une présentation des méthodes électrochimiques d'analyse utilisées dans ce travail qui sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

## **1. Les couches minces**

### **1.1. Définitions**

Une couche mince est un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très faible devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physiques selon cette dimension. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction, c'est pourquoi les couches minces jouent un rôle de plus en plus important en nanotechnologie. Une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires, les composés intermétalliques et les polymères.

### **1.2. Méthodes d'élaboration des couches minces**

#### **1.2.1. Méthodes physiques**

##### **1.2.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)**

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

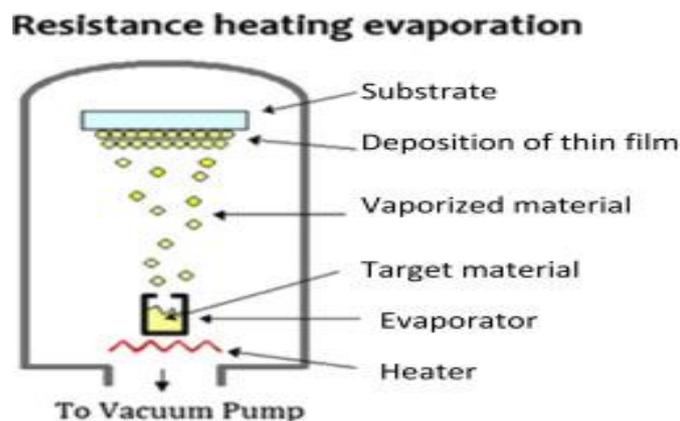
- La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat.
- Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche [1]

#### **a- Dépôts par évaporation**

La technique de dépôt par évaporation est très utilisée en optique (filtres, paraboles de phare, ...) en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...). La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons qui seront choisies en général en fonction de critères de qualité du résultat attendu.

➤ **Evaporation par effet Joule (Chauffage résistif)**

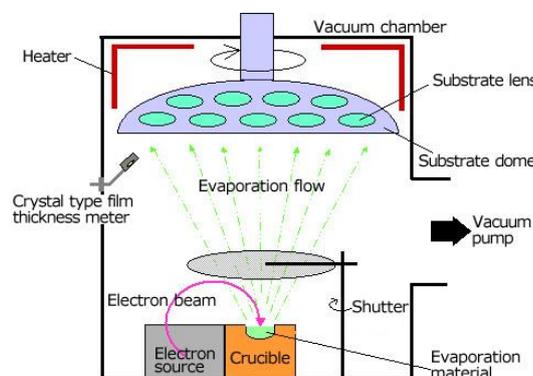
Ce type d'évaporation consiste à déposer le matériau désiré par évaporation par un filament, nacelle ou creuset, généralement fabriqué à base de métaux réfractaires dans une chambre sous vide de l'ordre  $10^{-6}$  à  $10^{-7}$  Torr (Figure 1.1). La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nm par minute à 10  $\mu\text{m}$  par minute.



**Figure 1.1** : Schéma représentatif de l'évaporation par effet Joule [2].

➤ **Chauffage par faisceau d'électron : bombardement électronique**

Cette technique consiste à chauffer à haute température un filament, généralement en tungstène, qui émet des électrons accélérés par un champ électrique et focalisés par un champ magnétique (Figure 1.2). Cette méthode est très utilisée pour les dépôts des métaux de transition et les métaux réfractaires parce qu'elle utilise une grande puissance de chauffage.

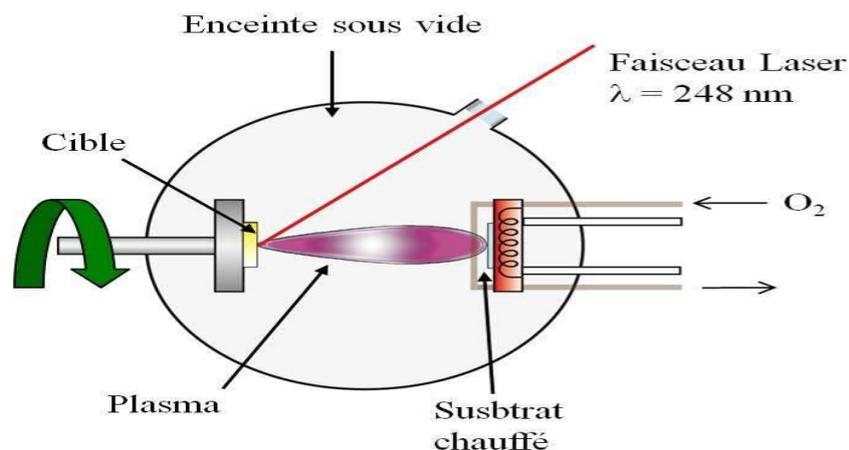


**Figure 1.2** : Schéma représentatif du chauffage par faisceau d'électrons [3].

➤ **Chauffage par faisceau laser : évaporation par ablation laser**

Le faisceau laser pulsé de haute énergie est focalisé sur une cible du matériau à déposer, avec un angle d'incidence de  $45^\circ$ . Le matériau absorbe l'énergie des photons permettant une vaporisation brutale du matériau. Les interactions entre le laser et la matière sont relativement complexes entraînant plusieurs phénomènes de courte durée qui sont l'ablation, la fusion, la vaporisation et la formation d'un plasma résultant de l'ionisation de la matière (Figure 1.3). Ce plasma constitué d'ions, d'atomes, de clusters, et de particules transporte ces espèces perpendiculairement à la cible pour se condenser sur la surface du substrat, placé en vis-à-vis. Les espèces ioniques ou neutres vont atteindre le substrat avec une énergie qui sera inférieure à celle qu'elles avaient initialement, en raison des collisions qu'elles subissent de la cible jusqu'au substrat.

Cette technique offre une grande souplesse avec des conditions de dépôt qui sont plus ou moins indépendantes : la puissance du laser, sa longueur d'onde, sa fréquence, la température du substrat, la distance cible-substrat ou la pression dans l'enceinte de dépôt [4].



**Figure 1.3** : Schéma représentatif du chauffage par faisceau laser [4].

#### b- Pulvérisation cathodique ou sputtering

Cette méthode consiste à introduire dans une chambre, où règne le vide secondaire, une cible et un substrat. La cible est bombardée par des cations, qui sont créées par l'introduction dans la chambre d'un gaz sous une pression comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  Torr. Les atomes arrachés à la cible se déposent sur le substrat. Cette technique permet d'obtenir des couches minces : stœchiométriques, ayant une faible résistivité électrique, et de transmission énergétique moyenne dans le visible. Il existe deux variantes de ces techniques : la pulvérisation directe et la pulvérisation réactive [5].

#### ➤ Pulvérisation cathodique directe

La méthode de pulvérisation cathodique directe est basée sur la création, dans la chambre, d'un plasma de gaz inerte, en général de l'argon, par application sur la cible d'une tension électrique continue de haute fréquence. Les ions positifs du plasma viennent alors bombarder la cathode constituée par le matériau à déposer. Sous l'impact des cations du plasma, des atomes sont arrachés à la cathode et viennent ainsi de déposer sur le substrat (anode).

### ➤ **Pulvérisation cathodique réactive**

Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, on introduit dans l'enceinte, en plus de l'argon, un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés du matériau à déposer. On dit que l'on a une pulvérisation cathodique réactive. Ci-après les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince.

- Introduction de l'argon dans l'enceinte.
- Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue.
- Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon.
- Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  sont attirés du plasma par la tension négative sur la cible, et viennent bombarder la cible.
- Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.
- Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes).
- Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  sont accélérés par ce champ vers la cathode. Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant les atomes, les ions et les électrons.
- Les atomes éjectés viennent de déposer sur le substrat.

### **1.2.2. Dépôt de vapeur par voie chimique CVD**

Contrairement à différentes techniques de dépôt par PVD qui utilisent un matériau solide pour réaliser des films minces, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) utilise des précurseurs gazeux.

Le principe consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autre gaz. Il se produit alors une ou

plusieurs réactions chimiques donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 étapes essentielles :

- Transport des espèces réactives gazeuses vers le substrat
- Adsorption des réactifs sur la surface
- Réaction en phase adsorbée et croissance du film
- Désorption des produits secondaires volatils
- Transport et évacuation des produits gazeux

Ce procédé est réalisé sous pression atmosphérique dans des atmosphères gazeuses comprenant en général des vapeurs de composés chimiques du métal à déposer. Ce procédé nécessite l'application des hautes températures pour la décomposition gazeuse des réactifs (900-1100 °C) [6].

### 1.2.3. Méthode sol gel

Le procédé sol gel est généralement utilisé pour fabriquer par, voie chimique, des couches minces d'oxydes métalliques ou des verres, par exemple (oxyde d'indium dopé à l'étain). On doit disposer d'une solution en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue par un mélange de deux autres solutions placées sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le (sol + gel) les SOL s'évaluent au cours de l'étape de gélification et donne naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est évacué par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour réaliser des multicouches [6].

### 1.2.4. Méthode électrochimique

Cette méthode consiste à déposer, par voie électrochimique, des couches minces sur la surface de la cathode qui constitue le substrat.

## 1.3. Applications des couches minces

Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...). D'autres applications plus techniques concernant la métallurgie sont également connues (cémentation, nitruration...)

Les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [7, 8] :

- Electronique : beaucoup de composants électroniques contiennent des revêtements couche mince. C'est par exemple le cas de résistances, de capteurs piézoélectriques, de transistors, de diodes...
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches anti-reflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement anti-reflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie-architecture, véhicules, conversion d'énergie...)
- Mécanique : le domaine de la tribologie utilise énormément de revêtements couche mince pour diminuer les frottements, améliorer la résistance mécanique ou augmenter la dureté.
- Chimie : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- Médicales : dans le domaine médical, les couches minces sont utilisées pour limiter le frottement sur des implants et dispositifs médicaux comme les prothèses de hanche, de genou ou de cheville.
- Micro et nanotechnologies : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique ...
- Magnétique : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- Décoration : sont très recherchés dans les domaines suivants : cosmétique (flaconnage, bouteilles de parfum) et horlogerie (montres de luxe, horloge).

## 1.4. Electrodeposition

### 1.4.1. Généralités et principe

L'électrodeposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique circulant dans un électrolyte, d'assurer une réaction chimique. Elle peut s'effectuer soit en fixant le potentiel (potentiostatique), soit en fixant le courant (galvanostatique), soit en appliquant des impulsions de potentiel ou de courant (pulsé). Cette dernière méthode, généralement employée afin d'améliorer la morphologie des dépôts, méritera une attention particulière.

Selon Milazzo, l'électrodeposition du métal peut s'effectuer suivant quatre types principaux de structure :

1. Cristaux simples ou agrégats cristallins, isolés, bien développés et souvent orientés suivant les lignes de courant.
2. Dépôts orientés à partir de la base, faisant suite aux cristaux du support.
3. Dépôts orientés par le champ électrique sous forme de fibres fines parallèles aux lignes de courant.
4. Dépôts non orientés à structure inorganisée.

Le principe du dépôt électrolytique est le suivant : lorsque deux électrodes sont plongées dans une solution de sels simples ou complexes acides ou basiques, et quand elles sont connectées aux pôles d'une source de courant, le courant passe à travers la solution. Des réactions se produisent aux électrodes métalliques (réactions d'oxydoréduction) [9].

### 1.4.2. Différents types d'électrodeposition

#### 1.4.2.1. Electrodeposition à potentiel contrôlé

L'électrodeposition à potentiel contrôlé est basée sur l'application d'un potentiel de valeur constante à une électrode plongée dans une solution contenant les espèces chargées. Le phénomène est régi par l'équation suivante :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique  $M$  se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (1.2)$$

$E_{eq}$  : potentiel d'oxydoréduction (V).

$E_0$  : potentiel standard du couple ox/red (V).

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

$F$  : la constante de Faraday. ( $96485.338 \text{ C/mol}$  d'électrons).

$T$  : température à laquelle s'effectue la réaction (K).

$a$  : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \cdot \text{concentration} [\text{mol.L}^{-1}]$ ) ou  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction soit dans le sens de réduction, soit dans le sens de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (1.3)$$

$\eta$  : surtension (V).

$E_I$  : potentiel d'une électrode (V).

$E_{eq}$  : potentiel d'équilibre (V).

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ( $\eta_{exp}$ ) qui diffère de  $\eta$  par le terme  $IR_s$  qui représente le terme de la chute ohmique selon l'équation :

$$\eta_{exp} = \eta + IR_s \quad (1.4)$$

$\eta_{exp}$  : surtension expérimentale (V).

$R_s$  : la résistance de la solution ( $\Omega$ ).

$I$  : le courant d'électrolyse (A).

Lorsqu'on dépose un élément de masse molaire,  $M$ , par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation  $n$ , la valeur de la masse,  $m$ , déposée pendant le temps  $t$  peut être calculée avec l'équation de Faraday :

$$m = MI \frac{t}{n.F} \quad (1.5)$$

$m$  : masse déposée (g).

$M$  : masse molaire de l'élément déposé (g/mol).

$I$  : intensité de courant de l'électrolyse utilisé pour déposer le métal (A).

$t$  : temps de déposition (s).

$n$  : nombre d'électron mis en jeu au cours de la réaction.

$F$  : constante de Faraday (C/mol).

#### 1.4.2.2. Electrodéposition bimétallique ou co-électrodéposition

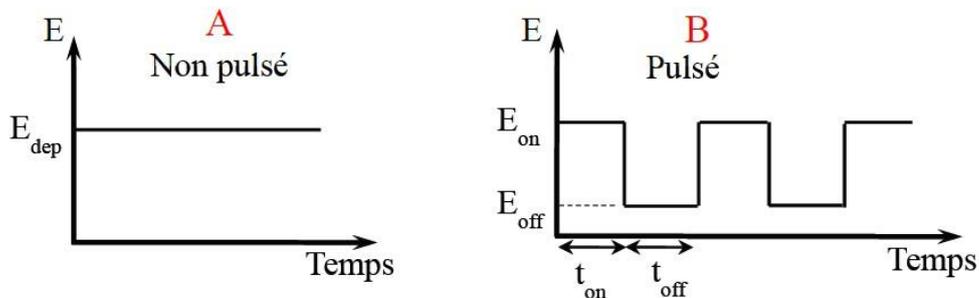
La déposition bimétallique est un processus qui consiste à déposer simultanément deux éléments. Elle est généralement utilisée pour la formation des alliages binaires, qui découle de la co-déposition à température ambiante de deux métaux qui sont thermodynamiquement miscibles. Si on nomme  $X$  et  $Y$  les deux métaux de l'alliage, ceux-ci doivent présenter une certaine affinité chimique. La concentration des différents ions métalliques  $X_n^+, Y_m^+$  n'influe pas sur la composition atomique finale, c'est plutôt le rapport entre celles-ci que affectera la quantité du métal déposé. Supposons qu'on a une concentration équimolaire ( $[X_n^+] = [Y_m^+]$ ), la proportion finale n'est pas toujours 50-50 en apport atomique du métal  $X$  et du métal  $Y$  [10].

#### 1.4.2.3. Electrodéposition pulsée

L'électrodéposition pulsée est basée sur l'application d'un courant interrompu à la place d'un courant continu (figure 1.4). Ses avantages sont : un bon dépôt et une bonne adhésion au substrat. Elle permet d'obtenir des particules plus petite taille. Ceci permettra de contrôler le degré de recouvrement et les sites préférentiels de nucléation. Les paramètres qui interviennent durant le processus d'électrodéposition pulsée sont :  $t_{on}$ ,  $t_{off}$ ,  $t_{cycle}$  avec :

- $t_{on}$  : temps d'impulsion ou bien le temps de dépôt cathodique (ce temps est en relation avec la structure, la vitesse de déposition et la morphologie des cristallites) (s).
- $t_{off}$  : temps de relaxation ou de pause (s).
- $t_{cycle}$  : la durée d'un cycle avec  $t_{cycle} = t_{on} + t_{off}$

Dans un régime pulsé, on obtient de fortes densités de courants dues à limitation des problèmes liés au transfert de masse. A chaque début de cycle,  $t_{cycle}$ , un nouveau processus de nucléation prend place. Les « nuclei » qui sont formés vont ensuite croître. Cette croissance peut être interrompue pour un temps d'impulsion  $t_{on}$  plus court, ainsi on obtiendra une taille plus petite des cristallites. Le temps de relaxation  $t_{off}$  quant à lui va influencer sur le recouvrement total [11].



**Figure 1.4 :** Schéma illustrant les principes de déposition non pulsée (A) et pulsée (B) [11]

### 1.4.3. Avantages du procédé d'électrodéposition

L'électrodéposition est généralement utilisée pour recouvrir un objet d'une couche métallique mince et ses avantages sont :

- Facilité d'emploi rapide et peu coûteuse.
- La possibilité d'ajuster les paramètres de déposition (potentiel, temps de déposition, température, agitation, mode de déposition ...)
- Créer des revêtements sur des pièces de géométries complexes.
- Utiliser en industrie pour plusieurs applications (la protection des surfaces contre la corrosion, l'embellissement des objets ...)

### 1.4.4. Paramètres influençant les dépôts

#### 1.4.4.1. Nature de l'électrolyte

La nature de l'électrolyte a une influence importante sur le dépôt obtenu. Ainsi, la structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électro actives, l'existence de complexes, la nature et la concentration des additifs.

#### **1.4.4.2. Agitation de l'électrolyte**

Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser la concentration des éléments dans l'électrolyte par ce qu'elle diminue au niveau de la cathode au cours du processus de l'électrolyse. L'agitation permet d'obtenir un dépôt continu et régulier et facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [12].

#### **1.4.4.3. pH du bain**

Le rôle de pH est très important dans les bains, un pH trop grand donne un dépôt mat et pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant [13, 14].

#### **1.4.4.4. Température**

La vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain est en relation directe avec la température car l'augmentation de la température augmente la vitesse de diffusion et aussi de la conductibilité. Cela accélère le processus de micro cristallisation et favorise la croissance de petits cristaux. De plus, l'augmentations de la température entraine la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux [15].

#### **1.4.4.5. Densité de courant**

La vitesse de formation des germes est aussi en relation avec la densité de courant. Ainsi, si la densité de courant croit, la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. Cependant si la densité de courant est grande, la croissance des cristaux est irrégulière [16].

#### **1.4.4.6. Nature du substrat**

La surface métallique du substrat doit être très propre et parfaitement polie parce que les propriétés de la couche dépendent de celle-là. De plus, la structure du dépôt est souvent semblable à la structure de la surface du substrat.

## 1.5. Mécanismes de formation des couches

### 1.5.1. La double couche d'électrocrystalisation

Pour les dépôts électrolytiques, la surface de l'électrode est polarisée et génère une charge de surface qui se développe au contact de l'électrolyte. L'interface métal/solution est alors chargée entraînant un enrichissement d'ions à la surface de l'électrode (figure 1.5). Cependant, la solvatation des ions par les molécules d'eau peut maintenir ces derniers à une distance de quelques angströms de l'électrode. Leur barycentre électronique vient ainsi se placer sur une surface parallèle à celle de l'électrode que l'on appelle plan de Helmholtz. La couche de Helmholtz, ou couche compacte, comprise entre la surface du substrat et ce plan, peut contenir seulement des molécules du solvant orientées par les champs électriques. Ce nouvel ensemble surface solide/couche adsorbée est généralement modélisé par un condensateur. En utilisant le modèle capacitif, la variation du potentiel électrique peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$E = E_{cl} - E_{sol} \quad (1.6)$$

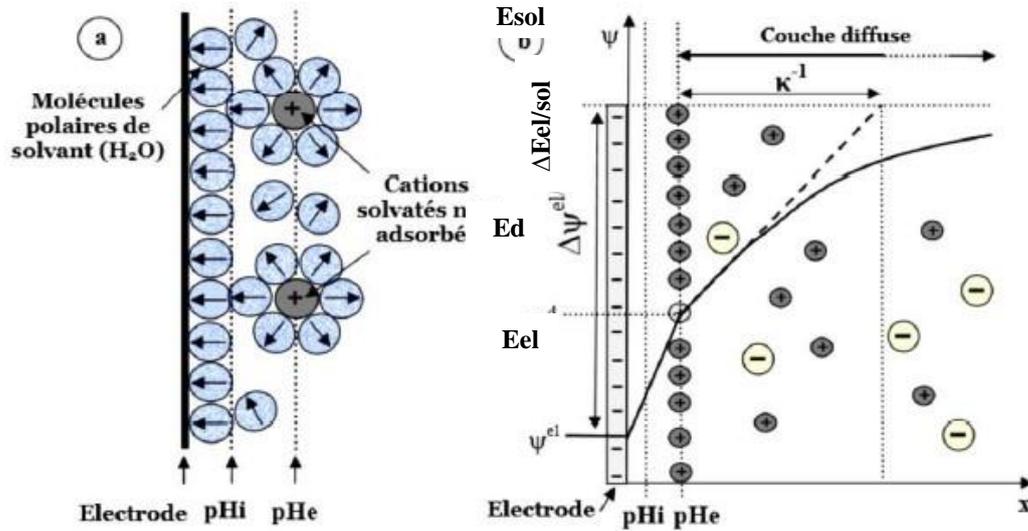
Avec :

$E_{cl}$  : le potentiel électrique de la surface (V)

$E_{sol}$  : le potentiel de la solution (V)

Au sein de la couche de Helmholtz, on peut distinguer deux plans : un plan interne  $p_{Hi}$  de potentiel  $E_{p_{Hi}}$  formé par la première couche du solvant adsorbée (et éventuellement par des ions non hydratés dans le cas d'une adsorption spécifique), et un plan externe  $p_{He}$  de potentiel  $E_{p_{He}}$  formé par les cations solvates. Les ions accumulés près de la surface chargée se trouvent soumis à l'agitation thermique mais également à deux forces antagonistes [17]. L'une liée au gradient de concentration les faisant s'éloigner de la surface et l'autre due à l'attraction électrostatique exercée par la surface de l'électrode. La répartition de cet ion « excédentaire » varie avec la distance depuis la surface chargée et correspond donc à une charge d'espace de densité décroissante en

fonction de la distance au plan de Helmholtz. Cette couche est appelée couche diffuse de Gouy-Chapman [18].



**Figure 1.5 :** Double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules d'eau [19].

### 1.5.2. Transport de masse

En général, dans les systèmes électrochimiques il est nécessaire de considérer trois modes de transport de masse :

#### 1.5.2.1. Diffusion

La diffusion est due aux modifications de la concentration au niveau de l'électrode en raison du passage du courant électrique. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électro active est consommée au fur et à mesure et il en résulte une limitation de l'intensité.

#### 1.5.2.2. Migration

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes placées à une distance bien définie, chaque ion est soumise à un champ électrique, le déplacement des particules chargées sous l'influence de ce champ s'appelle la migration. Le mouvement des charges est équivalent à un courant électrique ( $I$ ).

#### 1.5.2.3. Convection

La convection est le mouvement d'une espèce dû aux forces mécaniques. Il peut être éliminé, au moins sur une courte échelle de temps en effectuant l'électrolyse dans un thermostat en l'absence d'agitation ou de vibration. Dans la pratique industrielle, il

est beaucoup plus fréquent de remuer ou d'agiter l'électrolyte ou de faire circuler l'électrolyte à travers la cellule. Ce sont toutes des formes de convection forcée et lorsqu'elles sont convection forcée et lorsqu'elles sont présentes, elles ont une très grande influence sur la densité du courant.

### 1.5.3. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions situés dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique reste cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin.

### 1.5.4. Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction (ad-M cristal), favorisant, le grossissement des cristaux existants par addition des nouveaux atomes du métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance) ; soit donner naissance à de nouvelles cristallites, à partir des germes produits spontanément sur la surface. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt sera constitué de petits cristaux [20].

## 1.6. Aspects théoriques de la déposition électrochimique

### 1.6.1. Nucléation

Les modèles théoriques établis pour la compréhension de la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface du substrat dans certains sites spécifiques et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types :

#### a. 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.

### b. 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.

#### 1.6.2. 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 nucléation ont été pris en considération [21,22]. Ce modèle traite bien le problème de croissance des germes en 3D et le courant est donné par la relation suivante :

$$I = \frac{nF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} + \left| \left( 1 + \exp\left(\frac{-nFE}{RT}\right) \right) \right|^{3/2} \quad (1.7)$$

Cette relation concerne une nucléation instantanée.

Et pour une nucléation progressive la relation du courant correspondante est :

$$I = \frac{nF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{3\rho^{1/2}} + \left| \left( 1 + \exp\left(\frac{-nFE}{RT}\right) \right) \right|^{3/2} \quad (1.8)$$

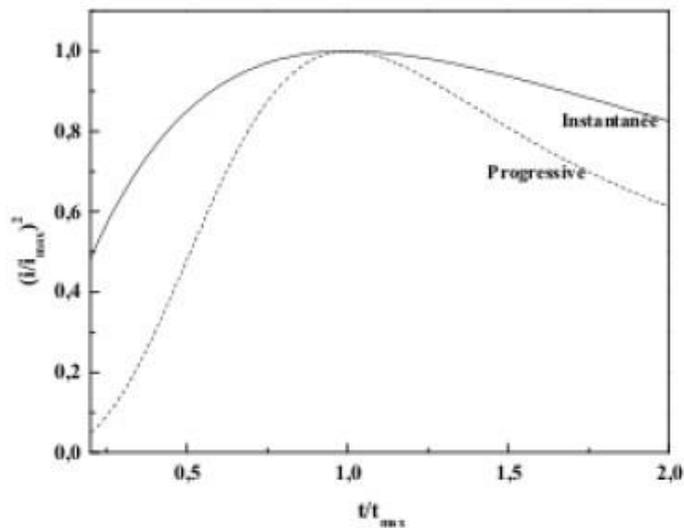
En considérant les grandeurs sans dimension  $(I/I_m)^2$  et  $(t/t_m)$ , on obtient les équations suivantes [21,22] :

Pour une nucléation instantanée :

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left( 1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_m}\right) \right)^2 \text{ avec } t > 0 \quad (1.9)$$

Et pour une nucléation progressive :

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left( 1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t}{t_m}\right) \right)^2 \text{ avec } t > 0 \quad (1.10)$$



**Figure 1.6 :** Variation de  $(I/I_m)^2$  en fonction de  $(t/t_m)^2$  dans la nucléation instantanée, et progressive.

En traçant  $(I/I_m)^2$  en fonction de  $(t/t_m)$ , nous pouvons identifier le processus de nucléation mis en jeu lors d'une expérience d'électrodéposition et définir ces caractéristiques, comme la densité des sites de germination ( $aN_\infty$ ) et le coefficient de diffusion ( $D$ ) des ions en solution.

Le nombre de nucléons en fonction du temps est donné par

$$N(t) = N_0(1 - e^{-Kt}) \quad (1.11)$$

Où :  $N_0$  est le nombre total des sites actifs,

$K$  est la constante de vitesse d'activation des sites.

➤ Deux cas limites peuvent être identifiés :

- Si  $k$  est grand le produit  $k \cdot t \gg 1$ , sur l'échelle du temps de l'expérience, alors dans ce cas  $N(t) = N_0$  quel que soit  $t$  c'est la nucléation instantanée.
- Si  $k$  est petite, le produit  $k \cdot t \ll 1$ , alors dans ce cas  $N(t) = kt \cdot N_0$ . 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 nucléation instantanée est donnée par :

$$N_\infty = 0.065 \left( \frac{8\pi M}{\rho} \right)^{-1/2} \left( \frac{ZF_c}{I_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (1.12)$$

Le coefficient de diffusion des ions métalliques,  $D$ , peut être obtenu par le produit  $i_{max}^2 t_{max}$ , pour une nucléation instantanée.

$$D = \frac{I_{max}^2 t_{max}}{0.1629 (ZF_c)^2} \quad (1.13)$$

### 1.6.3. La Croissance

La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction (atome)-(atome) du film et (atome du film)-(atome du substrat). Les étapes de nucléation et de croissance peuvent être décrites on selon les modes suivants (figure 1.7).

#### 1.6.3.1. Croissance en couches (mode Frank-van der Merwe)

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface. On a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche (figure 1.7 a).

#### 1.6.3.2. Croissance in îlots (mode Volmer-Weber)

La croissance en îlots est observée lorsque les forces liant les adatoms entre eux sont plus fortes que celles liant ces derniers au substrat. L'évolution d'un germe autour d'un site de germination s'effectue donc en trois dimensions (figure 1.7 b). Un cas typique de cette croissance est celle des couches métalliques sur des substrats isolants.

#### 1.6.3.3. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov)

Dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue (figure 1.7 c). Les orientations cristallographiques et les détails topographiques des îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [23].

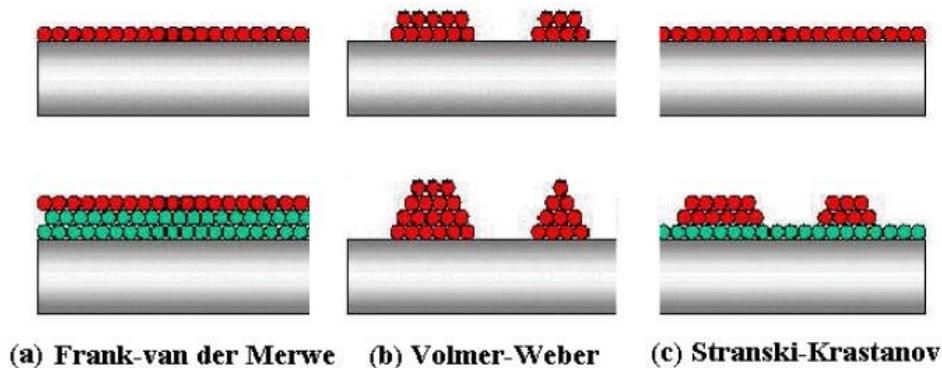


Figure 1.7 : Les modes de croissance des couches minces [24].

## 1.7. Méthodes électrochimiques

## 1.7.1. Voltampérométrie cyclique

### 1.7.1.1.Principe

La voltampérométrie à balayage linéaire en tension est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode, on impose à l'électrode une tension et l'on étudie l'évolution temporelle du courant qui la traverse [25]. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle. Dans ce cas, on dénomme la méthode "Voltamètre cyclique", qui est son appellation standard. La voltamétrie n'atteint sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour c'est la voltampérométrie cyclique, dont le principe est d'effectuer un balayage linéaire du potentiel à partir d'un potentiel initial  $E_i$ , tel que :

$$E = E_i \pm vt \quad (1.14)$$

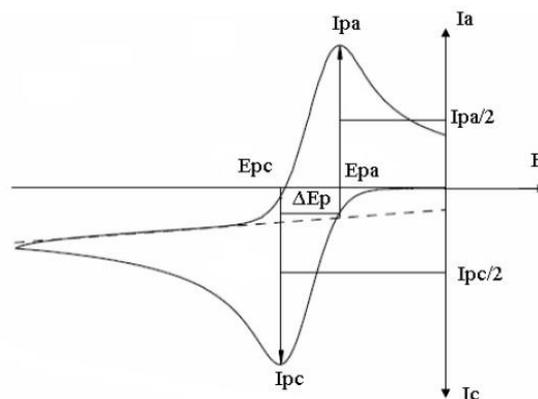
Où

$v$  : la vitesse de balayage, le signe + correspond à un balayage vers les potentiels positifs, le signe - à un balayage vers les potentiels négatifs. (V/s)

$E_i$  : potentiel initial (V).

$t$  : temps de balayage (s).

L'évolution du courant  $I(t)$  qui traverse le système électrochimique au cours de la voltampérométrie, représentée sur un graphe en fonction de la valeur de  $E(t)$ , porte le nom de voltampmpgrame ou voltampérogramme ou aussi courbe de polarisation. Dans le cas de la voltammetrei cyclique, on indique par des flèches le sens du balayage. La figure 1.8 représente l'allure générale d'un voltampérogramme  $I = f(E)$



**Figure 1.8** : Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

### 1.7.1.2. Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic

Dans le cas d'une réaction réversible de la forme  $O + ne^- \rightleftharpoons R$ , les valeurs de sont reliées aux paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions électrochimiques par les équations suivantes [26,27] :

$$I_p = 0.269An^{3/2}D_R^{1/2}C_Rv^{1/2} \quad (1.16)$$

$I_p$  : densité de courant de pic ( $A/cm^2$ ).

$n$  : nombre d'électrons.

$A$  : surface de l'électrode ( $cm^2$ ).

$C_R$  : concentration de l'espace (R) ( $mol/cm^3$ ).

$D$  : coefficient de diffusion de l'espace (R) ( $cm^2/s$ ).

$v$  : vitesse de balayage ( $V/s$ ).

$$E_p = E_{p1/2} + 0.029/n \quad (1.17)$$

$E_p$  : potentiel de pic (V).

$n$  : nombre d'électrons.

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (1.18)$$

$E_{pa}$  : potentiel du pic anodique (V).

$E_{pc}$  : potentiel du pic cathodique (V).

$$I_{pa}/I_{pc} = 1 \quad (1.19)$$

$I_{pa}$  : densité de courant du pic anodique ( $A/cm^2$ ).

$I_{pc}$  : densité de courant du pic cathodique ( $A/cm^2$ ).

- Dans le cas d'un transfert de charge semi rapide

$$I_p = 0.269An^{3/2}D^{1/2}C_RK_Sv^{1/2} \quad (1.20)$$

$A$  : surface de l'électrode ( $cm^2$ )

$n$ : nombre d'électrons.

$D$  : le coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ )

$C_R$  : concentration de l'espace (R) ( $mol/cm^3$ )

$K_S$  : Constante de vitesse.

$v$  : vitesse de balayage (V/s)

- Dans le cas d'un transfert de charge lent

$$I_p = 0.299An (\alpha n)^{1/2} D_R^{1/2} v^{1/2} C_R \quad (1.21)$$

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

$n$ : nombre d'électrons.

$D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$C_R$  : concentration de l'espace (R) ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

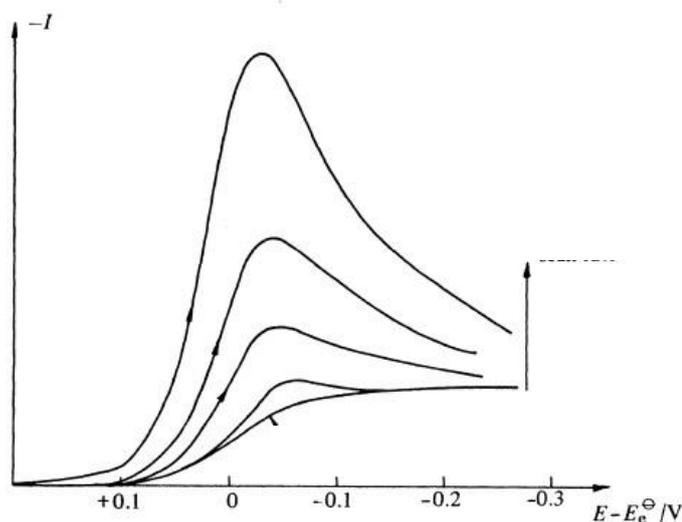
$\alpha$ : Coefficient de transfert de charge.

### 1.7.1.3. Réaction réversible

Pour voir quelle forme prennent les voltammogrammes, considérons d'abord une réaction réversible simple décrite par :

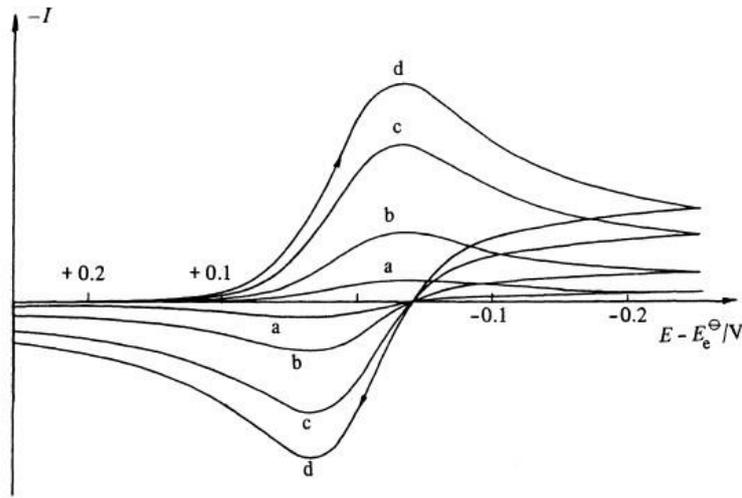


Si un balayage linéaire du potentiel très lent est appliqué à un tel système, le voltammogramme enregistré apparaîtra comme une courbe d'état stable  $I$  en fonction de  $E$ ,  $I = f(E)$  [28].



**Figure 1.9** : Une série de voltammogrammes à plusieurs vitesses de balayage [28].

Et si on inverse le potentiel, on obtient les voltammogrammes cycliques présentés sur la figure 1.10.



**Figure 1.10 :** Voltammogrammes cycliques pour un processus réversible. Les taux de balayage potentiels sont : (a) 1 v, (b) 10 v, (c) 50 v et (d) 100 v [28].

Pour déterminer la forme mathématiquement exacte du voltammogramme cyclique, il est nécessaire de résoudre la deuxième loi de fick pour Ox et Red

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \quad (1.23)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \quad (1.24)$$

- Et on a  $D_O = D_R = D$  et les conditions initiales sont :

$$t = 0, x > 0, C = C_O \text{ et } C_R = 0 \quad (1.25)$$

$$t > 0, x = 0, C = C_O \text{ et } C_R = 0 \quad (1.26)$$

$$t > 0, x = 0, D \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D \left( \frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0 \quad (1.27)$$

$$\left( \frac{C_O}{C_R} \right)_{x=0} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E_e) \right] \quad (1.28)$$

$$-I = nFD \left( \frac{\partial C_O}{\partial x} \right) \quad (1.29)$$

- Et pour

$$0 < t < \lambda \quad E = E_1 - vt \quad (1.30)$$

E : potentiel mesure (V)

$E_1$  : potentiel initial (V).

$v$  : vitesse de balayage (V/s).

$t$  : temps (s).

$$t > \lambda \quad E = E_1 - 2v\lambda + vt \quad (1.31)$$

$E$  : potentiel mesure (V)

$E_1$  : potentiel initial (V).

$v$  : vitesse de balayage (V/s).

$t$  : temps (s).

$\lambda$  : le temps à laquelle le balayage est inversé (s).

- La solution de l'équation est de la forme suivante :

$$I_p = -0.44663nF \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad (1.32)$$

$I_p$  : densité de courant de pic (A/cm<sup>2</sup>).

$n$  : nombre d'électrons.

$F$  : constante de Faraday (C/mol).

$R$  : constante des gaz parfaits (8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

$T$  : la température (K).

$C_0$  : concentration de l'espace (O) (mol/cm<sup>3</sup>).

$D$  : coefficient de diffusion de l'espace (O) (cm<sup>2</sup>/s).

$v$  : vitesse de balayage (V/s).

#### 1.7.1.4. Système irréversible

Dans les systèmes irréversibles, on constate immédiatement qu'en plus de l'augmentation de la séparation des pics avec la vitesse de balayage, la hauteur des pics est légèrement réduite par rapport à celle d'un système réversible.

La forme du voltammogramme obtenue mathématiquement par la solution des équations différentielles, bien que dans ce cas, les conditions aux limites initiales restent les mêmes que dans le cas inverse, la condition limite pour  $t > 0$ ,  $x = 0$  devient [28]

$$\frac{-I}{nF} = D_0 \left( \frac{\partial C_0}{\partial x} \right) \quad (1.33)$$

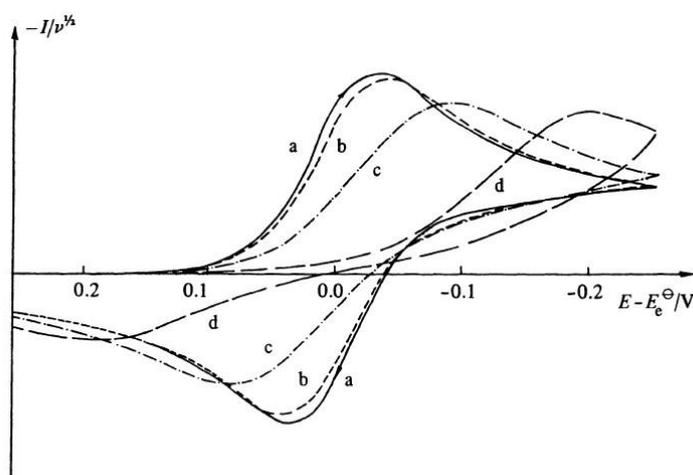
I : courant (A).

n : nombre d'électrons.

F : constante de Faraday (C/mol).

$C_0$  : concentration de l'espace (O) (mol/cm<sup>3</sup>).

$D_0$  : coefficient de diffusion de l'espace (O) (cm<sup>2</sup>/s).



**Figure 1.11** : Voltamogrammes cycliques normalisés [28].

La solution de ces équations différentielles donne alors l'équation suivante pour la densité de courant du pic.

$$I_p = -(2.99 * 10^5) n (\alpha n)^{1/2} C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1.34)$$

$I_p$  : densité de courant de pic (A/cm<sup>2</sup>).

n : nombre d'électrons.

$C_0$  : concentration de l'espace (O) (mol/cm<sup>3</sup>).

D : coefficient de diffusion de l'espace (O) (cm<sup>2</sup>/s).

v : vitesse de balayage (V/s).

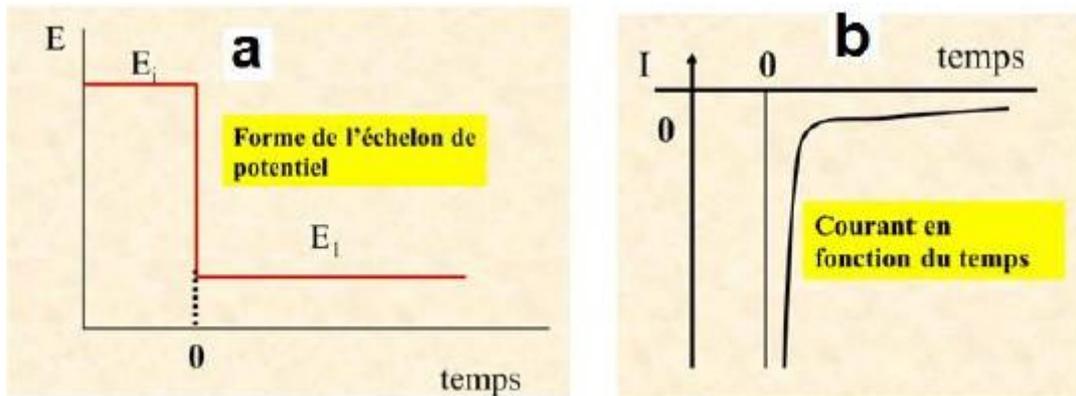
$\alpha$  : Coefficient de transfert de charge.

### 1.7.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique électrochimique, sensible qui dépend du temps.

### 1.7.2.1.Principe

Dans cette technique une onde carrée est appliquée à l'électrode de travail et le courant de l'électrode est mesuré en fonction du temps (figure 1.12).



**Figure 1.12** : Principe de la chronoampérométrie a) impulsion du potentiel. b) courbe de chronoampérométrie illustrant la variation du courant en fonction du potentiel [29]

Le potentiel initial,  $E_i$ , correspond au potentiel d'équilibre de la solution. Lorsqu'on applique une valeur plus négative qu' $E_i$  pour  $E_1$  (figure 1.13. a), on assiste à une réduction des ions métalliques en solution accompagnée par la variation du courant cathodique en fonction du temps (figure 1.13.b). La relation entre le courant et le temps d'après la 2<sup>ème</sup> loi de Fick et pour une électrode plane est donnée par l'équation de Cottrel [29].

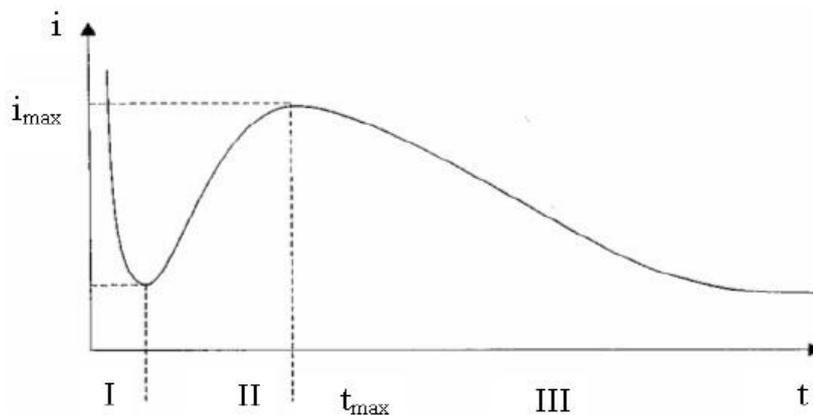
$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}} \quad (1.35)$$

Avec :

- $i$  : courant (A).
- $t$  : temps (s).
- $n$  : nombre d'électrons échangés.
- $F$  : constante de Faraday (C/mol).
- $A$  : surface de l'électrode ( $m^2$ ).

- $C_j$  : concentration interfaciale de j ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
- $D_j$  : coefficient de diffusion de j ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Le courant est fonction linéaire de  $t^{-1/2}$ , cette linéarité permet de déduire le coefficient de diffusion  $D$  de la pente de la droite. Dans le cas des systèmes hétérogènes sous contrôle de la diffusion, les valeurs élevées du courant initial est due à l'augmentation des germes sur la surface toute fois que la nucléation est impliqué. La forme d'une Courbe courant-temps est présentée sur la figure (1.13).



**Figure 1.13 :** Allure générale d'une courbe courant-temps.

- La partie I, correspond à la charge de la double couche donc au temps nécessaire pour la formation des germes.
- La partie II, le courant croit en parallèle avec la croissance des germes qui couvèrent la surface de l'électrode jusqu'à une valeur  $I_{\max}$  au moment  $t_{\max}$ .
- La partie III, le courant est limité par la diffusion des espèces électro actives vers la surface de l'électrode qui est complètement couverte.

## CHAPITRE 2

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter les caractéristiques physicochimiques des éléments étudiés qui sont le nickel et le cuivre. Ensuite, nous allons rappeler les principaux bains de nickelage électrolytique ainsi que les conditions opératoires généralement utilisées. Des notions sur la corrosion sont également présentées.

## 2. 1. Propriétés physicochimiques et électrochimiques du nickel

Le nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28 qui appartient au groupe du fer. C'est un métal ferromagnétique, ductile, de couleur blanc argenté avec un éclat poli [30].

### 2.1.1. Propriétés physiques

**Tableau 2.1** : Propriétés physiques du Nickel [31].

| Caractéristiques           | Nickel normal (état recuit)  |
|----------------------------|--|
| Istopes stables            | $^{58}\text{Ni}$ : 68.3%<br>$^{60}\text{Ni}$ : 26.1% $^{62}\text{Ni}$ : 3.6% $^{64}\text{Ni}$ : 0.9% |
| Masse volumique            | 8.9 g/cm <sup>3</sup> (dépôts électrolytiques : variant de 8.85 à 8.93)                              |
| Température de fusion      | 1455 °C  |
| Coefficient de dilatation  | 13.6 x 10 <sup>-6</sup> (°C) <sup>-1</sup> à 20°C  |
| Conductivité thermique     | 74 à 95 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>   |
| Résistivité électrique     | 6.85 μΩ.cm (de 6.8 à 11.5 pour les dépôts électrolytiques)   |
| Résistance à la rupture Rm | > 350 MPa  |
| Limite d'élasticité Re     | 150 MPa  |
| Cristallisation            | Cubique faces centrées (a <sub>0</sub> =0.3524 nm)   |
| Température de Curie       | 359 °C   |
| Champ coercitif            | 280 à 400 A/m (Fer : 50 à 80 A/m)  |
| Aimantation à saturation   | 0.61 (Fer : 2.16 T)  |

### 2.1.2. Propriétés chimiques

- Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel.
- L'acide nitrique fumant passive le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée.
- Le nickel résiste aux acides organiques, aux alcools, aux bases fortes (soude, potasse) jusqu'à 700°C, à l'ammoniaque jusqu'à 400°C. Dans tous les cas, la

présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassant [32].

### 2.1.3. Propriétés électrochimiques

Le nickel présente le degré d'oxydation +2 et exceptionnellement +4. C'est un métal légèrement noble qui se tient à l'air par formation de l'oxyde NiO qui le passive, alors que l'eau pure est sans action sur lui.

Le potentiel standard du couple Ni/Ni<sup>++</sup> (-0.25 V/EHN) le rend plus noble que le fer (-0.44 V), juste au-dessus du cobalt (-0.28 V). Mais du fait de la forte irréversibilité de la réaction  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 e^-$  et une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas dans une très large étendue de pH en absence d'oxydant et de complexant. Sur le domaine pH = 2 à pH = 5, domaine de travail des électrolytes de nickelage et aux concentrations généralement utilisées, ces deux réactions quelles réactions se produisent quasiment simultanément (en théorie jusqu'à pH voisin de 4, le dégagement d'hydrogène se produit avant le dépôt de nickel).

Le diagramme d'équilibre tension-pH pour le nickel (figure 2.1) montre les différents comportements suivant la polarisation des électrodes en l'absence de composés oxydant ou réducteur. Ce diagramme présente trois domaines essentiels :

- Domaine d'immunité : le métal est exempt de toute transformation chimique lorsqu'il est en contact avec la solution. Une réduction des cations métalliques ainsi que celle de l'eau se produisent.
- Domaine de passivation : le métal est thermodynamiquement attaquant. Dans ce domaine, il se forme à la surface un film de composés solides plus ou moins adhérent et donc plus ou moins protecteur.
- Domaine de corrosion : dans ce domaine, la corrosion est thermodynamiquement possible. La présence d'hétérogénéité engendre la formation de micro pile en surface (oxydation sur l'anode et réduction sur la cathode). Les produits de corrosion passent en solution.

Les acides minéraux du type chlorhydrique, fluorhydrique ont, en l'absence d'oxydant, une action très limitée sur le nickel.

L'acide nitrique fumant passif le nickel, tandis que les solutions plus diluées nitriques ou phosphoriques provoquent une attaque qui, pour l'acide nitrique, peut être accentuée par la présence d'acide fluorhydrique ou d'eau oxygénée.

Dans tous les cas, la présence de sulfure modifie de manière notable le comportement du nickel en raison de son pouvoir dépassivant [32].

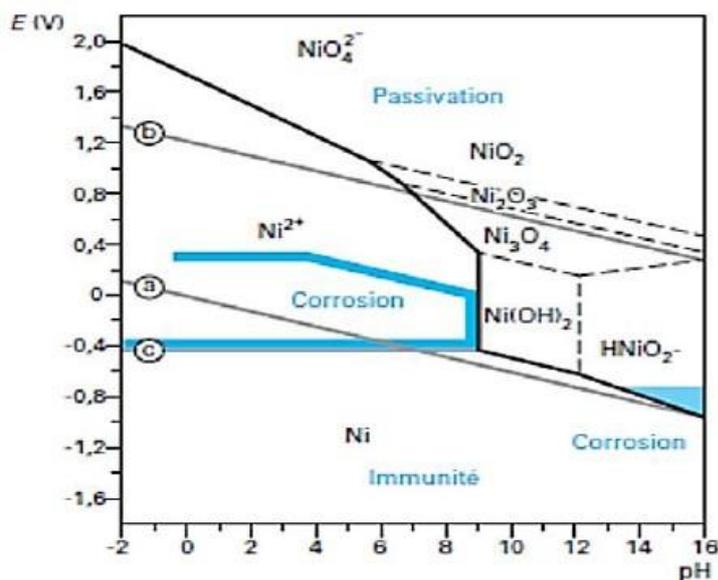


Figure 2.1 : Diagramme d'équilibre tension-pH du nickel [32].

#### 2.1.4. Nickelage électrolytique

Les dépôts électrolytiques du nickel, réalisés par électrolyse des solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application envisagée et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire, représentent une activité industrielle importante.

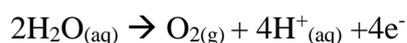
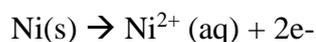
Dans le tableau 2.2, sont regroupés les différents bains de nickel : composition du bain et conditions opératoires.

**Tableau 2.2 :** Composition du bain et conditions opératoires des différents bains de nickelage.

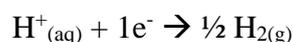
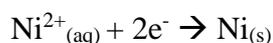
| Composition du bain  | Conditions opératoires (général)               |
|--|--|
| - Sulfate de nickel NiSO <sub>4</sub> (280 à 320 g/l)                  | - Température : 60 à 70°C                      |
| - Chlorure de nickel NiCl <sub>2</sub> (60 g/l)                        | - Temps de traitement : 10 à 15 min            |
| - Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> (45 à 55 g/l)           | - Degré baumé : 25 à 30°                       |
| - Aditifs : brillanteur, Nivelant, Mouilleur, Purificateur et Fixateur | - Densité de courant : 3 à 5 A/dm <sup>3</sup> |
| - Anodes de nickel ensachées en sacs                                   | - Filtration par charbon actif                 |
|  | - Agitation mécanique                          |

- Les réactions qui se produisent dans la solution aux Chlorure de Nickel sont :

- A l'anode :



- À la cathode:



### 2.1.5. Différents types de bains de nickel

On peut distinguer 4 bains principaux :

- (i) Les bains dits de watts.
- (ii) Les bains au chlorure de nickel.
- (iii) Les bains au sulfamate de nickel.
- (iv) Les bains à base de fluoborate de nickel

#### (i) Bain de Watts

Le bain de nickelage de type watts a la composition chimique présentée dans le tableau 2.3.

**Tableau 2.3** : composition chimique du bain de Watts [33]

| Constituants   | Gamme de teneur | Teneur moyenne |
|--|-----------------|----------------|
| Sulfate de nickel<br>$\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$  | 150 à 400 g/l   | 260            |
| Chlorure de nickel<br>$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ | 20 à 80 g/l     | 40             |
| Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$                      | 15 à 60 g/l     | 40             |
| pH   | 3 à 5           | 4              |
| Température  | 35 à 65         | 50             |
| Densité de courant   | 2 à 10          | 4              |

**(ii) Bains de chlorure**

Dans ce type de bains, l'apport en sels métalliques s'effectue à l'aide de chlorure de nickel. Le tableau 2.4 donne les paramètres de fonctionnement d'un bain tout chlorure. La conductibilité de ces bains est plus élevée que celle des électrolytes au sulfate et la tension entre les électrodes est plus faible. Les dépôts obtenus sont fragiles et possèdent des contraintes internes élevées. La dureté de ces dépôts peut atteindre 390 HV, ceci est dû à la concentration élevée en chlorure.

Tableau 2.4 : Paramètres de fonctionnement d'un bain chlorure [33,34]

| Bains de nickelage de chlorure                          |                         |  |
|---|-------------------------|--|
| Paramètre   | Tout chlorure           | Prénickelage au chlorure<br>(bain de wood) |
| Chlorure de nickel $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ | 280 à 300 g/l           | 100 à 250 g/l                              |
| Acide borique $\text{H}_3\text{BO}_3$                   | 28 à 30 g/l             |  |
| Acide chlorhydrique HCl                                 |                         | 85 à 125 cm <sup>3</sup> /l                |
| Température   | 60 à 65 °C              | 20 à 30 °C                                 |
| Densité de courant cathodique                           | 3 à 8 A/dm <sup>2</sup> | 3 à 10 A/dm <sup>2</sup>                   |

**(iii) Bains au sulfamate de nickel**

Le constituant principal de ce bain est le sulfamate de nickel  $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  qui permet d'obtenir des concentrations élevées en nickel. Il existe une formulation particulière dite Ni-speed pour laquelle la solubilité du sulfamate est de 650 g/l contre

450 g/l pour un bain normal. En utilisant ce type de bain, on peut travailler avec des densités de courant cathodique allant jusqu'à 50 A/dm<sup>2</sup> en utilisant une agitation adaptée. Le contrôle du pH s'effectue à l'aide d'acide sulfamique (NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H) et de carbonate de nickel (NiCO<sub>3</sub>) [35].

**Tableau 2.5** composition chimique du bain au sulfamate de nickel

| Bains de nickelage au sulfamate de nickel   |                          |                          |
|---|--------------------------|--------------------------|
| Paramètre   | Sulfamate                | Ni-speed                 |
| Sulfamate de nickel<br>Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O | 250 à 450 g/l/           | 550 à 650 g/l            |
| Chlorure de nickel<br>NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O                                  | 5 à 30 g/l               | 5 à 15 g/l               |
| Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 30 à 40 g/l              | 30 à 40 g/l              |
| Température   | 40 à 60 °C               | Jusqu'à 60 °C            |
| Densité de courant<br>cathodique  | 5 à 20 A/dm <sup>2</sup> | 1 à 20 A/dm <sup>2</sup> |
| pH  | 3.5 à 4.5                | 3.5 à 4.5                |

**(iv) Les bains au fluoborate de nickel**

Le bain au fluoborate de nickel est connu depuis très longtemps. Le fluoborate de nickel Ni(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sert de base à quelques bains de nickelage, mais son développement reste limité par son coût et le caractère très corrosif de l'électrolyte. Son pouvoir tampon est intrinsèquement très élevé, à quoi s'ajoutent une haute conductivité et une bonne dissolution anodique.

**2.2. Propriétés physicochimiques et électrochimiques du cuivre**

Le cuivre est un métal ductile et malléable de couleur rouge ou orangée. Il possède une très grande conductivité électrique et présente une certaine résistance à la corrosion. Les alliages de cuivre sont très utilisés dans de nombreuses applications comme pièces de frottement et d'usure et les pièces devant résister à la corrosion. Pour sa bonne conductivité électrique et thermique, c'est le matériau de choix utilisé en télécommunications, dans le bâtiment, les transports ou encore le domaine de l'énergie. Les circuits intégrés et les circuits imprimés possèdent de plus en plus de cuivre [36].

### 2.2.1. Propriétés physiques du cuivre

Les propriétés physiques du cuivre sont données dans le tableau 2.6.

**Tableau 2.6.** Propriétés physiques du cuivre [36]

|   |  |
|---|--|
| Symbole                                     | Cu   |
| Poids atomique                              | 63.54  |
| Numéro atomique                             | 29   |
| Rayon atomique (Van der Waals)              | 0.128 nm   |
| Isotopes                                    | Cu <sup>63</sup> (69.2 %) ; Cu <sup>65</sup> (30.8 %)                    |
| Densité                                     | 8.92 (8.86 à 15 °C et 8.36 à 1100°C)                                     |
| Dureté                                      | 3 Mohr   |
| Température de fusion                       | 1084 °C  |
| Température ébullition                      | 2305 à Patm  |
| Résistivité                                 | 1.7347 microhm par cm <sup>3</sup> à 20°C                                |
| Potentiel électrode                         | Cu cristallisé -0.3472 V à 25°C  |
| Potentiel électrode                         | Cu finement divisé -0.3452 V à 25°C                                      |
| Coefficient de dilatation                   | 1.7 mm/m pour 100 degrés   |
| Coefficient de Poisson                      | 0.34 à 20°C  |
| Solubilité dans l'eau à 30°C après 6 jours  | 170.10 g/l   |
| Solubilité dans l'eau à 30°C après 29 jours | 180.10 g/l   |
| Propriétés catalytiques                     | Bonnes pour adsorption de H <sub>2</sub> ou SO <sub>2</sub> ou CO par ex |

### 2.2.2. Propriétés électrochimiques

Le cuivre est un métal peu oxydable, qui présente deux degrés d'oxydation possibles :

Cu (+1) et Cu (+2). Le potentiel standard du couple (Cu/Cu<sup>2+</sup>) est +0.337 V/EN.H et celui de (Cu/Cu<sup>+</sup>) est +0.52 V/E.N.H.

La couleur du cuivre fonce à l'air par oxydation et noirci par sulfuration, mais sa noblesse relative laisse l'eau pure et l'air sec sans action sur lui. Les solutions exemptes d'oxydants n'attaquent pas le cuivre, par contre les solutions acides ou alcalines enferment des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage.

En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passive par la formation superficielle d'oxydes (figure 2.2)

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions  $\text{Cu}^+$  des complexes très stables, on observe une très forte corrosion du cuivre même en absence d'oxydants. En effet, dans ces milieux, le cuivre devient beaucoup moins noble, son domaine de passivation et excessivement réduit et son potentiel d'équilibre est très abaissé (-1.1 V/E.N.H) [36].

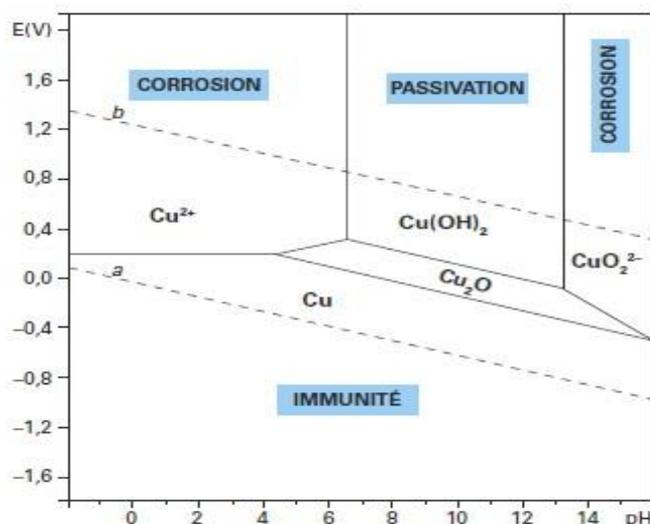


Figure 2.2. Diagramme tension-pH du Cuivre [37].

Le cuivre s'altère dans l'air humide en donnant une couleur caractéristique vert patine d'hydroxy carbonate. A température élevée, il se combine à l'oxygène sous forme de  $\text{CuO}$  et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  [37].

## 2.3. Résistance à la corrosion

### 2.3.1. Définition

Le terme corrosion vient du latin « corroder » qui signifie ronger, attaquer, la corrosion affecte tous les métaux, elle résulte des interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optique, esthétiques ...) [38].

### 2.3.2. Phénomène de corrosion

Les phénomènes de corrosion sont régis par des réactions hétérogènes ayant lieu à la surface de séparation métal-milieu ambiant. D'après leurs caractères physico

chimiques, les processus de corrosion peuvent être chimiques, biochimiques ou électrochimiques.

### 2.3.2.1. Processus chimique

La corrosion chimique est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique [39]

### 2.3.2.2. Processus biochimique

La corrosion biochimique ou bactérienne est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. On l'observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer [39].

### 2.3.2.3. Processus électrochimique

La corrosion d'un matériau métallique entraîne le passage partiel ou total de celui-ci sous forme d'ions. Deux réactions distinctes interviennent alors sur le métal qui constitue ainsi l'électrode avec des sites anodiques et des sites cathodiques [40].

Les équilibres électrochimiques à l'interface métal/solution où se produisent les transferts d'électrons sont :

- La réaction anodique ou réaction d'oxydation :



- La réaction cathodique ou réaction de réduction :



Ces réactions d'oxydoréduction engendrent un courant anodique d'intensité  $I_a$  correspondant à l'oxydation du métal et un courant cathodique, d'intensité  $I_c$  correspondant à la réduction de l'espèce en solution. A l'équilibre, ces deux intensités de courant sont égales en valeur absolue ( $I_a=I_c$ ), il s'agit de la corrosion naturelle.

### 2.3.3. Différents formes de corrosion humide

L'aspect du métal et le mode d'action du milieu déterminent les types et les formes de corrosion. On peut alors distinguer les types de corrosion suivants :

#### 2.3.3.1. Corrosion généralisée ou uniforme

C'est la forme de corrosion la plus connue, dans laquelle la perte du métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu. Elle peut se produire sur une surface « nue » et l'on parle alors de surface active ou de méta actif [41].

### **2.3.3.2. Corrosion par piqûre**

La corrosion par piqûres se forme à la surface du métal. Elle s'amorce au niveau des défauts de surface (inclusions non métalliques, dislocations, joints de grains). Elle correspond à l'attaque locale d'une surface passive et se manifeste par l'apparition de petites cavités alors que la surface reste intacte. Les piqûres ainsi formées peuvent devenir très profondes et conduire jusqu'à la perforation du matériau. Elle survient souvent sur les métaux de base qui sont protégés contre la corrosion généralisée par la formation d'un mince film d'oxyde [42].

### **2.3.3.3. Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique se rencontre lorsque deux ou plusieurs métaux ou alliages différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. La différence entre leurs potentiels de corrosion provoque un courant électronique entre eux (notion de couplage). En général, il y a corrosion, de l'alliage le moins noble qui devient l'anode, et réduction de l'alliage le plus noble qui devient la cathode. Il est à noter que la différence de potentiel indique le sens de la réaction, mais ne donne aucune indication sur son importance. Cependant, le rapport des surfaces joue un rôle important : plus l'anode aura une surface réduite, plus la réaction de corrosion et donc de dissolution, sera importante [42].

### **2.3.3.4. Corrosion sous contrainte**

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous contrainte est caractérisée par un temps d'incubation. Plus la contrainte est élevée, plus de temps d'incubation est court. Les fissures s'amorcent ensuite et se propagent alors d'une façon relativement rapide. Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être intergranulaires ou transgranulaires, simples ou branchées suivant l'environnement et la structure du métal. Leur propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. La corrosion sous contrainte est influencée par certains facteurs métallurgiques tels que : la composition du métal, l'orientation des grains, la

composition et la répartition des précipités, les dislocations et les traitements thermiques.

### **2.3.3.5. Corrosion caverneuse**

En général, la corrosion caverneuse résulte de l'hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques du milieu corrosif, ce qui conduit à la formation d'un couple et par conséquent à la formation d'une pile : le cas le plus fréquent de ce type est celui de la corrosion par aération différentielle [43].

### **2.3.3.6. Corrosion inter granulaire**

C'est une attaque chimique ou électrochimique sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique ou à la présence d'impuretés. Cette forme de corrosion dépend de la nature de la distribution des précipités intercrystalins, mais aussi de l'environnement capable de modifier considérablement la cinétique du processus.

### **2.3.3.7. Corrosion sélective**

Avec certains alliages exposés à des milieux agressifs, un des constituants peut subir une attaque préférentielle. L'attaque peut être localisée et conduit à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques. Dans le second cas les dégradations peuvent échapper à l'observation visuelle, la pièce conservant sa forme et son état de surface initial.

Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés :

- Délignification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre). Le laiton prend la teinte rouge du cuivre.
- Graphitisation des fontes : corrosion du fer, le graphite n'étant pas attaqué avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [43].

## **2.4. Analyse électrochimique du phénomène de corrosion**

L'évolution du phénomène de corrosion peut être suivie par la vitesse de corrosion appelée aussi taux de corrosion qui peut être déterminée par la méthode électrochimique et par la méthode de perte de masse.

### 2.4.1. Méthode électrochimique

Cette méthode utilise le phénomène de polarisation électrochimique pour déterminer le courant de corrosion. Les courbes de polarisation sont obtenues soit par la méthode potentiocinétique ou par la méthode intensiocinétique. Ces deux méthodes nécessitent l'utilisation d'un montage comprenant trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une électrode auxiliaire. La méthode potentiocinétique consisté à appliquer un potentiel variable à l'électrode métallique par rapport à l'électrode de référence et à mesurer l'intensité du courant qui circule entre l'électrode métallique et l'électrode auxiliaire. Avec la méthode intensiocinétique, c'est le courant qui est imposé et la variation du potentiel de l'échantillon est mesurée pour chaque valeur du courant correspondant. La détermination du courant de corrosion peut se faire en utilisant la loi de Tafel ou l'équation de Stern et Geary.

#### 2.4.1.1. Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension ( $\eta$ ), définie comme étant la variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ( $i$ ) par la relation suivante [44] :

$$\eta = a \pm b \log|i| \quad (2.3)$$

Avec :

$a$  et  $b$  les constantes de Tafel qui peuvent être positives ou négatives.

$i$  : la densité de courant ( $A/cm^2$ )

L'équation s'exprime également sous la forme suivante :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (2.4)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (2.5)$$

$$\eta = E - E_{corr} \quad (2.6)$$

Où :

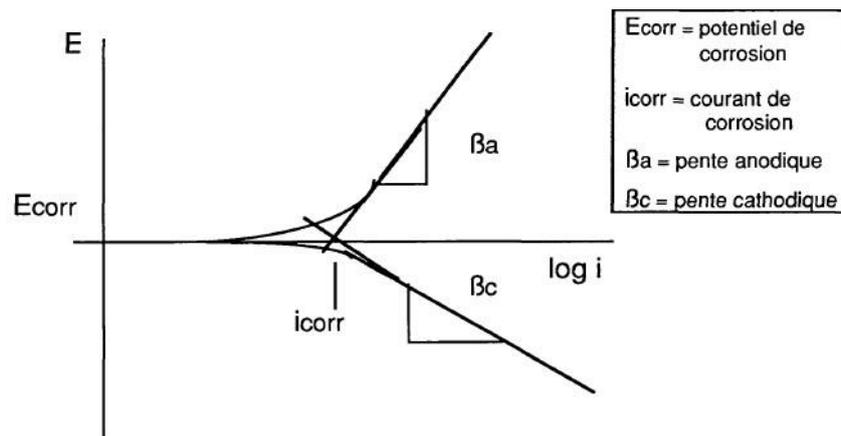
$\eta_a$  et  $\eta_c$  représentent respectivement les surtensions anodique et cathodique

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

$i$  est la densité de courant électrique ( $\mu A/cm^2$ )

$i_{\text{corr}}$  est le courant de corrosion ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )

La figure 2.3. illustre les variations du potentiel en fonction du courant électrique selon la relation de Tafel. A partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ).



**Figure 2. 3.** Variations du potentiel  $E$  en fonction de  $\log i$  et représentation des droites de Tafel [44].

#### 2.4.12. Equation de Stern et Geary

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance à la polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante :

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|) i_{\text{corr}}} \quad (2.7)$$

Où :

$R_p$  est la résistance à la polarisation

$\beta_a$  et  $\beta_c$  représentent les pentes de Tafel.

La résistance à la polarisation est déterminée en évaluant la tangente de la courbe de polarisation à  $i=0$  au voisinage du potentiel de corrosion.

#### 2.4.2. Méthode de la perte de masse

La méthode de la perte de masse ou méthode pondérale, consiste à évaluer le taux de corrosion d'un échantillon plongé dans un milieu corrosif. Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante :

$$T = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 365 \quad (2.8)$$

T : taux de corrosion d'un échantillon en (g/cm<sup>2</sup>.an)

S : surface soumise au test en (cm<sup>2</sup>).

t : temps de l'expérience en (jours).

$\Delta m$  : différence de masse en (g).  $\Delta m = m_i - m_f$  (i : avant le test, f : après le test).

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude. Nous allons présenter, dans une première partie, les conditions d'élaboration, par électrodéposition, des couches minces de nickel sur des substrats en cuivre en variant le temps de déposition ainsi que le matériel et le dispositif expérimental utilisé. Dans la deuxième partie, les résultats obtenus par voltamétrie cyclique et par chronoampérométrie sont présentés et discutés. Ces techniques électrochimiques ont été utilisées pour suivre les mécanismes de formation et la cinétique de déposition des couches minces de nickel. Enfin, la dernière partie porte sur l'évaluation de la performance des dépôts obtenus en étudiant leur résistance à la corrosion par la méthode de la masse perdue et celle de Tafel.

### 3. 1. Elaboration des échantillons

#### 3.1.1. Produits chimiques et matériel utilisé

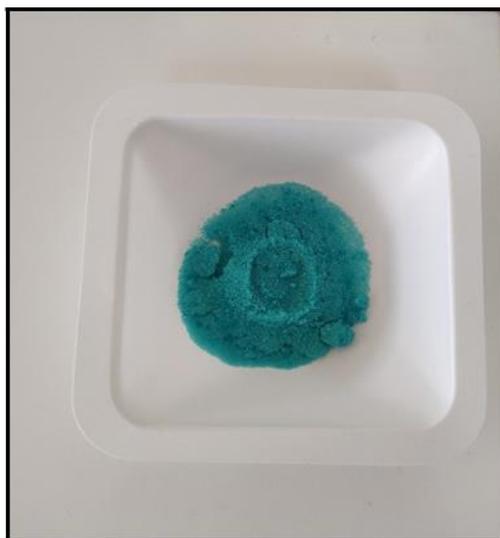
##### 3.1.1.1. Produits chimiques

Pour l'élaboration des couches minces de nickel et la préparation des différents bains électrolytiques, nous avons utilisé les produits chimiques regroupés dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1.** Produits chimiques utilisés pour la préparation des bains.

| Noms des produits             | Formule chimique     |
|-------------------------------|----------------------|
| Acide borique                 | $H_3BO_3$            |
| Sulfate de Nickel(II)         | $NiSO_4$             |
| L'eau distillée               | $H_2O$               |
| Acétone                       | $C_3H_6O$            |
| Chlorure de sodium            | $NaCl$               |
| Laurylsulfate de sodium (SDS) | $C_{12}H_{25}NaO_4S$ |
| Sulfate de sodium             | $Na_2SO_3$           |

La source de nickel utilisée est le sulfate de Nickel ( $NiSO_4$ ) (figure 3. 1). C'est un composé inorganique sous forme anhydre qui peut également se présenter sous forme hydratée. Ce composé est très soluble dans l'eau.



**Figure 3.1.** Photographie de la poudre du Sulfate de Nickel utilisée.

### 3.1.1.2. Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour la préparation des échantillons est répertorié dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2.** Matériel utilisé pour la préparation des échantillons.

| Matériel                | Marque                      |
|-------------------------|-----------------------------|
| pH mètre                | HANNA instruments (HI 2210) |
| Agitateur magnétique    | AGIMATIC-N                  |
| Balance électronique    | CHAUS (Pioneer)             |
| Ordinateur              | ----                        |
| Potensostat galvanostat | VoltaLab (PGP201)           |
| Cellule électrochimique | ----                        |

La figure 3.2 montre une photographie des différents éléments utilisés au cours des expériences d'élaboration des couches minces de nickel.



**Figure 3.2.** Photographie des différents éléments utilisés

### 3. 1. 2. Montage expérimental

Les expériences d'électrodéposition des couches minces de Ni ont été réalisées en utilisant une chaîne électrochimique constituée des éléments suivants : (i) le potentiostat-Galvanostat, (ii) la cellule électrochimique, (iii) les électrodes, (iv) l'électrolyte.

#### 3.1.2.1. Potentiostat-Galvanostat

Un potentiostat-Galvanostat Voltalab 40 PGZ301 (figure 3.3) commandé par un microordinateur grâce au logiciel VoltaMaster 4, permettant le contrôle des données et le choix de la technique électrochimique utilisée. Ce dispositif offre la possibilité d'effectuer des mesures selon la méthode choisie (voltampérométrie cyclique ou chronoampérométrie).



**Figure 3. 3.** Photographie du potentiostat-Galvanostat Voltalab 40PGZ301

#### 3. 1. 2. 2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour la réalisation des électrodépôts de Ni est une cellule d'électrolyse en verre PYREX à double paroi d'un volume de 50 ml (figure 3. 4). Cette cellule porte un couvercle à quatre orifices dont trois permettent le passage des électrodes et le quatrième est réservé au dégazage permettant de travailler en milieu désaéré.



**Figure 3. 4.** Photographie de la cellule électrochimique utilisée

### **3. 1. 2. 3. Les électrodes**

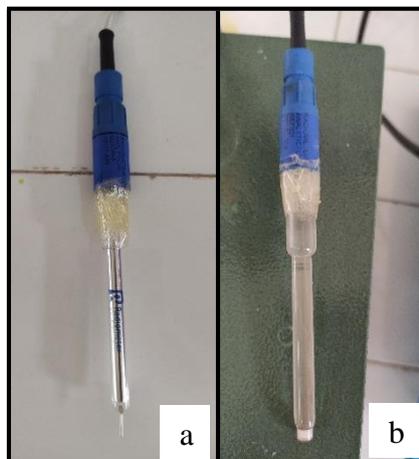
Le système utilisé dans cette étude est celui à trois électrodes (figure 3. 4) :

#### **a- Contre électrode**

La contre électrode (ou électrode auxiliaire ou anode) utilisée tout au long de notre travail est un fil de platine de 1mm de diamètre (figure 3. 5-a). Son rôle est de protéger l'électrode de référence d'un courant qui la traverse en son absence, est permet par la suite d'assurer la liaison électrique avec l'électrode de travail. Afin d'établir une répartition homogène des lignes de courant favorables aux mesures électrochimiques et permettant l'obtention d'une couche uniforme et non rugueuse, la contre électrode l'électrode est placée parallèlement à l'électrode de travail.

#### **b- Electrode de référence**

L'électrode de référence est de type argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl). Elle est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent (AgCl) trempé dans une solution saturée de KCl et AgCl (figure 3.5-b). Son potentiel à 0°C est de 0.22 V/ENH.



**Figure 3. 5.** Photographie des électrodes utilisées

(a) contre électrode ; (b) électrode de référence.

### c- Electrode de travail

L'électrode de travail est une plaque en cuivre de forme rectangulaire de dimensions (1 x 2 cm<sup>2</sup>). Il est intéressant de noter que la préparation de ces électrodes de travail joue un rôle très important sur les résultats obtenus (le tracé des courbes et la qualité des dépôts) .

### 3.1.3. Mode opératoire

#### 3.1.3.1. Préparation des substrats

Il est nécessaire de préparer la surface des substrats avant d'effectuer le dépôt. Cette étape est capitale car la préparation du substrat vise à assurer une adhésion adéquate au substrat et une bonne uniformité de la couche déposée.

Avant chaque manipulation, le substrat subit un traitement préalable de lavage et dégraissage. Les étapes de traitement de surface de substrat en cuivre sont les suivantes :

- Traitement mécanique : on applique un polissage mécanique des deux surfaces en utilisant des papiers contenant des particules abrasives de taille fine et contrôlée. -

Traitement chimique : se fait par immersion du substrat dans une solution d'acide sulfurique pendant 30 jusqu'à 60 secondes.

- 1<sup>er</sup> Rinçage : le rinçage du substrat se fait par l'eau distillée.
- Dégraissage par solvant : le substrat est placée dans un bain d'acétone d'une façon qu'elle soit totalement immergée pendant 5 minutes.
- 2<sup>ème</sup> Rinçage : on fait un rinçage deux à trois fois à l'eau distillée.
- Séchage : le séchage du substrat se fait avec un papier absorbant.

Suite à l'étape de préparation, l'électrode de travail doit être soigneusement pesée puis placée à la borne négative du générateur.

### 3.1.3.2. Composition des bains électrolytiques

Le choix du bain électrolytique étudié est basé sur deux critères différents à savoir son faible coût et son bon rendement. Pour la déposition des couches minces de nickel et l'étude des différents phénomènes électrochimiques (étude par C.V, par chronoampérométrie et la résistance à la corrosion) nous avons préparé 3 bains (électrolyte support, bain au sulfate de nickel, bain au sulfate de nickel + SDS), dont la composition chimique est présentée dans le tableau 3.3.

**Tableau 3. 3.** Composition chimique des bains électrolytiques étudiés.

| Electrolyte support             |                       | Bain de Nickel                  |                       | Bain de Nickel + SDS            |                       |
|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Composés chimiques              | Concentration (mol/l) | Composés chimiques              | Concentration (mol/l) | Composés chimiques              | Concentration (mol/l) |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.2                   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.2                   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.2                   |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 0.2                   | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 0.2                   | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>  | 0.2                   |
| NiSO <sub>4</sub>               | -                     | NiSO <sub>4</sub>               | 0.2                   | NiSO <sub>4</sub>               | 0.2                   |
| SDS                             | -                     | SDS                             | -                     | SDS                             | 0.05                  |

### 3.1.3.2. Conditions d'élaboration

Les couches minces de nickel ont été préparées sous les conditions opératoires regroupées dans le tableau 3. 4.

**Tableau 3. 4.** Conditions expérimentales pour la déposition des couches de nickel.

| Temps de déposition<br>(min) | Potentiel de déposition<br>(Volts) | Température<br>(C) | pH   |
|------------------------------|------------------------------------|--------------------|------|
| 5, 10, 15, 20, 30            | 0.9                                | 27                 | 3.03 |

### 3. 2. Etude par voltampérométrie cyclique

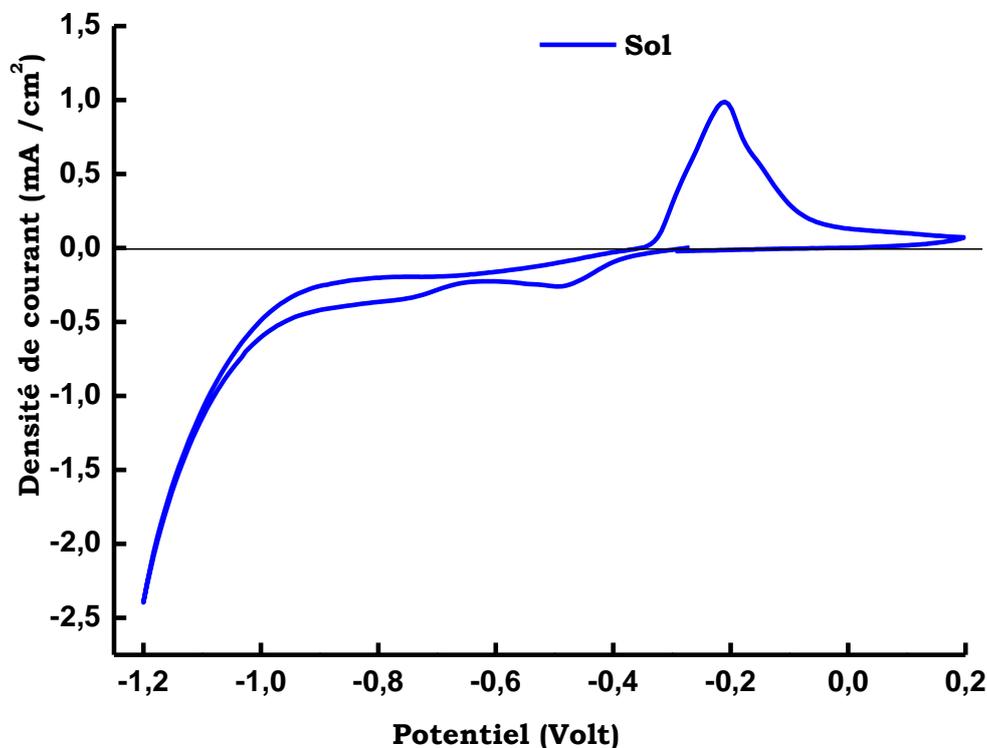
La complexité du processus d'électrodéposition est liée à la nature de la solution étudiée faisant intervenir plusieurs réactions électrochimiques telles que la réduction des espèces électroactives et la réaction de dégagement d'hydrogène. La voltampérométrie cyclique est largement utilisée dans le but d'analyser le comportement électrochimique des solutions étudiées en présence du substrat [45]. Dans le but de comprendre le processus de formations des couches de nickel sur les substrats en cuivre, nous avons d'abord suivi, par voltampérométrie cyclique, le comportement du substrat en présence de l'électrolyte support. Ensuite, nous avons étudié les voltammogrammes obtenus dans un bain contenant les espèces de Ni puis dans un bain contenant les ions de Ni et ceux de l'additif organique Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). La composition chimique des différents bains étudiés est présentée dans le tableau 3. 1. La vitesse de balayage est de 10 mV/s dans le domaine des potentiels compris entre -1.2 V Ag/AgCl et 0.2V Ag/AgCl. La courbe correspondante  $I = f(E)$  représente les variations de la densité du courant faradique en fonction du potentiel de polarisation du substrat en Cu.

#### 3.2.1. Electrolyte support

Le voltampérogramme correspondant au substrat en Cu plongé dans l'électrolyte support contenant l'acide borique  $H_3BO_3$  et le sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  est représenté sur la figure 3. 6. Sachant que cette solution ne contient pas d'ions métalliques, les deux réactions possibles qui peuvent se produire à la surface du substrat sont la réaction de la réduction de l'acide borique suivie de la réaction de dégagement d'hydrogène. Ainsi les variations du courant cathodique observées autour de - 0.48 V Ag/AgCl sont attribuées à la réaction de réduction des molécules de l'acide borique [46]. En se déplaçant vers les potentiels négatifs, le procédé est accompagné de la production de l'hydrogène moléculaire selon la réaction suivante :



Au balayage retour, le pic observé est caractéristique de l'oxydation du substrat en cuivre.



**Figure 3. 6.** Voltampérométrie du substrat en Cu immergé dans l'électrolyte support

### 3.2.2. Bain de sulfate de nickel

Nous avons également étudié la réponse de notre électrode de travail plongée dans le bain contenant en plus de l'électrolyte support les ions de nickel dont la composition chimique est représentée dans le tableau 3. 3. La courbe voltampérométrique ainsi obtenue dans l'intervalle de potentiel de 0 à -1.2 V en balayage aller et de -1.2 V à 0.2 V en balayage retour est montrée sur la figure 3. 7. Durant le balayage aller, on observe une diminution du courant cathodique autour d'une valeur du potentiel de l'ordre de -0.8 V Ag/AgCl caractéristique de la réduction des ions du nickel selon la réaction suivante :



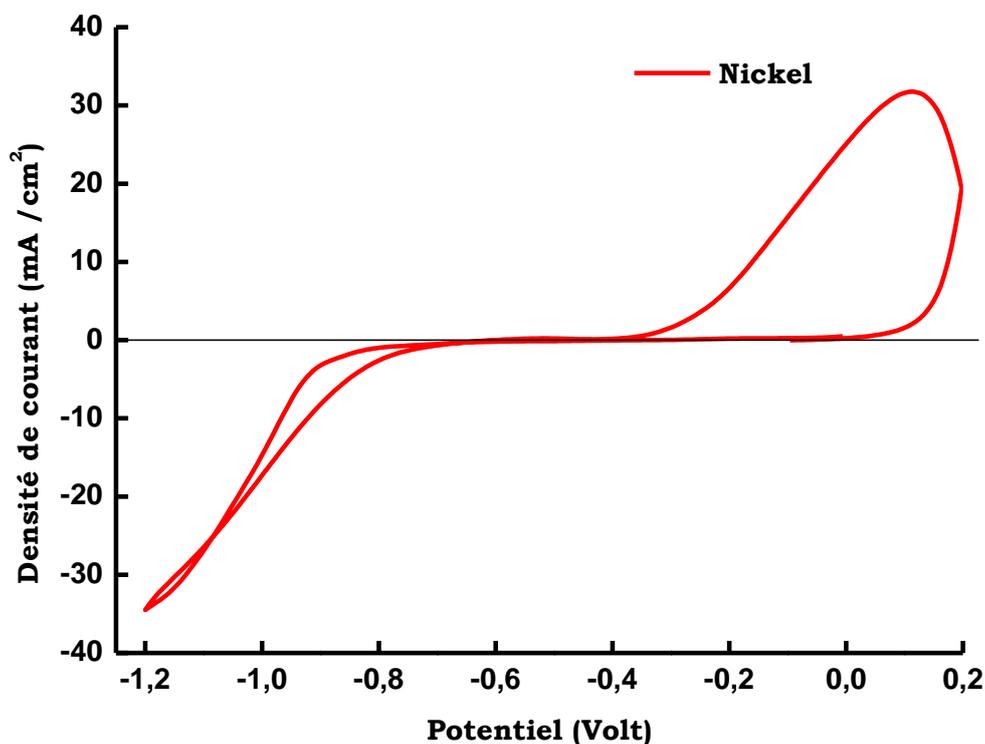
Après ce pic, on observe une augmentation significative du courant cathodique probablement liée à la réduction des protons et la réaction de dégagement d'hydrogène.

En effet, en phase aqueuse acide, le processus d'électrodéposition des métaux est souvent accompagné de la réaction de dégagement d'hydrogène [47].

Pour le balayage retour, on observe également un pic anodique autour 0.1 V Ag/AgCl. Ce pic est lié à l'oxydation de la cathode en cuivre et la dissolution de la couche de Nickel formée au cours du balayage allé selon la réaction d'oxydation du nickel suivante :



Il est également possible de noter la présence d'une boucle de croisement de la branche anodique et cathodique typique des phénomènes de nucléation et croissance sur le substrat en cuivre [48].



**Figure 3. 7.** Voltampérogramme du substrat en Cu immergé dans l'électrolyte contenant les ions de Ni.

### 3.2.3. Electrolyte aux ions de nickel et SDS

Afin d'étudier l'effet des additifs sur la réduction du nickel, nous avons immergé l'électrode en Cu dans un électrolyte contenant en plus de l'électrolyte support, les ions

de nickel ainsi que ceux de l'additif organique (SDS). La composition chimique de l'électrolyte utilisé dans ce cas est regroupée dans le tableau 3. 3. La figure 3. 8 montre la courbe voltampérométrique correspondante. On remarque que pour le balayage aller vers les potentiels négatifs, un courant de réduction cathodique apparaît à partir d'un potentiel de l'ordre de -0.8 V liée à la réduction des ions de nickel suivi d'une augmentation importante du courant cathodique à des potentiels plus négatifs liée à la réduction des protons [53]. Au balayage retour, un pic d'oxydation similaire à celui observé sur le voltamogramme de l'électrolyte au sulfate de nickel est détecté. Ce pic est caractéristique de la dissolution de la couche de nickel déjà formée et l'oxydation de la surface du cuivre [54]. Le croisement des courbes cathodique et anodique est également observé dans ce cas. Ce phénomène est souvent observé sur les voltampérogrammes cycliques dans le cas des processus de nucléation et croissance [54].

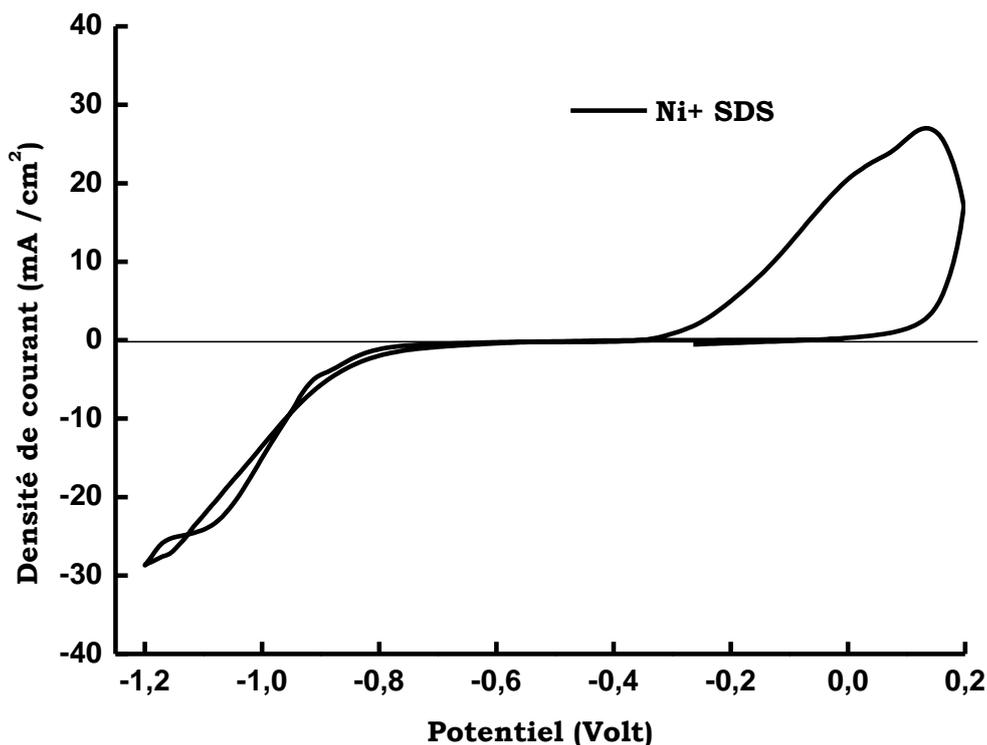


Figure 3. 8. Voltampérométrie du substrat en Cu immergé dans l'électrolyte contenant les ions de Ni en présence de l'additif SDS.

### 3. 3. Etude par chronoampérométrie

#### 3. 3.1. Analyse des chronoampérogrammes

Le processus de formation des couches minces de nickel sur l'électrode en cuivre a été analysé par chronoampérométrie en appliquant un potentiel constant de valeur égale à  $-0.9$  V Ag/AgCl. Ainsi, les courbes transitoires courant-temps  $I=f(t)$  obtenues après différents temps de déposition sont représentées sur la figure 3. 9.

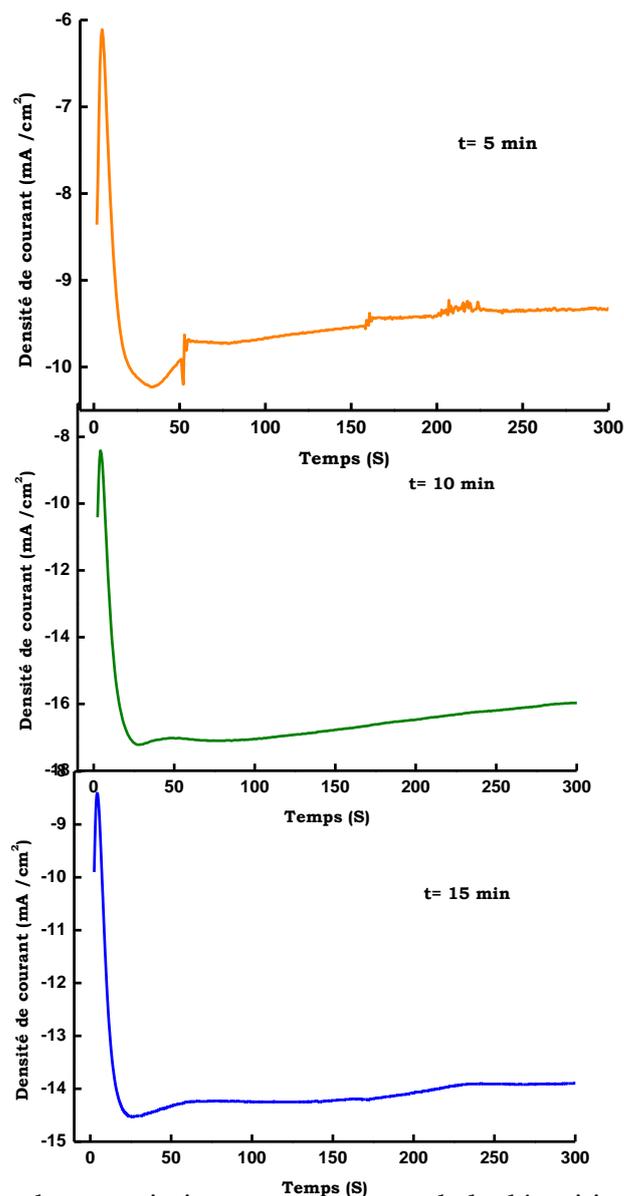


Figure 3. 9. Courbes transitoires courant-temps de la déposition des couches minces de Ni pour différents temps de déposition.

En général, les courbes possèdent la même allure, pour les temps de déposition étudiés. La figure 3.9 montre que l'évolution du courant en fonction du temps de déposition peut être décrite par trois régions différentes :

- La première région : il y a une augmentation rapide du courant correspondant à la charge de la double couche et la formation des premiers germes de nickel sur la surface du substrat en cuivre.
- La deuxième région : le courant augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale ( $i_{\max}$ ) après un temps maximal ( $t_{\max}$ ). Cette augmentation correspond à l'augmentation du nombre de germes sur la surface du substrat.
- La troisième région : montre une légère diminution du courant suivi d'un palier où la densité du courant cathodique demeure presque constante. A ce stade, se produit la croissance des germes déjà formés.

### 3.3.2. Caractéristiques physiques de la couche déposée

#### 3.3.2.1. Masse du métal déposé

##### a) Valeur expérimentale

La masse du nickel déposé sur des électrodes en cuivre a été réalisée en pesant soigneusement la cathode avant et après la réaction. Ainsi, la valeur expérimentale de la masse de la couche de nickel déposée notée  $m_d$  est déterminée à partir du calcul de la différence entre la masse du substrat avant la déposition ( $m_0$ ) et celle de la masse du substrat après la déposition ( $m_f$ ) selon la relation suivante :

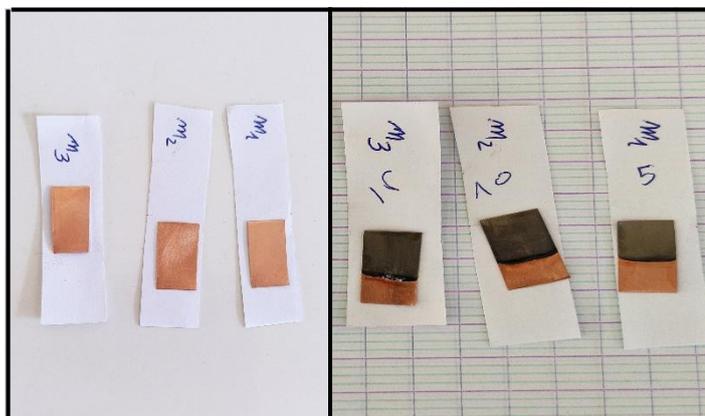
$$m_d = m_f - m_0$$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.5.

**Tableau 3.5.** Valeurs expérimentales de la masse du nickel déposé.

| Temps (min) | $m_0$ (g) | $m_f$ (g) | $m_d$ (g) |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| 5           | 0.336     | 0.3372    | 0.0012    |
| 10          | 0.374     | 0.3765    | 0.0025    |
| 15          | 0.2944    | 0.2981    | 0.0037    |
| 20          | 0.3277    | 0.3317    | 0.004     |
| 30          | 0.4041    | 0.4108    | 0.0067    |

La figure 3. 10 illustre les photographies des substrats en cuivre avant et après déposition du nickel.



**Figure 3. 10.** Photographies des substrats avant et après déposition du nickel.

### b) Valeur théorique de la masse déposée

La masse théorique du nickel déposé est calculée par la loi de Faraday selon l'équation suivante :

$$m_{th} = \frac{ItM}{2F}$$

Avec :

$m_{th}$  : masse théorique du nickel déposé (g).

I : intensité du courant (A)

t : temps de déposition (s)

M : masse molaire du nickel ( $M = 58.6934$  g/mol)

F : Constante de Faraday ( $F = 96500$  C/mol)

Nous avons choisi le courant de réduction des protons comme le courant d'électrolyse. Ce dernier a une valeur constante soit  $I = 0.017$  A. Les valeurs de la masse théorique ainsi obtenues sont répertoriées dans le tableau 3. 6.

**Tableau 3. 6.** Valeurs théoriques de la masse du nickel déposé

| Temps (min) | Masse théorique $m_{th}(g)$ |
|-------------|-----------------------------|
| 5           | 0.0015                      |
| 10          | 0.0031                      |
| 15          | 0.0046                      |
| 20          | 0.0062                      |
| 30          | 0.0093                      |

**3.3.2.2. Rendement de la réaction**

Le rendement d'une réaction de dissolution sur une anode ou de déposition au niveau d'une cathode peut nous orienter sur les phénomènes qui agissent sur les deux sièges des réactions dans une cellule électrochimique.

Le rendement,  $r$ , de la réaction d'électrodéposition appelé rendement Faradique est calculé par le rapport entre la valeur expérimentale de la masse de la matière déposée,  $m_d$ , et la valeur de la masse théorique de celle-ci,  $m_{th}$ , selon l'équation 3.5

$$r = \frac{m_{dép}}{m_{th}} * 100$$

Les résultats du rendement de la réaction de déposition du nickel sont regroupés dans le tableau 3. 7.

**Tableau 3. 7.** Valeurs du rendement de la réaction de déposition du nickel.

| Temps (min) | $m_d(g)$ | $m_{th}(g)$ | Rendement (%) |
|-------------|----------|-------------|---------------|
| 5           | 0.0012   | 0.0015      | 80            |
| 10          | 0.0025   | 0.0031      | 80.64         |
| 15          | 0.0037   | 0.0046      | 80.43         |
| 20          | 0.004    | 0.0062      | 64.51         |
| 30          | 0.0067   | 0.0093      | 72.04         |

On constate que les valeurs du rendement de la réaction de déposition du nickel sont comprises entre 65 et 80 %.

### 3.3.2.3. Épaisseur de la couche déposée

Les valeurs de l'épaisseur de la couche de nickel déposée ont été estimées à partir de l'équation 3.6

$$e = \frac{m}{\rho S}$$

Avec :

$e$  : épaisseur de la couche de Ni déposée (cm)

$m$  : masse expérimentale de la couche de Ni déposée (g)

$S$  : surface immergée du substrat ( $S = 2.2 \text{ cm}^2$ )

$\rho$  : masse volumique du métal déposé ( $\text{g/cm}^3$ ) (pour le nickel :  $\rho = 8.908 \text{ g/cm}^3$ ).

Le tableau 3. 8 regroupe les valeurs des épaisseurs des couches de nickel obtenues pour pendant différents temps de déposition.

**Tableau 3. 8.** Valeurs de l'épaisseur de la couche du nickel déposé.

| Temps de déposition (min) | Épaisseur ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------------------|-----------------------------|
| 5                         | 0.4                         |
| 10                        | 1.2                         |
| 15                        | 1.8                         |
| 20                        | 2                           |
| 30                        | 3.4                         |

La figure 3.11. Montre les variations de l'épaisseur de la couche de nickel déposée en fonction du temps de déposition. On constate que l'épaisseur de la couche de nickel déposée augmente de façon presque linéaire avec l'augmentation du temps de déposition.

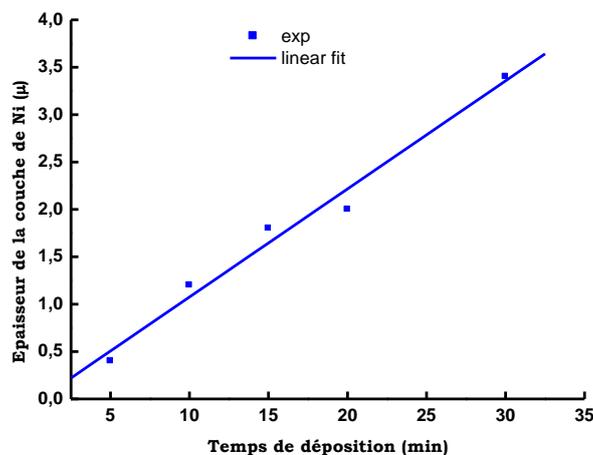


Figure 3. 11. Variations de l'épaisseur de la couche de nickel en fonction du temps de déposition.

### 3.4. Résistance à la corrosion

Le phénomène de corrosion est considéré comme le résultat d'une interaction entre une matrice métallique et son milieu environnant. Cette interaction physico chimique qui se produit sous forme d'une réaction d'oxydo réduction a pour conséquence de **provoquer** des modifications des propriétés du métal qui se manifestent souvent par la dégradation fonctionnelle de ce dernier.

#### 3.4.1. Conditions des tests de corrosion

Le comportement vis-à-vis de la corrosion des dépôts de nickel obtenus après différents temps de déposition a été étudié à température ambiante dans un bain de chlorure de sodium NaCl à 3%.

#### 3.4.2. Méthode de la masse perdue

L'estimation de la masse perdue par corrosion nous permet de déterminer le taux de corrosion. Ainsi, la masse perdue notée,  $\Delta m$ , est représentée par la différence entre la masse finale,  $m_f$ , et la masse initiale,  $m_i$ , de l'échantillon étudié.

$$\Delta m = m_f - m_i$$

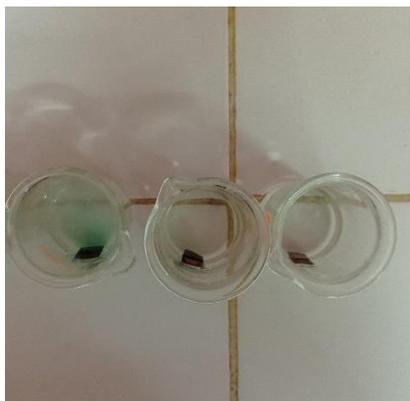
Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante :

$$T = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 365$$

S : surface immergée dans la solution de NaCl (cm<sup>2</sup>)

t : temps d'immersion (jours)

Les tests de corrosion sont réalisés par immersion des échantillons dans une solution de NaCl à 3 % (figure 3.12) pendant une durée de 6 jours. Les échantillons étudiés sont : un substrat en cuivre, une couche de nickel déposée sur le cuivre pendant 5 min et une couche de nickel déposée pendant 15 min. L'observation visuelle des dépôts après immersion a montré que les revêtements du nickel ont subi une attaque par une corrosion par piqure qui est le type le plus dangereux de corrosion.



**Figure 3.12.** Photographie du substrat en cuivre et des couches de Ni (5 et 15 min) ; immergés dans la solution de NaCl.

**Tableau 3.9 :** Taux de corrosion des différents échantillons étudiés.

| Echantillons          | $m_i$ (g) | $m_f$ (g) | $\Delta m$ (g) | Taux de corrosion (mm/an) |
|-----------------------|-----------|-----------|----------------|---------------------------|
| Cuivre                | 0.3070    | 0.3058    | 0.0012         | 0.09125                   |
| Couche de Ni (5 min)  | 0.4431    | 0.4406    | 0.0025         | 0.19010                   |
| Couche de Ni (15 min) | 0.3535    | 0.3530    | 0.0005         | 0.03802                   |

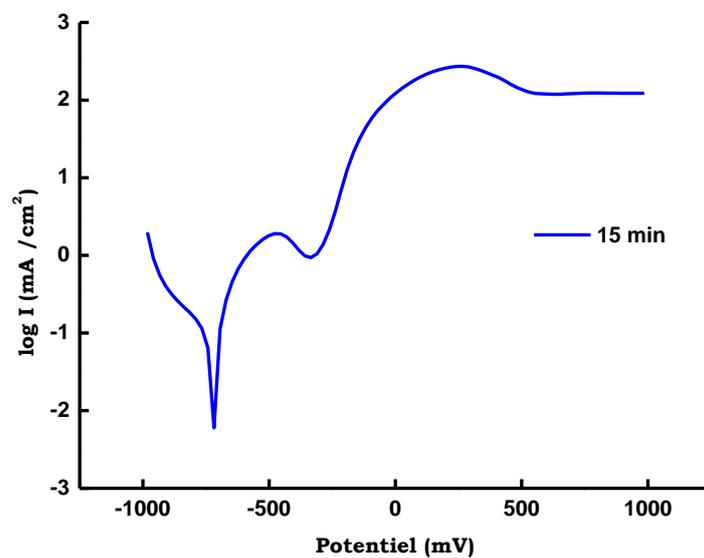
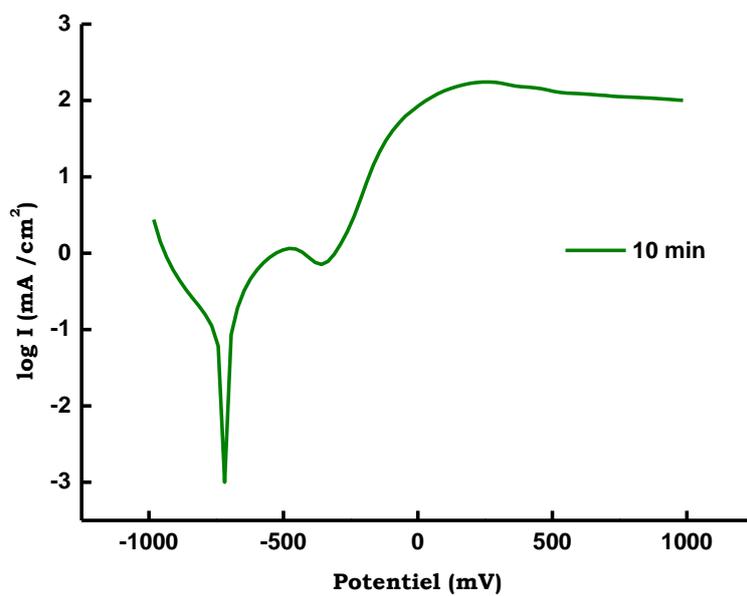
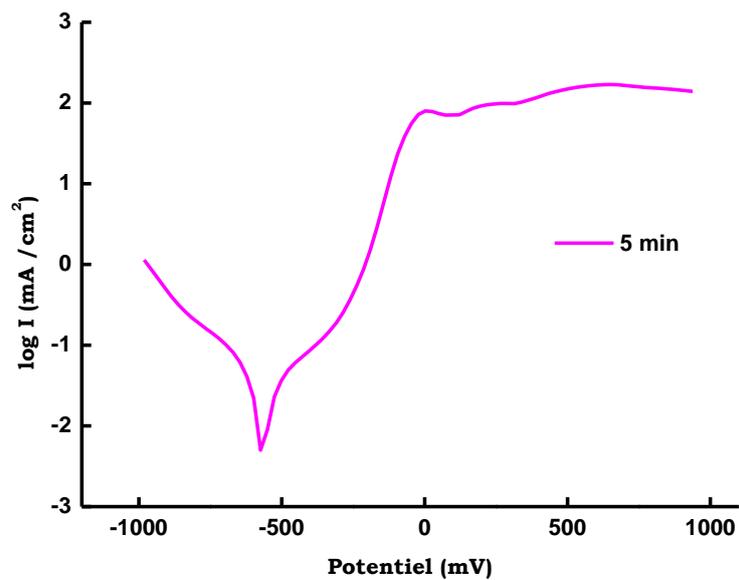
On remarque que le taux de corrosion de la couche de nickel déposée pendant 15 min présente le plus faible taux de corrosion. Ce résultat peut être associé à la valeur de l'épaisseur de cette couche.

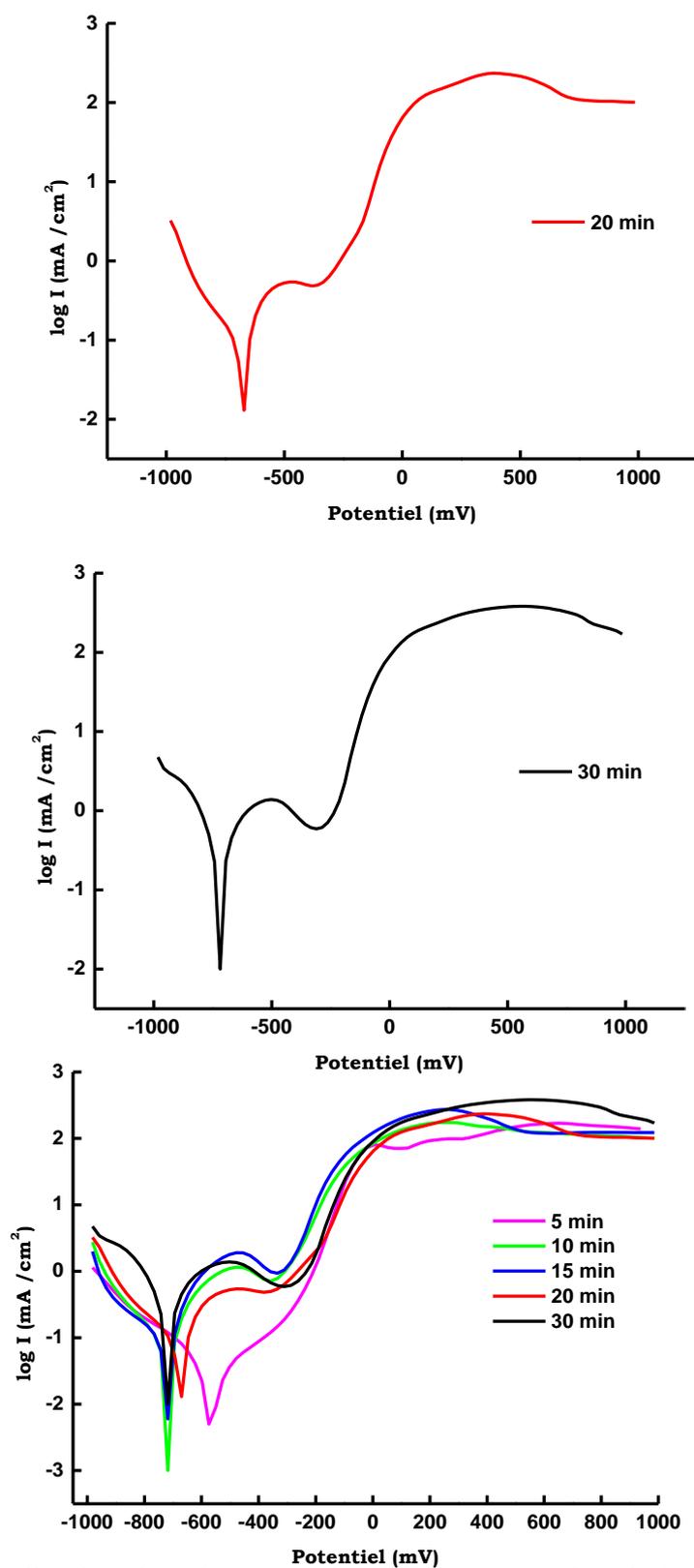
### 3.4.3. Les courbes de Tafel

Les courbes de polarisation traduisant les variations du potentiel en fonction du logarithme décimal de la densité de courant ( $E = f(\log(i))$ ) sont représentées sur la figure 3.13. On note que ces courbes présentent la même allure. Ceci indique que les mécanismes réactionnels cathodique et anodique sont identiques.

La figure 3.13 peut être décrite par la présence de deux domaines séparés par un pic correspondant à  $E_{\text{corr}}$  et  $\log(i_{\text{corr}})$ .

- Domaine cathodique : de 0 à  $E_{\text{corr}}$ .
- Domaine anodique : de  $E_{\text{corr}}$  à  $E$ .





**Figure 3.13 :** Courbes de polarisation des différentes couches de Ni dans le milieu NaCl.

Pour les différents temps de déposition, les valeurs du potentiel de corrosion,  $E_{\text{corr}}$ , et du courant de corrosion,  $i_{\text{corr}}$ , sont regroupées dans le tableau 3.10.

**Tableau 3.10** : Valeurs du potentiel et du courant de corrosion pour différents dépôts

| Temps (min) | E <sub>corr</sub> (mV) | Log i <sub>corr</sub>   (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------|------------------------|---|
| 5           | -565                   | 2.3   |
| 10          | -719.2                 | 3.1   |
| 15          | -721                   | 2.2   |
| 20          | -640.2                 | 2   |
| 30          | -720.5                 | 1.9   |

D'après ces résultats, on remarque que la plus faible valeur du courant de corrosion  $i_{\text{corr}} = 79.43 \text{ mA/cm}^2$  est obtenue pour la couche de nickel déposée pendant 30 min

## Conclusion générale

Dans ce travail, des couches minces de nickel déposées sur un substrat en cuivre ont été préparées par la méthode électrochimique dite électrodéposition en utilisant un bain de sulfate. L'étude a confirmé la réduction des ions de nickel et la formation d'une couche mince sur la surface du substrat.

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse électrochimique qui a été utilisée pour déterminer le potentiel de réduction du nickel dans les conditions opératoires étudiées.

L'étude par chronoampérométrie nous a permis de mettre en évidence le mécanisme de nucléation et croissance des germes de nickel sur la surface du substrat.

Les tests de corrosion dans un milieu de NaCl (3 %) sur les couches de nickel obtenues ont été réalisés par la méthode de la masse perdue et le taux de corrosion a été estimé. Par ailleurs, les valeurs du potentiel et du courant de corrosion ont été déterminées par l'analyse des courbes de polarisation de Tafel.

Enfin, nous espérons que les résultats de ce modeste travail servent de point de départ permettant d'obtenir des résultats meilleurs et plus précis en étudiant l'effet d'autres paramètres sur les propriétés des couches minces telles que la température, le pH, le potentiel appliqué....

## REFERENCES

### BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Abdellah Moustaghtir, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photo protection du polycarbonate », Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal-France, 25/11/2004.
- [2] Bhim Prasad Kafle, “Chemical Analysis and Material Characterisation by Spectrophotometry”, Kathmandu University, Kavre, Nepal, ELSEVIER (2020).
- [3] <https://www.jeol.co.jp/en/science/eb.html>
- [4] Arnaud Le Febvrier, « Couches minces et multicouches d'oxydes ferroélectrique et diélectrique pour applications en hyperfréquences » Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1-France, 15/10/2012.
- [5] Hamza Smail, « Elaboration des couches minces à base de nickel », Mémoire de Master, Université Arbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi (2015).
- [6] Ouassila Boudrifa, « Mecanisme de formation des couches minces de fer-nickel obtenues par PVD », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif, 14/11/2010.
- [7] <https://kerdry.com/applications-des-revetements-couches-minces/>
- [8] Abdelhamid Benhaya, « couche minces 1<sup>re</sup> partie : notions de base », document de cours. Université Batna 02, 2008.
- [9] Hanane Chaouni Benabadallah, «étude de l'évolution de la texture cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodéposition » Thèse de Doctorat, Université de Metz, 29/06/1995.
- [10] Nzone Fomena Nadege, « Développement d'électro catalyseurs à base de platine pour la détection de l'ammoniaque », Thèse de Doctorat, Université du Québec, 29/06/2017.
- [11] Morgan Allemand, « Synthèse et caractérisation de films minces électro déposés de cuivre-palladium », Mémoire du grade de Maitre en sciences, Université du Québec (2011).

- [12] D. Landot, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [13] P. Piessen, Chromatation, techniques de l'ingénieur 4-1989, pp M1555.
- [14] L. Antropov, Electrochimie Théorique, Moscou, 1965. (In Christophe Léger Thèse de doctorat).
- [15] R. H Rousselot, Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [16] B. Termillon, Electrochimie analytique et réactions en solution, (tome 2), Masson, Paris, (1993).
- [17] A.J. Bard, L.R. Faulkner, « Electrochemical methods: Fundamental and Applications » (2<sup>nd</sup> ed), John Wiley and sons, INC, New York, (2001).
- [18] [https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_Crystallization.html](https://www.mt.com/be/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_Crystallization.html)
- [19] Naima Mansouri, « cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni dans un bain sulfate », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, 03/10/2013.
- [20] G. Gunnawardena et al, J. Electroanal. Chem. 138, p. 37. 30 (1982).
- [21] B. R. Scharifker et al, Electrochim. Acta. 28, 879 (1983).
- [22] K. Daoudi, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1 (2003).
- [23] B. Le Gorrec "Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale" Edt. Masson. Paris (2005).
- [24] Labidi Herissi, « Elaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semi-conductrices et transparentes d'oxyde de zinc : perfectionnement du système de dépôt », Mémoire de Magister, Université Larbi ben M'hidi-Oum el Bouaghi, 08/03/2008.
- [25] DAVID K. Gosser, Jr «Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms», VCH Publishers, New York, (1994).
- [26] FOTSING Isabelle « étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques », Mémoire du diplôme de maîtrise en sciences appliquées, Ecole Polytechnique de Montréal, Août 2015.

- [27] D.Pletcher et al, Instrumental Methods in Electrochemistry, Woodhead Publishing, page181.
- [28] A. J. Bard, H. R. Faulkner, « Electrochemical method Fundamentals and Applications», John Wiley & Sons 2 (2001).
- [29] M. Mohamedi, Cours d'électrochimie « Voltampérométrie ; chronoampérométrie» Institut Nationale de la Recherche Scientifique, Énergie Matériaux et Télécommunications Varennes, Université du Québec (2014).
- [30] <http://www.physique-et-matiere.com/nickel.php>
- [31] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/nickel/2proprietes/>
- [32] Patricke BENABEN et Frédéric DURUT, « Nickelage électrolytique caractéristiques », Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, Techniques de l'ingénieur, 3<sup>e</sup> édition, Référence Internet M1610.
- [33] Patricke BENABEN et Frédéric DURUT, « Nickelage électrolytique Mise en œuvre », Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, Techniques de l'ingénieur, 3<sup>e</sup> édition, Référence Internet M1611.
- [34] Henni Abderahim, Mémoire de Master « Co-deposition des dépôts composites Ni/Mo en présence d'un additif organique», Université Mohamed Khider-Biskra, (2015).
- [35] <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-cuivre-premier-metal-travaille-homme-779/page/2/>
- [36] Yves Bade, «Cuivrage électrolytique » Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, Techniques de l'ingénieur, Référence Internet M1605-1-.
- [37] Hassine Ferid Ayedi «Cuivrage chimique et électrolytique en milieu acide » Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, Techniques de l'ingénieur, 3<sup>e</sup> édition, Référence Internet M1605 v2.
- [38] Tarek Djedid, Mémoire de Master «Etude de l'effet de la corrosion des armatures sur la durabilité des ouvrages en béton armé», Université Mohamed Khider-Biskra, (2012).

- [39] G. Daufin, J.Talbot « Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages», Le Lait, INRA Editions, 01/01/1971.
- [40] Lise Lavigne, « évaluation d'essais de corrosion réalisés en laboratoire et dans un épurateur humide », Mémoire présenté à l'université du Québec comme exigence partielle, (1991).
- [41] Saida Mamri, « comportement à la corrosion des revêtements à base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre », Thèse de Doctorat, Université Mohamed khider-Biskra, (2017).
- [42] Emeline Haux, « corrosion d'un type de minivis d'agrèage orthodontique en Ti6Al4V » Mémoire de Orthodontie, Université de Lorraine, France1(2014).
- [43] Salim Boussaggama, «Caractérisations des dépôts Ni-TiO<sub>2</sub> élaborés par la voie électrochimique», Mémoire de Master, Université Mohamed khider-Biskra (2015).
- [44] D. William, Jr. Callister, « Science et Génie des Matériaux», Editions Modulo, janvier 2001,pp 505-520.
- [45] Konrad Elier, Halina Krawiec, Iryna Kozina, Jordi Sort, Eva Pellicer ; «Electrochemical characterization of multifunctional electrocatalytic mesoporous Ni-Pt thin film in alkaline and acidic media»; *Electrochimica Acta* .2020.
- [46] K-M. Yin, B-T. Lin. « Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron nickel»; *Surface and Coating Technology*78 (1996)205-210.
- [47]Yundan Yu, Lixia Sun, Hongliang Ge, Guoying Wei, Li Jiang; «Study on Electrochemistry and Nucleation Process of Nickel Electrodeposition», College of Materials Science and Engineering, Jiliang University, China, (2016).
- [48] K. Nehaoua, A. Zouaoui, B. Khaniche, F.Z. Satour and A. Zedadi, Analysis of Kinetic and Nucleation Mechanisms of Electrodeposited Copper on Indium Tin Oxide Thin Film”, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, vol 49,No2,2020.