

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie des procédés

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCE

Filière : Chimie Industrielle

Présentée par
M^{lle} Fatima KESRI

Intitulée

**Contribution à l'étude de l'électrodéposition de l'étain
et à la co-déposition de l'étain par voie électrolytique**

Soutenue le: 05/03/2020

Devant le jury composé de:

Mme Aida BENHAMIDA
M. Abed Mohamed AFFOUNE
M. Abdelaziz SMARA
Mme Sabiha CHOUCANE

Prof. U. Guelma
Prof. U. Guelma
Prof. U. Annaba
Prof. U. Annaba

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinateur

Année universitaire: 2019-2020

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents

La mémoire de mon grand-père

Mes sœurs

Mes nièces

Toute ma famille

****Remerciements****

*Mes remerciements vont d'abord à **Allah** pour m'avoir donné la volonté, la puissance et le courage pour réaliser ce travail.*

*Ma thèse présente mes travaux de recherche qui s'est déroulée au sein du **Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)** de l'Université 8 Mai 1945 Guelma, dans ce cadre je remercie Monsieur le Professeur **Mohamed El Hocine BENHAMZA**, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*J'exprime également mes vifs remerciements au Professeur **Abed Mohamed AFFOUNE** directeur de ma thèse pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Il m'a également poussé et encouragé pour avancer malgré ses occupations. Je lui en remercie infiniment.*

*Je tiens sincèrement à remercier Madame **Aida BENHAMIDA** Professeur à l'Université de Guelma pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*

*Monsieur **Abdelaziz SMARA** et Madame **Sabiha CHOUCANE** Professeurs à l'Université d'Annaba pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce manuscrit.*

Mes remerciements vont aussi et surtout à toutes les personnes qui m'ont apportés leur précieuse aide scientifique pour réaliser ce travail:

***Sihem ABDERRAHMANE** Professeur à l'Université d'Annaba pour avoir mis à ma disposition l'appareillage de la spectroscopie électrochimique d'impédance.*

***Amel SEDDIK** Docteur-Chercheur à l'Unité de Recherche URSM pour l'analyse morphologique et structurale au niveau de l'université de Bingöl- Türkiye.*

***Radouane GRAINE** Docteur-Chercheur à l'Unité de Recherche en Matériaux Avancés, Annaba pour son aide dans les interprétations des spectres de DRX.*

***Said BOUKERCH** Docteur à l'Université de Souk-Ahres pour son aide et qui m'a donnés des discussions intéressantes concernant la simulation des spectres d'impédances.*

***Azzedine GRID** Chercheur à l'Unité de Recherche de matériaux (URMA) pour son aide au cours de la traduction de l'article en anglais.*

Karima BARBARI Docteur et Hanane CHOUIKHI Ingénieur du Laboratoire du Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels à l'Université d'Annaba pour leurs aides de réaliser les analyses de UV-visible.

J'exprime mes remerciements aussi à tous mes amis et mes collègues enseignants de l'Université d'Annaba et surtout Sabrina LADJAMA, Nabila BOUTEMINE, Hama TISSAOUI et Sofiane ACHOURI pour leurs aides, soutiens moraux et ses encouragements permanents.

Je remercie aussi toute l'équipe du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de Guelma ainsi que l'Ingénieur de laboratoire Houda BOUKHDENNA.

Enfin, un grand merci de tout mon cœur à toute ma famille, en particulier à mon feu grand-père, ma mère, mes sœurs et mes nièces, pour m'avoir toujours soutenu et encouragé en tout moment. Je leurs dédie ce travail.

Table des matières

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	vi
Liste des symboles et constantes.....	vii

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

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I.1. Introduction.....	4
I.2. Electrodeposition des métaux.....	4
I.2.1. Principe	4
I.2.2. Etapes de l'électrodeposition.....	5
I.2.3. Aspects thermodynamique et cinétique de l'électrodeposition.....	7
I.2.3.1. Aspect thermodynamique.....	7
I.2.3.2. Aspect cinétique.....	8
I.3. Nucléation électrochimique et croissance cristalline.....	8
I.3.1. Définition de la nucléation.....	8
I.3.2. Types de nucléation.....	9
I.3.3. Aspect cinétique de la nucléation.....	11
I.3.4. Modèles de la nucléation.....	11
I.3.4.1. Modèle de Bewick (2D).....	11
I.3.4.2. Modèle de Scharifker et Hills (3D).....	13
I.3.4.3. Modèle de Palomar-Pardavé.....	14
I.3.5. Croissance cristalline.....	17
I.4. Effet des additifs organiques sur l'électrodeposition et co-déposition des métaux.....	18
I.4.1. Principe d'action d'un additif.....	18
I.4.2. Classification des additifs.....	20
I.5. Propriétés physico-chimiques de l'étain.....	21
I.6. Propriétés physico- chimiques de cuivre.....	22
I.7. Applications de l'étamage électrolytique.....	24
I.8. Bains de l'étamage électrolytique.....	25
I.9. Synthèse des travaux effectués sur la cinétique de l'électrodeposition de l'étain et de cuivre en présence de la thio-urée.....	26
I.9.1. Propriétés électrochimique de la thio-urée.....	26

I.9.2. Etude par voltampérométrie cyclique.....	28
I.9.3. Etude par chronoampérométrie et impédance électrochimique.....	32
I.10. Synthèse des travaux effectués sur la cinétique de l'électrodéposition d'étain et d'étain-cuivre en présence de la triéthanolamine.....	34
I.10.1. Propriétés électrochimique de la triéthanolamine.....	34
I.10.2. Etude par voltampérométrie cyclique.....	34
I.10.3. Etude par chronoampérométrie et impédance électrochimique.....	35
I.11. Problématique et objectifs du travail.....	36
I.12. Conclusion.....	36
I.13. Références bibliographiques.....	37

Chapitre II: Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1. Introduction.....	42
II.2. Composition chimique des bains.....	42
II.2.1. Composition des bains électrolytiques d'étain.....	42
II.2.2. Composition des bains électrolytiques de cuivre et étain-cuivre.....	43
II.3. Préparation des substrats.....	43
II.4. Dispositifs électrochimiques	44
II.5. Techniques de caractérisation.....	46
II.5.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible.....	46
II.5.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	46
II.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
II.6. Méthodes électrochimiques.....	49
II.6.1. Voltampérométrie cyclique.....	49
II.6.2. Chronoampérométrie.....	50
II.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	51
II.7. Conclusion.....	54
II.8. Références bibliographiques.....	55

Chapitre III: Effet de la thio-urée sur l'électrodéposition de l'étain et co-déposition étain-cuivre

III.1. Introduction.....	56
--------------------------	----

III.2. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique d'étain	56
III.3. Etude cinétique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du bain électrolytique de l'étain.....	59
III.4. Etude de la nucléation et évolution d'hydrogène lors de l'électrodéposition de l'étain.....	62
III.5. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique mixte étain-cuivre	67
III.5.1. Comportement de sulfate de cuivre.....	67
III.5.2. Comportement des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre.....	69
III.6. Conclusion.....	71
III.7. Références bibliographiques.....	72

Chapitre IV: Effet de la triéthanolamine sur l'électrodéposition de l'étain et co-déposition étain-cuivre

IV.1. Introduction.....	73
IV.2. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique d'étain.....	73
IV.3. Etude cinétique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du bain électrolytique d'étain.....	76
IV.4. Etude de la nucléation et évolution d'hydrogène lors de l'électrodéposition de l'étain	78
IV.5. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique mixte étain-cuivre.....	82
IV.5.1. Comportement de sulfate de cuivre.....	82
IV.5.2. Comportement des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre.....	84
IV.6. Conclusion.....	85
IV.7. Références bibliographiques.....	86
Conclusion générale et perspectives	87
Annexe 1.....	89
Annexe 2.....	90

ملخص

تمت دراسة آثار التيوريا (TU) والإيثانول أمين (TEA)، على حركية الترسب الكهربائي، الترسب الكهربائي المشترك و كذلك النمو الكهروكيميائي للقصدير إنطلاقاً من أحواض كلوريد القصدير ذات وسط حمضي وذلك بواسطة الفولط مترية الدورية (CV) والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (SIE) و الكرونوأمبيرومترية (CA). أثبتت نتائج CV أن إرجاع القصدير يحدث في مرحلة واحدة و TU يثبط إرجاع أيون القصدير الثنائي في التراكيز العالية بينما TEA في جميع التراكيز. تبين تحاليل SIE أن عملية الترسب الكهربائي للقصدير تتأثر بإضافة TU و TEA تمت دراسة آلية النمو الكهروكيميائي للقصدير باستخدام نموذجين : نموذج Scharifker-Hills (SH) و نموذج Palomar-Pardvé (PP). يشير نموذج SH إلى أن تفاعل انطلاق الهيدروجين و إرجاع القصدير يحدثان معا. تبين المنحنيات التجريبية و النظرية بناءً على نموذج PP أن آلية النمو للقصدير تتبع بثلاثية الأبعاد التدريجية في غياب و بوجود TU بتركيز 0,01 مول/ل و 0,5 مول/ل TEA. آلية النمو تصبح لحظية ذات ابعاد ثلاثية بوجود TU بتركيز 0,1 مول/ل . عند 1 مول/ل TU، 0,01 مول/ل TEA و 0,1 مول/ل TEA فإن آلية النمو تتموقع بين النموذجين. إن تطور الهيدروجين ينخفض في جميع التراكيز TU و TEA. يبين تحديد المعايير الحركية أنه في وجود المواد المضافة فإن معامل انتشار القصدير (D)، ثابت سرعة إرجاع البروتون (k_{pr})، ثابت النمو (A) و عدد المواقع الفعالة (N_0) تنخفض. خلال ترسب النحاس و القصدير-النحاس يُظهر تحليل CV لحوض كبريتات النحاس أن TU يثبط إرجاع أيونات النحاس الثنائي في جميع التراكيز بينما TEA لا يظهر أي تأثير بارز. في الحوض المختلط، TEA و TU يثبطان حركية ترسب النحاس و ترسب المشترك القصدير-النحاس.

الكلمات المفتاحية: الترسب الكهربائي، القصدير، النحاس، المضافات، التيوريا، الإيثانول أمين، الفولط مترية الدورية، الكرونوأمبيرومترية، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، نموذج Scharifker-Hills، نموذج Palomar-Pardvé

Résumé

Les effets de la thio-urée (TU) et la triéthanolamine (TEA) sur la cinétique de déposition, co-déposition et la nucléation électrochimique d'étain à partir des bains de chlorure d'étain en milieu acide ont été étudiés par voltampérométrie cyclique (CV), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et chronoampérométrie (CA). Les résultats de CV montrent que la réduction d'étain se déroule en une seule étape et TU inhibe la réduction des ions stanneux à forte concentration tandis que TEA inhibe la réaction à toutes les concentrations. Les analyses de SIE montrent que le processus de l'électrodéposition de l'étain a été affecté par l'addition de TU et de TEA. Le mécanisme de la nucléation d'étain a été étudié par l'utilisation de deux modèles: Scharifker-Hills (SH) et Palomar-Pardavé (PP). Le modèle de SH indique que la réaction d'évolution d'hydrogène et la réduction de l'étain se déroulent simultanément. Les courbes adimensionnelles courant-temps basées sur le modèle de PP révèlent que la nucléation de l'étain suit un mécanisme 3D progressif en absence et en présence de 0,01 M TU et 0,5 M TEA. Le mécanisme de la nucléation devient 3D instantané en présence de 0,1 M TU. A 1 M TU, 0,01 M TEA et 0,1 M TEA, le mécanisme de la nucléation se situe entre les deux modèles. Le dégagement d'hydrogène diminue à toutes les concentrations de TU et de TEA. La détermination des paramètres cinétiques montre qu'en présence des additifs, le coefficient de diffusion des espèces d'étain (D), la constante de vitesse de réduction du proton (k_{PR}), la constante de la nucléation (A) et le nombre de sites actifs (N_0) diminuent en présence des additifs. Au cours de la déposition de cuivre et co-déposition de l'étain, l'analyse de CV montre que TU inhibe la réduction des ions cuivriques à toutes concentrations tandis que TEA ne présente aucun effet significatif. Dans le bain mixte, TU et TEA inhibent la cinétique de déposition de Cu et co-déposition de Sn-Cu.

Mots clés: Electrodeposition, Etain, Cuivre, Additifs, Thio-urée, Triéthanolamine, Voltampérométrie cyclique, Chronoampérométrie, Spectroscopie d'impédance électrochimique, Modèle de Scharifker-Hills, Modèle de Palomar-Pardavé.

Abstract

The effects of thiourea (TU) and triethanolamine (TEA) on the kinetics deposition, codeposition and electrochemical nucleation of tin from stannous chloride bath in acidic medium have been investigated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry (CA). CV results showed that the reaction of tin reduction is a one-step and indicated that TU inhibited the reduction of tin ions at high concentration while TEA inhibited these reaction at all concentrations. EIS analysis showed that the electrodeposition process of tin is affected by the addition of TU and TEA. The nucleation mechanism of tin was studied using both: Scharifker-Hills (SH) and Palomar–Pardavé (PP) models. SH model indicated that hydrogen evolution and tin reduction occurred simultaneously. The current-time adimensional curves based on the PP model revealed that tin nucleation follows a 3D progressive mechanism in the absence and in the presence of 0,01 M TU and 0,5 M TEA. The mechanism of nucleation become 3D instantaneous in the presence of 0,1 M TU. At 1 M TU, 0,01 M TEA and 0,1 M TEA, the mechanism of nucleation is between the two models. Hydrogen evolution decreases at all concentrations of TU and TEA. The determination of the kinetic parameters shows that in the presence of the additives, the diffusion coefficient of tin species (D), the rate constant of proton reduction (k_{PR}), the nucleation rate constant (A) and the number of active site (N_0) decreased. During the copper deposition and tin codeposition, CV analysis of copper bath indicated that TU inhibited the reduction of cupric ions at all concentrations while TEA had no significant effect. In the mixed bath, TU and TEA inhibited the kinetics of copper deposition and codeposition of Sn-Cu.

Keywords: Electrodeposition, Tin, Copper, Additives, Thiourea, Triethanolamine, Cyclic voltammetry, Chronoamperometry, Scharifker-Hills model, Palomar–Pardavé model.

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Schéma du montage d'électrodéposition à trois électrodes	5
Figure I.2	Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu.	6
Figure I.3	Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'électrodéposition.	7
Figure I.4	Différentes étapes mise en jeux lors de la formation d'un dépôt électrochimique	9
Figure I.5	Représentation schématique de différents sites de nucléation existants à la surface de substrat.	9
Figure I.6	(a) nucléation bidimensionnelle (2D) et (b) nucléation tridimensionnel (3D).	10
Figure I.7	Modèle de nucléation 3D d'un dépôt d'étain et images MEB correspondantes: (a) Nucléation instantanée, (b) nucléation progressive.	10
Figure I.8	Allure générale d'un chronoampérogramme.	12
Figure I.9	Courbes théoriques de nucléation 2D selon le modèle de Bewick.	12
Figure I.10	Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharifker et Hills.	13
Figure I.11	Comparaison entre les courbes expérimentales obtenue pendant le dépôt de cobalt à: $E = -1,275 \text{ V}$ (\bullet), $E = -1,225 \text{ V}$ (\square) et $E = -1,175 \text{ V}$ (Δ) avec les courbes théoriques adimensionnelles.	16
Figure I.12	Comparaison entre la courbe expérimentale (\circ) obtenue pendant le dépôt de cobalt à $E = -1,275 \text{ V}$ et la courbe théorique (---) après le fit non linéaire, (i_{3D}) densité de courant de réduction des ions de cobalt, (i_{PR}) densité de courant de réduction de proton. $P_1^* = 5,9 \text{ mA cm}^{-2}$, $P_2 = 73,53 \text{ s}^{-1}$, $P_3 = 0,28 \text{ s}^{-1}$ et $P_4 = 1,25 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$.	17
Figure I.13	Représentation schématique des trois modes de la croissance cristalline.	18
Figure I.14	Principe d'action d'un additif: (A) Blocage de surface et (B): Adsorption réactive.	19
Figure I.15	Feuille d'étain pur 99,9 % (forme β).	22

Figure I.16	Différents domaines d'application de l'étain et ses alliages.	25
Figure I.17	Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de Sn (A) et de Cu(B) à différentes concentrations de TU. Pour Sn: (a) 0M, (b) 0,02 M, (c) 0,05 M et (d) 0,07 M.	32
Figure I.18	Voltampérogrammes cycliques de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de TEA à différentes concentrations, vitesse de balayage $0,1\text{Vs}^{-1}$ et $\text{pH}=9$.	35
Figure II.1	Instabilité de la solution de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et H_2SO_4 après 24 heures.	43
Figure II.2	Dispositif expérimental utilisé pour les études cinétiques par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie et les essais de revêtements métalliques d'étain.	45
Figure II.3	Dispositif expérimental utilisé pour les essais des impédances électrochimiques.	45
Figure II.4	Dispositif d'un spectrophotomètre UV-visible.	46
Figure II.5	Représentation de principe de la diffraction des rayons X.	47
Figure II.6	Diffractomètre de rayons X de type Bruker D8 Advance.	48
Figure II.7	Microscope électronique à balayage (MEB).	49
Figure II.8	(a) Courbe (E-t) d'un balayage cyclique de potentiel, (b) Voltampérogramme cyclique correspondant.	50
Figure II.9	(a) Echelon de potentiel, (b) chronoampérogramme.	51
Figure II.10	Schéma représentatif du principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique.	52
Figure II.11	(a) Représentation d'un digramme de Nyquist d'une interface caractérisant un système électrochimique couplé avec un transfert de charge et diffusion et (b) le modèle de circuit électrique équivalent correspondant.	53
Figure II.12	(a) Représentation d'un digramme de Nyquist caractérise un système électrochimique couplé avec un transfert de charge et phénomène d'adsorption. (b) et (c) les modèles de circuit électrique équivalent correspondants.	53
Figure III.1	Voltampérogrammes cycliques de bain de chlorure d'étain en absence et en présence de la thio-urée à une vitesse de balayage $0,1\text{V s}^{-1}$, l'insert montre l'évolution de l'OCP en fonction de différentes concentrations de la thio-urée.	57

Figure III.2	Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de Sn à -0,5 V et 1800 s sans et avec 1M TU.	57
Figure III.3	Spectres EDS et images MEB de dépôts de Sn élaborés à 0,5V et 1800s en absence et en présence de TU: (a) 0M et (b) 1 M TU.	58
Figure III.4	Spectres d'absorbance de l'UV-visible de bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU : (a) 0M et (b) 0,01M TU, insert montre un agrandissement de spectre dans la région de 260 et 360 nm.	59
Figure III.5	Diagrammes de Nyquist obtenus à -0,6V dans un bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU.	60
Figure III.6	Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données expérimentales d'impédance.	60
Figure III.7	Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en absence de TU à différents potentiels.	62
Figure III.8	Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en présence de la thio-urée à différents potentiels et à différentes concentrations: (a) 0,01 M TU, (b) 0,1 M TU et (c) 1 M.	63
Figure III.9	Comparaison des courbes adimensionnelles de bain de chlorure d'étain avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive en absence de TU.	64
Figure III.10	Comparaison des courbes adimensionnelles de bain de chlorure d'étain en présence de TU avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive: (a) 0,01 M, (b) 0,1 M et (c) 1 M.	64
Figure III.11	Courbes transitoires (i-t) et les courbes adimensionnelles correspondantes du bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU à -0,6 V: (a) Courbes expérimentales (i-t), (b) Courbes expérimentales adimensionnelles présentées dans (a) comparées aux modèles de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive, (c) Courbes (i-t) obtenus après un fit non linéaire des courbes expérimentales par l'Eq. (5) et (d) Courbes de fit adimensionnelles des courbes (i-t) présentées en (c) comparées aux modèles théoriques de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive.	66
Figure III.12	Voltampérogrammes cycliques du substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte support en absence et en présence de TU. Vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.	68

Figure III.13	Voltampérogrammes cycliques de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de différentes concentrations de la thio-urée, vitesse de balayage $0,1\text{Vs}^{-1}$.	69
Figure III.14	Spectres d'absorbance de l'UV-visible de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de TU: (a) 0 M TU et (b) 0,01 M TU, insert montre un agrandissement de spectres dans la région de 280 et 360 nm.	69
Figure III.15	Voltampérogrammes cycliques des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en absence et en présence de TU, vitesse de balayage $0,1\text{Vs}^{-1}$, l'insert montre l'évolution des pics cathodiques en fonction de différentes concentrations de TU.	70
Figure IV.1	Voltampérogrammes cycliques de bain de chlorure d'étain sans et avec différentes concentrations de la triéthanolamine à une vitesse de balayage de $0,1\text{Vs}^{-1}$, l'insert montre l'évolution de l'OCP en fonction de différentes concentrations de la triéthanolamine.	73
Figure IV.2	Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de Sn obtenus à $-0,5\text{ V}$ et 1800s en absence et en présence de 0,5 M TEA	74
Figure IV.3	Spectres EDS et images MEB des dépôts de Sn élaborés à $-0,5\text{ V}$ et 1800s en absence et en présence de TEA : (a) 0 M et (b) 0,5 M TEA	75
Figure IV.4	Spectres d'absorbances de l'UV-visible du bain d'étain sans et avec TEA: (a) 0 M TEA et (b) 0,01 M TEA, l'insert montre un agrandissement des spectres UV-visible dans la gamme 240-360nm	75
Figure IV.5	Diagrammes de Nyquist obtenus à $-0,6\text{ V}$ dans un bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TEA.	76
Figure IV.6	Circuits équivalents utilisés pour modéliser les données expérimentales d'impédance: (a) 0 M et 0,01 M TEA, (b) 0,1 M et (c) 0,5 M TEA.	76
Figure IV.7	Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en absence de TEA et à différents potentiels.	78
Figure IV.8	Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en présence de TEA à différents potentiels et à différentes concentrations: (a) 0,01 M, (b) 0,1 M et (c) 0,5 M.	79

Figure IV.9	Comparaison des courbes adimensionnelles de bain de chlorure d'étain avec les courbes théoriques de nucléation 3D instantanée et progressive en absence de TEA.	79
Figure IV.10	Comparaison des courbes adimensionnelles du bain de chlorure d'étain en présence de TEA avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive : (a) 0,01 M, (b) 0,1 M et (c) 0,5 M	80
Figure IV.11	Courbes transitoires (i-t) et les courbes adimensionnelles correspondantes du bain d'étain en absence et en présence de TEA à -0,6 V: (a) Courbes expérimentales (i-t), (b) Courbes expérimentales adimensionnelles présentées dans (a) comparées aux modèles de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive, (c) Courbes (i-t) obtenus après un fit non linéaire des courbes expérimental par l'Eq. (III.5) et (d) Courbes de fit adimensionnelles des courbes (i-t) présentées en (c) comparées aux modèles théoriques de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive.	81
Figure IV.12	Voltampérogrammes cycliques du substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte support en absence et en présence de TEA et à une vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.	82
Figure IV.13	Voltampérogrammes cycliques du bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de différentes concentrations de TEA avec une vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.	83
Figure IV.14	Spectres d'absorbance de l'UV-visible de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de TEA: (a) 0M TEA et (b) 0,01 M TEA.	84
Figure IV.15	Voltampérogrammes cycliques des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en absence et en présence de TEA, vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$, l'insert montre l'évolution de pics cathodiques en fonction de différentes concentrations de TEA.	84

****Liste des tableaux****

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Expressions d' i_{\max} et t_{\max} en fonction des paramètres cinétiques de la nucléation instantanée et progressive.	14
Tableau I.2	Différents types d'additifs utilisés dans les bains électrolytiques à base d'étain et leurs fonctions.	21
Tableau I.3	Différentes propriétés de l'étain.	23
Tableau I.4	Caractéristiques cristallographiques de l'étain.	23
Tableau I.5	Différentes propriétés de cuivre.	24
Tableau I.6	Composition chimique et conditions expérimentales de différents bains d'électrolyse de l'étain en présence de la thio-urée.	30
Tableau II.1	Composition chimique de différents bains électrolytiques d'étain.	42
Tableau II.2	Composition chimique de différents bains électrolytiques de cuivre et des bains mixtes.	43
Tableau III.1	Résistance de transfert de charge R_{ct} et la densité de courant cathodique i_{pc} en fonction de la concentration de TU.	61
Tableau III.2	Paramètres cinétiques d'impédance obtenus pour une électrode de cuivre dans un bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU en utilisant un modèle de circuit équivalent de type 2CPE.	61
Tableau III.3	Paramètres cinétiques calculés à partir de fit de chronoampérogrammes expérimentaux du bain d'étain en absence et en présence de TU à -0,6 V avec le modèle de Palomar -Pardavé.	67
Tableau IV.1	Résistance de transfert de charge R_{ct} et la densité de courant cathodique i_{pc} en fonction de la concentration de TEA.	77
Tableau IV.2	Paramètres cinétiques d'impédance obtenus pour une électrode de cuivre dans un bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TEA en utilisant les différents modèles de circuit équivalent.	77
Tableau IV.3	Paramètres cinétiques calculés à partir de fit de chronoampérogrammes expérimentaux du bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TEA à -0,6 V avec le modèle de Palomar–Pardavé.	82

****Liste des symboles et constantes****

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	mm
Z	Nombre d'électrons mis en jeu	/
$E_{eq(M^{z+}/M)}$	Potentiel d'équilibre	V
$E_{M^{z+}/M}^0$	Potentiel standard du couple M^{z+}/M	V
R	Constant des gaz parfaits =8,314	$J mol^{-1}K^{-1}$
T	Température	K
F	Constante de Faraday, 96485	$C mol^{-1}$
$[M^{z+}]$	Concentration des ions métalliques M^{z+}	M
I	Densité de courant	$A cm^{-2}$
S	Surface de l'électrode	cm^2
E	Potentiel de l'électrode	V
E^0	Potentiel standard de l'électrode	V
α	Coefficient de transfert de charge	/
k^0	Constante de vitesse standard de transfert de charge	$cm s^{-1}$
N_0	Nombre des sites actifs	cm^{-2}
A	Constante de nucléation	
ρ	Masse volumique du métal à déposer	$g.cm^{-3}$
D	Coefficient de diffusion des espèces électro-actives	cm^2s^{-1}
C	Concentration des espèces électro actives	$mol cm^{-3}$
M	Masse molaire de métal à déposer	$g mol^{-1}$
k_{Pr}	Constant de vitesse de réduction de proton	$mol cm^{-2} s^{-1}$
R_{ct}	Résistance de transfert de charge	$ohmcm^2$
R_1	Résistance de la solution	$ohmcm^2$
R_2	Résistance à l'interface de l'électrolyte solide	$ohmcm^2$
CPE	Elément de phase constante	Fcm^{-2}
Q	Constants de l'élément de phase constante CPE	$F cm^{-2} s^{(a-1)}$
Z_{CPE}	Impédance	$ohm cm^2$
ω	Fréquence angulaire	Hz
W	Impédance de Warburg	$\Omega s^{-1/2}cm^2$

Introduction générale

Introduction générale

L'électrodéposition des métaux présente un rôle important dans le développement de différentes industries telles que les traitements de surfaces, l'industrie électrique, l'électronique et la micro-électronique. Les revêtements électrolytiques constituent actuellement une classe importante parmi les procédés de traitement de surface. Un dépôt électrolytique consiste à élaborer par voie électrochimique sur une surface conductrice une ou plusieurs couches métalliques, composées d'un ou de plusieurs métaux. L'étain avec ses alliages jouent un rôle très important dans beaucoup d'industries en raison de leurs caractéristiques spécifiques telles que la non-toxicité, la ductilité, la malléabilité, et la haute résistance à la corrosion.

L'électrodéposition de l'étain et ses alliages est généralement effectuée à partir des bains stanneux à base de sulfate ou de chlorure dans des milieux de nature acide ou alcaline. D'autres types de bains à base de fluoroborates, pyrophosphates et méthanosulfonates ont été également utilisés.

Récemment, les bains acides stanneux sont principalement utilisés pour l'électrodéposition d'étain parce qu'ils fonctionnent facilement à des températures ambiantes et augmentent la vitesse de déposition [1]. Par contre les bains alcalins stanniques nécessitent des températures élevées, ils donnent une faible densité de courant et un faible rendement. Les dépôts d'étain sans additifs sont poreux, non adhérents, non brillants et whiskers. Par conséquent, des additifs organiques doivent être ajoutés aux bains pour stabiliser les ions d'étain ce qui permet de contrôler la cinétique de dépôt et ainsi améliorer les aspects morphologiques et structuraux.

Les additifs utilisés avec les bains électrolytiques d'étain peuvent jouer les rôles d'agents antioxydants, brillanters-affineurs, complexants et surfactants. La thio-urée (TU) et la triethanolmaine (TEA) sont parmi les additifs fréquemment utilisés dans les bains électrolytiques. La thio-urée est particulièrement utilisée dans les bains électrolytiques de cuivre. Récemment, l'effet de TU et TEA sur la morphologie et la microstructure de dépôt d'étain et ses alliages ont été étudiés [2-7]. L'effet de TU sur le mode de nucléation d'étain à partir d'un bain sulfaté a été également discuté [8,9]. Cependant aucune investigation détaillée

Introduction générale

n'a été publiée sur le mode de nucléation et croissance d'étain en présence de TU ou TEA à partir de chlorure d'étain en milieu acide.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à étudier l'influence de la thio-urée et la triéthanolamine sur la cinétique, la nucléation électrochimique et l'évolution de l'hydrogène lors de l'électrodéposition et co-déposition de l'étain à partir d'un bain chlorure d'étain en milieu acide.

Le manuscrit de thèse comporte en plus d'une introduction générale quatre chapitres. Le premier chapitre présente des définitions et notions de base sur l'électrodéposition et la nucléation électrochimique. Les modèles théoriques de la nucléation électrochimique seront également décrits. Nous présentons ensuite une synthèse bibliographique relative à l'effet de TU et TEA sur la cinétique de l'électrodéposition de l'étain et de cuivre. Les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont présentées dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des effets de la thio-urée sur la cinétique de l'électrodéposition de l'étain et la co-déposition d'étain-cuivre. L'étude des effets de la triéthanolamine sur la cinétique de l'électrodéposition de l'étain et la co-déposition d'étain-cuivre est présentée dans le quatrième chapitre. Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les résultats importants obtenus au cours de ce travail ainsi que les perspectives envisagées à cette étude.

Références bibliographiques

1. A. Sharma, S. Das, K. Das, *Pulse Electroplating of Ultrafine Grained Tin Coating*, in: M. Aliofkhaezrai (Ed), *Electroplating of Nanostructures*, Ch.5, INTECH, Croatia, 2015, p .106.
2. A. Sharma, K. Dasa, H-J. Fecht, S. Das, *Appl. Surf.Sc.***314** (2014) 516.
3. S. Joseph, G. J. Phatak, *Mater Sci .and Eng.* **B168** (2010) 219.
4. J. Zhang, M. An, L. Chang, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2883.
5. J. Zhang, M. An, L. Chang, G. Liu, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2637.
6. G. Zhang, Z. Fu, Y. Wang, H. Wang, *Adv. Powd. Technol.* **26** (2015) 1183.
7. M. Du, X. Yin, H. Gong, *Mater. Letters* **152** (2015) 40.
8. L.A. Azpeitia C.A. Gervasi A.E. Bolz'an, *Electrochim. Acta* **257** (2017) 388.
9. M. R. Lee, S. H. Na, H. S. Park, S. J. Suh, *J. Nanosci. Nanotechnol.***14** (2014) 9560.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique relative à l'électrodéposition de l'étain. Dans une première partie, nous présenterons les notions fondamentales et les aspects généraux caractérisant l'électrodéposition des métaux. Ensuite, une approche théorique détaillée sur la nucléation électrochimique et la croissance cristalline sera présentée. Puis, l'effet des additifs sur la cinétique de l'électrodéposition des métaux ainsi que les propriétés de l'étain et de cuivre seront abordées. Après, nous présenterons une synthèse bibliographique des différents travaux relatifs à l'étude de la cinétique de déposition et co-déposition de l'étain par voie électrolytique en présence de la thio-urée et de la triéthanolamine. Nous terminerons ce chapitre par un résumé sur la problématique et les objectifs de ce travail.

I.2. Electrodeposition des métaux

I.2.1. Principe

L'électrodéposition est un processus électrochimique qui sert à préparer des dépôts solides sur la surface des matériaux conducteurs. Les dépôts électrolytiques sont formés sous l'action du passage d'un courant électrique dans une cellule électrochimique constituée de deux ou trois électrodes immergées dans un électrolyte. Généralement, l'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions cationiques et anioniques proviennent de la dissolution de sels métalliques. Le schéma de principe (**Fig.I.1**) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Ce montage est constitué de trois électrodes: une électrode de travail (ET), une contre électrode (CE) et une électrode de référence (ER). Au cours de l'électrolyse, le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode ce qui conduit l'électrode de travail de prendre un potentiel qui diffère de son potentiel d'équilibre.

Au cours de l'électrolyse, la réaction de réduction de l'ion métallique à l'électrode de travail conduit à la formation d'un dépôt solide selon la demi-réaction suivante:



La réaction (**I.1**) est accompagnée simultanément par l'évolution d'hydrogène.

Dans une solution acide, on a la réaction suivante :



Dans le cas des solutions neutres et basiques, le dégagement d'hydrogène est produit selon la réaction suivante:

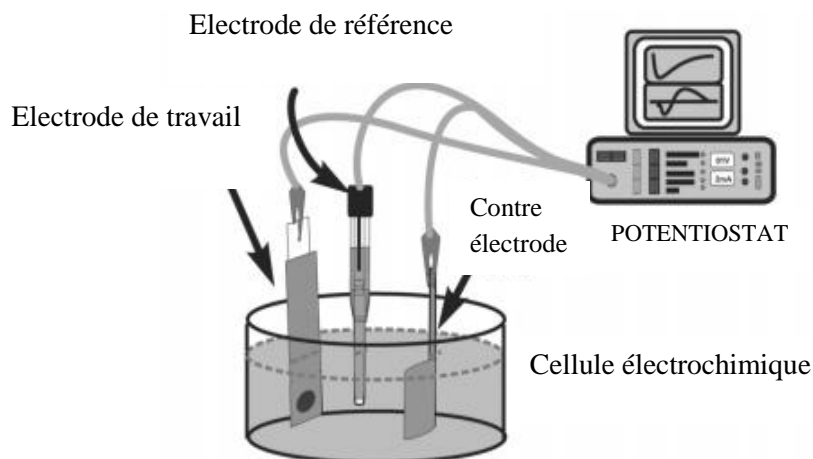


Figure I.1: Schéma représentatif du montage d'électrodéposition à trois électrodes [1].

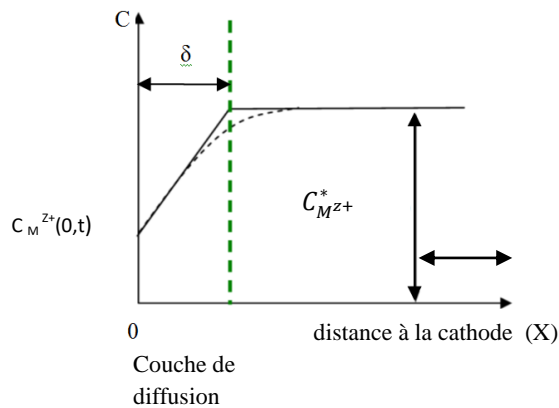
L'électrodéposition a été étudiée et exploitée pendant plus de 200 ans depuis qu'elle a été utilisée en 1805 par Luigi Brugnatelli pour former des couches décoratives et protectrices [2]. L'électrodéposition s'est étendue dans l'étude des propriétés nano-structurelles des dépôts et surtout dans les 75 dernières années et avec l'apparition de la microscopie électronique [3, 4]. Elle a été utilisée plus récemment dans l'industrie microélectronique pour la fabrication des circuits intégrés [5], ainsi pour les dispositifs d'enregistrement magnétiques à haute densité [6] et dans l'industrie de l'automobile [7], de la micro-fabrication électrochimique [8] et dans la nano-fabrication [9].

I.2.2. Etapes de l'électrodéposition

Le processus de l'électrodéposition des métaux comprend essentiellement une étape de transfert de masse suivie par une étape de transfert de charge.

Le transfert de masse est le transport des espèces au sein de la solution vers l'interface électrolyte/électrode selon trois modes [10,11]:

-La diffusion: c'est le transport des espèces ioniques sous l'effet de variation de concentration (gradient de concentration) créés à la suite des réactions au voisinage de l'électrode (**Fig.I.2**). Ce type de transport est limité dans la couche de diffusion (de faible épaisseur δ entre 0,1 mm et 1 μm).



C : Concentration.

$C_{M^{z+}}(0,t)$: Concentration à la surface de l'électrode.

$C_{M^{z+}}^*$: Concentration au sein de la solution.

δ : Epaisseur de la couche de diffusion

Figure I.2: Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu [12].

-La migration: c'est le transport des espèces ioniques sous l'effet d'un champ électrique engendré par le gradient de potentiel électrique créé entre les électrodes.

-La convection: c'est le déplacement des espèces sous l'effet d'une agitation hydrodynamique. Cette agitation peut être mécanique ou thermique.

Le transfert de charge appelé aussi transfert d'électrons est un processus qui se déroule à l'interface électrode/électrolyte dans une zone très proche de l'électrode appelée double couche électrochimique, il est considéré comme étant un phénomène complexe. Dans cette zone, les ions subissent une succession de plusieurs étapes avant qu'ils se réagissent à la surface de l'électrode.

Au voisinage de l'électrode, des réactions chimiques peuvent avoir lieu telles que des réactions d'échange de protons, réactions de complexation ou de décomposition catalytique pour les systèmes hétérogènes. Dans le cas de l'électrodéposition, les phénomènes d'adsorption, désorption ou cristallisation peuvent également avoir lieu. Toutes ces étapes sont présentées sur la **figure I.3** [11,12].

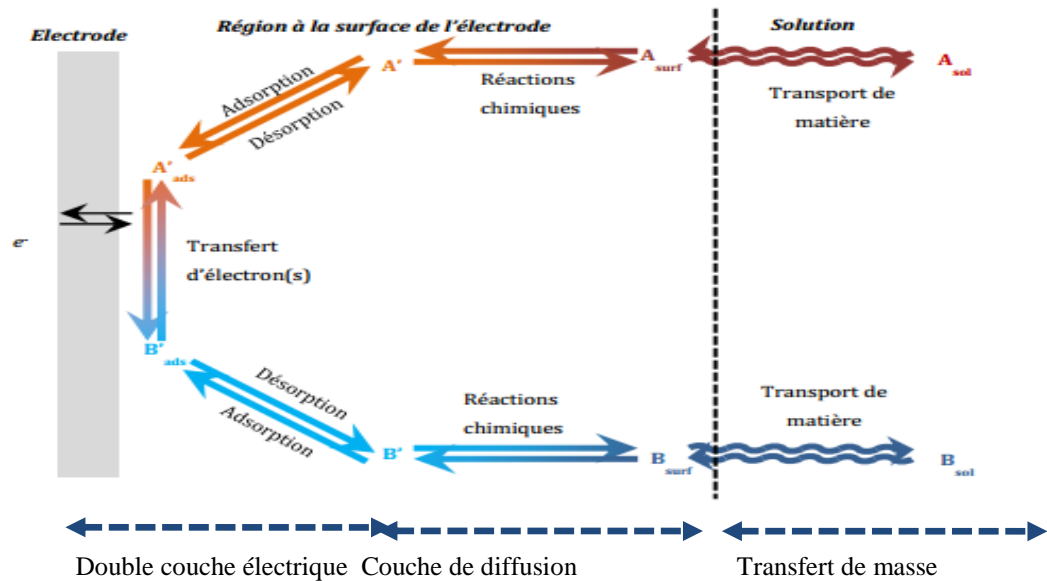


Figure I.3 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de l'électrodéposition [12].

I.2.3. Aspects thermodynamique et cinétique de l'électrodéposition

I.2.3.1. Aspect thermodynamique

L'électrodéposition des métaux est une réaction de réduction des ions métallique à partir des électrolytes aqueux, organiques ou sels fondus. La réduction des ions métalliques M^{z+} est donnée par la réaction suivante :



Le potentiel d'équilibre électrochimique (E_{eq}) du couple M^{z+}/M est régi par la loi de Nernst :

$$E_{eq(M^{z+}/M)} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \log \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (\text{I.5})$$

où :

$E_{M^{z+}/M}^0$: potentiel standard du couple M^{z+}/M par rapport à une électrode normale à l'hydrogène.

z : nombre d'électron mis en jeu.

F : constante de Faraday = 96485,31 (C/mol).

T : température absolue (K).

R : constante des gaz parfaits = 8,31 (J/mol/K).

$[M^{z+}]$: concentration des ions métalliques (mol/l).

Lorsqu'on applique à l'électrode un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre, la réaction de réduction des ions métalliques en solution et la formation de dépôts sont favorisées à la surface de l'électrode.

I.2.3.2. Aspect cinétique

Lorsque la réaction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, la cinétique de processus de l'électrodéposition peut être décrite par l'équation de Butler-Volmer [11]:

$$I = nFSk^0 \left\{ C_{M^{z+}}(0,t) \exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}(E-E^0)\right) - C_M(0,t) \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E-E^0)\right) \right\} \quad (\text{I.6})$$

avec

$C_{M^{z+}}(0, t)$: Concentration de l'espèce oxydante à la surface de l'électrode et au temps t (mol/l).

$C_M(0, t)$: Concentration de l'espèce réduite à la surface de l'électrode et au temps t (mol/l).

k^0 : Constante de vitesse standard de transfert de charge (cm s^{-1}).

$\alpha, (1-\alpha)$: Coefficients de transfert de charge anodique et cathodique respectivement.

S : Surface de l'électrode (cm^2).

T : Température (K).

R : Constante des gaz parfaits (J /mol/ K)

E : Potentiel d'électrode (V).

E^0 : Potentiel standard (V).

I.3. Nucléation électrochimique et croissance cristalline

I.3.1. Définition de la nucléation

La nucléation est définie comme étant la première étape de formation de dépôt (formation des premiers germes). Elle se fait selon plusieurs étapes successives (**Fig.I.4**). Premièrement, les espèces électro-actives diffusent au sein de l'électrolyte vers le substrat où le transfert de charge aura lieu puis ils peuvent s'y adsorber et diffuser à la surface de l'électrode sur sous forme d'adatoms. Ensuite, les adatoms instables diffusent à la surface pour former des clusters [13,14] puis ils se regroupent en germes. Les germes du dépôt se

développent par addition d'adatoms ou d'autres germes au niveau des défauts existant à la surface de substrat (marche, coin et lacune) [15] (**Fig.I.5**). Enfin, la formation de nouveaux germes (nouvelle couche cristalline) peut se faire à partir des adatoms qui ne diffusent pas vers la couche de croissance. Les germes les plus stables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondante à une énergie minimale. La formation du dépôt, résulte d'une compétition entre la croissance des germes déjà formés et la formation de nouveaux germes.

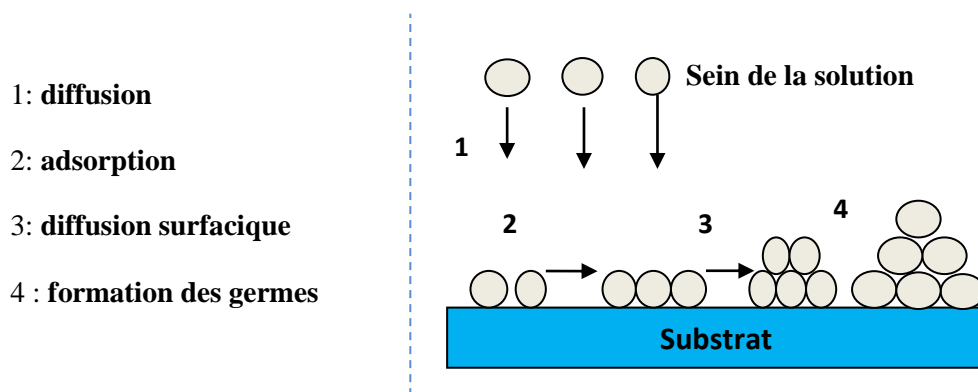


Figure I.4: Différentes étapes mises en jeux lors de la formation d'un dépôt électrochimique.

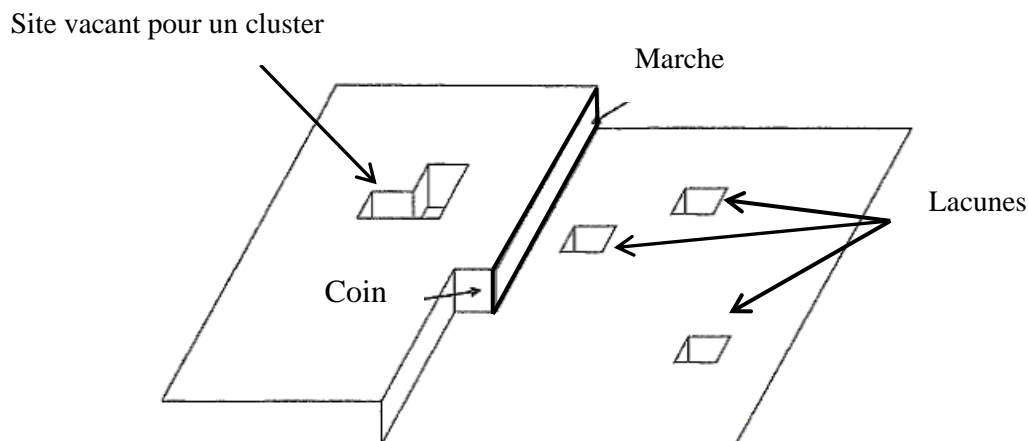


Figure I.5: Représentation schématique de différents sites de nucléation existants à la surface de substrat [15].

I.3.2. Types de nucléation

La première interprétation théorique de la nucléation et de la croissance en termes de modèles atomiques a été décrite par **Erdre-Gruz** et **Volmer** [16,17]. Ils ont considéré la

surface de substrat comme un cristal parfait, mais ce cristal n'a pas de sites pour la nucléation. Plus tard, **W. K. Burton et al.** [18] ont considéré que la surface du substrat est caractérisée par des imperfections et une variété de site de croissance. Ce modèle a permis de donner par la suite un grand changement sur l'interprétation théorique de processus de l'électrodéposition avec la proposition de nouveaux modèles de nucléation: la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D) (**Fig. I.6a,b**).

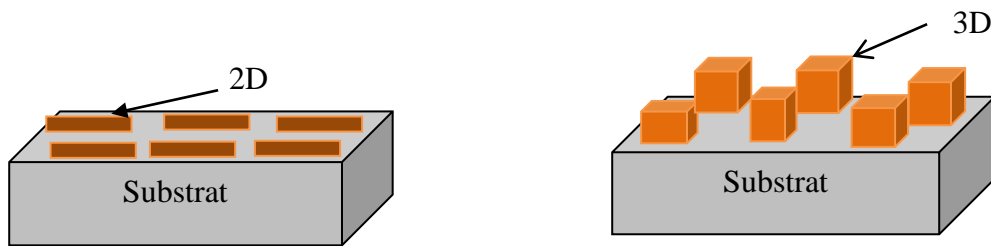


Figure I.6: (a) nucléation bidimensionnelle (2D) et (b) nucléation tridimensionnelle (3D)

Pour chaque modèle de nucléation on peut distinguer deux types de nucléations :

-**Nucléation instantanée** : dans ce type de nucléation, les sites actifs existants à la surface de substrat sont activés simultanément et tous les germes sont formés et saturés dès les premiers instants de dépôt (**Fig. I.7a**).

-**Nucléation progressive** : dans ce cas, les germes formés ne sont pas saturés à la surface et la formation de nouveaux germes apparaissant progressivement tout au long de l'électrodéposition (**Fig.I.7b**).

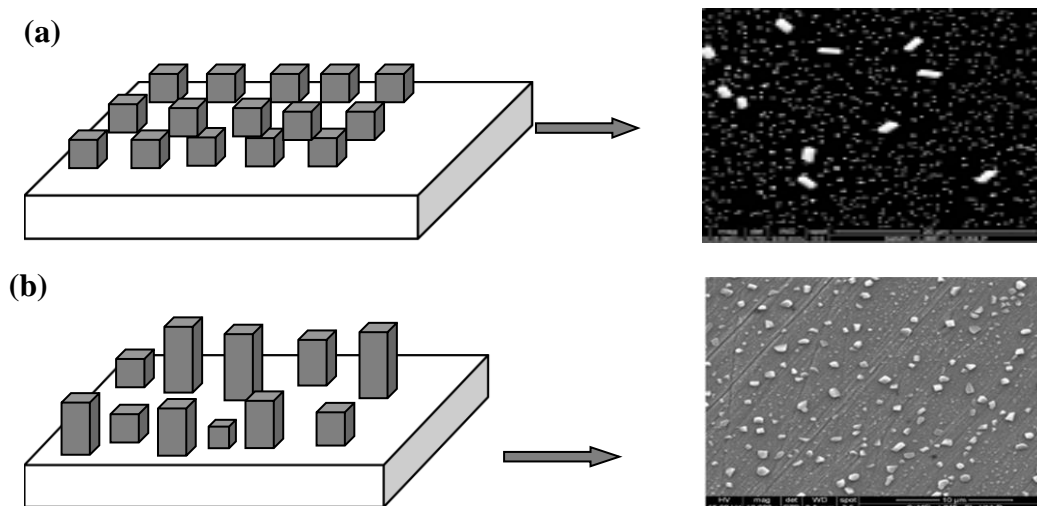


Figure I.7 : Modèle de nucléation 3D d'un dépôt d'étain et images MEB correspondantes [19,20]: (a) Nucléation instantanée, (b) nucléation progressive.

I.3.3. Aspect cinétique de la nucléation

Du point de vue électrochimique, la cinétique de nucléation dépend de la vitesse de formation de nucléus sur une surface de substrat. Cette vitesse est donnée par la relation suivante:

$$\frac{dN}{dt} = (N - N_0) \quad (\text{I.7})$$

L'intégration de l'équation (I.7) permet de donner l'expression de sites actifs (densité de nucléus) $N(t)$ en fonction du temps (t) selon l'équation :

$$N_{(t)} = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (\text{I.8})$$

Où:

A: Constante de nucléation.

N_0 : Nombre de sites actifs de nucléation.

Aux premiers instants de la nucléation et où la constante de nucléation A est grande, les sites actifs existant à la surface sont occupés immédiatement par un nombre maximal des nucléus qui sont formés après une perturbation du potentiel ($N=N_0$). Dans ce cas la nucléation est instantanée.

Si A est suffisamment petite, les sites actifs sont insaturés à la surface et la formation de nouveaux nucléus apparaissent progressivement en fonction du temps. La nucléation est dite progressive et la relation (I.8) devient :

$$N \approx AN_0t \quad (\text{I.9})$$

I.3.4. Modèles de nucléation

I.3.4.1. Modèle de Bewick (2D)

Bewick et al [21] ont établi les relations mathématiques permettant de décrire le mode de nucléation bidimensionnelle à partir des courbes de chronoampérométrie (**Fig. I.8**). Les relations théoriques sous la forme adimensionnelles entre le courant adimensionnel $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)$ et le temps adimensionnel $\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ sont données par les deux équations suivantes:

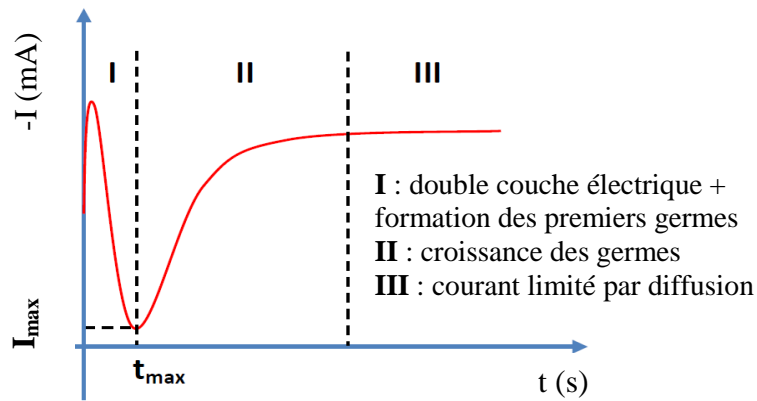


Figure I.8: Allure générale d'un chronoampéromètre [22].

- Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \exp\left[-1/2\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 - 1\right)\right] \quad (\text{I.10})$$

- Pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp\left[-2/3\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad (\text{I.11})$$

Où :

i_{\max} : Densité du courant maximale relevée sur le chronoampéromètre .

t_{\max} : Temps correspondant à i_{\max} .

Les courbes théoriques adimensionnelles sont illustrées sur la **figure I.9**.

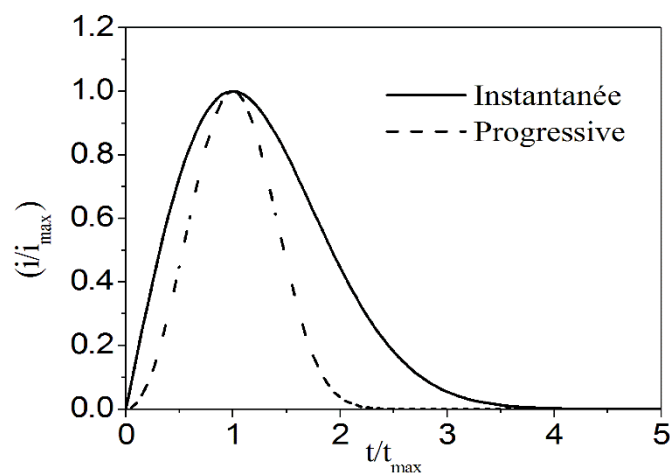


Figure I.9: Courbes théoriques de nucléation 2D selon le modèle de Bewick.

I.3.4.2. Modèle de Scharifker et Hills (3D)

Le mode de la nucléation tridimensionnelle a été développé par **Scharifker** et **Hills** [23] en 1983. Ces auteurs considèrent que chaque germe, supposé hémisphérique, et développe autour de lui une zone appelée la zone de diffusion. Aux premiers instants du dépôt, la zone de diffusion est hémisphérique, par contre au temps plus long la zone de diffusion se chevauche pour donner lieu à une surface effective plane et le transfert de masse devient linéaire lors de premiers instants de formation de dépôt. Dans ce cas, le flux de diffusion et le courant de croissance peuvent être alors exprimés en termes de diffusion linéaire et semi-infinie. D'après ce modèle, il y a une compétition entre la croissance 2D et 3D en fonction de temps c'est à dire les premiers germes croissent d'une manière bidimensionnelle sur le premier plan de la surface au court temps, mais lorsque le temps devient important, les germes se développent perpendiculairement à la surface de l'électrode (3D).

Selon ce modèle, les courbes théoriques adimensionnelles $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2$ en fonction $\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ pour la nucléation instantanée et progressive sont données par les deux équations suivantes:

Pour la nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{\max}} \left[1 - \exp\left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}}\right)\right]^2 \quad (\text{I.12})$$

Pour la nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{\max}} \left[1 - \exp\left(-2,3367 \left[\frac{t}{t_{\max}}\right]^2\right)\right]^2 \quad (\text{I.13})$$

Les allures des courbes théoriques de nucléation 3D sont présentées sur la **figure I.10**.

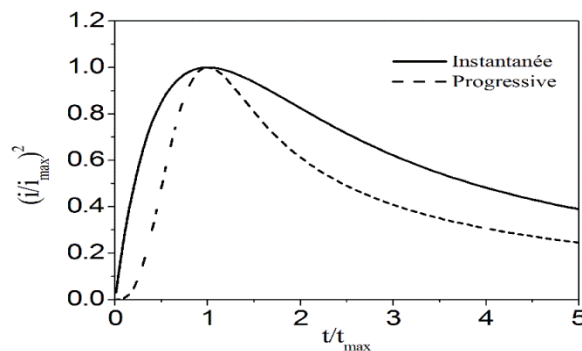


Figure I.10: Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle de Scharifker et Hills.

Les valeurs du courant maximum et le temps maximal (i_{\max} et t_{\max}) peuvent être utilisés pour évaluer les paramètres cinétiques de la nucléation selon les équations présentées dans le **tableau I.1**. Ces équations sont en fonction des paramètres cinétiques suivants: le nombre de sites actifs de nucléation (N_0), la constante de nucléation (A) et le coefficient de diffusion (D).

Tableau I.1: Expressions d' i_{\max} et t_{\max} en fonction des paramètres cinétiques de la nucléation instantanée et progressive [24].

<i>Nucléation instantanée</i>	<i>Nucléation progressive</i>
$t_{\max}=1,2564 /N_0\pi kD$	$t_{\max}=(4,6337/AN_0\pi k'D)^{1/2}$
$i_{\max}=0,6382 ZFCD(kN_0)^{1/2}$	$i_{\max}=0,4615 ZFCD^{3/4}(k'AN_0)^{1/4}$
$i_{\max}^2 t_{\max}=0,1629(ZFC)^2D$	$i_{\max}^2 t_{\max}=0,2598(ZFC)^2D$

Le modèle de **Scharifker-Hills** est largement utilisé pour déduire la cinétique de la nucléation ainsi que d'estimer les paramètres A et N_0 uniquement sous la forme de leur produit dans le cas de la nucléation progressive. La valeur de N_0 varie en fonction de la surtension appliquée à la surface de l'électrode [25]. De plus, à une surtension élevée la réaction d'évolution de l'hydrogène est importante dans les bains électrolytiques ce qui provoque l'augmentation de la valeur de la constante de vitesse de réduction de protons. Dans ce cas, le modèle de Scharifker et Hills n'est pas décrit de manière approprié pour déduire les paramètres cinétiques de la nucléation. Le modèle de Palomar-Pardavé a été proposé pour étudier séparément la réaction de réduction du cation métallique ainsi que la réaction d'évolution d'hydrogène d'une façon adéquate.

I.3.4.3. Modèle de Palomar-Pardavé

Palomar-Pardavé et coauteurs [26] ont présenté un modèle théorique caractérisant la nucléation de type 3D avec dégagement d'hydrogène. L'amélioration de ce modèle est basée sur la séparation de l'expression de la densité de courant en fonction du temps ($i(t)$) sous forme de deux termes : le premier terme est dû à la nucléation et à la croissance de dépôt et le deuxième terme est dû à la réduction de proton à la surface de l'électrode. La réaction de réduction d'hydrogène se déroule selon l'équation suivante:



La densité de courant associée à la réduction du proton (i_{PR}) peut alors s'exprimer comme suit:

$$i(t) = P_1 S(t) \quad (\text{I.15})$$

Où:

P_1 est une constante dépendant de la vitesse de réduction du proton.

$S(t)$ est la fraction de la surface correspondant au dépôt électrochimique.

Les expressions de P_1 et $S(t)$ sont données par les équations suivantes :

$$P_1 = n_{PR} F k_{PR} \quad (\text{I.16})$$

$$S(t) = \left(\frac{n_{CM}}{\pi \rho} \right)^{1/2} \theta(t) \quad (\text{I.17})$$

Avec :

$$\theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (\text{I.18})$$

Où:

$$P_2 = D \pi N_0 \left(\frac{8 \pi C}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.19})$$

$$P_3 = A \quad (\text{I.20})$$

La densité de courant dû au processus de la réduction des ions métallique est donnée par:

$$i_{3D} = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad (\text{I.21})$$

Où:

$$P_4 = 2FC \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{I.22})$$

L'expression totale i_{total} du courant est définie comme étant la somme du courant de réduction de proton (i_{PR}) et de réduction des ions métalliques (i_{3D}):

$$i_{total} = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (\text{I.23})$$

Avec :

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{nCM}{\pi\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.24})$$

Où:

n_{PR} : Nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réduction de proton.

k_{PR} : Constante de vitesse de réduction de proton en $(\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1})$.

C : Concentration des ions métalliques dans le bain électrolytique (mol cm^{-3}) .

ρ : Masse volumique du métal (g cm^{-3}) .

M : Masse molaire de métal déposé (g mol^{-1}) .

La déviation observé après la valeur maximale de $t/t_{\max} > 2$ est dû à la réaction de dégagement d'hydrogène (**Fig.I.11**). Le fit non linéaire des courbes transitoires expérimentales par un algorithme de Marquardt-Levenberg, permet de donner les coefficients P_1 , P_2 , P_3 et P_4 . La détermination de ces coefficients est basée sur le meilleur fit qui permet de déduire les paramètres cinétiques de nucléation. Palomar-Pardavé [26] a étudié le comportement de cobalt. La **figure I.12** représente la contribution des densités du courant partiels en fonction du temps correspondant à la réduction des ions métalliques de cobalt et du proton après un fit non linéaire de la courbe expérimentale.

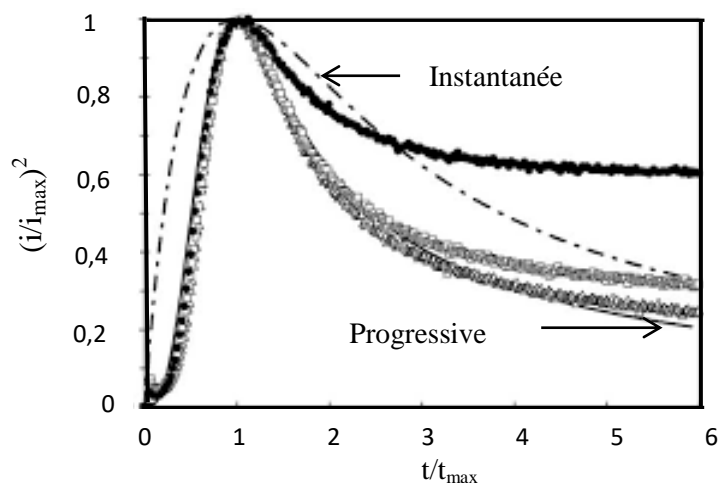


Figure I.11: Comparaison entre les courbes expérimentales obtenue pendant le dépôt de cobalt à: $E = -1,275 \text{ V}$ (●), $E = -1,225 \text{ V}$ (□) et $E = -1,175 \text{ V}$ (Δ) avec les courbes théoriques adimensionnelles [26].

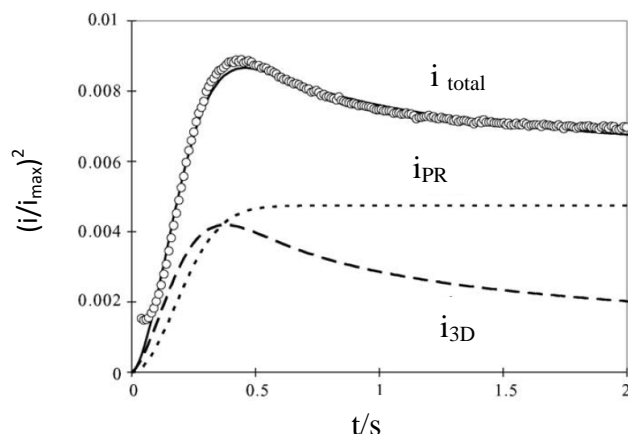


Figure I.12: Comparaison entre la courbe expérimentale (\circ) obtenue pendant le dépôt de cobalt à $E = -1,275$ V et la courbe théorique ($—$) après le fit non linéaire, (i_{3D}) densité de courant de réduction des ions de cobalt, (i_{PR}) densité de courant de réduction de proton. $P_1^* = 5,9 \text{ mA cm}^{-2}$, $P_2 = 73,53 \text{ s}^{-1}$, $P_3 = 0,28 \text{ s}^{-1}$ et $P_4 = 1,25 \text{ A cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$ [26].

I.3.5. Croissance cristalline

La croissance cristalline est la dernière étape dans le processus de l'électrodéposition. Elle définit la coalescence dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper. Généralement, il existe trois modes de croissance cristalline sur une surface [27]. Au cours de l'électro-cristallisation d'un métal Me sur un substrat, la première étape est due à la formation d'un adatome du métal (Me-adatome). Les énergies d'interactions entre les adatoms et le substrat Ψ_{Me-S} et adatome-adatome Ψ_{Me-Me} ainsi que le désaccord paramétrique (f) entre la couche déposée et le substrat, lié aux dimensions des atomes du substrat et du métal déposé, sont les paramètres principaux qui déterminent les trois modes de la croissance cristalline:

- **Franck-Van der Merwe** ($\Psi_{Me-S} \gg \Psi_{Me-Me}$): ce mode est obtenu dans le cas où (f) est petit, il se caractérise par la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sous îlots. La croissance bidimensionnelle (2D) entre le substrat et le dépôt suivi par un mécanisme couche par couche [28].

- **Volmer-Weber** ($\Psi_{Me-S} \ll \Psi_{Me-Me}$): les petits germes sont croissants en plusieurs plans atomiques (3D) pour former des îlots qui coalescent et s'organisent afin de couvrir complètement la surface de substrat. La surface cristalline croît d'une manière aléatoire et plusieurs couches croissent en même temps. Dans ce cas, la coalescence des germes peut entraîner des défauts au niveau de la couche déposée.

- **Stranski-Krastanov (2D/3D)**: ce mode est observé lorsque (f) est grand, il rassemble les deux modes précédents, ce commence par la croissance bidimensionnelle jusqu'à une

épaisseur critique dans lequel la formation d'îlots devient énergétiquement favorable où la transition d'un mode de croissance 2D/3D [29]. Les trois modes de la croissance cristalline sont illustrés sur la **figure I.13**.

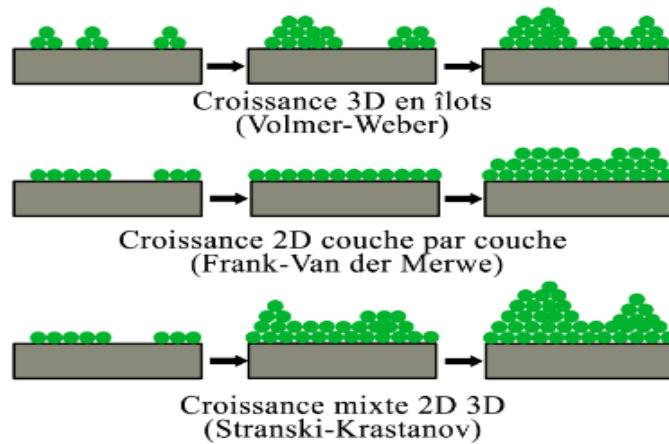


Figure I.13: Représentation schématique des trois modes de la croissance cristalline.

D'une manière générale, le processus de germination/croissance cristalline influe sur la taille des grains et la morphologie de dépôt en présence de certains nombres de facteurs (densité du courant, potentiel, additifs, température, pH et nature de substrat). L'augmentation de la densité de courant et le potentiel permet d'obtenir des dépôts lisses qui constituent des grains de taille fine. Dans ce cas, la germination est favorisée par rapport à la croissance. L'effet de chaque facteur sur la taille et la morphologie de dépôt électrochimique peut être prédit, mais il est difficile d'évaluer l'ampleur des changements qui pourraient se produire dans le cas où deux ou plusieurs conditions varient simultanément.

I.4. Effet des additifs organiques sur l'électrodéposition et co-déposition des métaux

I.4.1. Principe d'action d'un additif

Les additifs présentent un rôle important dans les bains électrolytiques, ils sont de natures organiques ou inorganiques. L'addition de ces additifs en faibles quantités permet de modifier les mécanismes de l'électrodéposition ainsi que les modes de nucléation (germination/croissance). Par ailleurs, l'utilisation de ces additifs est nécessaire afin d'améliorer les propriétés des revêtements métalliques telles que les propriétés physicochimiques et mécaniques. Généralement, chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu du bain. Nous ne pouvons pas établir le mode et le principe général d'action de ces additifs, mais nous savons qu'ils peuvent agir sur la cinétique de

l'électrodéposition par trois types de mécanismes (**Fig.I.14**): adsorption (blocage de surface), adsorption réactive ou par complexation.

➤ **Blocage de surface**

L'additif s'adsorbe sur la surface de substrat et bloque totalement certains sites de transfert de charge (**Fig.I.14A**). De plus, la constante de vitesse globale et le mécanisme de cristallisation ne sont pas modifiés mais la quantité des espèces électro-actives réduites à la surface est directement liée aux taux de recouvrement θ de l'additif.

➤ **Adsorption réactive**

Dans l'adsorption réactive l'additif s'adsorbe à la surface et modifiée la cinétique de réaction sur certains sites (**Fig.I.14B**). Dans ce type d'adsorption, la réaction de réduction des espèces électro-actives se fait avec une constante cinétique k' et dans laquelle la molécule de l'additif peut ralentir ou accélérer la réaction soit par modification de potentiel d'Helmholtz soit par modification de la tension de surface à l'interface du substrat, soit par effet de catalyse (effet de pontage). Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption: l'énergie de l'interaction adsorbat-surface. Cette interaction peut être chimique où physique. Les forces attractives chimiques d'adsorption agissent entre le substrat et l'adsorbat où les électrons sont partagés et/ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type Vander Waals, ou des forces électrostatiques pures, agissent entre la surface et l'adsorbat; il n'y a pas aucun transfert ou partage électronique.

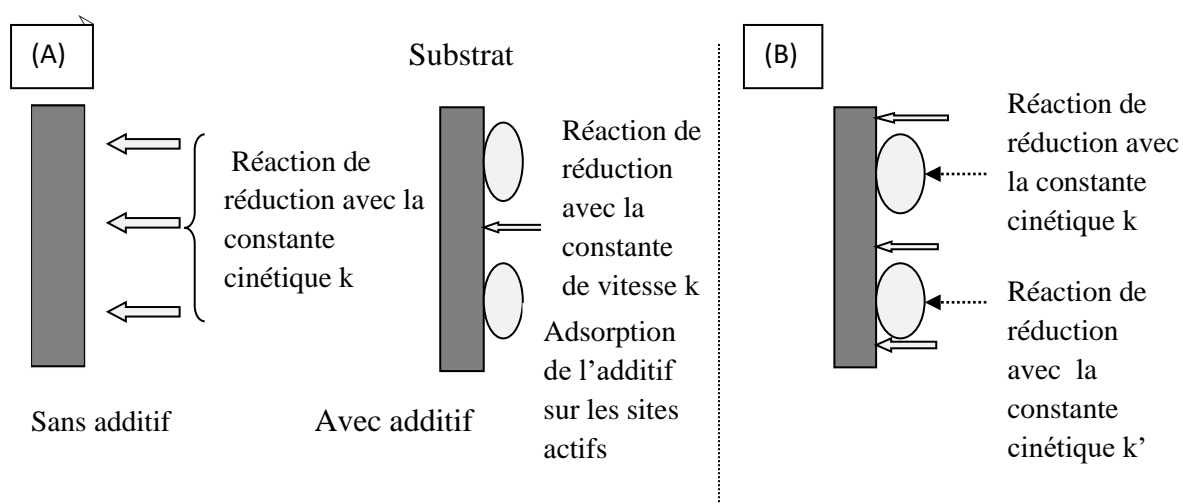


Figure I.14 : Principe d'action d'un additif: (A) Blocage de surface et (B): Adsorption réactive [31].

➤ Complexation en solution

La complexation en solution se fait par combinaison entre l'additif et l'ion métallique soit par liaisons covalentes ou par des ions appelés ligands. Le ligand est le site de fixation de la molécule ou bien l'ion, dépendant d'un arrangement géométrique ou de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands.

D'une manière générale, la réaction de complexation peut se dérouler selon le mécanisme suivant:



avec :

M est le métal, L est le ligand complexant de charge x et n représente le nombre de coordinance dans le complexe formé.

La complexation provoque un changement du potentiel de réduction et ainsi l'augmentation de la polarisation cathodique et la vitesse de germination. Les complexants sont classés selon leur structure chimique et le nombre de ligands. Les différents types de complexants les plus utilisés sont présentés par:

- Un seul ligand tel que: H_2O , NH_3 , CH_3OH , Cl^- .
- Deux ligands identiques ou différents tels que: éthylène diamine ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$), glycine ($^-O-CO-CH_2-NH_3^+$).
- Plusieurs ligands: éthylène diamine tétra acétique ($HO-OC-CH_2$)₂-N-CH₂-CH₂-N-(CH₂-CO-OH)₂, thio-urée ($H_2N-CS-NH_2$) et triéthanolamine HO-(CH₂)₂-N-(CH₂)₄-(OH)₂.

I.4.2. Classification des additifs

D'une manière générale, les additifs peuvent être classés en fonction de leurs effets sur la qualité et les propriétés de dépôts. Ils sont utilisés dans les bains électrolytiques pour réduire la rugosité de la surface, améliorer la brillance, la morphologie et la microstructure cristalline des dépôts et de raffiner la taille de grains. Dans la littérature, ces additifs sont classés en plusieurs catégories: surfactants, affineurs-brillanteurs, nivelant et agents complexants). La fonction de chaque additif est illustrée dans le **tableau I.2**.

Tableau I.2: Différents types d'additifs utilisés dans les bains électrolytiques à base d'étain et leurs fonctions.

Type d'additifs	Fonction	Exemple	Réf
Surfactants	-Réduire la tension de surface de l'électrolyte.	Dodécyle sulfate de sodium (SDS), Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	[32,33]
Affineurs-brillanteurs	-Affiner les grains. -Améliorer la brillance du dépôt. -Réduire la rugosité de la surface	Thio-urée, Saccharine	[20,34, 35]
Agents complexants	-Stabiliser le bain électrolytique. -Favoriser la co-déposition des métaux.	Citrate, Gluconate, Ethylène diamine tétra acétique (EDTA), Triéthanolamine, thio-urée	[36-40]
Nivelant	-Réduire la rugosité de la surface.	Coumarine.	[41,42]

I.5. Propriétés physico-chimiques de l'étain

L'étain est l'élément chimique de la famille de carbone, de symbole Sn et de numéro atomique 50. Il appartient au sous-groupe IV_B de la classification périodique. Il a une configuration électronique de [Kr] 5s² 4d¹⁰ 5p² et qui peut être formé des ions stanneux (Sn²⁺) ou stanniques (Sn⁴⁺). D'ailleurs, il existe sous plusieurs formes cristallines dont l'une, l'étain gris (forme α) et l'étain blanc: gris-argenté (forme β) (**Fig.I.15**). Il se trouve essentiellement sous forme d'oxyde SnO₂ (cassitérite). Il est un métal très malléable, peu ductile à température ambiante et moins conducteur que le cuivre et inaltérable aux agents atmosphériques, ce qui explique son intérêt d'emploi dans l'étamage.

Les propriétés physico-chimiques, électrochimiques et thermodynamiques de l'étain sont indiquées dans le **tableau I.3**.

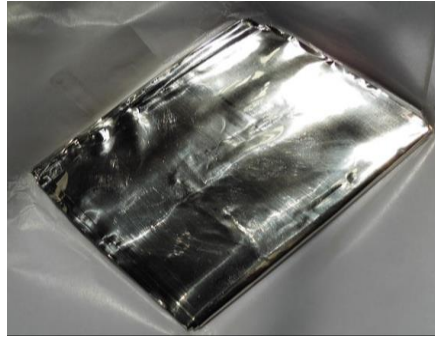


Figure I.15: Feuille d'étain pur 99,9 % (forme β) [43].

I.6. Propriétés physico-chimiques de cuivre

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique 29 et de symbole Cu. Il appartient à la famille des métaux de transition de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. Il est plus employé industriellement grâce à ses propriétés remarquables (excellent conducteur de l'électricité). Le cuivre est utilisé sous forme de dépôt dans l'application électrique, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique. Les différentes propriétés de cuivre sont indiquées dans le **tableau I.5**.

Tableau I.3: Différentes propriétés de l'étain [31,43].

<i>Propriétés chimiques</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire (g/mol)	118,71
Etat d'oxydation	0, +2, +4
Electronégativité (Pauling)	1,96
Masse volumique (g/cm ³)	7,28
<i>Propriétés physiques</i>	
Température de fusion (C°)	232
Température d'ébullition (C°)	2602
Conductivité thermique (W/m.K)	66,6
Conductivité électrique (S/m)	9,17.10 ⁺⁶
<i>Propriétés thermodynamiques</i>	
Énergie de fusion (kJ/mol)	7,029
Énergie de vaporisation (kJ/mol)	295,8
Chaleur massique (J/kg .K)	228
<i>Propriétés électrochimiques</i>	
Potentiels normaux d'oxydo-réduction (E ⁰ (V)/ENH)	
(Sn ²⁺ /Sn)	-0,14
(Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺)	-0,15

Les caractéristiques cristallographiques de l'étain sont indiquées dans le **tableau I.4**.

Tableau I.4: Caractéristiques cristallographiques de l'étain [31].

Variété	Sn (α)	Sn (β)	Sn (γ)
Domaine de stabilité	T < 13C°	13C° < T < 162C°	T > 162C°
Système cristallin	CFC diamant	Tétraгонаle centré	Orthorhombique
Masse volumique	5,77 g/cm ³	7,29 g/cm ³	6,50 g/cm ³

Tableau I.5: Différentes propriétés de cuivre [31].

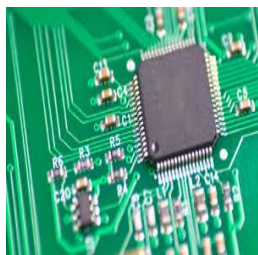
<i>Propriétés chimiques</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire (g/mol)	63,55
Etat d'oxydation	0, +1, +2
Electronégativité (Pauling)	1,9
Masse volumique (g/cm ³)	8,96
<i>Propriétés physiques</i>	
Température de fusion (C°)	1084,62
Température d'ébullition (C°)	2562
Conductivité thermique (W/m.K)	401
Conductivité électrique (S/m)	59,6x10 ⁺⁶
Structure cristallographique	Cubique à face centrée
<i>Propriétés thermodynamiques</i>	
Énergie de fusion (kJ/mol)	13,05
Énergie de vaporisation (kJ/mol)	300,3
Chaleur massique (J/kg .K)	380
<i>Propriétés électrochimiques</i>	
Potentiels normaux d'oxydo-réduction (E ⁰ (V)/ENH)	
(Cu ²⁺ /Cu)	+0,34
(Cu ²⁺ /Cu ⁺)	+0,17
(Cu ⁺ /Cu ⁰)	+0,52

I.7. Applications de l'étamage électrolytique

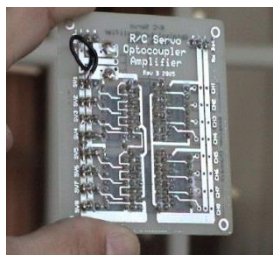
L'étamage électrolytique est couramment utilisé dans plusieurs domaines industriels tels que :

- Domaine alimentaire (boîtes de conserves): des tôles fines d'acier doux recouvertes d'une mince couche d'étain. Le fer-blanc est surtout utilisé pour fabriquer les emballages métalliques.
- Domaine électronique (soudure): consiste d'un alliage de l'étain et argent ou étain-cuivre. Ces alliages sont très couramment utilisés pour souder des composants électroniques surtout des circuits imprimés à cause de leur bonne conductivité et de leur température de fusion relativement basse.

- Bronze: alliage de cuivre-étain utilisé pour les pièces de monnaie ainsi que comme des anodes dans les batteries de Lithium.
 - Whiskers (excroissance): il produit spontanément sur les revêtements métalliques électro déposés dans le cas de l'étain pur et sans plomb. Ils engendrent des courts circuits dans l'équipement électronique : stimulateurs, satellites et centrale nucléaire. Ils peuvent être évités en ajoutant du plomb mais cet usage n'est plus acceptable d'un point de vue environnemental.
- La **figure I.16** englobe les différentes applications de l'étain électrolytique et ses alliages.



Electronique



Micro-électronique



Batteries de lithium



Alimentaire



Automobile



Décoration

Figure I.16: Différents domaines d'application de l'étain et ses alliages [5,44].

I.8. Bains de l'étamage électrolytique

Dans l'industrie, le choix des bains électrolytiques de l'étain est se fait selon les besoins industriels et les raisons environnementales. Les bains à base de cyanure sont utilisés dans l'industrie mais à cause de nombreux problèmes soit environnementaux soit humains (plus haute toxicité). L'industrie a écarté d'exploiter ces électrolytes. Par conséquent, seuls les bains non-cyanurés: bains acides et alcalins sont les plus utilisés dans la littérature:

- Les bains acides stanneux où les ions Sn^{2+} sont les plus prédominants. Ces bains sont constitués des précurseurs à base de sulfates [19,20,45-55], chlorures [37,56-63], méthanosulfonates [64-67], pyrophosphates [68-70], fluo-borates [71], citrate [36,72]. Les bains acides sont considérés comme préférentiels; car ils ont un rendement élevé et sont facile

à contrôler. Ils travaillent à des températures ambiantes mais ils nécessitent l'ajout des additifs. Ces derniers peuvent améliorer la morphologie de dépôts et favorise la stabilité du bain.

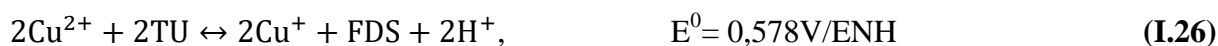
- Les bains basiques stanniques où les ions Sn^{4+} sont les principaux cations métalliques. Ils sont répartis en deux types: stannate de sodium [73,74] ou pyrophosphate [75]. Les bains basiques peuvent être opérés sans l'ajout d'additifs mais ils nécessitent des températures élevées (60-98°C). Dans ce type de bains, la densité du courant atteint une valeur très faible ce qui provoque ensuite à la diminution du rendement de courant cathodique et permet de donner une qualité spongieuse de dépôts [35, 76,77]. Par ailleurs, les bains fortement basiques peuvent former les ions $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ qui interviennent lors de la déposition, et le processus de transfert des cations métalliques devient compliqué et surtout en présence des agents complexants [35].

Dans notre étude, nous avons utilisé deux additifs aminés: la thio-urée et la triéthanolamine. Nous présentons dans la partie suivante une synthèse bibliographique relative à la cinétique de l'électrodéposition de l'étain et ses alliages en présence de ces deux additifs.

I.9. Synthèse des travaux effectués sur la cinétique de l'électrodéposition d'étain et d'étain-cuivre en présence de la thio-urée

I.9.1. Propriétés électrochimiques de la thio-urée

La thio-urée (TU) est un composé organique de structure chimique générale ($\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$) de masse moléculaire 76 g/l. Généralement, ce composé est facilement oxydé en présence des ions cuivriques (Cu^{2+}) pour former des ions cuivreux (Cu^+) et formamidine disulfure (FDS) d'une formule chimique $(\text{H}_4\text{N}_2)(\text{HN})_2\text{C}_2\text{S}_2$ selon la réaction chimique suivante:



La molécule de TU aussi forme un couple Red/Ox avec FDS :

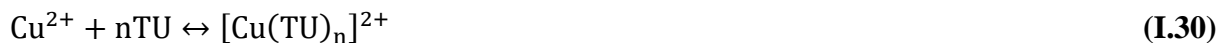


Les deux molécules TU et FDS peuvent former des complexes avec les ions Cu^+ selon les réactions suivantes :





Ainsi la molécule de la thio-urée complexe les ions Cu^{2+} selon la réaction suivante :



Avec: $n= 1, 2, 3, 4$ et 5 [78]

Dans le cas le plus simple ($n=1$), les complexes formés de $[\text{Cu}(\text{FDS})]^+$ sont réduits facilement en cuivre métallique et en TU. La molécule de la thio-urée obtenue réagit chimiquement avec les ions Cu^{2+} pour former de molécules de FDS et des ions Cu^+ selon les réactions suivantes:



L'équation (I.31) est plus favorable à une faible surtension et à une faible concentration de TU (*effet de la dépolarisation de la thio-urée*). Par contre l'équation (I.32), permet de donner plus de $[\text{Cu}(\text{TU})]^+$ et de $[\text{Cu}(\text{TU})]^{2+}$ que $[\text{Cu}(\text{FDS})]^+$ à une surtension et une concentration élevée (*effet de la polarisation de la thio-urée*) [79]. Les complexes de $[\text{Cu}(\text{TU})]^+$ et $[\text{Cu}(\text{TU})]^{2+}$ se réduisent à la surface de l'électrode par les deux réactions suivantes:



Par conséquent, la thio-urée est un additif organique qui est utilisé dans les bains électrolytiques tant qu'un agent nivelant, ainsi qu'un catalyseur pour l'électro-réduction des ions métalliques tels que Zn^{2+} et Cd^{2+} [80,81]. Par ailleurs, cet additif est utilisé comme un inhibiteur de corrosion et précurseur des ions sulfure (S^{2-}) pour la synthèse des nano films de CuS [82].

La caractéristique principale de la thio-urée est le pouvoir de former des complexes solubles avec plusieurs métaux.

Dans le cas des ions Sn^{2+} , la thio-urée peut former des complexes solubles selon la réaction suivante [83]:



I.9.2. Etude par voltampérométrie cyclique

M.S. Kang et al. [84] ont montré que la thio-urée est un brillanteur de cuivre dans un bain acide sulfaté. Par ailleurs, ils ont constaté que l'ajout de 0,017 g/l ou 0,17 g/l de TU provoque simultanément, la diminution de l'intensité de courant de pic cathodique et déplacement du potentiel de réduction vers le sens négatif. La thio-urée présente un effet d'inhibition de la cinétique de l'électrodéposition de cuivre par la formation de complexes entre TU et les ions Cu^{2+} . Un résultat similaire a été reporté dans plusieurs travaux [76,85-87].

H. Gomez et al.[40] ont montré que l'ajout d'une faible concentration de TU (entre $4,7 \times 10^{-4}$ M et $1,4 \times 10^{-3}$ M) dans un bain acide de cuivre et sur deux substrats différents (or et cuivre) provoque l'apparition de deux pics cathodiques C^*_1 et C_1 . Ces pics pourraient être due à la réduction de complexe de $[\text{CuTu}]^+$ et de Cu^{2+} respectivement. Ils en résultent que, la thio-urée est électro-adsorbée irréversiblement à la surface de deux électrodes sous forme de FDS adsorbé. Ce comportement a été attribué à la diminution de l'activité de la surface par un blocage des sites actifs existant à la surface. Même résultat a été observé à des concentrations élevées de TU [79].

N. Tantavichet et al.[85] se sont intéressés à l'étude de l'effet synergétique de 20 μM de TU et 10³ μM (HCl, 37%) dans un bain électrolytique de cuivre et sur une électrode de cuivre. Ils ont trouvé que l'addition de TU augmente la polarisation cathodique de l'électrode et inhibe la réduction des ions Cu^{2+} . De plus, l'effet synergétique de TU et les ions chlorures provoque une dépolarisation du potentiel de l'électrode et le dépôt de cuivre devient rigoureux. **M. Quinet et al.** [34] ont constaté la formation de trois pics cathodiques sur les voltampérogrammes de cuivre obtenus à partir d'un bain acide sulfaté en présence de 5×10^{-4} M de TU. Ces résultats indiquent que les différents complexes qui sont formés entre la TU, FDS et les ions Cu^+ et Cu^{2+} peuvent être réduits électrochimiquement à la surface selon les équations (I.31), (I.35) et (I.36). De plus, l'adsorption de ces complexes à la surface de l'électrode inhibe la cinétique de déposition de cuivre par blocage des sites actifs.

M. Quinet et **co-auteurs** [86] ont étudié dans les mêmes conditions l'effet de l'adsorption de la thio-urée sur les potentiels de déposition à sous-tension (UPD : Under potential deposition) et à surtension (OPD : Over potential deposition). Les résultats obtenus ont révélé que la monocouche de la thio-urée accélère le processus de UPD de cuivre. Pour le processus de OPD, la présence de monocouche de TU joue le rôle d'un inhibiteur.

A. Ghahremaninezhad et *al.* [82], ont utilisé la thio-urée comme une source de sulfure pour synthétiser les nano films de CuS. Dans ce travail, ils ont analysé l'effet de potentiel d'inversion sur les pics cathodiques et anodiques des voltampérogrammes. Leurs résultats ont montré que la présence de TU provoque l'apparition de deux pics cathodique et cinq pics anodique.

Comparativement aux études précédentes, peu d'études ont été effectuées sur l'effet de TU sur la cinétique de l'électrodéposition de l'étain (**Tableau I.6**).

Tableau I.6 : Composition chimique et conditions expérimentales de différents bains d'électrolyse de l'étain en présence de la thio-urée.

<i>Type de Bains</i>	<i>Composition chimique</i>			<i>Conditions expérimentales</i>			<i>Référence</i>
	Précurseurs de l'étain	Electrolyte support	Additifs (thio-urée)	Substrat	Température	pH	
Sulfate	0,02 M SnSO ₄	1 M H ₂ SO ₄	0,02 M NH ₂ CSNH ₂	-Cu/ cristallin -Cu/ polycristallin - Ni/poly cristallin	25C°	/	[87]
Methanosulfonate	140 g/l Sn(CH ₃ SO ₃) ₂	100g/l CH ₃ SO ₃ H	0,2 M NH ₂ CSNH ₂	Ni/Cu	25C°	4	[88]
Methanosulfonate	0,18 M Sn(CH ₃ SO ₃) ₂	/	0,06M NH ₂ CSNH ₂	Pt	25C°	5,5	[89]
Methanosulfonate	140 g/l Sn(CH ₃ SO ₃) ₂	100g/l CH ₃ SO ₃ H	0,06 M, 0,13 M, 0,16M et 0,26 M	Ni/Cu	25C°	4	[78]
Sulfate	0,2 M SnSO ₄	2 M H ₂ SO ₄	2, 4 et 6g/l NH ₂ CSNH ₂	Cu Pt	/	0,1	[35]
Sulfate	30 g/l SnSO ₄	200g/l H ₂ SO ₄	0,5 M NH ₂ CSNH ₂	Cu	/	2,3	[5]
Sulfate	0,01M SnSO ₄	1M H ₂ SO ₄	0,01M NH ₂ CSNH ₂	Carbone vitreux	283, 298, 308, 318et 338K	/	[19]

Z. Zhang [87] a examiné l'influence de TU sur le potentiel initial et le potentiel de pic de réduction de Sn^{2+} dans un bain acide sulfaté sur deux substrats différents avec une vitesse de balayage de 40 mV/s. Il a montré que l'ajout de 0,02 M de la thio-urée permet de déplacer le potentiel initial de réduction de -0,495 V à -0,509 V/Ag/AgCl et le potentiel de pic de réduction de -0,525V à -0,535 V. La forme des voltampérogrammes est constituée d'un seul pic cathodique et anodique ainsi que le palier du courant limite de diffusion n'a pas été détecté. Il a montré qu'il y a une seule étape de transfert de charge et la réaction d'oxydoréduction est régie par un processus quasi-réversible.

Les études de **S. Joseph** et *al.* [88] ont porté sur l'étude de l'effet de 0,2 M TU sur les voltampérogrammes de l'étain. Ils ont noté que cet additif déplace légèrement le potentiel de déposition. Ceci est probablement dû à la faible coordination entre la molécule de TU et les ions stanneux. Dans une étude faite par **Y. He** [89], il a montré que la présence de 0,06 M de la thio-urée n'affecte pas l'allure des courbes voltampérométriques. Ceci indique que TU complexe faiblement les ions Sn^{2+} .

M. Lee et *al.* [35] ont examiné l'effet de 2 g/l, 4 g/l et 6 g/l de TU sur l'électrodéposition de l'étain à partir d'un bain sulfaté et sur des substrats en cuivre et platine. Ils ont noté que l'électrode de cuivre présente un pic cathodique observé à un potentiel un peu plus anodique que celui obtenu sur électrode de platine. De plus, ils ont remarqué que la boucle de nucléation est apparue à forte concentration. Par ailleurs, cet additif sert réduire la réaction d'évolution d'hydrogène.

A. Sharma et *al.* [50] ont montré que la présence de forte concentration de TU (0,5 M) sert à augmenter la densité du courant sur les voltampérogrammes et déplace le potentiel de réduction vers le sens cathodique. Ceci est peut-être dû à l'adsorption de cet additif dans les sites actifs de la surface et avec une augmentation du pH du bain.

Récemment, **L.A. Azpeitia** et *al.* [19] ont examiné l'effet synergétique de la température (283 K, 298 K, 318K et 338 K) et de 0,01 M TU sur l'électrodéposition de Sn à partir d'un bain acide et sur une électrode de carbone vitreux. Dans cette étude, ils ont montré que la présence de TU polarise la surface et diminue le potentiel de réduction de protons. Ils ont montré également que la variation du courant de pic cathodique (i_{pc}) est linéaire en fonction de $\log v$. Ceci indique que le processus électrochimique est régi par une simple

diffusion. En outre, ils ont constaté une déviation remarquable lorsque la vitesse de balayage et la température augmentent. Ils ont noté que la présence de cet additif et l'augmentation de la température favorise mieux le processus de la nucléation de Sn sur le carbone vitreux.

Les voltampérogrammes enregistrés au cours de l'électrodéposition de l'étain et de cuivre en présence de différentes concentrations de TU sont présentés sur la **figure I.17**.

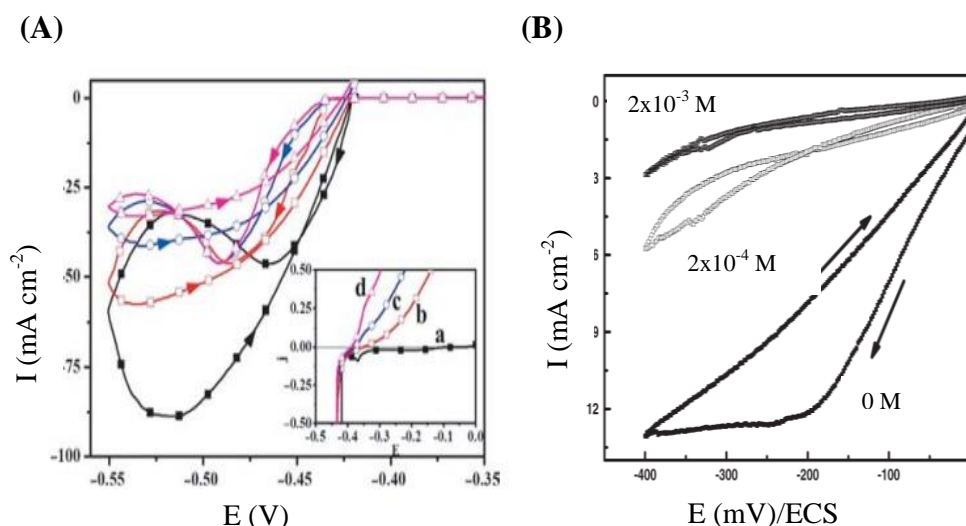


Figure I.17 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de Sn (A) et de Cu (B) à différentes concentrations de TU. Pour Sn : (a) 0 M, (b) 0,02 M, (c) 0,05 M et (d) 0,07 M [35,84].

I.9.3. Etude par chronoampérométrie et impédance électrochimique

L'effet de la thio-urée sur la cinétique de l'électrodéposition et codéposition de l'étain par chronoampérométrie a été étudié dans quelques travaux de recherche. La première étude a été établie par **C. Fabricus** et *al.* [90]. Dans ce travail, les chercheurs ont montré que la nucléation de cuivre sur le carbone vitreux change de 3D instantanée à 3D progressive en présence de la thio-urée. Ils ont indiqué que ce changement est attribué soit à l'adsorption de cet additif sur la surface soit à la formation des complexes de cuivre avec TU. La thio-urée a été considéré comme étant un brillanteur et affineur pour le dépôt de cuivre. Le changement de mode de nucléation a été aussi signalé par d'autres auteurs [91].

L'effet de l'adsorption de la thio-urée sur les sites actifs de l'électrode de platine a été étudié par **Quinet** et *al.* [34] Ils ont montré que la thio-urée diminue la densité de courant des chronoampérogrammes. A cet effet, cet additif permet de bloquer les sites actifs existant à la surface. Le processus et le mode de nucléation n'a pas été discuté dans ce travail. Par contre,

les résultats des études [91,92] ont montré que le mécanisme de nucléation de cuivre sur deux substrats différents: n-Si (111) et l'acier est 3D progressif en présence de la thio-urée.

Récemment **L.A. Azpeitia** et **M.R Lee** [19,35] ont pu caractériser de façon précise le mode de nucléation par une étude morphologique de dépôts pour expliquer leur mode de croissance. Ces auteurs ont observé que la nucléation d'étain a été fortement influencée par la concentration de la thio-urée. En effet, l'augmentation de la concentration de 2 g/l à 6 g/l a permis de changer le mécanisme de nucléation de 3D progressif à 3D instantané à $E = -0,51$ V/ECS. Il a été également constaté qu'à faibles potentiels (-0,47 et -0,49 V/ECS), la nucléation est 3D progressive. Ces constatations ont été aussi confirmées par analyse MEB. L'effet synergique de la thio-urée et la température sur l'électrodéposition de l'étain a été examiné. Il a été montré que les courbes expérimentales convergent beaucoup plus vers le modèle de nucléation de type 3D instantané sous un contrôle diffusionnel quel que soit la variation de la température. Par contre, en présence de 0,01 M TU, la nucléation change vers 3D progressif.

A. Ghahremaninezhad et *al.* [82] ont étudié le comportement de sulfate de cuivre en présence de la thio-urée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont montré que le diagramme de Nyquist présente une boucle capacitive à haute fréquence et une ligne oblique à faible fréquence. L'étude faite par **S. Joseph** [78] a porté sur l'effet de la concentration de TU sur la cinétique de Cu^{2+} et Sn^{2+} . Ils ont montré que les courbes de Nyquist présentent deux boucles capacitives à haute et à faible fréquence. L'augmentation de la concentration de TU diminue le diamètre de la deuxième boucle capacitive de Cu^{2+} . Ce résultat est dû à l'amélioration de la qualité de dépôt. Par contre, dans le cas de Sn^{2+} , le diamètre de deuxième boucle est relativement large et la forme des diagrammes est indépendante de la variation de la concentration. Ceci indique qu'il y a une faible influence de TU sur les ions stanneux.

Les travaux de **L. A. Azpeitia** et **M. R Lee** [19,35] ont montré qu'en présence de TU les diagrammes de Nyquist présentent deux boucles capacitives qui sont typiques d'un processus d'adsorption des espèces réactives.

I.10. Synthèse des travaux effectués sur la cinétique de l'électrodéposition d'étain et d'étain-cuivre en présence de la triéthanolamine

I.10.1. Propriétés électrochimique de la triéthanolamine

La triéthanolamine ou bien trihydroxytriéthylamine (TEA) est une substance organique liquide de structure chimique générale $C_6H_{15}O_3N$ et de masse moléculaire 149,18 g/mol. Elle est utilisée selon la littérature en tant qu'agent complexant dans les bains électrolytiques de l'étain et de cuivre. La formation de complexe est attribuée à l'interaction des atomes d'oxygène avec les ions métalliques.

Les ions Sn^{2+} forment un complexe avec les molécules de TEA en milieu acide selon la réaction suivante :



Les molécules de TEA forment avec les ions Cu^{2+} deux complexes différents selon la nature du milieu :

-En milieu acide :



-En milieu basique :



I.10.2. Etude par voltampérométrie cyclique

L'effet de la triéthanolamine sur l'électrodéposition et codéposition de l'étain a été étudié dans la littérature [93-101]. **J. Zhang** et *al.* [94] ont considéré que la TEA est un brillanteur dans le bain mixte de l'étain, cuivre et argent. Ils ont montré que l'addition de TEA dans le bain provoque une diminution de la polarisation cathodique ce qui résulte un dépôt dense constitué de grains de grosse taille. Ces auteurs ont montré l'apparition de deux pics cathodiques à -0,6 V/ECS et -0,85 V /ECS. Les deux pics correspondent à la surtension de déposition de Sn (UPD) et à la réduction du complexe de $[Sn(TEA)_x]^{2+}$ à la surface de l'électrode. La formation et la réduction de ce complexe est contrôlée par un processus de diffusion.

La triéthanolamine a été utilisé aussi dans la fabrication des semi-conducteurs pour des applications photovoltaïques. **R. Yu** [95] ont utilisé la TEA au cours de l'électrodéposition du semi-conducteur de $CuInSe_2$. Les auteurs ont discuté l'effet de la concentration de TEA sur l'électrodéposition de chaque élément. Ils ont remarqué qu'il y a une interaction entre les ions Cu^{2+} et la molécule de TEA. Cette interaction est plus notable lorsque la concentration

augmente de 0,1 M à 2 M. D'autres travaux [39,96-98] sont intéressés à la synthèse des nanostructures de SnS pour des applications photovoltaïques à partir des bains contenant du TEA.

C. Ramirez et al. [99] ont montré que les molécules de TEA peuvent s'adsorber à la surface. Cette adsorption est importante lorsque la densité de courant augmente et la morphologie de dépôt devienne plus uniforme. De plus, TEA est considéré comme un nivelant dans le bain électrolytique mixte de Cu et Zn dans les conditions où les ions Cu^{2+} sont faibles et la densité du courant est élevée. Dans l'étude de **M.T. Hsieh** [100], la présence de 0,05 M et 1 M TEA provoque l'apparition de deux pics cathodiques et anodiques. Les deux pics cathodiques indiquent la réduction de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu .

J. Zheng et al. [101] ont étudié l'effet de la concentration de TEA (0,038 M- 0,152 M) sur l'électrodéposition de cuivre dans un bain basique (pH= 9) et sur un substrat de carbone vitreux. L'allure des voltampérogrammes est indiquée sur la **figure I.18**. On note que l'ajout de TEA diminue le courant du pic cathodique. De plus trois pics anodiques A₁, A₂ et A₃ qui sont attribués respectivement à la formation de Cu_2O , CuO , et $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ apparaissent.

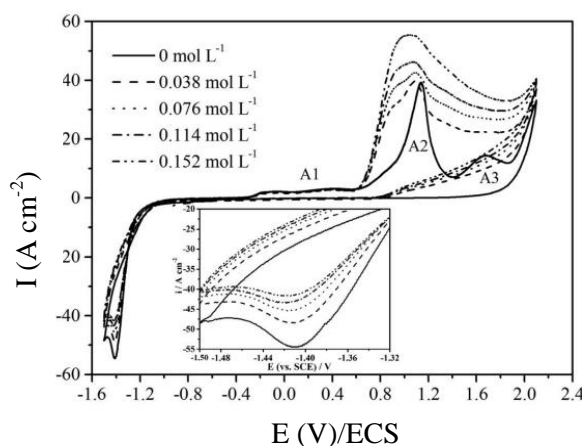


Figure I.18: Voltampérogrammes cycliques de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de TEA à différentes concentrations, vitesse de balayage 0,1 V/s et pH=9 [101].

I.10.3. Etude par chronoampérométrie et impédance électrochimique

J. Zhang [102] a étudié le mode de nucléation de Sn-Cu-Ag en présence de TEA. Il a montré que la nucléation est 3D progressive. Récemment, l'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique a été appliquée pour étudier le comportement de cuivre en présence de différentes concentrations de TEA [101]. Il a montré que le diagramme de Nyquist est constitué d'un demi-cercle et une boucle inductive. Ce comportement est

caractéristique de processus de transfert de charge accompagné par un phénomène d'adsorption/désorption des espèces intermédiaires à la surface de l'électrode.

A notre connaissance, aucune investigation n'a été faite par chronoampérométrie et impédance électrochimique sur le comportement des bains de l'étain et étain-cuivre en présence de TEA.

I.11. Problématique et objectifs du travail

L'étain et ses alliages étain-cuivre jouent un rôle important dans plusieurs domaines; traitement de surface, technologie électrique, électronique et microélectronique. L'électrodéposition de l'étain et ses alliages s'effectuent généralement à partir des bains sulfatés ou chlorures. En absence des additifs, les dépôts sont poreux, non adhérents, non brillants et forment l'excroissance à la surface (whiskers).

L'ajout des quantités optimales d'additifs organiques sert à améliorer la stabilité des ions stanneux ce qui permet de contrôler la cinétique de déposition et les propriétés morphologique et structurale des dépôts. Ces additifs peuvent jouer le rôle d'anti-oxydant, brillanteur, affineur, surfactant et agent complexant. La thio-urée et la triéthanolamine sont des additifs aminés qui sont utilisés dans les bains d'étain.

L'effet de la TU et TEA sur les propriétés morphologiques et structurales des dépôts d'étain a été étudié. Très peu de travaux de recherche ont été publiés sur l'effet de TU sur la nucléation d'étain à partir des bains sulfatés [19,35]. Cependant, l'effet de TEA sur la nucléation de l'étain n'a pas été encore reporté dans la littérature. Aucune investigation n'a été effectuée sur le mécanisme de nucléation de Sn à partir d'un bain chlorure en présence de TU ou TEA.

Dans ce travail, nous sommes intéressés à étudier le rôle de la thio-urée et la triéthanolamine sur la cinétique, la nucléation électrochimique et la réaction d'évolution d'hydrogène au cours de l'électrodéposition et co-déposition de l'étain à partir d'un bain de chlorure d'étain en milieu acide.

I.12. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu un aperçu général sur l'électrodéposition. Nous avons exposé les différents modèles de nucléation électrochimique ainsi que les modes de croissance cristalline. Nous avons également présenté une synthèse bibliographique relative à l'électrodéposition et co-déposition de Sn en présence de TU ou TEA.

I.13. Références bibliographiques

1. A.A. Pasa, M.L. Munford, *Electrodeposition*, in: S. Lee (Ed), *Encyclopedia of Chemical Processing*, Vol. 1, Ch. E, Taylor and Francis, New York, 2006, p.821.
2. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons Inc, USA (2000).
3. D. Landolt, *J. Electrochem. Soc.*, **S149** (2002) 9.
4. B. William, *J. Electrochemical. Soc.*, **C99** (1952) 31.
5. J. Bertheau, *Etude et caractérisation d'interconnexions intermétalliques à partir de plot de cuivre et d'alliage Sn-Ag-Cu pour l'empilement tridimensionnel de composants actifs*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2014).
6. J.G. Bearss, C.S. Chan, L. M. Wesley, *Compound bore nozzle for ink jet printer and method of manufacture*, US. Patent 4, 675, 083 (1987).
7. P.C. Andricacos, N. Robertson, *J. Research and Develop.* **42** (1998) 671.
8. M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2535.
9. A.A. Tseng, A. Notargiacomo, T.P. Chen, *Amer. Vacu. Soc.*, **B 23** (2005) 877.
10. J. Amblard, *Electrocristallisation: Aspects fondamentaux, techniques de l'ingénieur* **D906** (1976).
11. A.J. Bard, *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris (1983).
12. I. Mazerie, *Développement de capteurs électrochimiques basés sur la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes*, Thèse de doctorat, Université de rennes1, France (2016).
13. R.K. Saha, T.I. Khan, *Surf. Coat. Technol.* **205** (2010) 890.
14. M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Wiley, USA (1998).
15. Y. Messaoudi, *Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique*, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbes, Sétif, Algérie (2014).
16. T. Erdey-Gruz et M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, **A150** (1930) 201.
17. T. Erdey-Gruz et M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, **A157** (1931) 165.
18. W.K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. Roy. Soc.*, **243** (1951) 866.
19. L.A. Azpeitia, C.A. Gervasi, A. E. Bolz'an, *Electrochim. Acta* 257 (2017) 388.
20. L.A. Azpeitia, C.A. Gervasi, A.E. Bolzán, *Electrochim. Acta* **298** (2019) 400.
21. A. Bewick, H.R. Thirsk, M. Fleischmann, *Trans. Farad. Soc.* **58** (1692) 2200.

22. S. Boudinar, *Electrodéposition du système manganèse-bismuth: cinétique de dépôt*, Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie (2015).
23. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 879.
24. G. Gunagardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 225.
25. A.E. Alvarez, D.R. Salinas, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3714.
26. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4736.
27. E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metals Deposition*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany (1996).
28. F.C. Frank, J.H van der Merwe, *Proc. Roy. Soc.* **A198** (1949) 205.
29. W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Elsevier, Boston (2008).
30. T. Poirié, *Caractérisations tribomécaniques in situ de couches minces hybrides pour l'optique ophtalmique*, Thèse de doctorat, Université de Montréal, Canada (2016).
31. C. Meudre, *Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organiques à base de gélatine*, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, France (2015).
32. R. Yu, T. Ren, C. Li, *Thin Solid Films* **518** (2010) 5515.
33. B. Liao, Z.Chen, Q. Qiu, X. Guo, *Corr. Sci.* **118** (2017) 190.
34. M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, *Electrochim.Acta* **54** (2009)1529.
35. M.R. Lee, S.H Na, H.S. Park, S.J. Suh, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** (2014) 9560.
36. C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, *Electrochim. Acta* **54** (2008) 3419.
37. E. Rudnik, *Ionics* **19** (2013) 1047.
38. E.P. Barbano, G.M. de Oliveira, M.F.de Carvalho, I.A.Carlos, *Surf. Coat. Technol* **240** (2014) 14.
39. G. Zhang, Z. Fu, Y. Wang, H. Wang, *Adv Powder Technol.* **26** (2015) 1183.
40. H. Gomez, H. Lizama, C. Suarez, A. Valenzuela, *J. Chil. Chem. Soc.* **54** (2009) 439.
41. G.A. Bari, *Electrodeposition of Nickel*, Modern Electroplating, Fifth Edition, Edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovic, John Wiley & Sons, (2010).
42. R. Srinivasan, G. N. K. Ramesh Bapu, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **91** (2013) 52
- 43 <https://fr.wikipedia.org/wiki/Etain>, consulté le 10 octobre 2019.

44. F.C. Walsh, C.T.J. Low, *Surf. Coat. Technol.***304** (2016) 246
45. E. Gomez, E. Guaus, F. Sanz, E. Valle's, *J. Electroanal. Chem.* **465** (1999) 63.
46. F.J. Barry, V.J. Cunnane, *J. Electroanal. Chem.* **537** (2002) 151.
47. Z. Zhang, D. P. Barkey, *J Electrochem Soc.*, **D154** (10) (2007) 550.
48. A. Survila, Z. Mockus, S. Kanapeckaitė, V. Jasulaitienė, R. Juskenas *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3067.
49. X. Xiao, X.N. Shen, Feng-zhang Ren, and Alex A. Volinsky, *Int. J. Minerals Metall. Mater.* **20**.(2013) 472.
50. A. Sharma, K. Dasa, H-J. Fecht, S. Das, *Appl. Surf. Sc.***314** (2014) 516.
51. A. Sharma, Y.J. Jang, J.P. Jung, *Surf. Eng.* **31** (2015) 458
52. A. Collazo, R. Figueroa,,X.R.Nóvoa,C.Pérez, *Surf. Coat. Technol.* **280** (2015) 8.
53. S. Bakkali, R.Touir, M.Cherkaoui, M. Ebn Touhami, *Surf. Coat. Technol.* **261** (2015) 337.
54. B. Abdelillah, M. Cherkaoui, *Eur.J. Anal. Chem.***12** (2017) 429.
55. E. Rudnik, G. Chowaniec, *Metall. Foundry Eng.* **44** (2018) 41.
56. I.A. Carlos, E.D. Bidoia, E.M.J.A. Pallone, M.R.H. Almeida, C.A.C. Souza, *Surf. Coat. Technol.***157** (2002) 14.
57. B. Tutunaru , I. Prunaru, *An. Univer. Bucuresti. Chim.* **18** (2009) 67.
58. L. Trahey, J.T. Vaughey, H. H. Kung, Michael M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **A156** (2009) 385.
59. M. Biçer, I. Sisman, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 2944.
60. E.P. Barbano, G. M. de Oliveira, M.F.de .Carvalho, I. A. Carlos, *Surf. Coat. Technol.* **240** (2014)14.
61. E. Rudnik, *J. Electroanal. Chem.***726** (2014) 97.
62. Y. Salhi, S. Cherrouf, M. Cherkaoui, K. Abdelouahdi, *Appl. Surf. Sci.* **367** (2016) 64.
63. J. Lei, J.Yang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **92** (2017) 891.
64. N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4303.
65. C.T.J. Low, F.C. Walsh, *Surf. Coat. Technol.***202** (2008) 1339.
66. H. Wang, M. Pritzker, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2430.
67. D. Aranzales, J. H .O. J. Wijenberg, M. T. M. Koper, *J. Electrochem. Soc.* **166** (2019) 283.
68. A. N. Correia, M. X. Façanha, P.L. Neto, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 7216.
69. R. Kim, D. Nam, H.S. Kwon, *J. Power Sources* **195** (2010) 5067.
70. A. Maizelis, B. Bairachni, Maizelis et al. *Nanoscal. Research Letters* **12** (2017) 119.

71. X. Huang, Y. Chen, J. Zhou, Z. Zhang, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **709** (2013) 83.
72. B. Neveu, F. Lallemand, G. Poupon, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 3561.
73. U. Sahaym, S. L. Miller, M. G. Norton, *Mater. Lett.* **64** (2010) 1547.
74. A. Sharma, S. Bhattacharya, R. Sen, B. S. B. Reddy, H.-J. Fecht, K. Das, S. Das, *Mater. Charac.* **68** (2012) 22.
75. B. Neveu, F. Lallemand, G. Poupon, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 3561.
76. E. Rudnik, G. Włoch, *Appl. Surf. Sci.* **265** (2013) 839.
77. F.C. Walsh, C.T.J. Low, *Surf. Coat. Technol.* **304** (2016) 246.
78. S. Joseph, G. J. Phatak, *J. Appl. Electrochem.* **42** (2012) 47.
79. D. F. Suarez, F. A. Olson, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 1002.
80. K. Sykut, J. Saba, B. Marczewska, G. Diamata, *J. Electroanal. Chem.* **178** (1984) 295.
81. R.M. Souto, S. Gonzales, A. Arévalos, *J. Electroanal. Chem.* **216** (1987) 273.
82. A. Ghahremaninezhad, E. Asselin, D. G. Dixon, *J. Phys. Chem.*, **C115** (2011) 9320.
83. T.H. Sajeesh, K.B. Jinesh, C. S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 6870.
84. M.S. Kang, S-K. Kim, K. Kim, J. J. Kim, *Thin Solid Films* **516** (2008) 3761.
85. N. Tantavichet, S. Damronglerd, O. Chailapakul, *Electrochim. Acta* **55** (2009) 240
86. M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J-Y. Hihn, P. Delobelle, *Surf. Coat. Technol.* **204** (2010) 3108.
87. Z. Zhang, *Nucleation and growth kinetics of tin and tin -silver alloy during initial stages of electrodeposition*, Thèse de doctorat, Université de New Hampshire, Durham (2004).
88. S. Joseph, G.J. Phatak, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 3023.
89. Y. He, X. Gao, Y. Zhang, H. Xu, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2012) 4310.
90. G. Fabricius, K. Kontturi, G. Sundholm, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 2353.
91. V. San MartoÂn, S. Sanllorente, S. Palmero, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 579.
92. Q. Argañaraz, C. I. Vázquez, G.I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* **639** (2010) 95.
93. K. S. Kumar, K. Biswas, *Surf. Coat. Technol.* **214** (2013) 8.
94. J. Zhang, M. An, L. Chang, G. Liu, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2637.
95. R. Yu, T. Ren, C. Li, *Thin Solid Films* **518** (2010) 5515.
96. L. Ren, Z. Jin, W. Wanga, H. Liu, J. Lai, J. Yang, Z. Hong, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2011) 1353.
97. Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 2732.
98. M. Du, X. Yin, H. Gong, *Mater. Lett.* **152** (2015) 40.

99. C. Ramírez, J.A. Calderón, *J. Electroanal. Chem.* **765** (2016) 132.
100. M-T. Hsieh, C-T. Chen, T-J. Whang, *J. Electroanal. Chem.* **762** (2016) 73.
101. J. Zheng, H. Chen, W. Cai, J. Zhou, L. Qiao, L. Jiang, *J. Electrochim. Soc.*, **D164** (2017) 798.
102. J. Zhang, M. An, L. Chang, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2883.

Chapitre II

Dispositifs et techniques expérimentaux

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposer les différents dispositifs et techniques expérimentaux utilisés au cours de cette étude. La première partie est consacrée à la description de la composition chimique des bains électrolytiques d'étain, de cuivre et des bains mixtes ainsi que les différentes techniques d'analyses électrochimiques (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie et impédance électrochimique). Le phénomène de complexation dans les bains d'étain et de cuivre sera étudié par la spectroscopie UV-Visible. Enfin, les méthodes d'analyses physiques utilisées pour la caractérisation des dépôts seront décrites.

II.2. Composition chimique des bains

II.2.1. Composition des bains électrolytiques d'étain

Le bain principal est un bain électrolytique d'étain sans additifs, constitué de chlorure d'étain hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de l'acide sulfurique (H_2SO_4 , 98%) dont le $\text{pH} = 0,3$. D'autres bains d'étain sont préparés par l'addition de l'un des deux additifs: la thio-urée (TU) de formule chimique $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ et la triéthanolamine (TEA) de formule $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$. La composition chimique de ces différents bains électrolytiques est présentée dans le **tableau II.1**. L'électrolyte doit être une solution fraîche pour chaque expérience afin d'éviter l'instabilité des bains électrolytiques de l'étain ainsi que d'empêcher l'oxydation de Sn^{2+} vers Sn^{4+} (solution jaune) [1] (**Fig.II.1**).

Tableau II.1: Composition chimique de différents bains électrolytiques d'étain.

N°	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_2SO_4 (M)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (M)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (M)
1	0,14	2		
2	0,14	2	0,01	
3	0,14	2	0,1	
4	0,14	2	1	
5	0,14	2		0,01
6	0,14	2		0,1
7	0,14	2		0,5

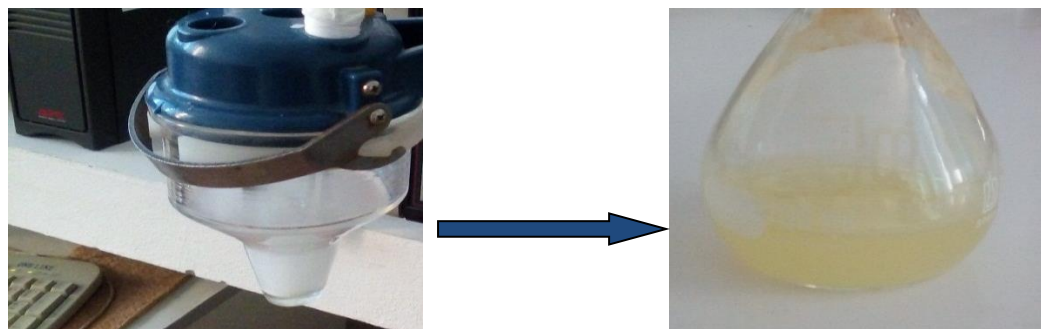


Figure II.1: Instabilité de la solution de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ après 24 heures.

II.2.2. Composition des bains électrolytiques de cuivre et d'étain-cuivre

Le bain principal de cuivre (sans additifs) est constitué de sulfate de cuivre anhydre (CuSO_4) et de l'acide sulfurique. La thio-urée et la triéthanolamine sont ajoutés à différentes concentrations. Le **tableau II.2** présente la composition chimique des bains électrolytiques de cuivre et du bain mixte étain-cuivre.

Tableau II.2: Composition chimique de différents bains électrolytiques de cuivre et des bains mixtes.

N°	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	CuSO_4 (M)	H_2SO_4 (M)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (M)	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (M)
1		$0,14 \times 10^{-2}$	2		
2		$0,14 \times 10^{-2}$	2	0,01	
3		$0,14 \times 10^{-2}$	2	0,1	
4		$0,14 \times 10^{-2}$	2		0,01
5		$0,14 \times 10^{-2}$	2		0,1
6	0,14	$0,14 \times 10^{-2}$	2	0,01	
7	0,14	$0,14 \times 10^{-2}$	2	0,1	
8	0,14	$0,14 \times 10^{-2}$	2		0,01
9	0,14	$0,14 \times 10^{-2}$	2		0,1

II.3. Préparation des substrats

Avant chaque manipulation, les substrats de cuivre doivent subir un protocole rigoureux de nettoyage. La préparation des substrats se fait selon les étapes suivantes :

- Un polissage avec du papier abrasif de granulométrie décroissante (800,1200 et 2000).

- Dégraissage des substrats avec un détergent et rinçage avec de l'eau distillée. Après séchage, les substrats de cuivre sont nettoyés dans une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 M) maintenue à 50 C° pendant 5 minutes, puis immergés directement dans l'acide sulfurique concentré pour éliminer tous les oxydes qui peuvent être formés à la surface de substrat [2].
- Les substrats sont rincés avec de l'eau distillée, séchés et conservés à l'abri de l'air.

II.4. Dispositifs électrochimiques

Nous avons utilisé deux dispositifs expérimentaux pour étudier la cinétique de l'électrodéposition de l'étain.

Le premier dispositif (**Fig.II.2**) a été utilisé pour effectuer les études cinétiques par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie ainsi que les essais de dépôts de revêtements métalliques d'étain. Ce dispositif est constitué d'une cellule électrochimique en verre PYREX à trois électrodes : une électrode de référence en calomel saturée ECS ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{KCl}_{(\text{sat})}$), contre électrode en Platine et une électrode de travail en Cuivre d'une surface de $1,57\text{cm}^2$. Ces électrodes sont reliées à un Potentiostat-Galvanostat de modèle 273A, type Princeton Applied Research. Le potentiostat est piloté par le logiciel *Power Suite*.

Le deuxième dispositif est utilisé pour les expériences des impédances électrochimiques (**Fig.II.3**). Elles ont été effectuées dans la même cellule électrochimique sur un Potentiostat/Galvanostat/ZRA de type Gamry, model Interface 1000. Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide d'un logiciel de mesure spécifique (*EC-Lab® software V11.20- Bio-Logic Science Instruments*) piloté par un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des données numériques. Les spectres des impédances sont mesurés à -0.6V avec une perturbation sinusoïdale de 5 mV avec un balayage de fréquences entre 10 kHz à 10 mHz.

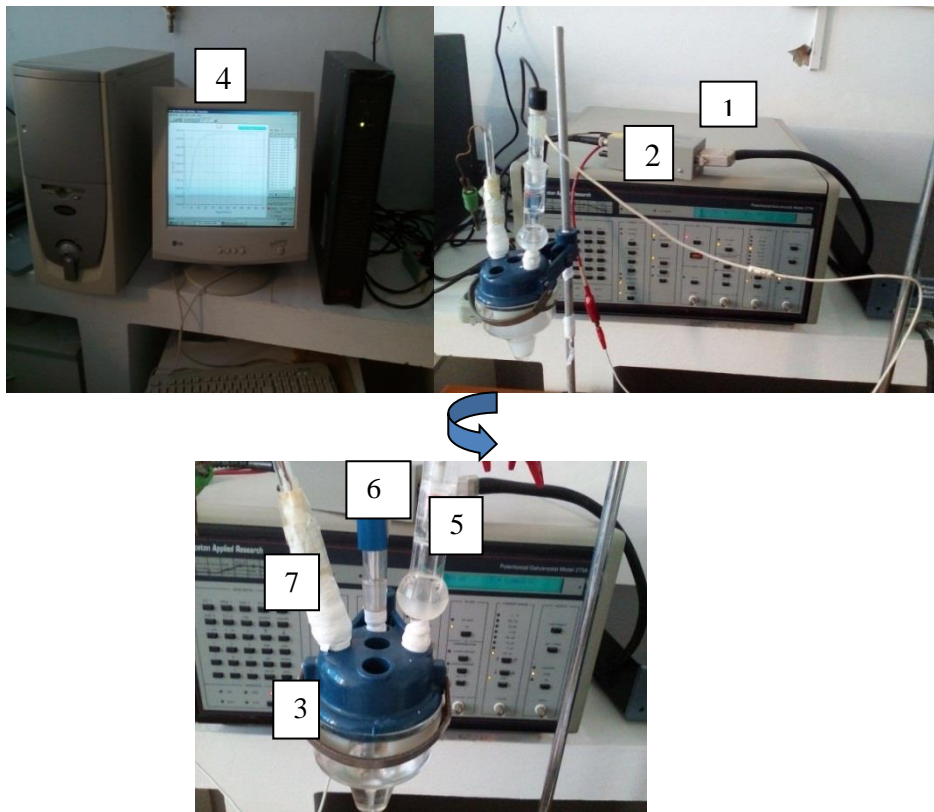


Figure II.2: Dispositif expérimental utilisé pour les études cinétiques par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie et les essais de revêtements métalliques d'étain.

1: Potentiostat-Galvanostat, 2: Électromètre, 3: Cellule électrochimique, 4: Microordinateur, 5: Electrode de référence, 6 : Contre électrode, 7: Electrode de travail.



Figure II.3 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais des impédances électrochimiques.

II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible sert à déterminer l'absorbance des composés chimiques. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses électromagnétiques de longueur d'onde déterminée. Ces radiations provoquent des transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie: entre une orbitale liante (état fondamental) et une orbitale anti-liante (état supérieur). Nous avons utilisé cette technique pour étudier le phénomène de complexation dans les différents bains entre les ions métalliques et les additifs.

Dans ce travail de recherche, les mesures ont été réalisées dans une cuve en quartz de 1 cm de largeur et une capacité de 3 ml. La longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm. Un spectrophotomètre UV-visible de type Jenway 7135 a été utilisé (**Fig.II.4**). Le dispositif est relié à un microordinateur. Le logiciel UV-Probe permet d'enregistrer les spectres obtenus.

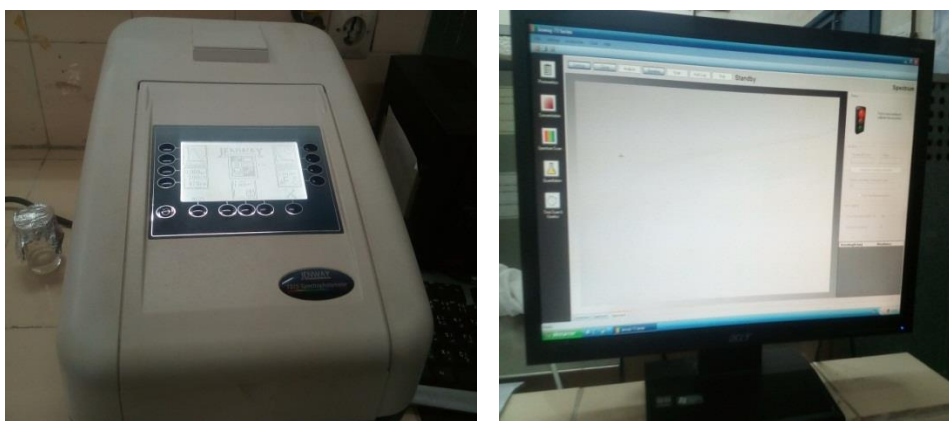


Figure II.4: Dispositif d'un spectrophotomètre UV-visible.

II.5.2. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation qui sert à identifier la structure cristalline et la nature des phases du dépôt ainsi que les plans réticulaires (hkl). La **figure II.5** illustre le principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X. Ce principe consiste à envoyer un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis sont en phases et donnent lieu à un pic sur le diffractogramme enregistré.

La relation entre la longueur d'onde des rayons X, la distance entre les plans et l'angle de diffraction est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

avec :

d_{hkl} : Distance entre deux plans réticulaires cristallin (Å°).

θ : Angle de diffraction des rayons X (°).

n : Ordre de la diffraction (nombre entier).

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å°).

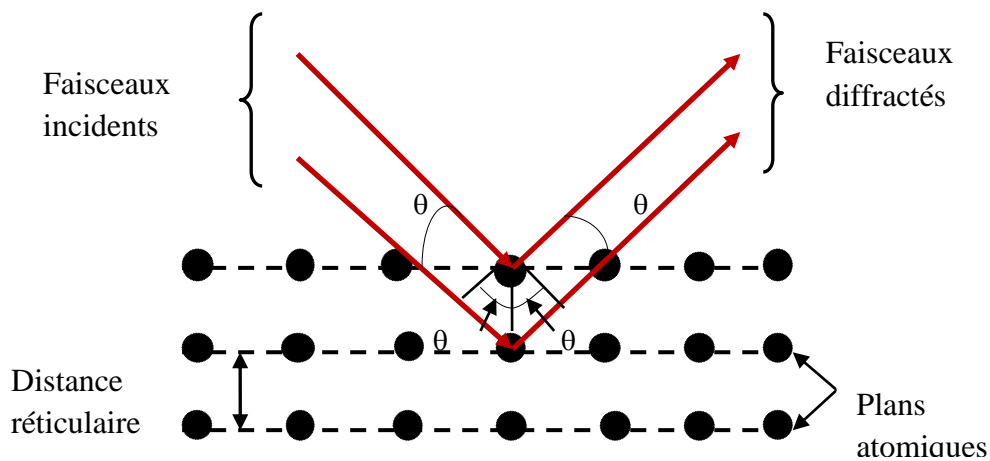


Figure II.5: Représentation de principe de la diffraction des rayons X.

Le spectre de diffraction des rayons X permet de donner des informations sur la structure cristallographique de l'échantillon ainsi que la structure et la taille de cristallites constituant le dépôt (taille des grains). La taille des grains est déterminée par l'équation classique de Scherrer [3]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.2})$$

Où:

D est la taille moyenne des cristallites (nm), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale, θ est la position du pic et 0,9

est la constante de Scherrer qui généralement proche de l'unité et dont la valeur dépend de la forme de cristallites.

Le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un logiciel (*PANalytical X'Pert HighScore Plus*) basé sur les données théoriques des fiches ASTM (*American Society of Testing Materials*) faisant correspondre les distances inter réticulaires aux angles 2θ enregistrés.

Les diffractogrammes obtenus dans ce travail ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre de type *Bruker D8 Advance* (**Fig.II. 6**). Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{Cu } \alpha$ dont la longueur d'onde λ est de $1,54056 \text{ \AA}$. Le domaine d'angles balayés est de 30° à 90° avec un incrément de $0,02^\circ$ et une vitesse de balayage $4^\circ/\text{min}$.

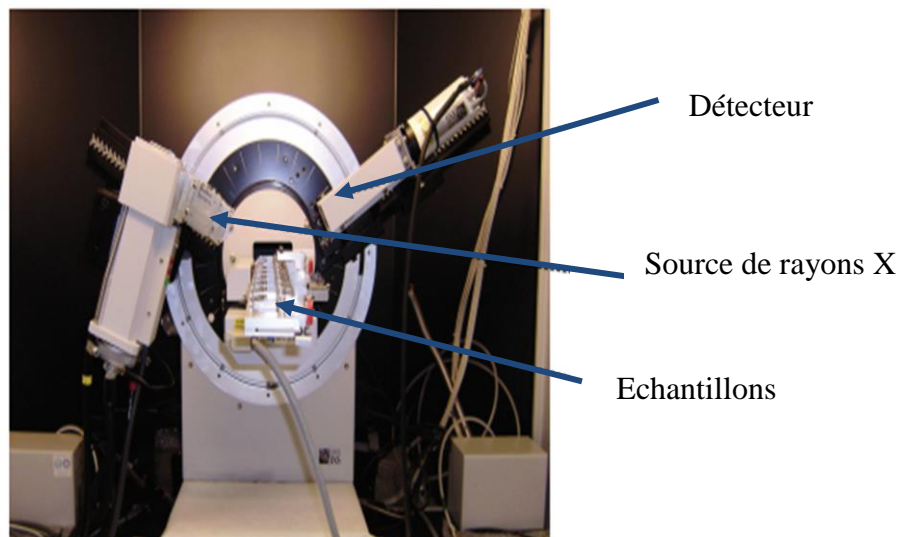


Figure II.6: Diffractomètre de rayons X de type Bruker D8 Advance [4].

II.5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation morphologique des échantillons avec une résolution importante. Cette technique est basée sur l'émission des électrons produits par une cathode et qui est transmise ensuite sous forme des signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Elle permet d'effectuer une analyse chimique qualitative et quantitative par la technique de microanalyse X. Dans ce travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type JSM-6510 couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de type 550i (**Fig.II.7**).

Dans ce travail, nous avons utilisé les conditions de fonctionnement de microscope électronique suivantes: une tension d'accélération de 20 kV et une résolution de 10 μm .



Figure II.7: Microscope électronique à balayage (MEB).

1: Canon à électrons, 2 : Spectromètre de rayons X (EDS), 3: Instrument de commande, 4: Ecran de contrôle, 5: Commande de positionnement du spécimen, 6: Bâti de la pompe à vide.

II.6. Méthodes électrochimiques

II.6.1. Voltampérométrie cyclique

Le principe général de la voltampérométrie est basé sur l'application d'un balayage linéaire de potentiel à l'électrode de travail variant en fonction du temps et en enregistrant directement la réponse potentiel-courant à l'interface électrode-électrolyte [5] (**Fig.II.8**). Le mode de balayage utilisé correspond à une variation linéaire du potentiel avec le temps. Les deux équations (**II.3**) et (**II.4**) qui caractérisent l'expression du potentiel appliqué à l'électrode de travail à un instant donné sont :

- Pour un balayage cathodique:

$$E_{(t)} = E_i - vt \quad (\text{II.3})$$

- Pour un balayage anodique :

$$E_{(t)} = E_i + vt \quad (\text{II.4})$$

Où:

E_i est le potentiel initial de l'électrode (V) et v est la vitesse de balayage (Vs^{-1}).

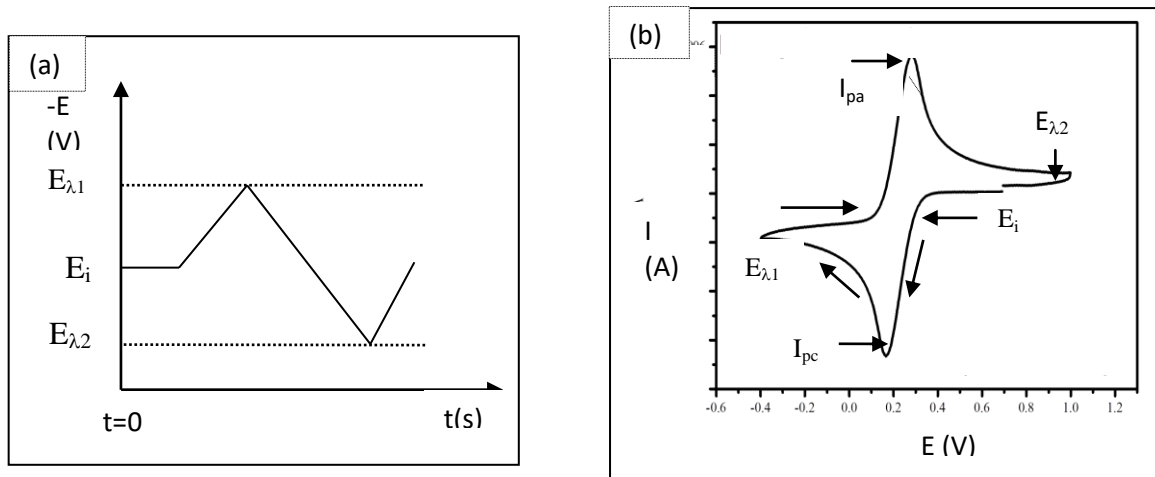


Figure II.8: (a) Courbe (E-t) d'un balayage cyclique de potentiel, (b) Voltampérogramme cyclique correspondant.

II.6.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode potentiostatique transitoire qui permet d'effectuer un échelon de potentiel et on enregistre les variations du courant en fonction du temps [6,7]. Le saut de potentiel de E_1 vers E_2 s'effectue à l'intervalle du temps t_1 et t_2 est présenté sur la **figure II.9a**. Le potentiel initial E_1 correspond à un état d'absence de réactions électrochimique (le courant faradique est nul). A partir de t_1 , le potentiel est brusquement porté à E_2 où des réactions peuvent se dérouler à l'interface de l'électrode. La réponse de la courbe transitoire ($I-t$) est illustrée dans la **figure II.9b**. Un chronoampérogramme se caractérise par trois zones :

Zone I: Correspond à la double couche électrique ainsi que à la formation des premiers germes. Cette zone est caractérisée par chute du courant.

Zone II: Cette zone correspond à la croissance des germes et leur recouvrement pendant un temps t . Dans cette zone le courant augmente.

Zone III: Représente l'étape limite de la nucléation, elle correspond à la coalescence des germes où l'intensité du courant diminue. Cette diminution est due à la diminution de la surface active de substrat ainsi que la diminution de la concentration des espèces électroactives à l'interface électrolyte-électrode. Dans cette zone, le courant limite de la diffusion est lié à l'équation de Cottrell selon l'équation suivante [8] :

$$I_{(t)} = zFSC(D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Avec:

I : Courant (A).

t : Temps (s).

z : Nombre d'électrons mise en jeu.

F : Constante de Faraday ($F=96485,31 \text{ C.mol}^{-1}$).

S : Surface de l'électrode de travail (cm^2).

C : Concentration des espèces électro actives (mol.cm^{-3}).

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

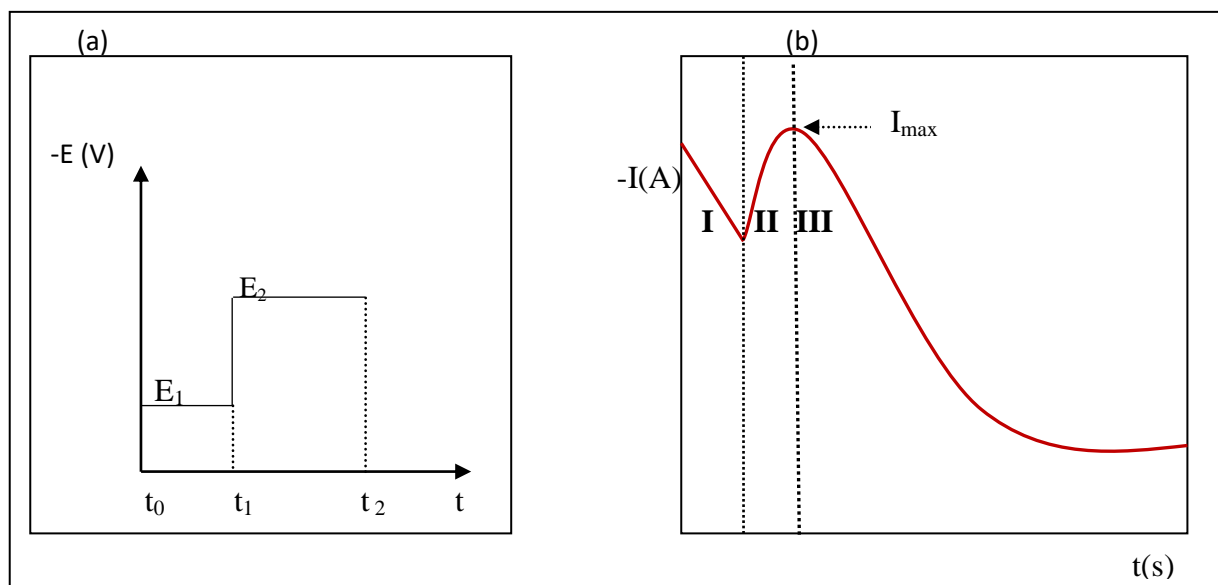


Figure II.9: (a) Echelon de potentiel, (b) chronoampérogramme.

L'analyse des chronoampérogrammes nous permet d'identifier le type de la nucléation instantanée ou progressive et la nature de la croissance 2D ou 3D. Elle sert aussi à déterminer les paramètres cinétiques de la nucléation tel que le coefficient de diffusion D , la vitesse de nucléation A , le nombre de sites actifs N_0 .

II.6.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode appliquée pour caractériser les réactions de transfert de charge à l'interface de l'électrode. Cette méthode consiste à imposer une tension sinusoïdale de faible amplitude (ΔE) de pulsation $2\pi f$ et à mesurer la réponse de l'électrode sous forme d'un courant sinusoïdal (ΔI) (**Fig. II.10**). L'impédance $Z(\omega)$ est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant à chaque fréquence f . Cette fonction est représentée sous forme de deux diagrammes:

- Digramme de Nyquist dans lequel l'impédance $Z(\omega)$ est représentée en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle $Z_{\text{Re}}(\omega)$ et sa partie imaginaire $-Z_{\text{imag}}(\omega)$.

- Digramme de Bode représente le logarithme du module de l'impédance $\ln Z(\omega)$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln f$.

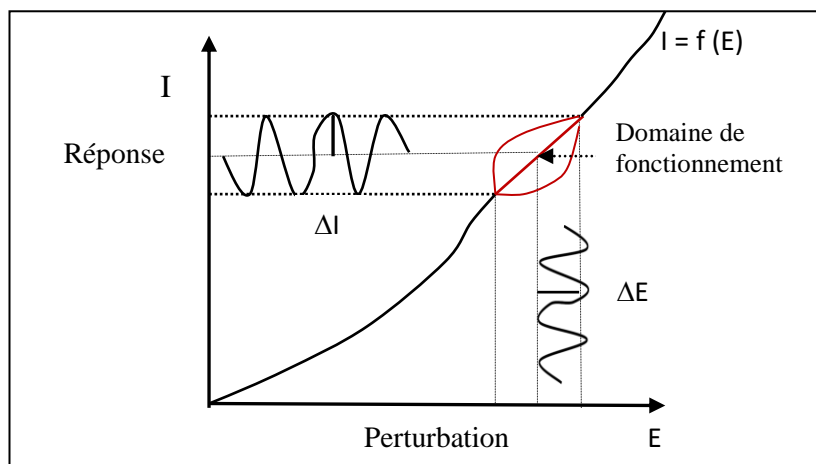


Figure II.10: Schéma représentatif du principe de fonctionnement de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Dans ce travail, la représentation par digramme de Nyquist a été utilisée. L'analyse des données nous a permis d'élucider les processus à l'électrode et de déterminer leurs paramètres caractéristiques. Cette analyse est basée sur la détermination de certains paramètres obtenus après un fit des courbes expérimentales par un choix de modèles appropriés de circuit électrique équivalent.

Pour décrire les phénomènes des interfaces électrochimiques deux modèles ont été proposés [9]:

• Contrôle mixte

Ce système électrochimique est constitué de deux cas limites:

- Domaine de haute fréquence : Dans ce cas, un demi-cercle bien défini caractérise la résistance de transfert de charge R_{ct} . Dans ce domaine, le système électrochimique est suivi par un contrôle cinétique.
- Domaine de faible fréquence: Il est caractérisé par une droite formant avec l'axe des abscisses un angle de 45° . Dans ce domaine, l'évolution du système est contrôlée par le transfert de masse (diffusion des espèces électro-actives). Dans ce cas, la résistance est appelée résistance de Warburg. La **figureII.11a** présente le diagramme réel et imaginaire de l'impédance dans le plan de Nyquist pour un système électrochimique. Le circuit électrique équivalent utilisé pour analyser ce type de diagramme d'impédance est illustré dans la **figureII.11b**. Les éléments qui constituent ce circuit sont:

C_{dl} : Capacité de la double couche (F), R_s : Résistance de la solution (Ω), R_t : Résistance de transfert de charge (Ω) et Z_w : Impédance de Warburg (Ω).

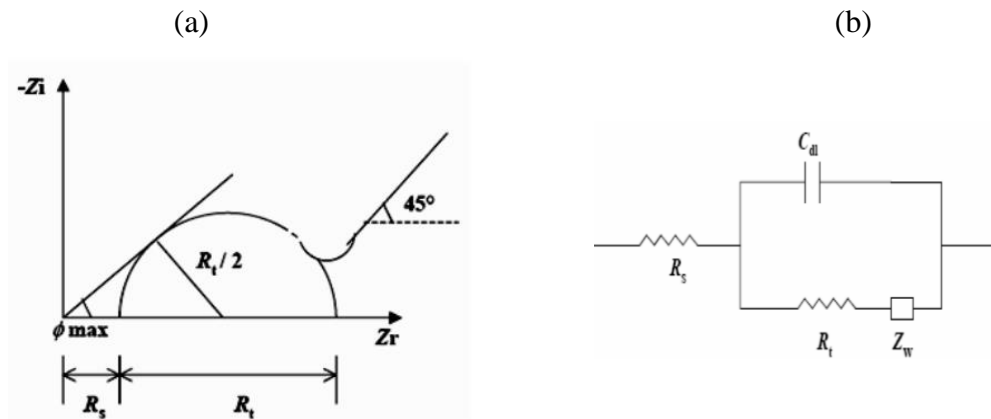


Figure II.11: (a) Représentation d'un digramme de Nyquist d'une interface caractérisant un système électrochimique couplé avec un transfert de charge et diffusion et (b) le modèle de circuit électrique équivalent correspondant [7].

• **Contrôle cinétique**

Les espèces électro-actives et les additifs peuvent s'adsorber sur un substrat. Les phénomènes d'adsorption sont exprimés par deux demi-cercles aux hautes et aux faibles fréquences [10]. La **figureII.12a-b** représente le diagramme de Nyquist et le modèle de circuit équivalent correspond. Les éléments qui constituent ce circuit sont :

CPE_1 et CPE_2 : Eléments de phase constante relient en série, R_1 : Résistance d'une interface de l'électrolyte solide (IES).

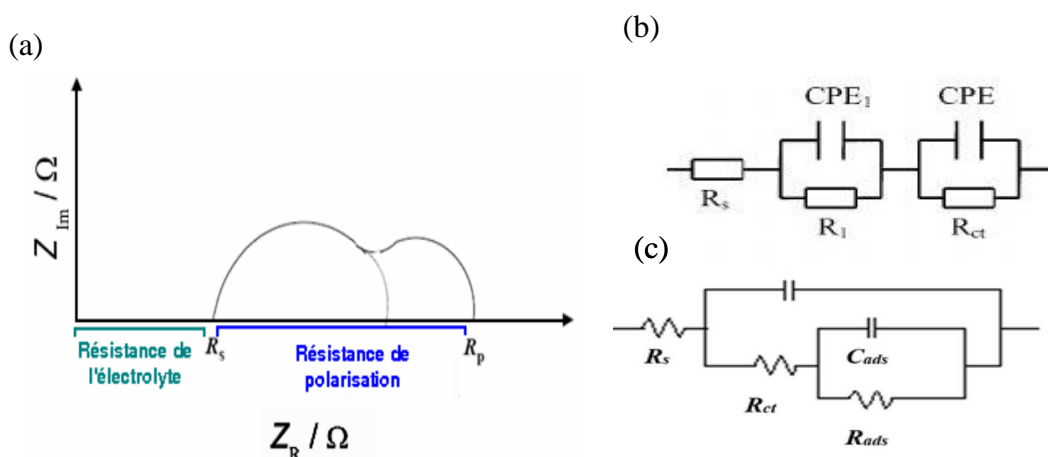


Figure II.12: (a) Représentation d'un digramme de Nyquist caractérise un système électrochimique couplé avec un transfert de charge et phénomène d'adsorption. (b) et (c) les modèles de circuit électrique équivalent correspondants [10,11].

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la composition chimique de différents bains d'électrolyse ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés. Les méthodes électrochimiques et les techniques de caractérisation ont été exposées.

II.8. Références bibliographiques

1. C. Meudre, *Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organiques à base de gélatine*, Thèse de doctorat, Université de Franche-comté, France (2015).
2. U. Sahaym, S. L. Miller, M. Grant Norton, *Mater. Lett.* **64** (2010) 1547.
3. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
4. M. Gougis, *Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète*, Thèse de doctorat, Université du Québec (2014).
5. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris (1983).
6. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd édition. John Wiley and Sons, INC. New York, USA (2001).
7. L. Mentar, *Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu*, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas, Sétif, Algérie (2013).
8. M.A. Brett, A.M.O Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
9. A. Lasia, *Moder. Asp. Electrochim.* **32** (1999)143.
10. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer. New York Heidelberg Dordrecht, London (2014).
11. <https://mycourses.aalto.fi/mod/book/tool/print/index.php?id=310173>, consulté le 7 décembre (2019).

Chapitre III

Effet de la thio-urée sur l'électrodéposition de l'étain et la co-déposition étain-cuivre

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'électrodéposition et co-déposition de l'étain (Sn) sur un substrat de cuivre (Cu) en absence et en présence de la thio-urée (TU) à différentes concentrations par différentes techniques électrochimiques. Dans une première partie, nous présenterons l'effet de l'additif sur la cinétique de déposition de l'étain. Le phénomène de complexation entre les ions stanneux et l'additif sera analysé par spectrophotométrie UV-visible. Ensuite, nous discuterons l'influence de la thio-urée sur la cinétique à l'interface électrode-électrolyte par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Puis nous présenterons les courbes transitoires (I-t) qui caractérisent la nucléation électrochimique d'étain sans et avec TU. Les effets de la concentration de TU sur le mode de nucléation et la réaction d'évolution d'hydrogène seront étudiés par l'application des deux modèles théoriques: modèle de Scharifker-Hills et modèle Palomar-Pardavé. Enfin, nous présenterons l'effet de cet additif sur l'électrodéposition de cuivre et co-déposition du système Sn-Cu.

III.2. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique d'étain

Les voltampérogrammes typiques de la réduction des ions stanneux en absence et en présence de la thio-urée sont présentés sur la **figure III.1**, dans cette figure, on observe un pic cathodique au cours de balayage aller suivi d'un pic anodique lors de balayage retour. La chute rapide du courant après le pic anodique indique la dissolution des composées métalliques. Il correspond à l'étain métallique formé lors de la polarisation cathodique selon la réaction suivante:



Le faible épaulement qui suit le pic anodique à -0,2 V peut être attribué à l'oxydation de Sn à Sn⁴⁺ [1] ou bien à l'oxydation de phases cristallines de Sn. Le courant de pic anodique observé à -0,1 V correspond à l'oxydation de substrat de cuivre. Par ailleurs, l'hystérésis enregistrée lors du balayage retour du voltampérogramme est caractéristique d'un processus de nucléation tridimensionnel (3D) [2].

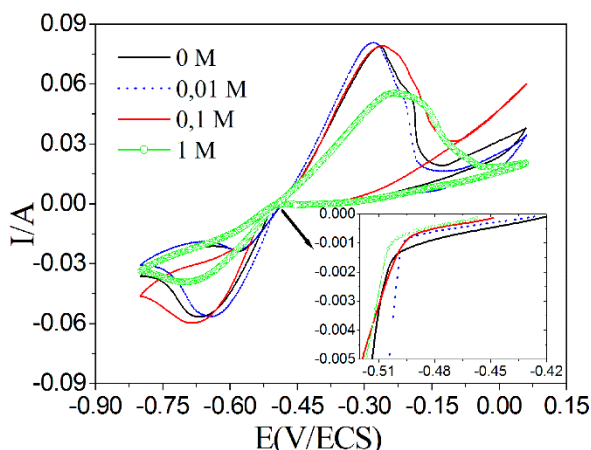


Figure III. 1: Voltampérogrammes cycliques de bain de chlorure d'étain en absence et en présence de la thio-urée à une vitesse de balayage $0,1\text{Vs}^{-1}$, l'insert montre l'évolution de l'OCV en fonction de différentes concentrations de la thio-urée.

Le spectre de DRX (**Fig.III.2**) confirme que les dépôts obtenus en absence et en présence de 1 M TU sont principalement constitués de l'étain métallique avec la présence d'une phase de Cu_6Sn_5 .

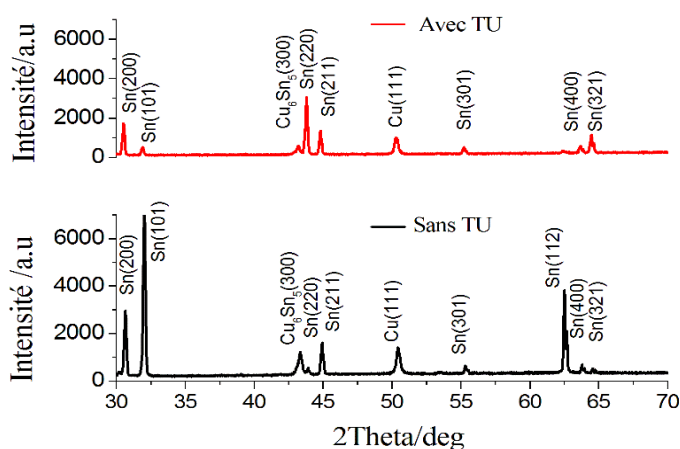


Figure III.2: Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de Sn à $-0,5\text{ V}$ et 1800 s sans et avec 1 M TU.

Par ailleurs, l'analyse de l'EDS de dépôt a mis en évidence la présence de Sn à une teneur de 98,53 % en absence de TU et 91,58 % en présence de 1 M TU (**Fig.III.3**). La composition chimique des dépôts de l'étain en absence et en présence de TU est présentée dans l'Annexe 1. L'analyse par MEB montre que la morphologie de la surface de dépôts d'étain obtenus en absence de l'additif se diffère de celle obtenue en présence de TU. En absence de l'additif, la surface de dépôt est caractérisée par une structure irrégulière et

inhomogène, elle est constituée de grains de différentes tailles ce qui indique que la nucléation est 3D progressive. Tandis qu'en présence de TU, la morphologie de la surface est modifiée. Elle est constituée de grains de tailles similaires et de forme tridimensionnelle. Cette analyse nous a permis de constater que l'ajout de la thio-urée change le mode de nucléation de 3D progressif vers 3D instantané.

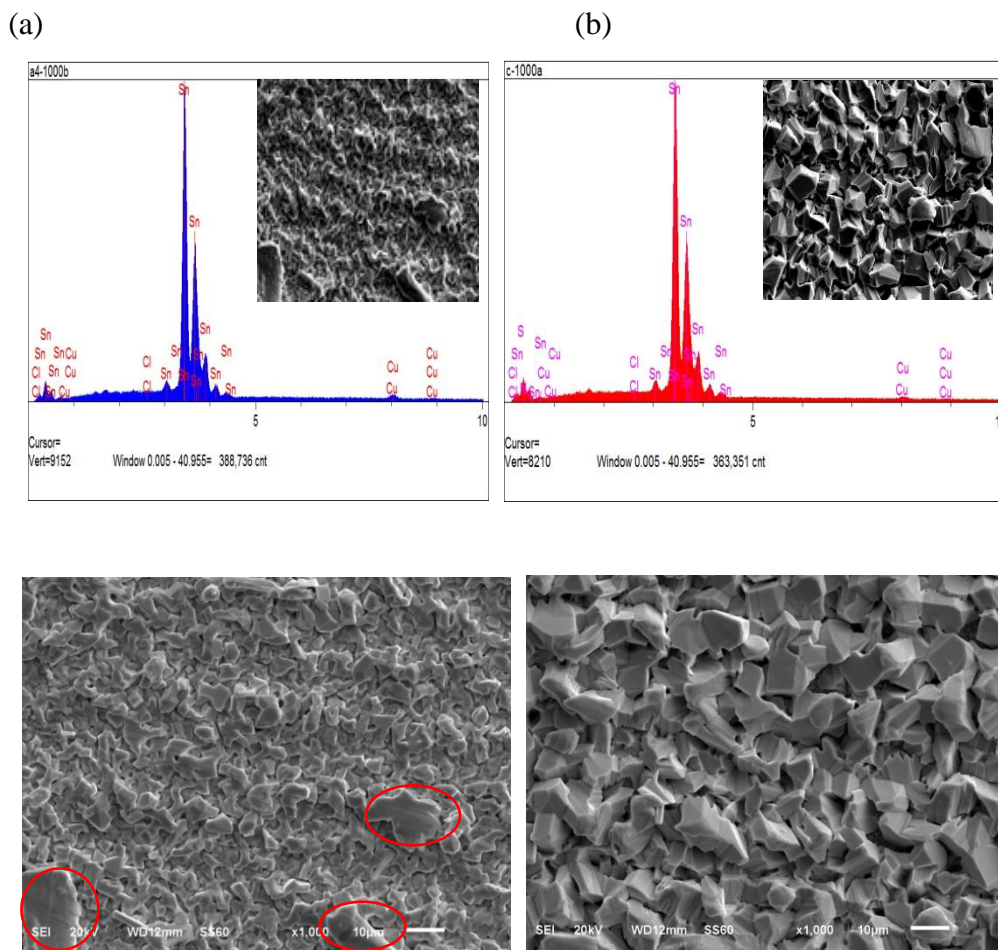


Figure III.3 : Spectres EDS et images MEB de dépôts de Sn élaborés à $-0,5$ V et 1800 s en absence et en présence de TU: (a) 0 M et (b) 1 M TU.

Les courbes voltampérométriques montrent que l'addition de la thio-urée diminue les valeurs du courant de pic cathodique à forte concentration. Ce qui indique que l'additif présente un effet d'inhibition par adsorption dans les sites actifs existant à la surface de l'électrode. L'insert de la **figure III.1** montre l'évolution de potentiel de circuit ouvert (OCP) en fonction de l'addition de la thio-urée; on constate que la thio-urée a une influence peu significative sur l'OCP, il provoque un léger déplacement qui ne dépasse pas 10 mV. Cette caractéristique peut être attribuée à la possibilité d'une réaction de complexation entre la thio-urée et les ions stanneux. L'absorbance des solutions de chlorure d'étain en absence et en

présence de 0,01 M TU a été étudiée par spectrophotométrie UV-visible (**Fig.III.4**). Les spectres UV-visible des différentes solutions sont présentés dans l'Annexe 2.

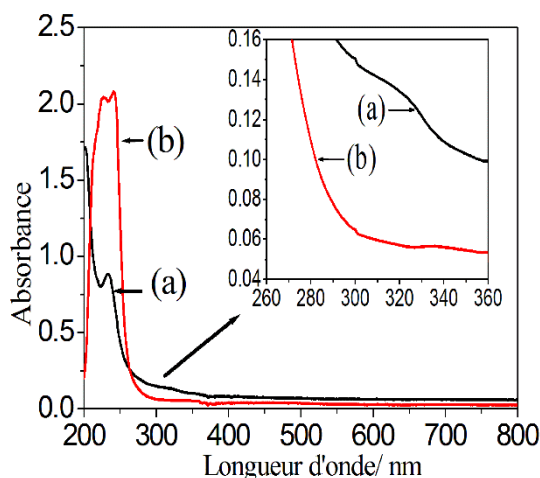


Figure III.4: Spectres d'absorbances de l'UV-visible de bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU: (a) 0 M TU et (b) 0,01 M TU, insert montre un agrandissement de spectres dans la région de 260 et 360 nm.

Les spectres montrent l'apparition d'un pic à 233 nm suivi d'un épaulement entre 300 et 340 nm en absence de TU. Ceux-ci pourraient être attribués à la présence des ions complexes de $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ respectivement. L'addition de TU montre deux bandes d'absorption à 226 nm et 239 nm qui pourraient être due à la transition $\pi-\pi^*$ dans la molécule de TU [3]. De plus, on révèle l'absence de l'épaulement et diminution de l'absorbance en présence de TU (insert de la **fig.III.4**). Ceci indique, qu'il y a une possibilité d'interaction entre les ions stanneux et les molécules de TU [4], par conséquent, la formation de complexes d'étain pourrait être responsable de déplacement de l'OCP.

III.3. Etude cinétique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du bain électrolytique d'étain

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour caractériser l'interface électrode-électrolyte et mieux comprendre la cinétique du processus de réduction d'étain en absence et en présence de TU.

Les diagrammes de Nyquist (**Fig.III.5**) montrent deux boucles capacitives dans les gammes de hautes et basses fréquences en absence et en présence de TU. Le premier demi-cercle à haute fréquence (HF) pourrait être associé à la formation d'une interface d'électrolyte solide (IES), tandis qu'à basse fréquence (BF), le second demi-cercle est associé à la résistance de transfert de charge (R_{ct}). L'ajout de TU provoque la diminution des boucles

capacitives à la basse fréquence. Même résultat a été observé dans certains travaux [5-7]. Le circuit équivalent qui correspond aux données expérimentales est présenté sur la **figure III.6**, ce circuit est décrit par deux éléments de phase constante connectés en série (2CPE). Il est constitué d'une résistance de solution (R_1), une résistance IES (R_2), deux éléments de phases constantes (CPE_2) d'une constante Q_2 et (CPE_3) d'une constante Q_3 associés à IES et à l'interface de la double couche respectivement, et une résistance de transfert de charge (R_3).

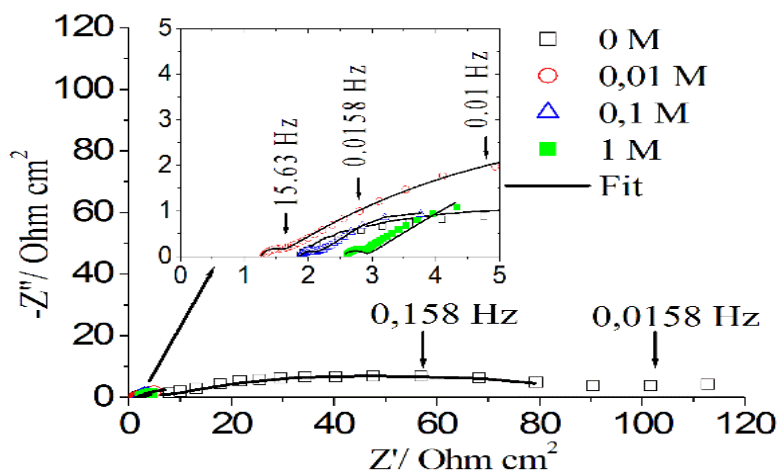


Figure III.5 : Diagrammes de Nyquist obtenus à -0,6V dans un bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU.

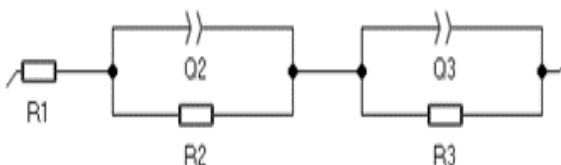


Figure III.6: Circuit équivalent utilisé pour modéliser les données expérimentales d'impédance.

L'impédance Z de CPE est donnée par la relation suivante:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \tag{III.2}$$

où :

$i^2 = -1$ et $\omega = 2\pi f$ est la fréquence angulaire. L'exposant adimensionnel α caractérise la nature du CPE.

Les résultats obtenus de fit sont présentés dans les **tableaux III.1** et **III.2**. La diminution des valeurs de R_{ct} ($R_{ct}=R_3$) après l'addition de TU indique que la constante de

transfert de charge des ions complexés de l'étain-thio-urée est supérieur à celui des ions d'étain hydratés. Ces résultats pourraient être expliqués par la présence des atomes de soufre dans la molécule de TU, ce qui facilite le transfert d'électrons entre la surface de l'électrode et les ions stanneux [4]. La comparaison entre les valeurs de la densité de courant de pic cathodique i_{pc} (**tableau III.1**) montre que la faible valeur de i_{pc} est obtenue à 1 M, ce qui indique que l'effet d'inhibition de TU est prédominant à cette concentration; cette inhibition est probablement due à l'adsorption des molécules de TU dans les sites actifs existant à la surface de l'électrode.

Tableau III.1: Résistance de transfert de charge R_{ct} et la densité de courant cathodique i_{pc} en fonction de la concentration de TU.

[TU] / M	R_{ct} / Ohm cm^2	i_{pc} / A cm^{-2}
0	83,04	0,035
0,01	7,85	0,036
0,1	4,63	0,038
1	6,25	0,025

Tableau III.2: Paramètres cinétiques d'impédance obtenus pour une électrode de cuivre dans un bain d'étain en absence et en présence de TU en utilisant un modèle de circuit équivalent de type 2 CPE.

[TU]	R_1	Q_2	α_2	R_2	Q_3	α_3	R_3
M	Ohm cm^2	F $cm^{-2} s^{(a-1)}$		Ohm cm^2	F $cm^{-2} s^{(a-1)}$		Ohm cm^2
0	1,95	0,014	0,83	6,07	1,15	0,53	83,04
0,01	1,22	0,21	0,61	0,69	1,11	0,39	7,85
0,1	1,89	0,009	1	0,21	2,16	0,56	4,63
1	2,58	0,022	0,70	0,41	2,51	0,59	6,25

D'après les valeurs du **tableau III.2**, on remarque la diminution des valeurs de α et l'augmentation des valeurs de Q. La diminution de α indique qu'il y a un changement à la surface de l'électrode concernant l'inhomogénéité de la surface et l'augmentation de Q dû à l'adsorption d'espèces électro-actives et des complexes de l'étain-thio-urée à la surface de l'électrode. Ce résultat corrobore avec celui obtenu par MEB. Les analyses des travaux

d'impédances obtenus récemment dans un bain sulfaté [7] sont en accord avec les résultats que nous avons obtenu.

III.4. Etude de la nucléation et évolution d'hydrogène lors de l'électrodéposition de l'étain

Le processus de nucléation de l'étain sur une électrode de cuivre a été analysé par chronoampérométrie à différents potentiels (**Fig.III.7** et **Fig.III.8**). Les chronoampérogrammes présentent un comportement relativement similaire et se caractérisent par une augmentation du courant aux premiers instants jusqu'à une valeur maximale (I_{\max}) à un temps de déposition (t_{\max}). La valeur maximale du courant est due à la formation et la croissance des germes d'étain. Ensuite, les chronoampérogrammes suivent une diminution progressive du courant. Au cours de cette étape, le transport des ions stanneux à la surface de l'électrode se fait par la diffusion.

Pour identifier les mécanismes de nucléation-croissance, des courbes non dimensionnelles de la forme $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = f\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ ont été construites à partir de chronoampérogrammes expérimentaux des **Fig.III. 7** et **Fig.III.8**; ces courbes ont été comparées aux courbes théoriques de Scharifker-Hills[8] caractérisant les modèles de la nucléation instantanée et progressive de type 3D.

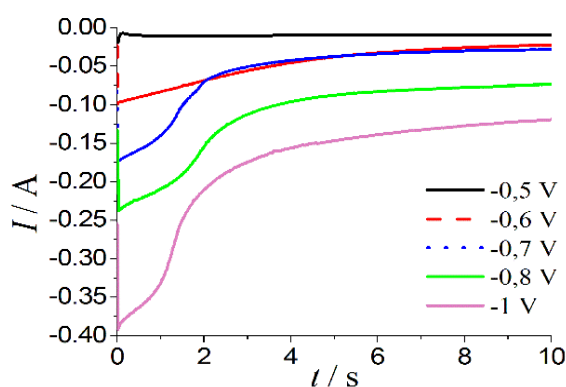


Figure III.7: chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en absence de TU à différents potentiels.

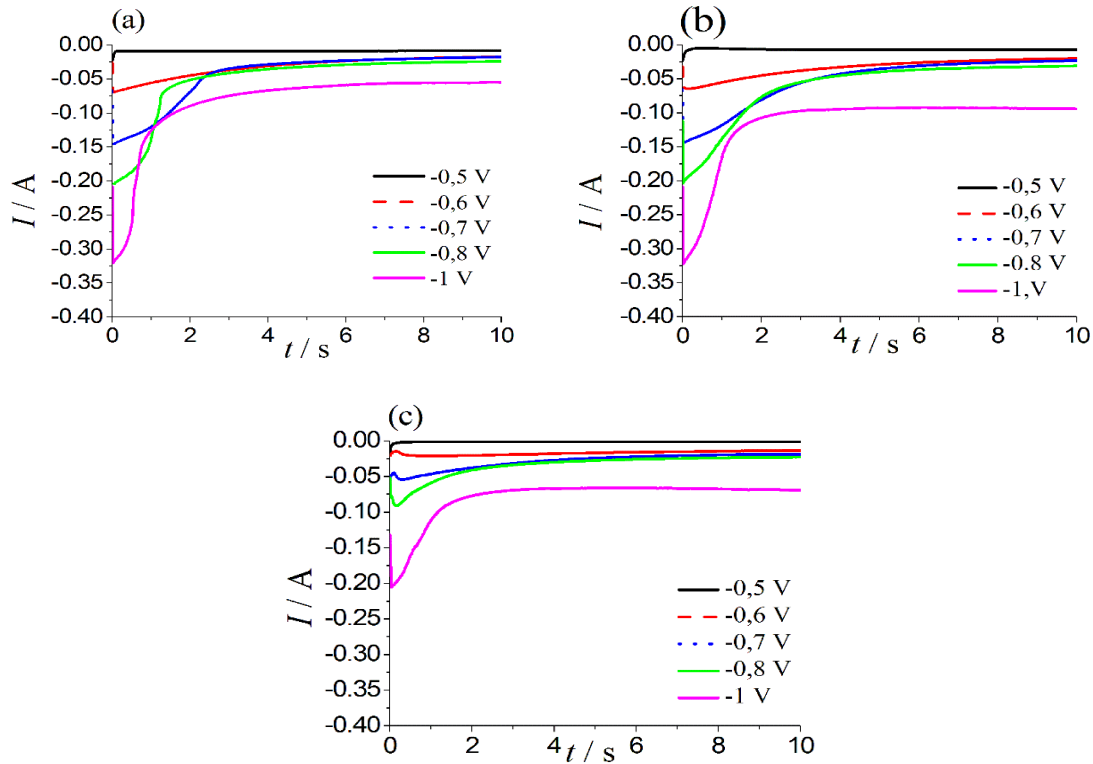


Figure III. 8: Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en présence de la thio-urée à différents potentiels et à différentes concentrations: (a) 0,01 M TU, (b) 0,1 M TU et (c) 1 M.

Les relations mathématiques de la nucléation instantanée et progressive dans le cas de la croissance 3D sont respectivement données par les équations suivantes :

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1,9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1,2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad \text{(III.3)}$$

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1,2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2,3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad \text{(III.4)}$$

La comparaison des courbes adimensionnelles expérimentales avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive en absence et en présence de TU à différentes concentrations et à différents potentiels appliqués est présentée sur les **figures III.9** et **III.10**.

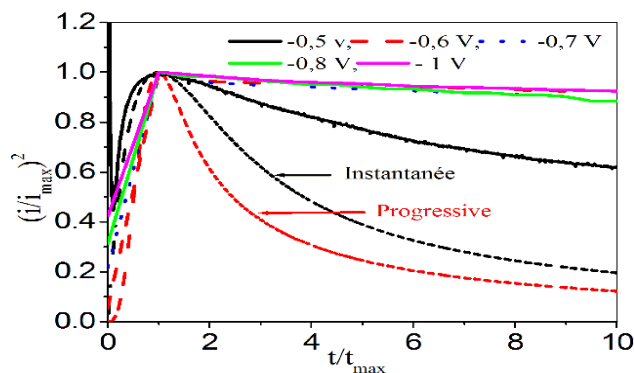


Figure III.9: Comparaison des courbes adimensionnelles de bain de chlorure d'étain avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive en absence de TU.

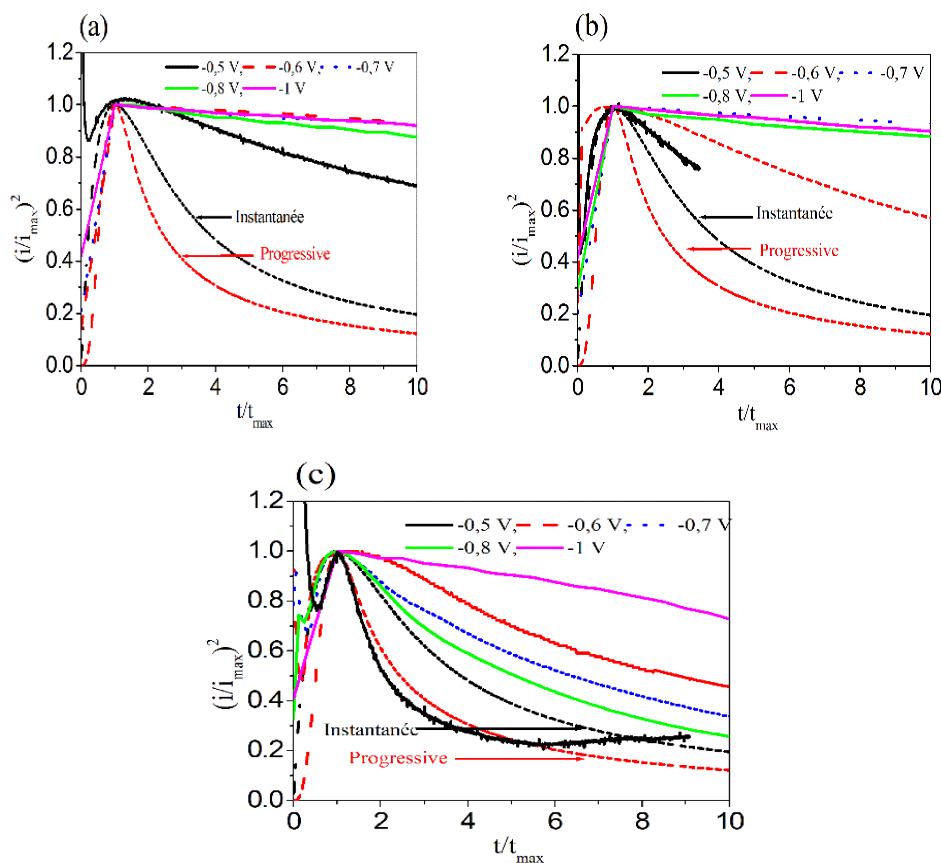


Figure III.10: Comparaison des courbes adimensionnelles de bain de chlorure d'étain en présence de TU avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive:

(a) 0,01 M, (b) 0,1 M et (c) 1 M.

Nous observons que les courbes calculées présentent une déviation au-delà $(t/t_{max}) > 1$, qui est généralement attribuée au dégagement d'hydrogène [9]. Il est donc difficile de déduire le type de nucléation (instantané ou progressif) par l'utilisation de ce modèle. Pour traiter ce

problème, nous avons utilisé le modèle de Palomar-Pardavé [9] dont lequel on sépare la contribution de la réaction d'évolution d'hydrogène dans l'expression du courant total; ce dernier suppose que le courant cathodique total se compose de deux termes: le premier est la réduction de proton et le second est la réduction d'étain selon l'équation suivante:

$$i_t = (P_1^* + P_4 t^{-0.5}) \left(1 - \exp \left(-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right) \right) \quad (\text{III.5})$$

Les paramètres inconnus dans l'équation (III.5) sont définis comme suit:

$$P_1^* = zFk_{PR} \left(\frac{2MC}{\pi\rho} \right)^{0.5} \quad (\text{III.6})$$

$$P_2 = D\pi N_0 \left(\frac{8\pi C}{\rho} \right)^{0.5} \quad (\text{III.7})$$

$$P_3 = A \quad (\text{III.8})$$

$$P_4 = 2FC \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0.5} \quad (\text{III.9})$$

Où:

C est la concentration des ions métalliques, M est la masse molaire de dépôt, ρ est la densité de dépôt, N_0 est le nombre de sites actifs, D est le coefficient de diffusion de l'ion métallique, A est la constante de vitesse de nucléation, k_{PR} est la constante de la vitesse de réduction du proton et z est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction des ions d'hydrogène.

Les constantes P_1^* , P_2 , P_3 et P_4 pourraient être déterminées par un fit non linéaire des courbes expérimentales à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Le meilleur fit des données expérimentales (Fig. III.11a) à l'aide du modèle de Palomar-Pardavé est obtenu à -0,6 V (Fig. III. 11c). Les résultats de fit ont indiqué que le courant de réduction de l'étain diminue en présence de TU (Fig. III.11c). Le modèle Scharifker-Hills appliqué sur les courbes d'étain (Fig. III.11a et Fig. III.11c) est présenté aux Fig.11b et d, respectivement. Les résultats montrent clairement que le mécanisme de nucléation de l'étain est presque progressif sans et avec 0,01 M TU et que l'addition de TU à une concentration plus élevée modifie le mécanisme de nucléation. À 0,1 M TU, le processus de nucléation change vers une nucléation 3D instantanée, tandis qu'à 1 M TU, la nucléation de l'étain se situe entre les deux modèles de la nucléation. Ce résultat a été signalé par deux auteurs [6,7]. Le mécanisme de nucléation de l'étain est 3D progressif dans les solutions chlorures [10-12], tandis que dans les solutions sulfatées, la nucléation est 3D instantanée [13-15].

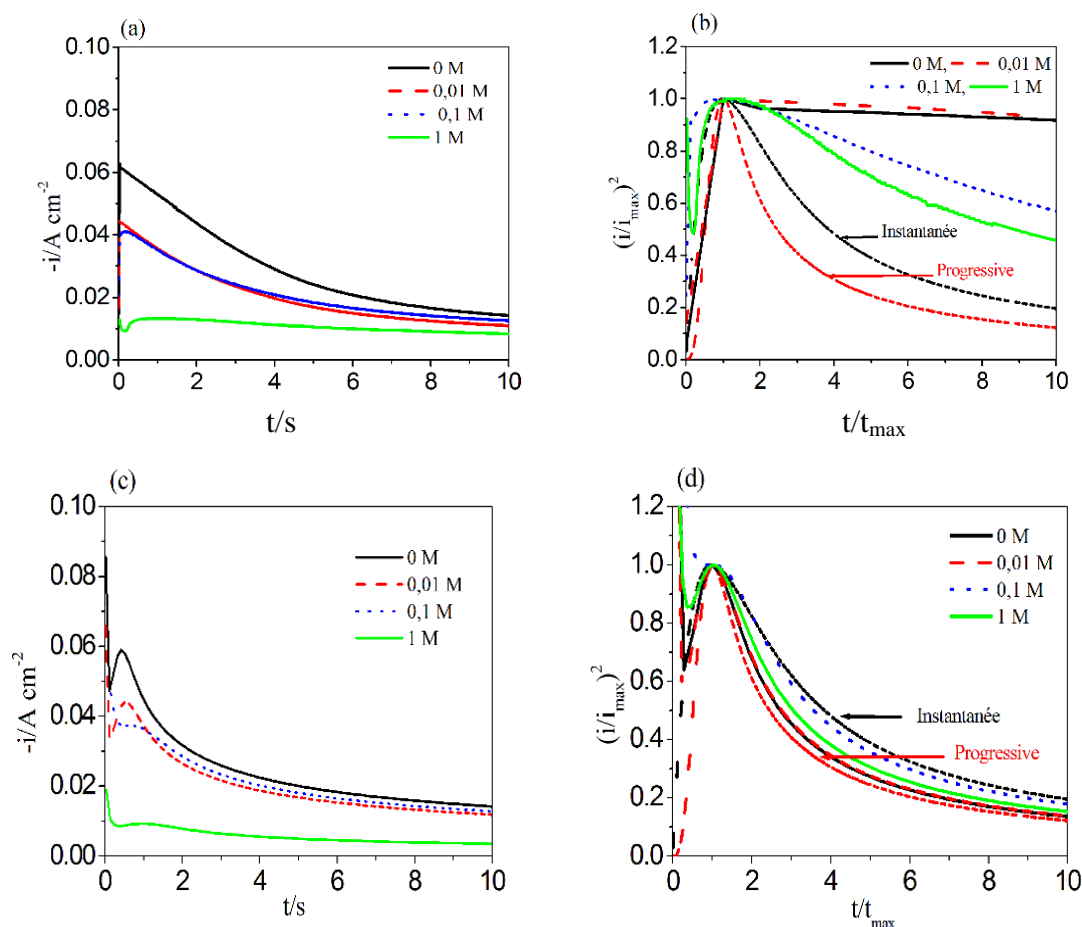


Figure III.11: Courbes transitoires (i - t) et les courbes adimensionnelles correspondantes de bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TU à $-0,6$ V: (a) Courbes expérimentales (i - t), (b) Courbes expérimentales adimensionnelles présentées dans (a) comparées aux modèles de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive, (c) Courbes (i - t) obtenues après un fit non linéaire des courbes expérimentales par l'Eq. (5) et (d) Courbes de fit adimensionnelles des courbes (i - t) présentées en (c) comparées aux modèles théoriques de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive.

Les paramètres cinétiques déduits des courbes présentées à la **figure 10c** ont été obtenus à l'aide des équations (**III.6**, **III.7**, **III.8** et **III.9**) sont résumés dans le **tableau III.3**. Les résultats indiquent qu'il n'y a pas de diminution significative de la constante de vitesse de nucléation A alors qu'à des concentrations de $0,01$ M et $0,1$ M TU, la constante de vitesse de l'hydrogène k_{PR} est significativement réduite.

Le nombre de sites actifs N_0 diminue lors de l'ajout de TU; ceci est compatible avec l'adsorption de molécules de TU. Un résultat similaire a été rapporté dans la littérature par Lie

et *al.* [16] qui a étudié l'électrodéposition de l'étain en présence de surfactant amine non ionique. Ainsi que, nous avons observé que le coefficient de diffusion D des ions étain diminue avec l'ajout de TU; ceci indique que la complexation des ions stanneux avec la présence de TU conduise à la formation des ions d'étain relativement lourds. Ces valeurs de D sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [10,11,17].

Tableau III.3: Paramètres cinétiques calculés à partir de fit des chronoampérogrammes expérimentaux du bain d'étain en absence et en présence de TU à -0.6 V avec le modèle de Palomar-Pardavé.

[TU] / M	0	0,01	0,1	1
$10^{-3} P_1^* / A \text{ cm}^{-2}$	5,56	0,03	0,05	3,36
P_2 / s^{-1}	21,06	14,15	5,05	1,34
$10^{+1} P_3 / s^{-1}$	9,85	9,80	8,99	5,99
$10^{+2} P_4 / s^{-1}$	4,49	3,76	4,05	1,61
$10^{+1} A / s^{-1}$	9,85	9,80	8,99	5,99
$10^{+6} D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	8,67	6,05	7,05	1,11
$10^{-6} N_0 / \text{cm}^{-2}$	3,52	3,39	1,03	1,74
$10^{+7} k_{PR} / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	7,56	0,04	0,07	4,57

III.5. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique mixte étain-cuivre

III.5.1. Comportement de sulfate de cuivre

Avant de discuter l'effet de TU sur le comportement du bain de cuivre, nous avons tout d'abord étudié son effet sur le substrat lui-même (**Fig. III.12**), cette figure montre l'apparition d'un pic cathodique C_1 au cours de balayage aller et deux pics anodiques A_1 , A_2 au cours de balayage retour à une concentration de 0,1 M. Les deux pics A_1 et C_1 peuvent être attribués à l'oxydoréduction du couple TU/FDS selon la réaction suivante [18]:



Le pic anodique A_2 peut être attribué à la formation des complexes de $[Cu-TU]^+$ [18].

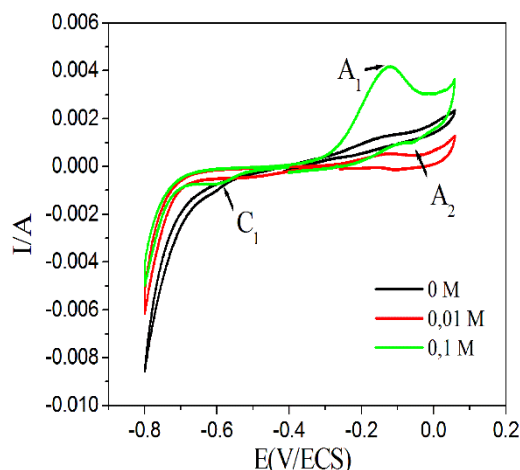


Figure III.12: Voltampérogrammes cycliques du substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte support en absence et en présence de TU. Vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

Les réponses voltampérométriques relatives au bain de sulfate de cuivre sans et avec TU (**Fig. III.13**) présentent un seul pic cathodique bien défini à $-0,4 \text{ V/ ECS}$. Ce pic est attribué à la réduction des ions cuivriques selon la réaction suivante:



L'ajout de la thio-urée diminue le courant de pic cathodique et déplace l'OCP vers le sens cathodique à forte concentration. Ceci peut être dû soit à l'adsorption des molécules de la thio-urée à la surface de substrat soit à la complexation de TU avec Cu^{2+} . L'adsorption provoque un blocage des sites actifs et la complexation permet de retarder la cinétique de déposition de cuivre [19-23]. Pour vérifier le phénomène de complexation, nous avons effectué des analyses par spectrophotométrie UV-visible des différents bains électrolytiques (**Fig. III.14**). Les spectres obtenus montrent l'apparition d'un pic à 260 nm suivi d'un pic de faible absorbance à 330 nm en absence de TU, ceux-ci pourraient être attribués à la présence des ions complexes sous formes de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ respectivement. L'addition de TU montre deux bandes d'absorption à 220 nm et 235 nm ce qui est dû à la transition $\pi-\pi^*$ dans la molécule de TU [3] ainsi que l'apparition de deux des bandes à 330 nm et 345 nm (insert de la **fig.III.14**). Ceci pourrait être lié à l'interaction entre les ions cuivriques et les molécules de la thio-urée [24]. Les spectres UV-visible des différentes solutions sont présentés dans l'Annexe 2.

Par conséquent, la formation de complexes de cuivre est responsable de déplacement de l'OCP vers le sens cathodique. Par ailleurs, la réaction de dégagement d'hydrogène est minimisée à forte concentration.

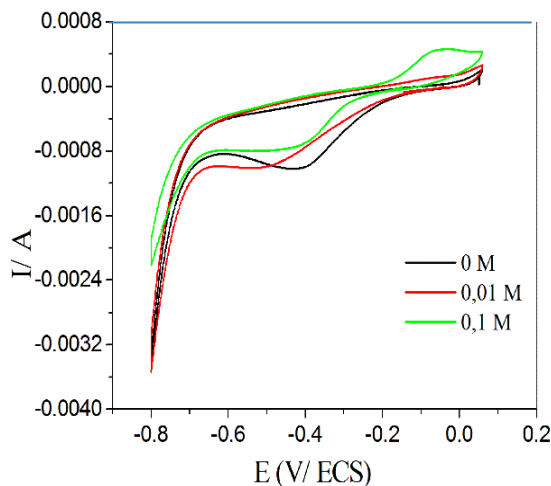


Figure III.13: Voltampérogrammes cycliques de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de différentes concentrations de la thio-urée, vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

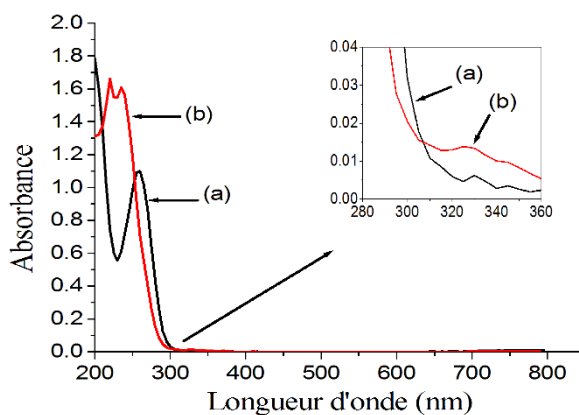


Figure III.14 : Spectres d'absorbance de l'UV-visible de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de TU: (a) 0 M TU et (b) 0,01 M TU, insert montre un agrandissement de spectres dans la région de 280 et 360 nm.

III.5.2. Comportement des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre

L'effet de TU sur le comportement électrochimique des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre est présenté sur la **figure III.15**. Au cours du balayage aller, nous constatons qu'en absence de TU, trois pics cathodiques (C_1 , C_2 et C_3) observés à -0,58, -0,48 et -0,4V respectivement (insert **Fig III.15**) [25]. Le pic C_1 correspond à la réduction des

ions de Sn^{2+} , le pic C_2 est attribué à la co-réduction des ions Sn^{2+} et Cu^{2+} et C_3 à la réduction des ions Cu^{2+} . Au cours du balayage retour, nous observons l'apparition d'un seul pic anodique relatif à l'oxydation de l'alliage Sn-Cu [26].

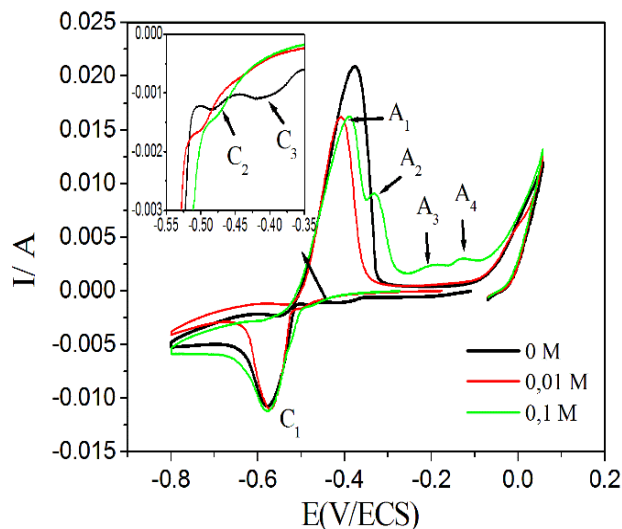


Figure III.15 : Voltampérogrammes cycliques des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en absence et présence de TU, vitesse de balayage $0,1 \text{ Vs}^{-1}$, l'insert montre l'évolution des pics cathodiques en fonction de différentes concentrations de TU.

Il est clair que l'ajout de TU dans le bain mixte affecte uniquement le processus d'électrodéposition de cuivre. En effet, cet additif augmente légèrement l'intensité du courant de pic C_2 et fait déplacer le potentiel de ce pic vers le sens cathodique, il entraîne aussi la disparition de pic C_3 . Ce résultat indique que TU est un accélérateur de la cinétique de co-déposition étain-cuivre et un inhibiteur de la cinétique de déposition de cuivre quel que soit la concentration.

Lors du balayage retour, quatre pics anodiques (A_1 , A_2 , A_3 et A_4) apparaissent respectivement à $-0,4$, $-0,3$, $-0,2$ et $-0,1 \text{ V/ECS}$ sont observés uniquement à forte concentrations de TU. La comparaison de ces voltampérogrammes avec ceux de l'étain et de cuivre pris individuellement, indique que le premier pic A_1 correspond à la dissolution de dépôt d'étain, les pics A_2 et A_3 sont attribués soit à l'oxydation des phases cristallines de l'étain soit à l'oxydation de composés métalliques Sn-Cu, et le dernier pic A_4 est dû à la dissolution de dépôt de cuivre. Il semble que la formation des complexes de Sn et Cu avec TU a favorisé l'obtention des composés métalliques étain-cuivre [17,27]. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que TU est un inhibiteur de la cinétique de déposition de cuivre et un accélérateur de co-déposition étain-cuivre.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la thio-urée sur la cinétique de l'électrodéposition et de la co-déposition de l'étain à partir d'un bain acide a été étudié par différentes techniques: la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chronoampérométrie. L'analyse par voltampérométrie cyclique montre que la thio-urée inhibe la réaction de réduction des ions stanneux à forte concentration. L'analyse par SIE montre deux demi-cercles en présence de TU, ce qui indique que le processus d'électrodéposition de l'étain est accompagné de l'adsorption d'espèces électro-actives et des complexes de l'étain-thio-urée. Les modèles de Scharifker-Hills et Palomar-Pardavé appliqués aux chronoampérogrammes d'étain révèlent que la nucléation de l'étain est 3D progressive en absence et en présence de 0,01 M TU. L'ajout de 0,1 et 1 M de TU modifie le mécanisme de nucléation, TU inhibe la réaction de réduction des protons et diminue les paramètres cinétiques de la nucléation: D , k_{PR} , A et N_0 . Les mesures de la voltampérométrie cyclique du bain de sulfate de cuivre révèlent que la thio-urée inhibe la réaction de réduction des ions cuivriques quel que soit la concentration. Dans un bain mixte, TU est un inhibiteur de la cinétique de déposition de cuivre et un accélérateur de la co-déposition de Sn-Cu quel que soit la concentration.

III.7. Références bibliographiques

1. H.M. Maltanova, T.N. Vorobyova, O.N. Vrublevskaia, *Surf. Coat. Technol.* **254** (2014) 388.
2. X. Huang, Y. Chen, J. Zhou, Z. Zhang, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **709** (2013) 83.
3. H. Hosoya, J. Tanaka and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** (1960) 850.
4. G. Cui, X. Ke, H. Liu, J. Zhao, S. Song, P.K. Shen, *J. Phys. Chem.*, **C112** (2008) 13546
5. S. Joseph, G.J. Phatak, *Mater. Sci. Eng.*, **B168** (2010) 219.
6. M.R. Lee, S.H. Na, H.S. Park, S.J. Suh, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** (2014) 9560.
7. L.A. Azpeitia, C.A. Gervasi, A.E. Bolz'an, *Electrochim. Acta* **257** (2017) 388.
8. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
9. M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4736.
10. E. Rudnik, *Ionics* **19** (2013) 1047.
11. C. Han, Q. Liu, D.G. Ivey, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3419.
12. B. Tutunari, A. Samide, *Optoelect. Adv. Mater.* **2**(2008) 659.
13. F.C. Walsh, C.T.J. Low, *Surf. Coat. Technol.* **288** (2016) 79.
14. F.J. Barry, V.J. Cunnane, *J. Electroanal. Chem.* **537** (2002) 151.
15. E. Gómez, E. Guaus, F. Sanz, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* **465** (1999) 63.
16. J. Lei, J.G. Yang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **92** (2017) 891
17. A.N. Correia, M.X. Façanha, P. Lima-Neto, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007).7216
18. H. Gomez, H. Lizama, C. Suarez, A. Valenzuela, *J. Chil. Chem. Soc.* **4** (2009) 54.
19. M.S. Kang, S-K. Kim, K. Kim, J.J. Kim, *Thin Solid Films* **516** (2008) 3761.
20. S. Joseph, G.J. Phatak, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 3023.
21. Y. He, X. Gao, Y. Zhang, H. Xu, *Surf. Coat. Technol.* **206** (2012) 4310.
22. S. Joseph, G.J. Phatak, *J. Appl. Electrochim.* **42** (2008) 47.
23. B.Tadesse, M. Horne, J.A. Mensah, *J. Appl. Electrochim.* **43** (2013) 1185.
24. S.Choe, M.J. Kim, K.H. Kim, H.C. Kim, J.C. Song, S-K. Kim, J.J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **H162** (2015).294.
25. N. Pewnim, S. Roy, *Electrochim. Acta* **90** (2013) 498.
26. L. Mentar, *Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu*, Thèse de doctorat, Université de Sétif, Algérie (2013).
27. A. Ghahremaninezhad, E. Asselin, D.G. Dixon. *J. Phys.Chem.*, **C115** (2011) 9320.

Chapitre IV

Effet de la triéthanolamine sur l'électrodéposition de l'étain et la co-déposition étain-cuivre

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus concernant l'effet de la triéthanolamine (TEA) sur l'électrodéposition et co-déposition de l'étain sur un substrat de cuivre. Dans la première partie, nous examinerons le comportement électrochimique des bains électrolytiques d'étain en présence de différentes concentrations de triéthanolamine par plusieurs techniques électrochimiques. Ensuite, le comportement des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre sera présenté.

IV.2. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique d'étain

L'effet de la triéthanolamine sur la réaction d'oxydoréduction de l'étain est présenté sur la **figure IV.1**. On constate que la présence de cet additif provoque la diminution du courant de pic cathodique et anodique quel que soit la concentration ce qui indique que la triéthanolamine inhibe la réduction des ions stanneux à la surface de l'électrode par adsorption.

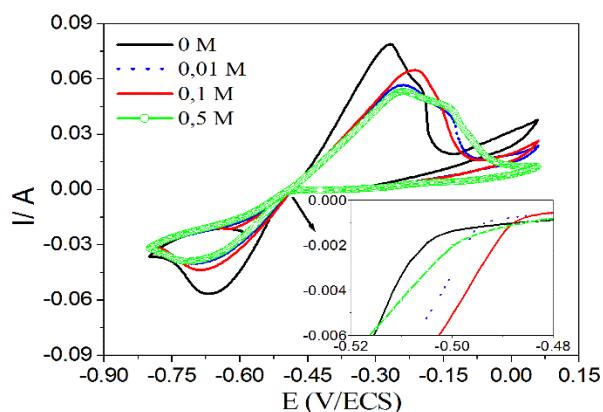


Figure IV.1: Voltampérogrammes cycliques de bain de chlorure d'étain sans et avec différentes concentrations de la triéthanolamine à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ Vs}^{-1}$, l'insert montre l'évolution de l'OCP en fonction de différentes concentrations de la triéthanolamine.

A forte concentration de TEA, le pic d'oxydation de cuivre diminue et l'épaule est observé aussi bien à faible qu'à forte concentration, ceci indique que l'oxydation de Sn en Sn^{4+} ou bien l'oxydation de phases cristallines de l'étain est importante dans les deux cas. Les spectres de DRX (**Fig.IV.2**) confirment que le dépôt est principalement constitué de l'étain en absence et en présence de TEA. Par ailleurs, l'analyse EDS de dépôt a mis en évidence la présence de Sn à une teneur de 98,53 % en absence de TEA et 90,94 % en présence de 0,5 M

TEA (**Fig.IV.3**). La composition chimique des dépôts d'étain en absence et en présence de TEA est présentée dans l'annexe 1.

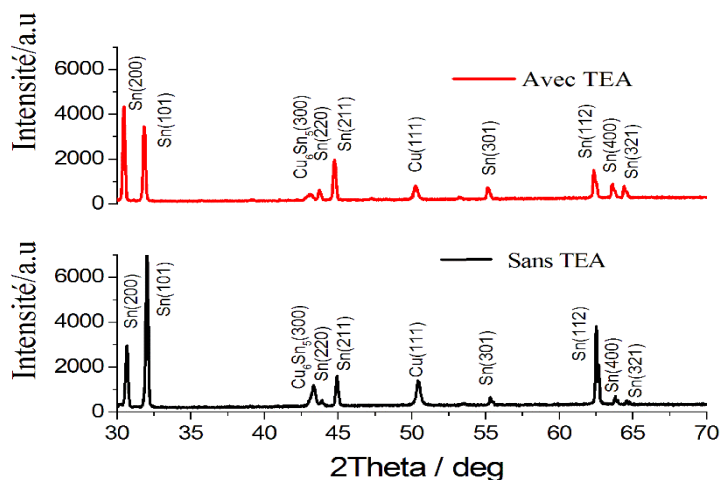


Figure IV.2: Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de Sn obtenus à -0,5 V et 1800 s en absence et en présence de 0,5M TEA.

L'analyse par MEB montre que la morphologie de surface de dépôt d'étain obtenue en absence de l'additif diffère à celle obtenue en présence de 0,5 M TEA. En absence de l'additif, la surface de dépôt est caractérisée par une structure irrégulière et inhomogène, elle est constituée de grains de différentes formes. Tandis qu'en présence de TEA, la morphologie de dépôt reste inhomogène avec la formation de nouveaux germes de forme tridimensionnelle et de tailles différentes. En résulte que l'ajout de la triéthanolamine provoque la nucléation 3D progressive.

L'effet de TEA sur le potentiel de circuit ouvert (OCP) est illustré dans l'insert de la **figure IV.1**. On note que l'ajout de TEA permet de déplacer l'OCP vers le sens anodique. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [1,2]. En fait, ce déplacement de potentiel peut être dû à la complexation entre les ions stanneux et la triéthanolamine. Pour vérifier ce phénomène nous avons suivi l'absorbance des ions stanneux en présence de 0,01 M TEA par la spectrophotométrie UV-visible (**Fig.IV.4**). Les spectres UV-visibles des différentes solutions sont présentés dans l'annexe 2.

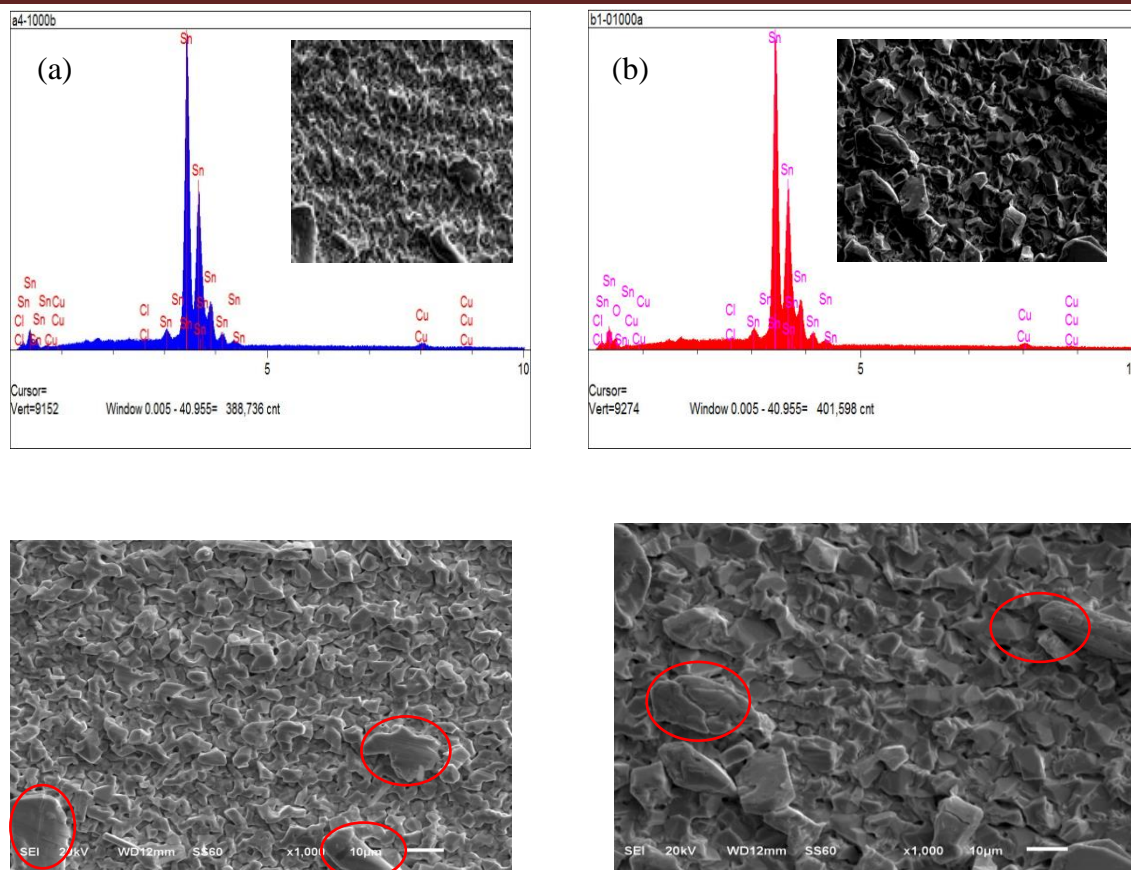


Figure IV.3 : Spectres EDS et images MEB des dépôts de Sn élaborés à -0,5 V et 1800s en absence et en présence de TEA : (a) 0 M et (b) 0,5 M TEA.

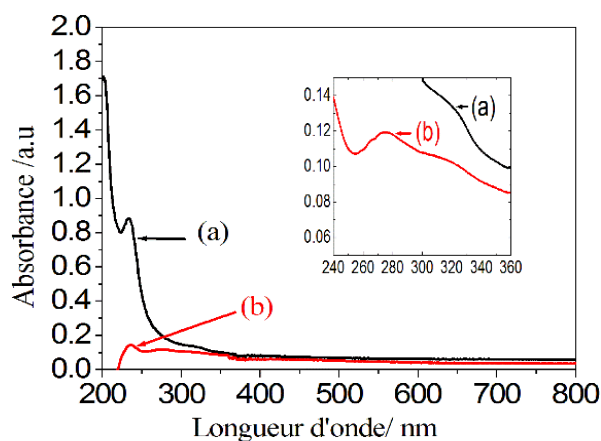


Figure IV.4: Spectres d'absorbance de l'UV-visible du bain d'étain sans et avec TEA: (a) 0 M TEA et (b) 0,01 M TEA, l'insert montre un agrandissement des spectres UV-visible dans la gamme 240-360 nm.

La diminution de l'absorbance en présence de TEA indique la diminution de la concentration des ions d'étain dans la solution. Ceci est dû à la coordination entre les ions d'étain et les molécules de TEA ce qui confirme l'apparition d'une bande d'absorption à

275 nm. La complexation entre Sn^{2+} et TEA a été discuté dans la littérature [3-5]. Les spectres UV-visible des différentes solutions sont présentés dans l'Annexe 2.

IV.3. Etude cinétique par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) du bain électrolytique d'étain

Les diagrammes de Nyquist relatifs à l'effet de la TEA sur la cinétique du processus de réduction de l'étain à l'interface électrode-électrolyte sont présentés sur (**Fig.IV.5**). L'ajout de TEA entraîne une augmentation des boucles capacitives à basse et à haute fréquence c- à- d l'augmentation de la résistance de transfert de charge, ce résultat peut être attribué à l'adsorption de TEA à la surface de l'électrode qui inhibe le transfert de charge des ions stanneux dans le bain électrolytique, ceci corrobore avec celui obtenu par voltampérométrie cyclique. Les circuits équivalents utilisés pour modéliser les courbes expérimentales sont indiqués sur la **figure IV.6**. Ils sont constitués d'une résistance de solution (R_1), une résistance de l'interface d'électrolyte solide (R_2), deux éléments de phase constante (CPE_2) d'une constante Q_2 et (CPE_3) d'une constante Q_3 associés aux interfaces d'électrolyte solide et de la double couche respectivement, une résistance de transfert de charge (R_3) et l'impédance de Warburg (W).

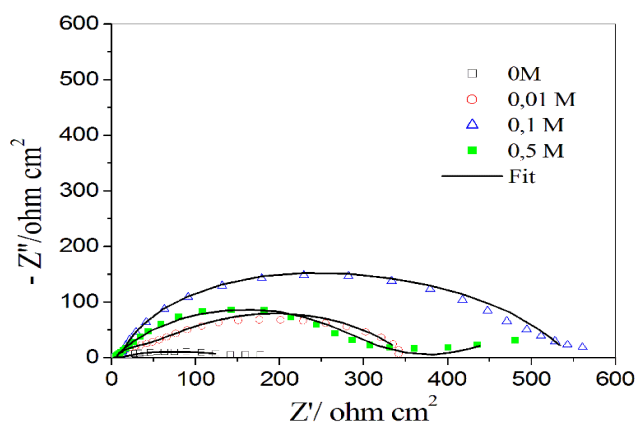


Figure IV.5: Diagrammes de Nyquist obtenus à -0,6 V dans un bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TEA.

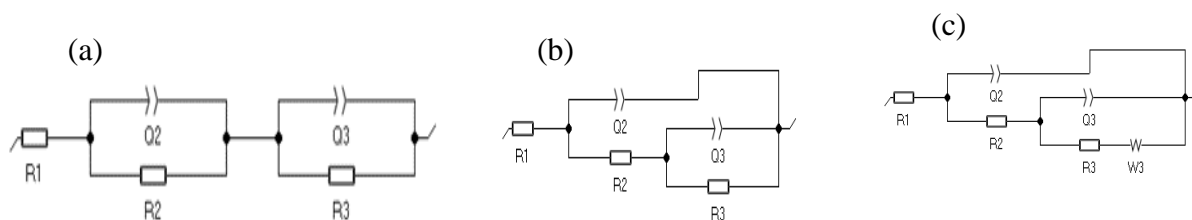


Figure IV.6 : Circuits équivalents utilisés pour modéliser les données expérimentales d'impédance: (a) 0 M et 0,01 M TEA, (b) 0,1 M et (c) 0,5 M TEA.

Les résultats obtenus du fit sont présentés dans les **tableaux IV.1 et IV.2**. L'augmentation des valeurs de R_{ct} (R_3) après l'addition de TEA indique que le taux de transfert de charge des ions complexés de l'étain-triéthanolamine est inférieur à celui des ions de l'étain hydraté. La comparaison entre les valeurs de la densité de courant de pic cathodique i_{pc} (**tableau IV.1**) montre qu'à toutes les concentrations de TEA la valeur de i_{pc} est inférieure à celle obtenue en absence de TEA ce qui indique que cet additif présente un effet inhibiteur de la cinétique de réduction des ions Sn^{2+} par leur adsorption sur les sites actifs existants à la surface de l'électrode.

Tableau IV.1: Résistance de transfert de charge R_{ct} et la densité de courant cathodique i_{pc} en fonction de la concentration de TEA.

[TEA] / M	R_{ct} / Ohm cm^2	i_{pc} / A cm^{-2}
0	83,04	0,035
0,01	323,1	0,025
0,1	565,2	0,027
0,5	282,6	0,025

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques d'impédance obtenus pour une électrode de cuivre dans un bain de chlorure d'étain en présence de TEA en utilisant les différents modèles de circuit équivalent.

[TEA] (M)	R_1 (Ohm cm^2)	Q_2 (F cm^{-2} $s^{(a-1)}$)	α_2	R_2 (Ohm cm^2)	Q_3 (F cm^{-2} $s^{(a-1)}$)	α_3	R_3 (Ohm cm^2)	W_3 ($\Omega s^{-1/2}cm^2$)
0	1,95	0,014	0,83	6,07	1,15	0,53	83,04	-
0,01	4,71	0,00017	0,8	28,51	0,00167	0,58	323,1	-
0,1	9,92	0,00005	0,88	3,76	0,00029	0,40	565,2	-
0,5	4,35	0,00047	0,66	64,23	0,014	0,25	282,6	-90,33

D'après les valeurs du **tableau IV.2**, on remarque que l'ajout de TEA provoque l'augmentation des valeurs de Q et de R_3 d'une part et la diminution des valeurs de α d'autre part. L'augmentation de Q et R_3 est dû à l'adsorption de la triéthanolamine ou les ions complexés de l'étain-triéthanolamine à la surface de l'électrode. La diminution de α indique qu'il y a un changement à la surface de l'électrode concernant l'inhomogénéité de la surface

La petite valeur de α est obtenue à 0,5 M TEA ceci indique à une forte inhomogénéité de dépôt. Ce résultat est en bon accord avec le résultat de MEB.

IV.4. Etude de la nucléation et évolution d'hydrogène lors de l'électrodéposition de l'étain

L'effet de la TEA sur le processus de nucléation électrochimique de l'étain sur un substrat de cuivre a été analysé par chronoampérométrie. Les **figures IV.7 et IV.8** présentent l'allure des chronoampérogrammes du bain de chlorure d'étain en absence et en présence de différentes concentrations de TEA et à différents potentiels.

Pour identifier les mécanismes de nucléation-croissance, des courbes non dimensionnelles de la forme $\left(\frac{i}{i_{\max}}\right) = f\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)$ ont été construites à partir de chronoampérogrammes expérimentaux des **Fig.IV.7** et **Fig.IV.8**. Ces courbes ont été comparées aux courbes théoriques de Scharifker-Hills caractérisant les modèles de la nucléation instantanée et progressive de type 3D.

Les relations mathématiques de la nucléation instantanée et progressive dans le cas de la croissance 3D sont respectivement données par les équations **(III.3)** et **(III.4)**.

La comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques selon les modèles de nucléation 3D instantané et progressif (**Eq. III. 3** et **Eq. III.4**) du bain d'étain en absence et en présence de TEA à différentes concentrations et à différents potentiels appliqués est présentée sur les **figures IV.9.** et **IV.10.**

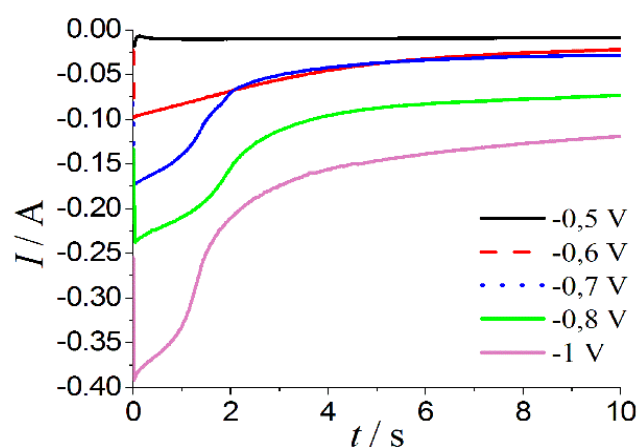


Figure IV.7: Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en absence de TEA et à différents potentiels.

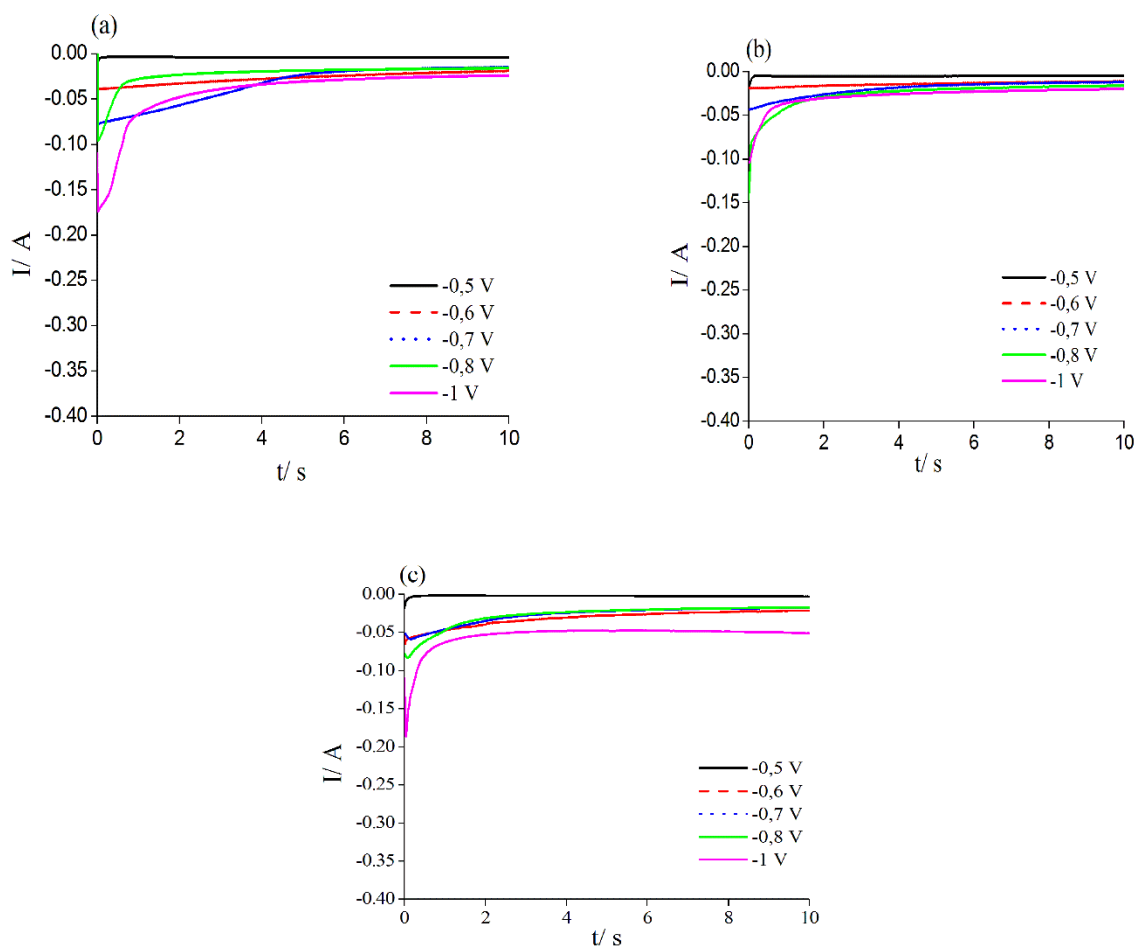


Figure IV.8: Chronoampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition d'étain en présence de TEA à différents potentiels et à différentes concentrations: (a) 0,01 M, (b) 0,1 M et (c) 0,5 M.

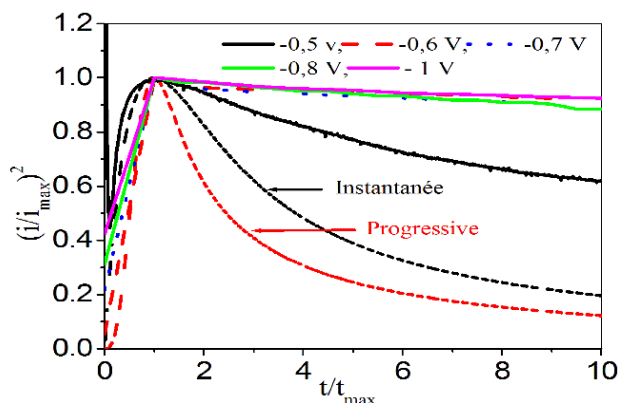


Figure IV.9: Comparaison des courbes adimensionnelles de bain de chlorure d'étain avec les courbes théoriques de nucléation 3D instantanée et progressive en absence de TEA.

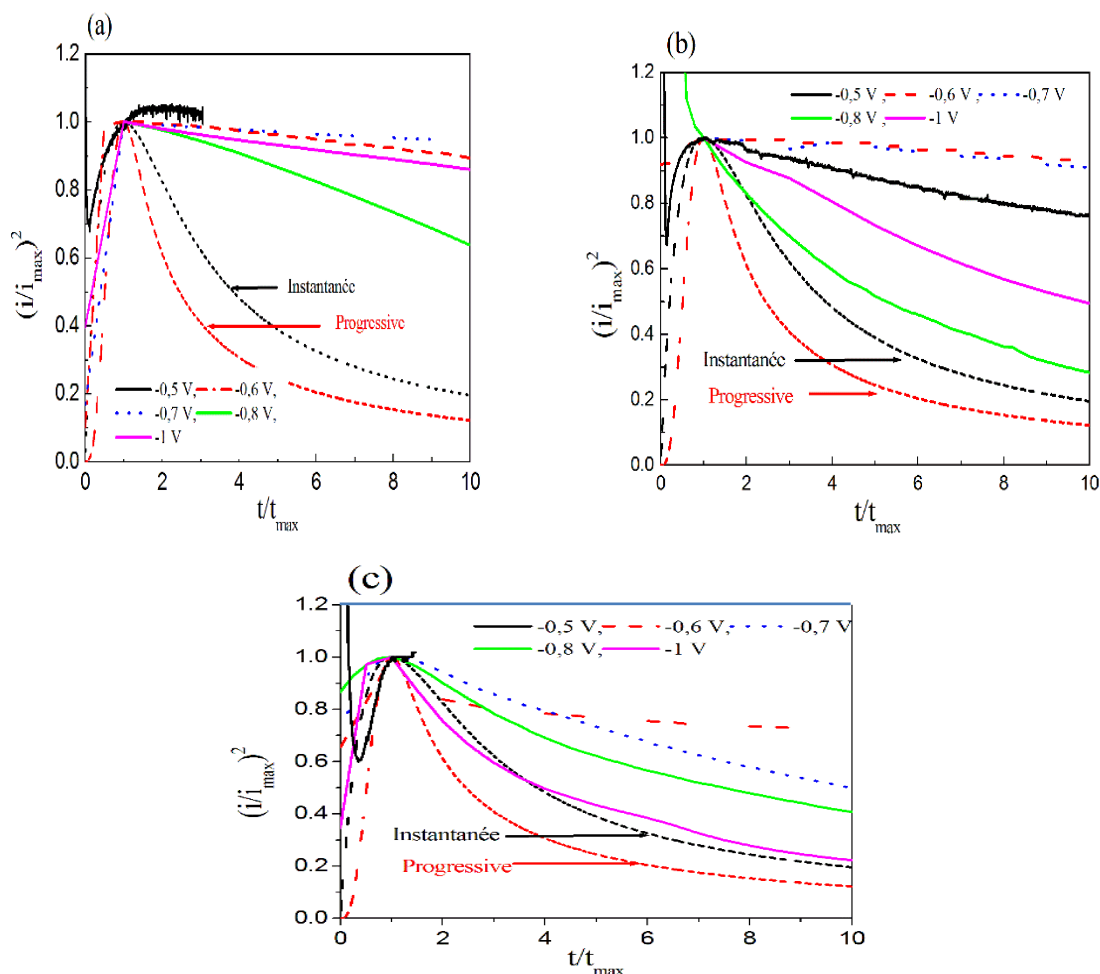


Figure IV.10: Comparaison des courbes adimensionnelles du bain de chlorure d'étain en présence de TEA avec les courbes théoriques de la nucléation 3D instantanée et progressive : (a) 0,01 M, (b) 0,1 M et (c) 0,5 M.

Nous observons que les courbes expérimentales présentent une déviation au-delà $(t/t_{\max}) > 1$, qui est généralement attribuée au dégagement d'hydrogène [9]. Dans ce cas, il est difficile de déduire le type de nucléation (instantané ou progressif) par l'utilisation du modèle de Scharifker-Hills, pour cela, nous avons utilisé le modèle de Palomar-Pardavé (Eqs.III.5-9).

Le meilleur fit des données expérimentales (Fig.IV.11a) à l'aide du modèle de Palomar-Pardavé est obtenu à -0,6 V (Fig.IV.11c). Les résultats de fit montrent que le courant de réduction de l'étain diminue en présence de TEA (Fig.IV.11c). Le modèle de Scharifker-Hills appliqué sur les courbes transitoires (i-t) du bain d'étain (Fig.IV.11a et Fig.IV.11c) est présenté sur les figures.IV.11b et IV.11d, respectivement. On observe clairement que le mécanisme de nucléation de l'étain est presque progressif en absence et en présence de 0,5 M

TEA tandis qu'à faible concentration le mécanisme de nucléation est modifié légèrement. Dans les deux cas (0,01 M et 0,1 M), le processus de nucléation se situe entre les deux mécanismes de la nucléation.

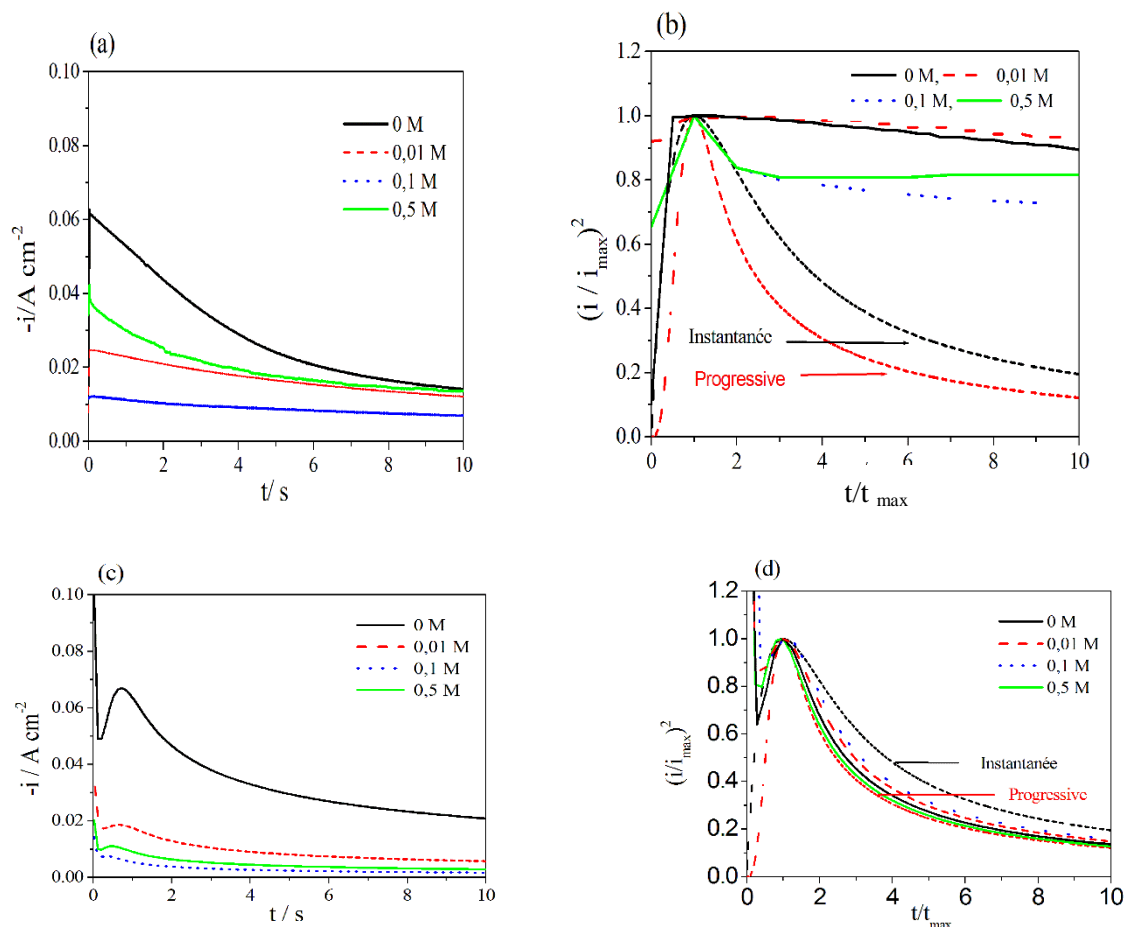


Figure IV.11: Courbes transitoires (i - t) et les courbes adimensionnelles correspondantes du bain d'étain en absence et présence de TEA à $-0,6$ V : (a) Courbes expérimentales (i - t), (b) Courbes expérimentales adimensionnelles présentées dans (a) comparé aux modèles de la nucléation 3D instantanée et 3D progressive, (c) Courbes (i - t) obtenues après un fit non linéaire des courbes expérimentales par l'Eq. (III.5) et (d) Courbes de fit adimensionnelles des courbes (i - t) présentées en (c) comparées aux modèles théoriques de la nucléation 3D instantanée-et 3D progressive.

Les paramètres cinétiques déduits des courbes présentées dans la **figure IV.11c** ont été obtenus à l'aide des équations (III.6, III.7, III.8 et III.9) sont résumés dans le **tableau IV.3**. Les résultats indiquent qu'il n'y a pas de diminution significative de la constante de vitesse de nucléation A , alors qu'à des concentrations de 0,01 M et 0,1 M TEA, la constante de vitesse de réduction du proton k_{PR} est significativement réduite; on constate que le nombre de sites

actifs N_0 et le coefficient de diffusion D diminuent en présence de TEA. La diminution de N_0 est due à l'adsorption de molécules de TEA sur l'électrode de travail, par contre la diminution de D indique qu'il y a une complexation entre les ions de Sn^{2+} et les molécules de TEA.

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques calculés à partir de fit des chronoampérogrammes expérimentaux du bain de chlorure d'étain en absence et en présence de TEA à -0.6 V avec le modèle de Palomar-Pardavé.

[TEA] (M)	0	0,01	0,1	0,5
$10^{+3} P_1^* / \text{A cm}^{-2}$	5,56	2,41	2,39	4,69
P_2 / s^{-1}	21,06	0,33	0,025	0,027
$10^{+1} P_3 / \text{s}^{-1}$	9,85	9,48	9,85	9,76
$10^{+2} P_4 / \text{s}^{-1}$	4,49	1,82	0,9	0,54
$10^{+1} A / \text{s}^{-1}$	9,85	9,48	9,85	9,76
$10^{+6} D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	8,67	1,42	0,12	0,35
$10^{-6} N_0 / \text{cm}^{-2}$	3,52	3,35	2,90	1,12
$10^{+7} k_{\text{PR}} / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	7,56	3,27	3,25	6,37

IV.5. Etude cinétique par voltampérométrie cyclique du bain électrolytique mixte étain-cuivre

IV.5.1. Comportement de sulfate de cuivre

D'abord, nous avons étudié l'effet de TEA sur le comportement du substrat de cuivre (**Fig.IV.12**). Nous constatons que la présence de TEA provoque le déplacement de l'OCP vers le sens anodique du potentiel ainsi que réduire la réaction de dégagement d'hydrogène à la surface de l'électrode de travail.

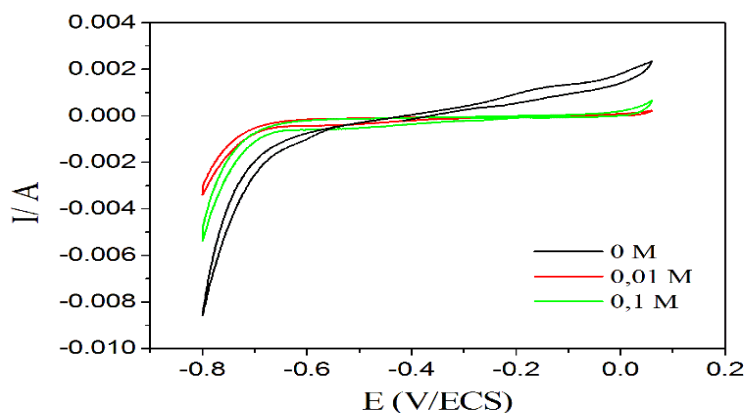


Figure IV.12: Voltampérométrie cyclique du substrat de cuivre plongé dans l'électrolyte support en absence et en présence de TEA et à une vitesse de balayage $0,1 \text{Vs}^{-1}$.

L'effet de la concentration de TEA sur l'électrodéposition de cuivre est illustré sur la **figure IV.13**. L'addition de 0,01 M TEA au bain électrolytique ne présente aucun effet significatif sur l'allure du voltampérogramme, mais déplace légèrement le potentiel de pic de réduction de Cu^{2+} . A forte concentration, le potentiel de circuit ouvert et le potentiel de pic de réduction des ions Cu^{2+} se déplacent vers le sens anodique, ceci peut être attribué à l'interaction des molécules de TEA avec les ions cuivriques. La coordination entre la molécule de TEA et Cu^{2+} a été rapportée dans la littérature [6-8]. A forte concentration, on remarque que la réaction d'évolution d'hydrogène est plus intense.

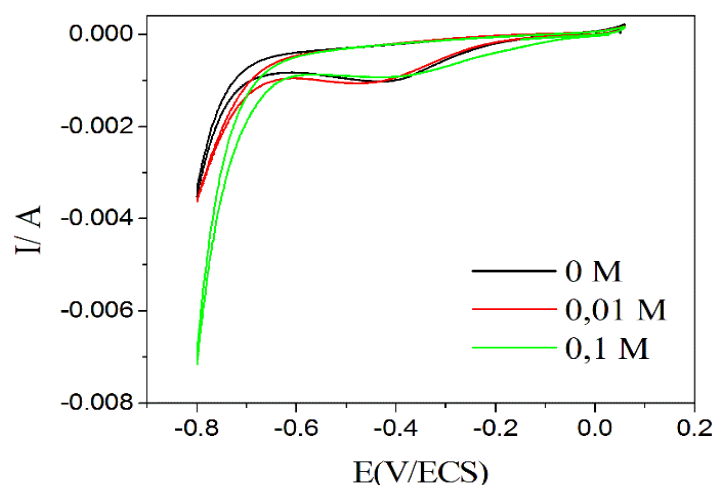


Figure IV.13: Voltampérogrammes cycliques du bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de différentes concentrations de TEA avec une vitesse de balayage $0,1\text{Vs}^{-1}$.

Pour vérifier le phénomène de complexation, nous avons réalisé des analyses UV-visible des solutions de sulfate de cuivre en absence et en présence de 0,01 M TEA, les résultats des analyses sont présentés sur la **figure IV.14**. Les spectres montrent que l'addition de TEA provoque l'augmentation de l'absorbance. Ceci pourrait être attribué à l'interaction entre les ions cuivriques et les molécules de TEA [6]. Les spectres UV-visible des différentes solutions sont présentés dans l'Annexe 2.

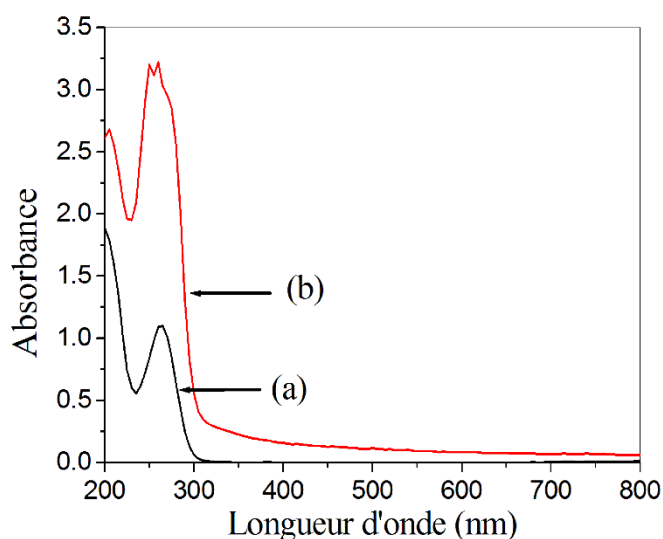


Figure IV.14: Spectres d'absorbances de l'UV-visible de bain de sulfate de cuivre en absence et en présence de TEA : (a) 0 M TEA et (b) 0,01 M TEA.

IV.5.2. Comportement des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre

L'effet de la triéthanolamine sur le comportement électrochimique des bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre est présenté sur la **figure IV.15**. Au cours du balayage aller-retour, on observe que l'ajout de TEA ne présente aucun effet significatif sur l'allure de voltampérogramme de l'étain à 0,1 M. Cependant, l'insert de la **figure IV.15** montre qu'à forte concentration TEA provoque d'une part le déplacement du potentiel de pic de réduction des ions cuivriques (C_3) vers le sens cathodique et l'augmentation de l'intensité du courant de ce pic d'autre part ce qui indique que TEA accélère la cinétique de réduction des ions Cu^{2+} .

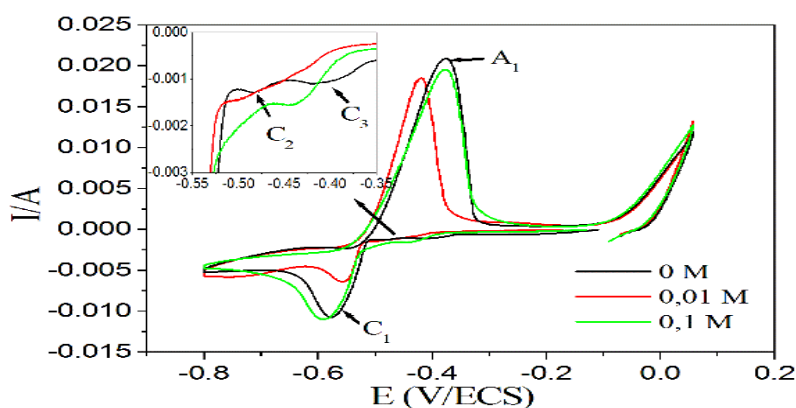


Figure IV.15: Voltampérogrammes cycliques de bains mixtes de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en absence et en présence de TEA, vitesse de balayage $0,1Vs^{-1}$, l'insert montre l'évolution de pics cathodiques en fonction de différentes concentrations de TEA.

On constate aussi que le pic de co-réduction des ions Sn^{2+} et Cu^{2+} (C_2) est disparu. En revanche, à 0,01 M, l'intensité de pic de réduction des ions stanneux (C_1) est diminuée et les pics C_2 et C_3 sont supprimés [9]. Ce comportement est généralement interprété par l'adsorption de cet additif sur la surface de l'électrode qui conduit à un blocage des sites actifs.

Au cours du balayage retour, on observe l'apparition d'un seul pic anodique A_1 qui est attribué à l'oxydation d'une phase homogène de l'alliage Sn-Cu. En résulte, l'ajout de TEA à faible concentration dans le bain mixte présente un effet inhibiteur sur la déposition de cuivre et de l'étain [10].

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet de la triéthanolamine sur la cinétique de l'électrodéposition et de la co-déposition de l'étain à partir d'un bain acide a été analysé par différentes techniques : la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la chronoampérométrie. L'analyse de la voltampérométrie cyclique montre que la triéthanolamine inhibe la réaction de réduction des ions stanneux à toutes les concentrations. L'analyse par SIE montre une augmentation de la résistance de transfert de charge en présence de TEA, ce qui indique que le processus d'électrodéposition de l'étain est accompagné par l'adsorption de la triéthanolamine ou les ions complexes de l'étain-triéthanolamine. La modélisation par Scharifker-Hills et Palomar-Pardavé montre que la nucléation de l'étain est 3D progressive en absence et en présence de 0,5 M TEA. L'ajout de 0,01 M et 0,1 M modifie le mécanisme de nucléation. Par ailleurs cet additif minimise la réduction des protons dans le bain d'électrolyse et réduit les paramètres cinétiques de la nucléation. Les mesures de la voltampérométrie cyclique du bain de sulfate de cuivre révèlent que la triéthanolamine ne présente aucun effet significatif sur la réaction de réduction des ions cuivriques quel que soit la concentration. Dans un bain mixte, la triéthanolamine à faible concentration présente un effet inhibiteur sur la déposition de cuivre et de l'étain.

IV.7. Références bibliographiques

1. J. Zhang, M. An, L. Chang, G. Liu, *Eletrochim. Acta* **53** (2008) 2637.
2. J. Zhang, M. An, L. Chang, G. Liu, *Eletrochim. Acta* **54** (2009) 2883.
3. L. Ren, Z. Jin, W. Wanga, H. Liu, J. Lai, J. Yang, Z. Hong, *Appl. Surf. Sc.* **258** (2011) 1353.
4. M. Du, X. Yin, H. Gong, *Mater. Letters* **152** (2015) 40.
5. G. Zhang, Z. Fu, Y. Wang, H. Wang, *Adv. Powd. Techn.* **26** (2015) 1183.
6. T.J. Whan, M.T. Hsieh, Y.C. Kao, S.J. Lee, *Appl. Surf. Sc.* **255** (2009) 4600.
7. C. Ramírez, J.A. Calderón, *J. Electronal.Chem.* **765** (2016) 132.
8. J. Zhen, H. Chen, W. Cai, J. Zhou, L. Qiao, L. Jiang, *J. Electrochim. Soc.* **164** (2017) 798.
9. R. Yu, T. Ren, C. Li, *Thin Solid Films* **518** (2010) 5515.
10. L. Ding, F. Liu, J. Cheng, Y. Niu1, *J. Appl. Electrochem.* **48** (2018) 175.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de l'électrodéposition et co-déposition de l'étain sur un substrat de cuivre en milieu acide en présence de l'un des deux additifs: la thio-urée et la triéthanolamine. Cette étude a permis principalement de discuter l'effet de la concentration des additifs sur la cinétique et la nucléation de l'électrodéposition de l'étain par différentes techniques électrochimiques: la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique ont montré que la thio-urée inhibe la réaction de réduction des ions stanneux à forte concentration. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique montre deux demi-cercles avec diminution de la résistance de transfert de charge en présence de TU, ce qui indique que le processus d'électrodéposition de l'étain est accompagné par l'adsorption d'espèces électro-actives et le complexe de l'étain-thio-urée.

Les modèles de Scharifker-Hills et Palomar-Pardavé appliqués aux chronoampérogrammes d'étain ont révélé que la nucléation de l'étain suit le mécanisme 3D progressif en absence et en présence de 0,01 M TU. L'ajout de 0,1 et 1 M de TU modifié le mécanisme de nucléation. La réaction de réduction des protons a été inhibée à toutes les concentrations de TU. L'addition de TU diminue le coefficient de diffusion (D) des espèces d'étain ainsi que la constante de vitesse de réduction du proton (k_{PR}), la constante de vitesse de nucléation (A) et le nombre de sites actifs (N_0).

Les mesures de la voltampérométrie cyclique du bain de sulfate de cuivre ont montré que la thio-urée inhibe la réaction de réduction des ions cuivriques quel que soit la concentration. Dans le bain mixte, la thio-urée joue encore un rôle d'inhibiteur de la cinétique de déposition de cuivre, et un accélérateur de la co-déposition de Sn-Cu.

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique ont révélé que la triéthanolamine inhibe la réaction de réduction des ions stanneux à toutes les concentrations. L'analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique montre deux demi-cercles avec une augmentation de la résistance de transfert de charge en présence de TEA, ce qui indique que le processus d'électrodéposition de l'étain est accompagné par l'adsorption de triéthanolamine ou d'ions complexe de l'étain-triéthanolamine.

Les modèles de Scharifker-Hills et Palomar-Pardavé appliqués aux chronoampérogrammes d'étain ont montré que la nucléation de l'étain suit le mécanisme 3D progressif en présence de 0,5 M TEA; cependant l'ajout de 0,01 et 0,1 M de TEA modifié le mécanisme de nucléation. La réaction d'évolution a été inhibée à toutes les concentrations de TEA. L'ajout de TEA diminue le coefficient de diffusion (D) des espèces d'étain ainsi que la constante de vitesse de réduction du proton (k_{PR}), la constante de vitesse de nucléation (A) et le nombre de sites actifs (N_0).

Les mesures de voltampérométrie cyclique du bain de sulfate de cuivre ont révélé que la triéthanolamine ne présente aucun effet significatif sur la cinétique de réduction des ions cuivriques. Dans le bain mixte, la triéthanolamine à faible concentration présente un effet inhibiteur sur la déposition de cuivre et de l'étain.

Il serait intéressant de compléter les résultats obtenus dans ce travail par des études cinétiques de déposition et de co-déposition de l'étain. Les points importants à examiner sont:

- Effet synergétique de deux additifs sur la cinétique.
- Effet des certains paramètres tels que la température, pH et l'agitation sur la nucléation et la réaction d'évolution d'hydrogène.
- Suivi par microbalance à quartz de l'effet de ces additifs.
- Tests de corrosion des dépôts obtenus en absence et présence des additifs.

Annexes

Annexe 1

Analyses par EDS des dépôts de Sn en absence et en présence des additifs

Tableau A.1: Composition chimique de dépôts d'étain en absence et en présence de 1 M TU et 0,5 M TEA.

<i>Eléments</i>	<i>Pourcentage (%)</i>		
	0	1 MTU	0,5 M TEA
Sn	98,53	91,58	90,94
Cu	1,46	0,54	1,23
Cl	0,072	0,07	0,061
H	0	0	0
C	0	0,93	0,91
N	0	3,17	3,43
O	0	0	3,41
S	0	3,68	0

Annexe 2

UV-visible des bains électrolytiques de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en présence de la thio-urée et la triétanolamine

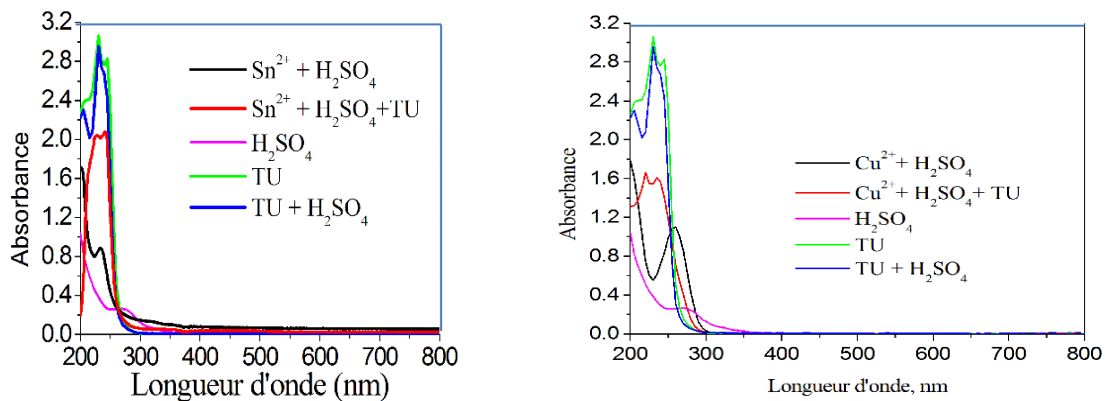


Figure A2.1: Les spectres UV-visible des bains électrolytiques de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en présence de 0,01 M TU.

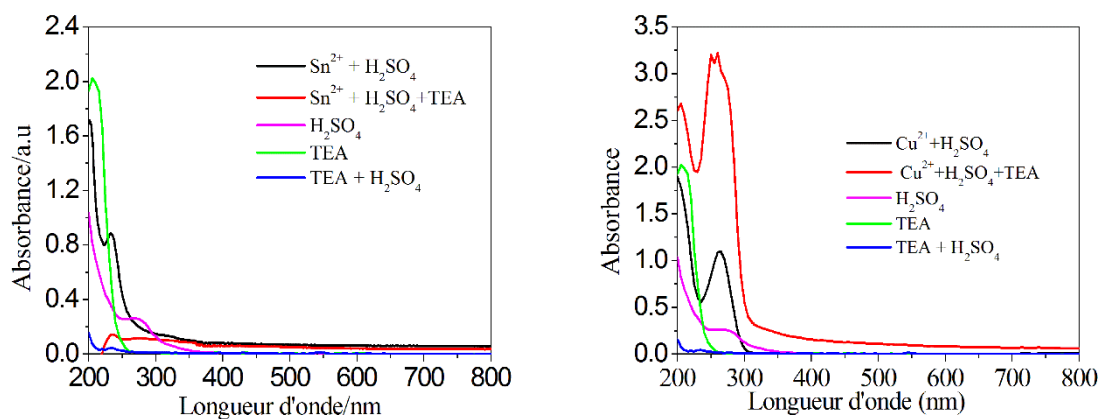


Figure A2.2 : Les spectres UV-visible des bains électrolytiques de chlorure d'étain et de sulfate de cuivre en présence de 0,01 M TEA.



J. Serb. Chem. Soc. 84 (1) 41–53 (2019)
JSCS–5163

Effects of thiourea on the kinetics and electrochemical nucleation of tin electrodeposition from stannous chloride bath in acidic medium

FATIMA KESRI, ABED M. AFFOUNE* and ILHEM DJAGHOUT

Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria

(Received 25 March, revised 18 November, accepted 10 December 2018)

Abstract: The effects of thiourea (TU) on the kinetics and electrochemical nucleation of tin from stannous chloride bath in acidic medium have been investigated by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry. CV results showed that the tin reduction is a one-step reaction and indicated that TU inhibited the reduction of tin ions at high concentration. EIS analysis showed that the electrodeposition process of tin is affected by the addition of TU. The nucleation mechanism of tin was studied using both Sharifker–Hills (SH) and Palomar–Pardavé (PP) models. SH model indicated that hydrogen evolution and tin reduction occurred simultaneously. Non-dimensional current-time transients curves based on PP model revealed that the tin nucleation followed 3D progressive mechanism without TU and with 0.01 M TU, while the nucleation process changes to 3D instantaneous in presence of 0.1 M TU. However, at 1 M TU, the nucleation mechanism is located between instantaneous and progressive model. The proton reduction reaction was inhibited at all concentrations of TU. Quantitative determination showed that in the presence of TU, the diffusion coefficient of tin species, the hydrogen evolution rate constant, the nucleation rate constant and the number of active sites were decreased.

Keywords: tin chloride; additives; cyclic voltammetry; chronoamperometry; Sharifker–Hills model; Palomar–Pardavé model.

INTRODUCTION

Tin and its alloys play a very important role in surface treatments, electrical, electronic and microelectronic technologies, because of their specific characteristics such as: non-toxicity, ductility, malleability, and high corrosion resistance.¹ Furthermore, tin and its alloys have been used as: anodic materials in lithium and sodium-

*Corresponding author. E-mail: affoune2@yahoo.fr
<https://doi.org/10.2298/JSC180325107K>

-ion batteries,²⁻⁵ semiconductor materials in solar cells,⁶ photocatalysts for photo-degradation of organic compounds⁷ and as a catalyst for methanol oxidation in fuel cells.⁸

Electrodeposition of tin and its alloys is generally carried out using sulphate or chloride based stannous baths, in acidic⁹⁻²¹ or alkaline^{22,23} media. In literature, other types of baths such as: fluoroborates,²⁴ pyrophosphates^{2,25} and methanesulfonates^{26,27} have been also reported.

Recently, acidic stannous baths are mainly used for tin electrodeposition because they operate at ambient temperature and increase the deposition rate. Tin electrodeposits in the absence of additives are porous, non-adherent, non-bright and whiskery. Hence, organic additives must be added to the baths in order to stabilize tin ions which allows the control of the deposition kinetics and improves the morphological and structure properties. These additives can play the role of antioxidant agents,¹⁷ brighteners,¹⁴⁻¹⁶ grain refiners,^{14,15} complexing agents^{11,12,14,29} and surfactants.^{15,18,30} Thiourea (TU) is among additives which are frequently used in tin baths. The effect of TU on the morphology and microstructure of tin and tin alloys have been studied.^{15,28} Only very few reports discussed the effect of TU on the tin nucleation from a sulphate bath.³¹ However, and as far as we know, no investigation has been made on the nucleation mechanism of tin from chloride baths in the presence of TU.

In this work we study the role of thiourea on the kinetics, electrochemical nucleation and hydrogen evolution during the electrodeposition of tin from acidic chloride baths.

EXPERIMENTAL

The main electrolytic bath was prepared by dissolving tin chloride ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in distilled water followed by a gradual addition of sulfuric acid (H_2SO_4). The pH of the mixture is 0.3. Different baths are prepared by addition of thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) at different concentrations to the main bath (Table I).

TABLE I. Chemical composition of plating baths (mol dm^{-3})

No.	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$
1	0.14	2.0	–
2	0.14	2.0	0.01
3	0.14	2.0	0.1
4	0.14	2.0	1.0

The electrochemical experiments have been performed in a three-electrode cell at room temperature. The working electrode was a copper sheet with an area of 1.57 cm^2 . A platinum wire was used as counter electrode, and a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode. All the potentials were expressed with respect to the reference electrode. Before each experiment, the working electrode was polished by abrasive paper of 800, 1200 and 2000 grits. Then, it was thoroughly degreased with detergent and rinsed using tap water. After being dried, the copper substrates were degreased with sodium hydroxide at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ during 5

min and then immediately immersed in concentrated sulphuric acid to remove any surface oxides³². Finally, the substrates were rinsed with distilled water and then dried.

Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CHR) experiments were carried out using an EG & G Princeton Applied Research potentiostat/galvanostat, model 273A, controlled by Power Suite software. The Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements have been performed using Gamry potentiostat/galvanostat/ZRA, model Interface 1000. The impedance spectra were measured at -0.6 V with the sinusoidal perturbation of 5 mV from 10 kHz to 10 mHz. X-ray diffraction analysis of tin electrodeposits was conducted using a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (CuK radiation). The complexation phenomena of tin species were analysed by UV-Vis absorption spectrophotometer (Jenway, 7135) in a wavelength range between 200 and 800 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetics study

Typical voltammograms of tin ions reduction in the absence and the presence of TU are presented in Fig. 1. In this figure, we observe a cathodic peak during the forward scan followed by an anodic peak during the return scan. The rapid fall of the current after anodic peak indicated the dissolution of metallic compounds. It corresponds to the metallic tin formed during the cathodic polarization according to the following reaction:

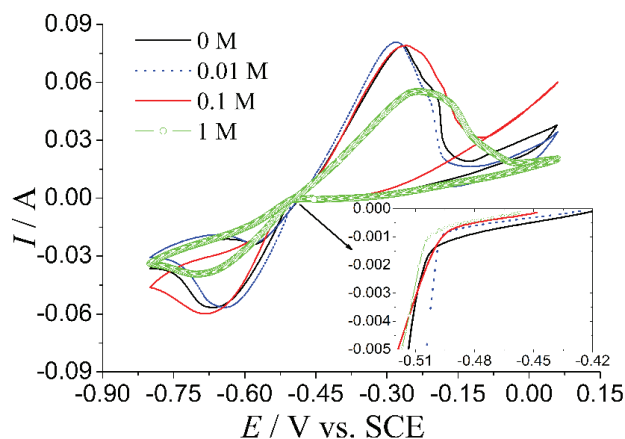


Fig. 1. Cyclic voltammograms of tin baths without and with different concentration of TU at scan rate 100 mV s^{-1} . The inset shows the open circuit potential (OCP) change as function of TU concentration.

The small shoulder following the anodic peak at -0.2 V can be attributed to the oxidation of Sn to Sn^{4+} .³³ The anodic peak current observed at -0.1 V corresponds to the oxidation of copper substrate. Moreover, the hysteresis recorded during the return scan of voltammograms (Fig. 1) is a characteristic of a three-

-dimensional (3D) nucleation process. The XRD spectra (Fig. 2) confirm that the deposits were mainly consisted of tin metal with the presence of Cu_6Sn_5 phase.

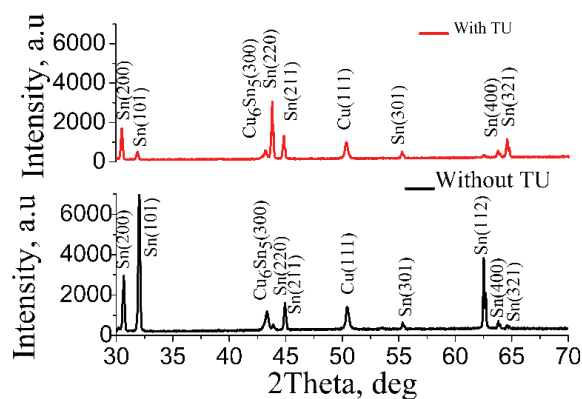


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of tin electrodeposited without TU and with 1.0 M TU.

The voltammetric curves show that the addition of TU decreases the current values of cathodic peaks at high concentrations. This indicated an inhibition effect of additives which could be attributed to their adsorption at active sites on the electrode surface. The inset of Fig. 1 shows the evolution of the open circuit potential as a function of the addition of TU. It appears that TU has a slightly significant influence on this potential. This feature is the characteristic of the possible complexation reaction between tin ions and TU. The absorbance of tin ions solution in the presence of 0.01 M TU solution were recorded using UV-Vis spectrophotometry (Fig. 3).

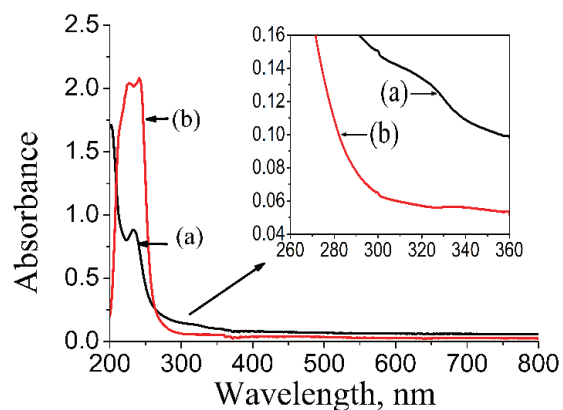


Fig. 3. UV-Vis absorbance spectra of baths: a) without TU and b) with 0.01 M TU. Inset shows the magnified spectra in the range between 260 and 360 nm.

The spectra show the appearance of one peak at 233 nm followed by a shoulder between 300 and 340 nm in absence of TU. These could be ascribed to the presence of $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, respectively. The addition of TU

shows two absorption bands at 226 and 239 nm, which could be assigned to π - π^* transition in TU molecule.³⁴ A further insight reveals a decrease in the shoulder absorbance with TU (as shown in the inset of Fig. 3). This indicates a possible interaction between tin ions and TU molecules.³⁵ Hence, the formation of tin complexes might be responsible for the shift of OCP to cathodic values.

In order to understand better the kinetics of the tin reduction process with and without TU, the electrochemical impedance spectroscopy has been used to characterize the electrode-electrolyte interface. Nyquist plots (Fig. 4) show two capacitive loops in the high and low frequency ranges with and without TU. The first semicircle at high frequency (HF) could be associated with the solid electrolyte interface film (SEI), while the second semicircle at low frequency (LF) is assigned to the charge transfer resistance (R_{ct}). The addition of TU causes a decrease in capacitive loops at the low frequency. The similar results are reported by others authors.^{28,31,39} The equivalent circuit which fitted the experimental data is depicted in Fig. 5. This circuit is described by two constant phase elements in series. It consists of a solution resistance R_1 , SEI resistance R_2 , constant phase elements (CPE) Q_2 associated to SEI, charge transfer resistance R_3 and constant phase elements (CPE) Q_3 associated to double layer interface.

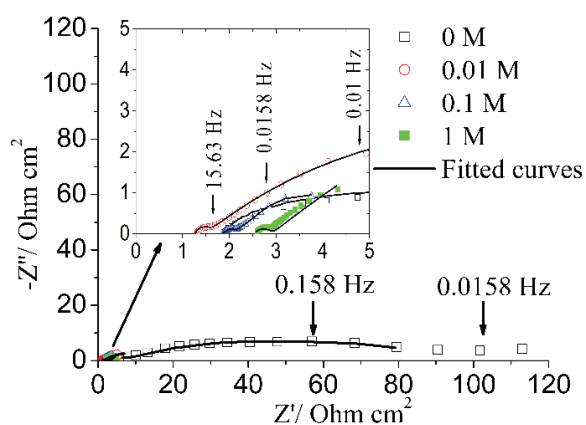


Fig. 4. Nyquist plots obtained at -0.6 V for tin electrodeposition without and with TU.

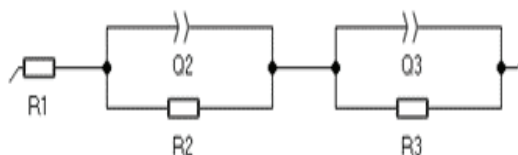


Fig. 5. Equivalent circuit used to fit the experimental impedance data.

The impedance of a constant phase element (CPE) is defined as:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (2)$$

where $i^2 = -1$ and $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency. The dimensionless exponent α characterizes the nature of CPE.

The obtained results are presented in Table II. The R_{ct} values of Table II represent R_3 values of fitting results reported in Table S-I of the Supplementary material to this paper. The decreases in R_{ct} values after addition of TU indicates that the charge transfer rate involving tin thiourea complex ions is higher than that of hydrated tin ions. These results could be explained by the presence of sulphur atoms in TU molecules structure, which facilitates the electrons transfer between electrode surface and stannous ions, when adsorbed on copper substrate.³⁵ The comparison between the cathodic peak current density values i_{pc} (Table II) shows that the lower value of i_{pc} is obtained at 1.0 M, which indicated that the inhibition effect of TU at this concentration is predominant. This inhibition is probably due to the adsorption of TU molecules on active sites of electrode area.

TABLE II. Charge transfer resistance R_{ct} , and cathodic peak current-density i_{pc} as function of TU concentrations

TU concentration, M	$R_{\text{ct}} / \Omega \text{ cm}^2$	$i_{\text{pc}} / \text{A cm}^{-2}$
0	83.04	0.035
0.01	7.85	0.036
0.1	4.63	0.038
1	6.25	0.025

Nucleation and hydrogen evolution study

The tin nucleation process on copper electrode was analyzed by recording the chronoamperometric curves at different potentials without and with TU (Figs. 6 and 7).

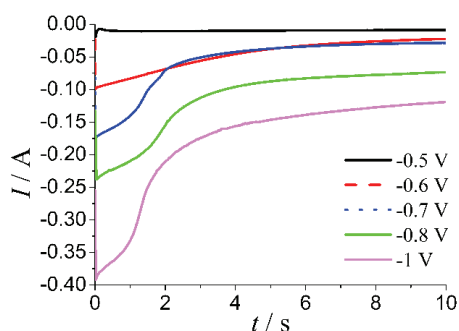


Fig. 6. Chronoamperograms for tin electro-deposition without TU at different potentials.

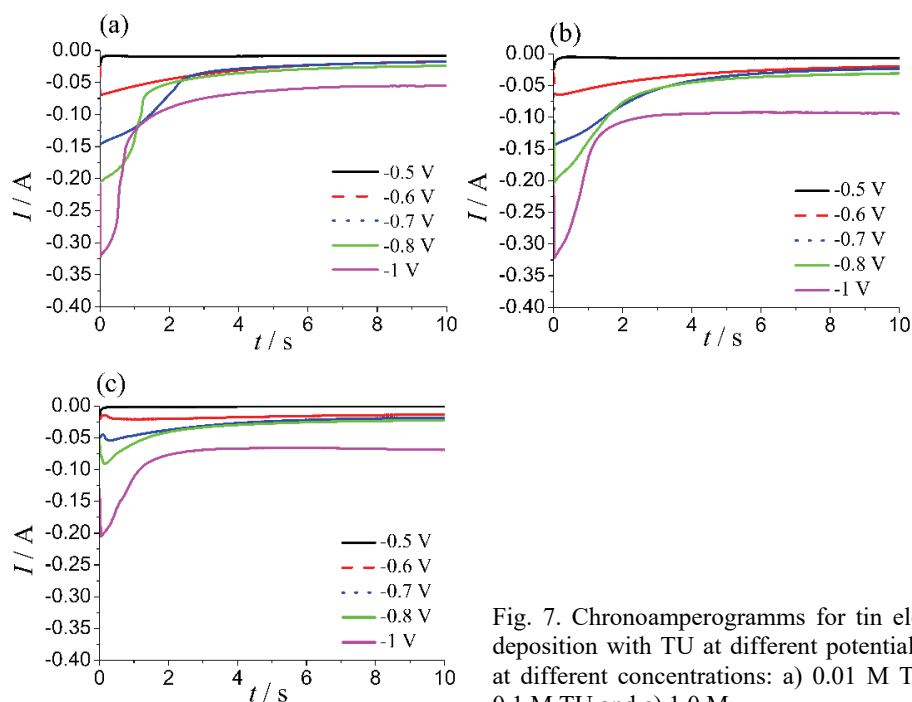


Fig. 7. Chronoamperograms for tin electrodeposition with TU at different potentials and at different concentrations: a) 0.01 M TU, b) 0.1 M TU and c) 1.0 M.

The chronoamperograms presented a relatively similar behaviour and they are characterized by an increase in the current at first instants, up to a maximum value (I_{\max}) at a deposition time (t_{\max}). The maximum value of the current is due to the formation and growth of the tin germs. It is followed by a gradual decrease in the current imposed by the diffusion of the ions towards the electrode surface.

To identify nucleation–growth mechanisms, non-dimensional curves of the form $I/I_{\max} = f(t/t_{\max})$ have been built from the experimental chronoamperograms of Figs. 6 and 7. These curves were compared with the theoretical curves of Scharifker–Hills³⁶ related to the instantaneous and progressive nucleation mechanisms, followed by the three-dimensional diffusion-limited growth. The mathematical relationships of the instantaneous and progressive nucleation in the case of 3D growth are respectively given by the following equations:

$$\frac{I^2}{I_{\max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad (3)$$

$$\frac{I^2}{I_{\max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{\max}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad (4)$$

Comparison between the experimental and the theoretical curves of the instantaneous and progressive 3D nucleation models in different concentrations of TU at different potentials are presented in Figs. 8 and 9.

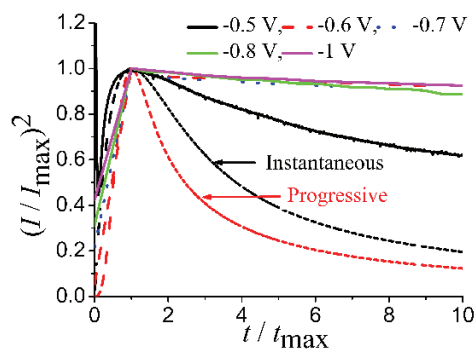


Fig. 8. Comparison between non-dimensional experimental and theoretical curves of 3D instantaneous and progressive nucleation models for tin electrodeposition without TU at different potentials.

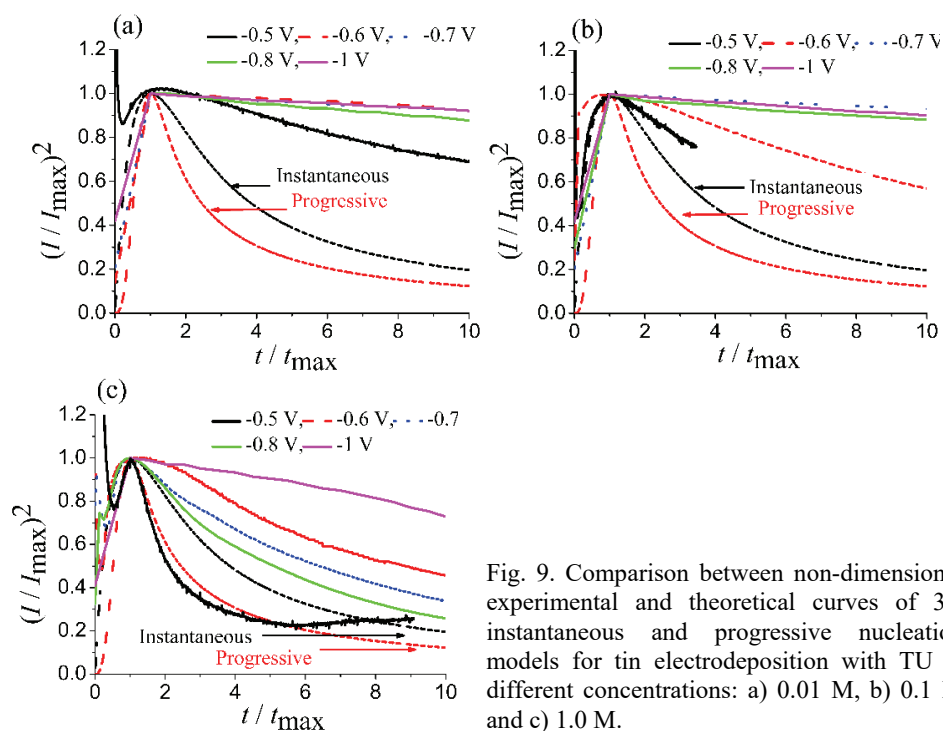


Fig. 9. Comparison between non-dimensional experimental and theoretical curves of 3D instantaneous and progressive nucleation models for tin electrodeposition with TU at different concentrations: a) 0.01 M, b) 0.1 M and c) 1.0 M.

We observe that calculated curves present a deviation beyond the maximum peak of the dimensionless current, which is generally attributed to the hydrogen evolution.³⁷ Hence it is difficult to pronounce whether the nucleation mechanism of tin is progressive or instantaneous, using the Sharifker–Hills model. In order to separate the contribution of hydrogen reaction from the total current, we used the

Palomar–Pardavé model.³⁷ This latter assumes that the total cathodic current consists of two terms: the first is the proton reduction and the second is the tin reduction according to the following equation:

$$i_t = (P_1^* + P_4 t^{-0.5}) \left(1 - \exp \left(-P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right) \right) \quad (5)$$

The unknown parameters in the Eq. (5) are defined as:

$$P_1^* = z F k_{\text{PR}} \left(\frac{2 M c}{\pi \rho} \right)^{0.5} \quad (6)$$

$$P_2 = D \pi N_0 \left(\frac{8 \pi c}{\rho} \right)^{0.5} \quad (7)$$

$$P_3 = A \quad (8)$$

$$P_4 = 2 F c \left(\frac{D}{\pi} \right)^{0.5} \quad (9)$$

where c is the concentration of metal ions, M is the molar mass of deposit, ρ is the density of deposit, N_0 is the number of active site, D is the diffusion coefficient of metal ion, A is the nucleation rate constant, k_{PR} is rate constant of proton reduction and z is the number of electrons transferred during the hydrogen ions reaction. The constants P_1^* , P_2 , P_3 and P_4 could be determined from fitting the experimental current transients using the non-linear Levenberg–Marquardt algorithm method.

The best fitting of experimental data (Fig. 10a) using Palomar–Pardavé model is obtained at -0.6 V (Fig 10c). Palomar fittings indicated that the current of tin reduction decreases in the presence of TU (Fig. 10c). Sharifker–Hills model applied on the curves of tin (Fig. 10a and c) is presented in Fig. 10b and d, respectively. Results show clearly that the nucleation of tin mechanism is almost progressive without TU and with 0.01 M TU and that the addition of TU at higher concentration change the nucleation mechanism. At 0.1 M TU, the nucleation process changes to instantaneous nucleation, while at 1 M TU, the nucleation behaviour of tin is located between instantaneous and progressive mechanisms. These results are in agreement with literature.^{31,39} The nucleation mechanism of tin was 3D progressive in the chloride solution,^{11,20,22} while in the sulphate solution instantaneous nucleation mode^{1,16,19} was observed.

The kinetics parameters deduced from the curves presented in Fig. 10c were obtained using Eqs. (6)–(9) and summarized in Table III. The results indicate that there is no significant decrease in the nucleation rate constant A while at 0.01 M and 0.1 M TU concentrations, hydrogen rate constant k_{PR} was significantly reduced.

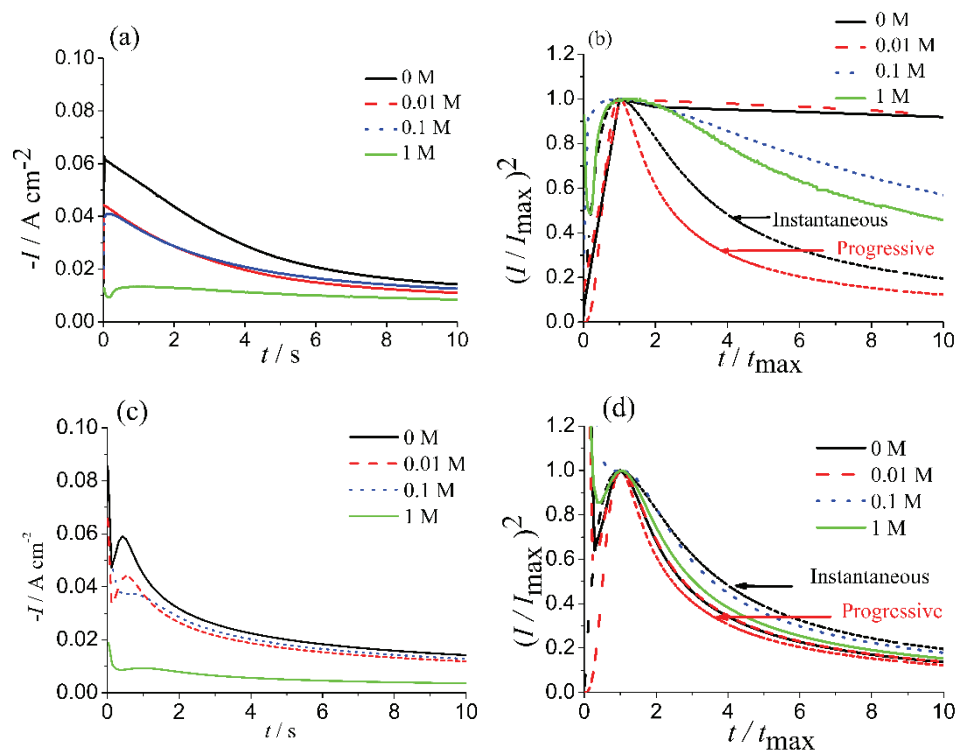


Fig. 10. Current–time transients and their non dimensional curves without and with TU at -0.6 V: a) experimental current–time transients, b) non-dimensional experimental curves of current–time transients presented in (a) compared to theoretical ones of 3D instantaneous and 3D progressive nucleation, c) fitted current–time transients corresponding to tin ions reduction after non-linear fitting of Eq. (5) and d) non-dimensional fitted curves of current–time transients presented in c) compared to theoretical ones of 3D instantaneous and 3D progressive nucleation.

TABLE III. Kinetics parameters resulting from fitting results obtained without and with TU at -0.6 V

TU concentration, M	0	0.01	0.1	1
$P_1^* \times 10^3 / \text{A cm}^{-2}$	5.56	0.03	0.05	3.36
P_2 / s^{-1}	21.06	14.15	5.05	1.34
$P_3 \times 10 // \text{s}^{-1}$	9.85	9.80	8.99	5.99
$P_4 \times 10^2 / \text{s}^{-1}$	4.49	3.76	4.05	1.61
$A \times 10 / \text{s}^{-1}$	9.85	9.80	8.99	5.99
$D \times 10^6 / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	8.67	6.05	7.05	1.11
$N_0 \times 10^6 / \text{cm}^{-2}$	3.52	3.39	1.03	1.74
$k_{\text{PR}} \times 10^7 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	7.56	0.04	0.07	4.57

The number of active sites N_0 decreases upon the addition of TU. This is consistent with the adsorption of TU molecules. A similar result has been reported in

the literature by Lie *et al.*,³⁸ which investigated the tin electrodeposition in the presence of amine non-ionic surfactant. We observed that the diffusion coefficient D of tin ions decreases with addition of TU. This indicates that the tin ions complexation by TU leads to relatively heavy tin ions. These values of D are in good agreement with those reported in the literature.^{9,11,20}

CONCLUSION

The effects of TU on the kinetics and electrochemical nucleation of tin from stannous chloride bath in acidic medium were investigated using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry techniques. The cyclic voltammetry measurements showed that TU inhibited the reduction reaction of tin ions at higher concentration. The EIS analysis showed two semicircles in the presence of TU, which indicated that the electrodeposition process of tin was accompanied by the adsorption of electroactive species and tin thiourea complex ions. Sharifker–Hills and Palomar–Pardavé models applied for tin chronoamperograms revealed that the tin nucleation followed 3D progressive mechanism with and without 0.01 M TU, and the addition of 0.1 and 1.0 M TU changed the nucleation mechanism. The proton reduction reaction was inhibited at all concentrations of TU. The addition of TU decreased the diffusion coefficient D of tin species, as well as the hydrogen rate constant (k_{PR}), the nucleation rate constant (A) and the number of active sites N_0 .

ИЗВОД

ЕФЕКАТ ТИОУРЕЕ НА КИНЕТИКУ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКУ НУКЛЕАЦИЈУ ПРИ ТАЛОЖЕЊУ КАЛАЈА ИЗ КИСЕЛОГ РАСТВОРА КАЛАЈ(II)-ХЛОРИДА

FATIMA KESRI, ABED M. AFFOUNE и ILHEM DJAGHOUT

Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma 24000, Algeria

Ефекат тиоуреа (TU) на кинетику и електрохемијску нуклеацију при таложењу калаја из киселог раствора калај(II)-хлорида испитан је методама цикличне волтаметрије, спектроскопије електрохемијске импеданције и хроноамперометрије. Према резултатима цикличне волтаметрије, редукција калаја се одиграва у једном ступњу, што указује да TU инхибира редукцију јона калаја при високим концентрацијама. Анализа електрохемијске импеданције је такође показала утицај додатка TU на процес таложења калаја. Механизам таложења калаја је анализиран коришћењем модела Sharifker–Hills (SH) и модела Palomar–Pardavé (PP). Модел SH је указао да се издвајање водоника и редукција калаја одигравају истовремено. Зависности струје од времена према моделу PP, приказане преко бездимензионих параметара, показале су да нуклеација калаја следи прогресивни 3D механизам без TU и у присуству 0,01 M TU, а прелази у механизам тренутног 3D таложења у присуству 0,1 M TU. Међутим, у раствору који је садржао 1,0 M TU, механизам нуклеације је између тренутног и прогресивног модела. Редукција протона је инхибирана у присуству TU без обзира на њену концентрацију. Квантитативна одређивања су показала да коефицијент дифузије јона калаја, константа брзине издвајања водоника, константа брзине нуклеације калаја и број активних места опадају у присуству TU.

(Примљено 25. марта, ревидирано 18. новембра, прихваћено 10. децембра 2018)

REFERENCES

1. F. C. Walsh, C. T. J. Low, *Surf. Coat. Technol.* **288** (2016) <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.081>
2. R. H. Kim, D. H. Nam, H. S. Kwon, *J. Power Sources* **195** (2010) 506 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.069>
3. Z. Du, S. Zhang, T. Jiang, Z. Bai, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 3537 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.065>
4. T. Noriyuki, O. Ryuji, F. Masahisa, F. Shin, K. Maruo, Y. Ikuo, *J. Power Sources* **107** (2002) 48
5. L. Luo, H. Qiao, W. Xu, D. Li, J. Zhu, C. Chen, Y. Lu, P. Zhu, X. Zhang, Q. Wei, *J. Solid State Electrochem.* **21** (2017) 1385 <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-016-3501-3>
6. S. S. Hortikar, V.S. Kadam, A. B. Rathi, C.V. Jagtap, H. M. Pathan, I. S. Mulla, P.V. Adhyapak, *J. Solid State Electrochem.* **21** (2017) 2707 <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-017-3642-z>
7. R. Animesh, A. Sudhir, W. Yogesh, S. Manish, U. Govind, R. Sunit, P. Kashinath, G. Suresh, C. Ratna, *J. Solid State Electrochem.* **21** (2016) 9 <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-016-3328-y>
8. B. Ruiz-Camacho, A. Medina-Ramírez, R. Fuentes-Ramírez, C. M. Gómez, *J. Solid State Electrochem.* **21** (2017) 2449 <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-017-3567-6>
9. A. N. Correia, M.X. Façanha, P. Lima-Neto, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2007) 7216 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.029>
10. I. A. Carlos, E. D. Bidoia, E. M. J. A. Pallone, M. R. H. Almeida, C. A. C. Souza, *Surf. Coat. Technol.* **157** (2002) 14 (PII:S0257-8972Ž02.00139-1)
11. E. Rudnik, *Ionics* **19** (2013) 1047 <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-012-0819-4>
12. M. Biçer, İ. Şişman, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2012) 2944 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.096>
13. B. Tutunari, I. Prunaru. *An. Univer. Bucuresti Chim.* **18** (2009) 67
14. F. Xiao, X. Shen, F. Ren, A. A. Volinsky, *Int. J. Minerals Metall. Mater.* **20** (2013) 472 <http://dx.doi.org/d.10.1007/s12613-013-0753-0>
15. A. Sharma, K. Dasa, H. J. Fecht, S. Das, *Appl. Surf. Sci.* **314** (2014) 516 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.037>
16. F. J. Barry, V. J. Cunnane, *J. Electroanal. Chem.* **537** (2002) 151 [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01266-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01266-4)
17. C. T. J. Low, F. C. Walsh, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5280 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.093>
18. A. Collazo, R. Figueroa, X. R. Nóvoa, C. Pérez, *Surf. Coat. Technol.* **280** (2015) 8 <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.052>
19. E. Gómez, E. Guaus, F. Sanz, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* **465** (1999) 63 <https://doi.org/10.1023/A:1024439023251>
20. C. Han, Q. Liu, D. G. Ivey, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 3419 <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.12.064>
21. Y. Goh, A. S. M. A. Haseeb, M. F. M. Sabri, *Electrochim. Acta* **90** (2013) 265 <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2012.12.036>
22. B. Tutunari, A. Samide, *Optoelect. Adv. Mater.* **2** (2008) 659
23. J. L. P. Siqueira, I. A. Carlos, *J. Power Sources* **177** (2008) 211 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.02>
24. X. Huang, Y. Chen, J. Zhou, Z. Zhang, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* **709** (2013) 83 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.09.012>

25. B. Neveu, F. Lallemand, G. Poupon, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 3561 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.024>)
26. N. M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4303 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.039>)
27. H. Wang, M Pritzker, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2430 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.023>)
28. S. Joseph, G. J. Phatak, *Mater. Sci. Eng., B* **168** (2010) 219 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.017>)
29. C. Han, Q. Liu, D. G. Ivey, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 8332 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.037>)
30. C. T. J. Low, F. C. Walsh, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 1339 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.032>)
31. M. R. Lee, S. H. Na, H. S. Park, S. J. Suh, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14** (2014) 9560 (<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2014.1017>)
32. U. Sahaym, S. L. Miller, M. G. Norton, *Mater. Lett.* **64** (2010) 1547 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.036>)
33. H. M. Maltanova, T. N. Vorobyova, O. N. Vrublevskaya, *Surf. Coat. Technol.* **254** (2014) 388 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.04>)
34. H. Hosoya, J. Tanaka and S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** (1960) 850 (<http://doi.org/10.1246/bcsj.33.850>)
35. G. Cui, X. Ke, H. Liu, J. Zhao, S. Song, P. K. Shen, *J. Phys. Chem., C* **112** (2008) 13546 (<http://dx.doi.org/10.1021/jp8018099> CCC: \$40.75)
36. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879 ([http://doi.org/10.1016/0013-4686\(83\)85163-9](http://doi.org/10.1016/0013-4686(83)85163-9))
37. M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4736 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.004>)
38. J. Lei, J.G. Yang, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **92** (2017) 891 (<http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5070>)
39. L. A. Azpeitia, C. A. Gervasi, A. E. Bolz'an, *Electrochim. Acta* **257** (2017) 388 (<http://doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2017.10.064>).