

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Université 8 mai 1945 Guelma



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

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin

d'études Master

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

MAKHLOUFI Naima

Intitulé :

**ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE DES DÉPÔTS DE COBALT
PRÉPARÉS PAR ÉLECTRODÉPOSITION**

Sous la Direction de : **Prof. MOUMENI Hayet**

Année Universitaire : 2019-2020



*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leurs prières, et leur tendresse,
leur soutien et tout au long de mes études,*

*A mes chères sœurs Hasna, Faiza, et Hana, Maïssa pour leur encouragements permanents,
et leur soutien moral*

A mes chers frères, Mohamed, Rabeh, Hatem pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre
infaillible,*

*Merci à tous les enseignants et les professeurs qui nous avons connus tout au long de notre
cursus*

Merci d'être toujours là pour moi

Je dédie le fruit de ma efforts à ceux qui m'ont tant donné



Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au Laboratoire d'électrochimie du département des Génie des procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et l'aide afin de pouvoir accomplir ce travail..

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur Dr Hayet Moumeni, Professeur à l'université de Guelma pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes vifs remerciements vont également au Professeur Abdelrrafik Nemamcha, Chef d'équipe de recherche, qui m'a beaucoup soutenu, conseillé et orienté au cours de la préparation de ce projet.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont aux membres de jury pour avoir accepté de juger mon travail.

Je remercie mes très chers parents pour leur soutien et leur encouragement à chaque instant de ma vie scolaire et universitaire



Résumé

Dans ce travail, des couches minces de Cobalt ont été préparées par électrodéposition à partir d'un bain chlorure sur un substrat en Cuivre à température ambiante. Nous avons d'abord étudié l'influence du temps de déposition sur les propriétés des dépôts (état de surface, masse déposée, rendement de la réaction, épaisseur de la couche et vitesse de déposition). Ensuite nous avons suivi la cinétique de déposition des couches minces de Cobalt obtenues par voltammétrie cyclique et par chronoampérométrie.

Mots-clés : Électrodéposition, Chronoampérométrie, Voltammétrie cyclique, Cobalt, Couches minces.

Abstract

In this work, Cobalt thin layers have been prepared by electrodeposition method from a chloride bath on a Copper substrate at room temperature. The influence of deposition time on the characteristic properties of the deposits (the surface, the deposited mass, efficiency, layer thickness and deposition rate) has been studied. The kinetics of the Cobalt deposited thin layers was followed by cyclic voltammetry and chronoamperometry.

Keywords : Electroplating, Chronoamperometry, Cyclic voltametry, Cobalt, Thin layers.

Sommaire

Liste Des Figures

Liste Des Tables

1	Généralités	3
1.1	Définition des nanomatériaux	4
1.2	Propriétés des nanomatériaux	4
1.2.1	Propriétés mécaniques	4
1.2.2	Propriétés électriques et magnétiques	4
1.2.3	Propriétés optiques	5
1.3	Types des nanomatériaux	5
1.4	Méthodes d'élaboration des nanomatériaux	5
1.4.1	L'approche ascendante	6
1.4.2	L'approche descendante	6
1.5	Applications des nanomatériaux	6
1.6	Définition des couches minces	7
1.7	Étapes de formation et croissance d'une couche	7
1.8	Techniques de dépôt des couches minces	8
1.8.1	Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	9
1.8.2	Dépôts chimiques en phase liquide	11
1.9	Applications des couches minces	14
2	Technique de l'électrodéposition	15
2.1	Les concepts de base de l'électrodéposition des métaux	16

2.1.1	Définition	16
2.1.2	Principe de l'électrodéposition	16
2.2	Paramètres de l'électrodéposition	18
2.2.1	Densité du courant	18
2.2.2	Composition du bain	18
2.2.3	L'agitation du bain	18
2.2.4	Le pH	19
2.2.5	Les additifs	19
2.3	Propriétés des dépôts électrolytiques	20
2.4	Théorie de l'électrodéposition	21
2.4.1	Modèle structural de la double couche électrique	21
2.4.2	Mécanismes de l'électrocristallisation	22
2.5	Nucléation et croissance électrochimiques	24
2.5.1	Nucléation	25
2.5.2	Le modèle de Scharifker-Hills	25
2.5.3	Croissance	27
2.6	Cristallisation (formation de dépôt)	28
2.7	Méthodes électrochimiques	28
2.7.1	Voltamétrie cyclique	28
2.7.2	Chronoampérométrie	31
2.8	Éléments étudiés	33
2.8.1	Le substrat en Cuivre	33
2.8.2	Le Cobalt	35
3	Résultats et Discussions	41
3.1	Dispositif expérimental et conditions d'élaboration	42
3.1.1	Dispositif expérimental	42
3.1.2	Électrodes utilisées	43
3.1.3	Préparation des substrats	44
3.1.4	Préparation des bains électrolytiques	45
3.1.5	Conditions d'élaboration des dépôts de Co	45
3.2	Apparence Visuelle	46
3.2.1	Effet du temps de déposition	46

3.2.2	Étude de l'influence du pH	47
3.2.3	Effet de la concentration du chlorure de Cobalt	48
3.3	Détermination de la masse du métal déposé	49
3.3.1	Valeur expérimentale de la masse du métal déposé	49
3.3.2	Valeur théorique de la masse du métal déposé	50
3.3.3	Rendement de la réaction d'électrodéposition	51
3.4	Énergie libre de Gibbs et Relation de Nernst	52
3.5	Calcul de l'épaisseur de la couche déposée	53
3.6	Calcul de la vitesse de déposition	55
3.7	Étude électrochimique	55
3.7.1	Étude par voltammétrie cyclique	55
3.7.2	Étude par chronoampérométrie	60

Liste Des Figures

FIGURE 1.1	Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat	7
FIGURE 1.2	Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces	8
FIGURE 1.3	Bâti de dépôt par évaporation thermique.	9
FIGURE 1.4	Schéma du principe de la pulvérisation cathodique	10
FIGURE 1.5	principe du l'ablation par faisceau laser pulsé	11
FIGURE 1.6	Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	12
FIGURE 1.7	Schéma de principe de l'électrodéposition	12
FIGURE 1.8	Schéma de principe du procédé Sol-Gel	13
FIGURE 2.1	Structure de la double couche électrique à l'interface électrode- solution	22
FIGURE 2.2	Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique	23
FIGURE 2.3	Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst	24
FIGURE 2.4	Variations de $(I/I_m)^2$ en fonction de (t/t_m) obtenues dans le cas d'une nucléation instantanée, et progressive	26

FIGURE 2.5	Les trois modes de croissance des couches minces	28
FIGURE 2.6	Allure général d'un voltamogramme et ses caractéristiques	29
FIGURE 2.7	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination 3D	32
FIGURE 2.8	Diagramme tension-pH du Cuivre	33
FIGURE 2.9	Diagramme d'équilibre tension pH du système Cobalt -eau	39
FIGURE 3.1	Cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces de Cobalt	42
Figure 3.2	Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de Cobalt	43
FIGURE 3.3	Photographie de l'électrode de référence Ag/AgCl	44
FIGURE 3.4	Les appareils de mesure utilisés au cours des expériences	45
FIGURE 3.5	Photographie des substrats de Cuivre (a) avant et (b) après le dépôt	47
FIGURE 3.6	Photographies des dépôts de Co pour trois valeurs différentes du pH	48
FIGURE 3.7	Photographies des dépôts de Co pour deux valeurs différentes de la concentration du de $[CoCl_2]$	49
FIGURE 3.8	Evolution de l'épaisseur de la couche de Cobalt déposée en fonction du temps de déposition	54
FIGURE 3.9	La courbe Voltampérométrique de Co/Cu et ses grandeurs caractéristiques	58
FIGURE 3.10	Chronoampermétries des couches minces de Cobalt déposée pendant différent temps de déposition	61
FIGURE 3.11	Chronoampérogrammes montrant les différentes régions	63
FIGURE 3.12	Variations de $(I/I_m)^2$ en fonction de (t/t_m)	66
FIGURE 3.13	Courbes théorique de nucléation 3D selon les modèles définis par Schariffker-Hills	66

Liste Des Tables

Tableau 1.1	Les principaux secteurs d'activités des nanomatériaux	6
Tableau 2.1	Différentes caractéristiques du Cuivre	35
Tableau 2.2	Paramètres atomiques et physico-chimiques du Cobalt	37
Tableau 2.3	Paramètres thermiques et thermodynamiques du Cobalt	38
Tableau 2.4	Potentiels des réactions de réductions du Cobalt	38
Tableau 3.1	Composition chimique du bain	44
Tableau 3.2	Conditions des bains électrolytiques	46
Tableau 3.3	Valeurs de la masse déposée et de l'épaisseur des couches de Co pendant différents temps	49
Tableau 3.4	Valeurs de la masse théorique et du rendement de la réaction	50
Tableau 3.5	Valeurs de l'épaisseur des couches et de la vitesse de déposition	55
Tableau 3.6	Valeurs des grandeurs caractéristiques du voltamogramme	58
Tableau 3.7	Coefficient de diffusion des ions de Cobalt sur Cu	62

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nano-objets et présentant des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. En effet, les observations au cœur de la matière ont permis de révéler une quantité importante de nouvelles propriétés propres à cette échelle et de confirmer la relation étroite entre les nombreuses propriétés, optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, et la taille nanométrique de la matière. Aujourd'hui, le développement de nombreux travaux de recherche liés aux propriétés intrinsèques des nanomatériaux et à leurs applications potentielles a permis l'émergence de nouvelles technologies et a donné lieu à des innovations importantes dans de nombreux domaines industriels. Les couches minces constituent une classe des nanomatériaux qui ont été développées par plusieurs méthodes d'élaboration dont la plus importante est l'électrodéposition. C'est une méthode très efficace permettant de modifier les propriétés de surface des matériaux, mais également d'élaborer des matériaux avec des propriétés spécifiques. Afin d'atteindre la précision requise pour produire une structure nanométrique à deux dimensions de manière fiable et reproductible, une compréhension détaillée du processus de nucléation et de croissance des couches minces est nécessaire. Ainsi, de nombreux travaux ont été réalisés dans le but de comprendre l'effet des différents paramètres de l'électrodéposition sur les propriétés des couches minces obtenues. Parmi les métaux étudiés, le Cobalt est considéré comme un métal stratégique en raison de ses nombreuses applications industrielles. Il trouve son utilisation dans les batteries rechargeables, dans la fabrication des catalyseurs pour les industries pétrolières et chimiques, les alliages résistants à la corrosion et à l'usure et aussi dans les couches de fond pour les supports d'enregistrement magnétique [1]. En raison de sa réserve limitée et de sa forte demande, des recherches considérables ont été réalisées pour la production de ce métal. Industriellement, le Cobalt pur peut être produit soit par précipitation soit par voie électrolytique. Cependant, la méthode d'électrodéposition est préférée en raison de son faible coût, de sa facilité de mise en œuvre et aussi de la possibilité de pouvoir contrôler la structure, la composition et l'épaisseur des dépôts en ajustant les paramètres de ce processus. Il a été rapporté que les couches minces de Cobalt pur peuvent être préparées par électrodéposition avec une efficacité du courant cathodique de 90%. [2]. Les effets des différents paramètres sur l'électrodéposition du Cobalt ont été étudiés par de nombreux travaux de recherche [2-3].

Dans ce contexte, notre étude a pour objectif, la préparation et la caractérisation des couches minces de Cobalt sur un support en cuivre de haute pureté, en utilisant un bain de chlorure de Cobalt et en faisant varier le temps de déposition. La technique d'électrodéposition utilisée dans ce travail présente plusieurs avantages : (i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de la vitesse de dépôt, (iii) dépôt réalisable à la température ambiante et (iv) dispositifs disponibles au laboratoire. Le mémoire est structurée en trois chapitres, en plus d'une introduction et d'une conclusion sur les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique concernant les nanomatériaux et les couches minces notamment les différentes techniques de leur élaboration et domaines d'application. Le deuxième chapitre est consacré à la technique de l'électrodéposition en rappelant son principe fondamental, l'influence des différents paramètres d'électrodéposition sur les propriétés des dépôts électrolytiques ainsi que les mécanismes de formation des dépôts métalliques. Les concepts théoriques des méthodes électrochimiques appelées voltamétrie cyclique et chronoampérométrie sont développés. Un aperçu sur les propriétés du Cuivre et du Cobalt est également présenté. Le troisième chapitre porte sur la présentation des conditions d'élaboration des couches minces de Co ainsi que les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Chapitre 1

Généralités

Ce chapitre est consacré à des généralités sur les nanomatériaux, les procédés de leurs élaborations ainsi que leurs propriétés et applications. Nous présentons également une étude détaillée sur les couches minces et les méthodes d'élaboration physique et chimique.

1.1 Définition des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être définis comme des matériaux composés de nano-objets de dimension inférieure à la centaine de nanomètres possédant des propriétés particulières à cause de leurs tailles et structure nanométriques.

1.2 Propriétés des nanomatériaux

Un nanomatériau est constitué de nano-objets (taille et structure nanométrique), il présente de nombreuses propriétés physiques (optiques, catalytiques, mécaniques, magnétiques, thermiques, de conductivité, etc.) :

1.2.1 Propriétés mécaniques

La structuration des matériaux à l'échelle nanométrique permet d'obtenir des tailles de grains de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés, par exemple, le comportement mécanique d'un matériau dépend de ses défauts et notamment des dislocations. Par exemple, les céramiques nanostructurées sont plus résistantes et plus ductiles que les céramiques traditionnelles. Des déformations superplastiques (allongement supérieur à 5 000%) peuvent être atteintes avec un matériau de cuivre nanocristallin [4]. De nombreux travaux de recherche sont également menés sur le renforcement des polymères avec des nanotubes ou des nano-charges argileuses. L'incorporation de nano-charges de silice dans des peintures permet d'augmenter leur résistance à la rayure. Les charges nanométriques peuvent également être introduites dans des revêtements ou dans des huiles et des graisses pour des applications de lubrification et de limitation de l'usure. Ces charges peuvent être du nano-talc lamellaire ou des nanomatériaux inorganiques possédant une structure sphérique du type fullerène.

1.2.2 Propriétés électriques et magnétiques

Des isolants peuvent également devenir conducteurs par incorporation, à un faible pourcentage, de nanoparticules conductrices (par exemple, des nanotubes de carbone dans une matrice d'alumine). En diminuant la taille d'un matériau isolant (une couche mince, par exemple), il est aussi possible de le rendre conducteur électriquement par effet tunnel. En empilant des couches

alternées de matériaux de natures différentes et d'épaisseur nanométrique, on peut obtenir des effets particuliers de magnéto-résistance, de ferromagnétisme et de conductivité électronique [5].

1.2.3 Propriétés optiques

La faible taille des nanoparticules, quand celle-ci est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm), confère au matériau des propriétés optiques spécifiques. Il est également possible de modifier la couleur d'un matériau en jouant sur la taille et la forme des particules [5].

1.3 Types des nanomatériaux

Les nanomatériaux ont été classés, selon la dimensionnalité des nano-objets, en quatre des familles :

Dimension 0 : cette classe de nanomatériaux concerne les nanoparticules.

Dimension 1 : dans cette catégorie, nous retrouvons les matériaux sous forme de fibres ultra-fines ou des nanotubes.

Dimension 2 : sont les dépôts en couches minces, les multicouches pour des applications en électronique mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements « hyperdurs » pour applications mécaniques.

Dimension 3 : des nanomatériaux massifs constituent cette classe. Ils sont produits par des procédés mécaniques de type mékansynthèse. Nous y ajouterons également les poudres micro-niques nanostructurées.

1.4 Méthodes d'élaboration des nanomatériaux

Les nanomatériaux manufacturés et destinés à des usages industriels peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down).

1.4.1 L'approche ascendante

Cette approche permet l'assemblage d'atomes ou des molécules de façon précise et permet aussi la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. Cette approche utilise des procédés d'élaboration principalement physique et chimique.

1.4.2 L'approche descendante

Cette approche consiste à miniaturiser les systèmes étudiés. Les structures sont graduellement sous dimensionnées jusqu'à obtenir la dimension nanométrique. Cette approche utilise les procédés principalement mécaniques.

1.5 Applications des nanomatériaux

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont présents en masse dans des domaines divers et variés. Le tableau suivant présente les principaux secteurs d'activités dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisation actuelle.

Tableau 1.1 : les principaux secteurs d'activités des nanomatériaux [6].

Secteur d'activité	Exemples d'utilisation
Automobile et aéronautique	Pneumatique plus durable et recyclable
Électronique et communication	Mémoires hautes densités
Chimie et matériaux	Textiles anti-bactériens et ultra résistants
Pharmacie, biomédicales et biotechnologie	Médicaments sur mesures délivrés uniquement à des organes précis
Santé	Microchirurgie : prothèses
Énergie	Nouveaux types de batterie
Cosmétiques	Crèmes solaires transparentes
Environnement et écologie	Diminution des émissions du dioxyde de carbone
Défense	Système de guidage plus précis

1.6 Définition des couches minces

Une couche mince est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lequel ils sont déposés.

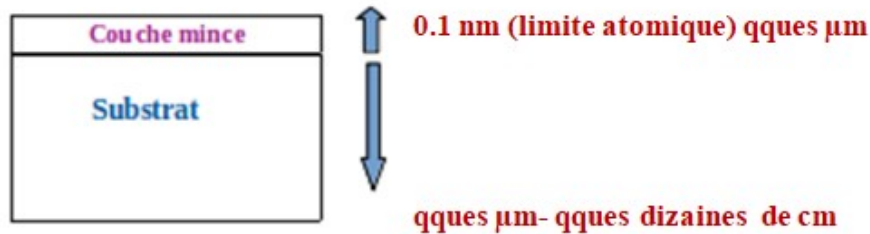


FIGURE 1.1- Schéma d'une couche mince déposée sur un substrat

1.7 Étapes de formation et croissance d'une couche

La formation d'une couche mince passe toujours par trois étapes qui peuvent être séparées les unes des autres ou complètement superposées selon le processus suivi [7] :

- * **Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer** : sources différentes ; solide, liquide ou vapeur.
- * **Transport de ces espèces de la source vers le substrat** : c'est la partie cruciale d'un dépôt, parce que la manière de transport détermine la qualité de la couche.
- * **Dépôt et croissance de la couche sur le substrat** : l'état de la surface du substrat joue un rôle important dans le processus du dépôt et essentiellement dans l'orientation de la structure de la couche.

L'obtention de propriétés optimales des couches minces impose de conférer une structure texturée et orientée aux couches. Pour réussir une telle croissance, nous devons prendre en compte certains paramètres dont [8] :

- Technique de dépôt
- Accord de maille entre film et substrat
- Qualité du substrat

- Composition chimique
- Vitesse de dépôt

1.8 Techniques de dépôt des couches minces

Le dépôt des couches minces est un processus qui consiste en l'ajout d'une mince couche d'un matériau sur un autre sous-jacent qui est le substrat.

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (figure 1.2).

Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" [9] (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation cathodique. Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating et dip-coating emploient des solutions comme précurseurs [10]. Cependant, un nombre considérable de techniques de dépôt combine à la fois les procédés physiques et chimiques [11].

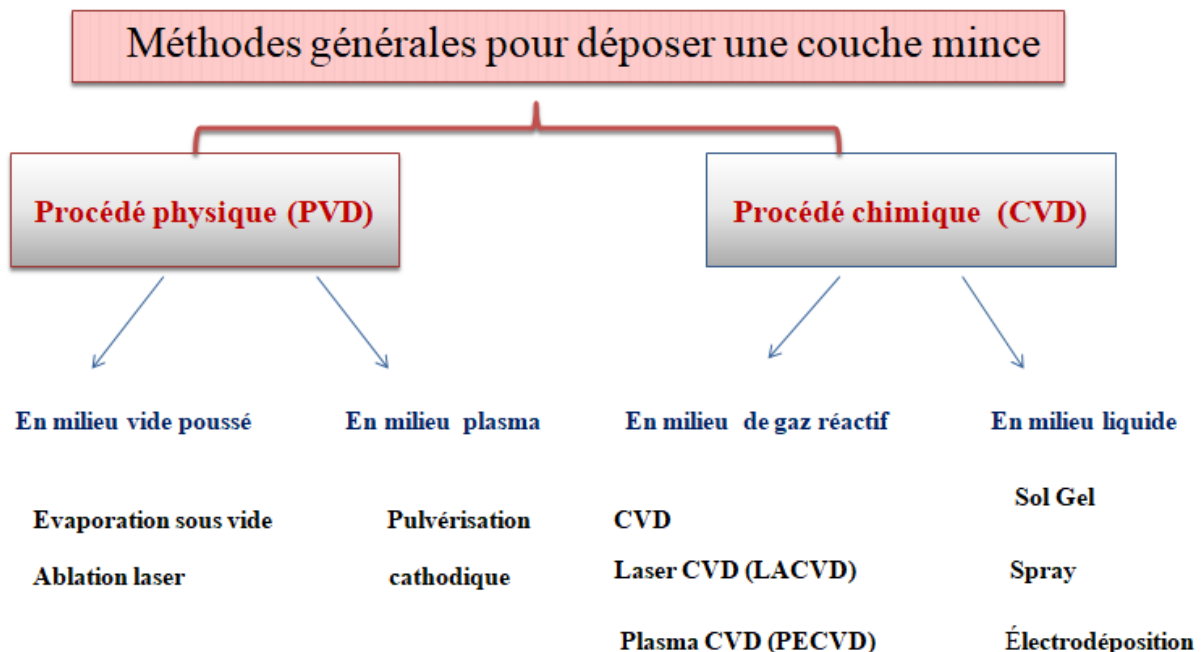


FIGURE 1.2- Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces

1.8.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les techniques de dépôt physique en phase vapeur reposent sur le transfert d'atomes et des molécules d'un substrat par un procédé qui repose sur des méthodes physiques pour produire des espèces en vapeur. Le dépôt est effectué dans un vide poussé pour éviter toute contamination du film par l'atmosphère ambiante [7].

1.8.1.1 Évaporation thermique

L'évaporation sous vide repose sur deux processus élémentaires : l'évaporation d'une source chauffée et la condensation à l'état solide de la matière évaporée sur le substrat.

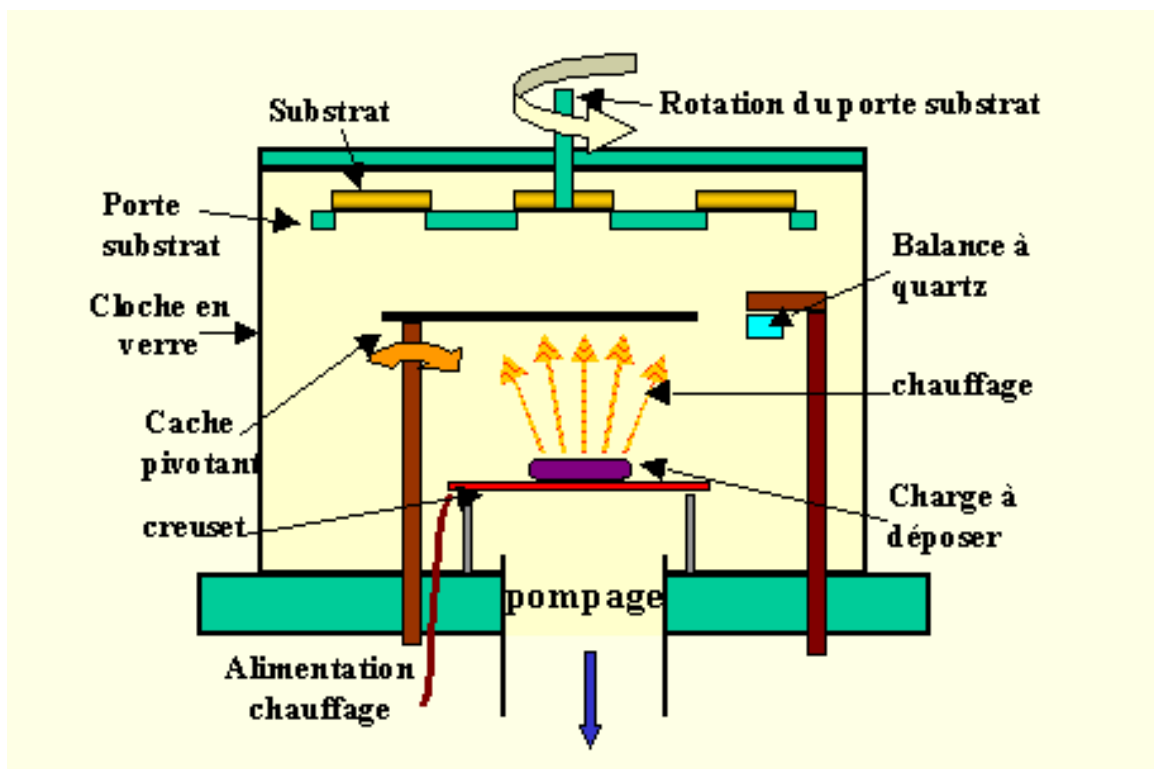


FIGURE 1.3- Bâti de dépôt par évaporation thermique [12].

1.8.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection des atomes superficiels d'une cible suite à sa collision avec des atomes neutres et ionisés d'un gaz rare et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont souvent ceux de l'argon que l'on mélange avec un autre gaz réactif, qui est introduit dans la chambre à vide. L'application d'une tension qui varie

de 500 à 5000 volts sur l'électrode cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon par collisions électroniques et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir [13].

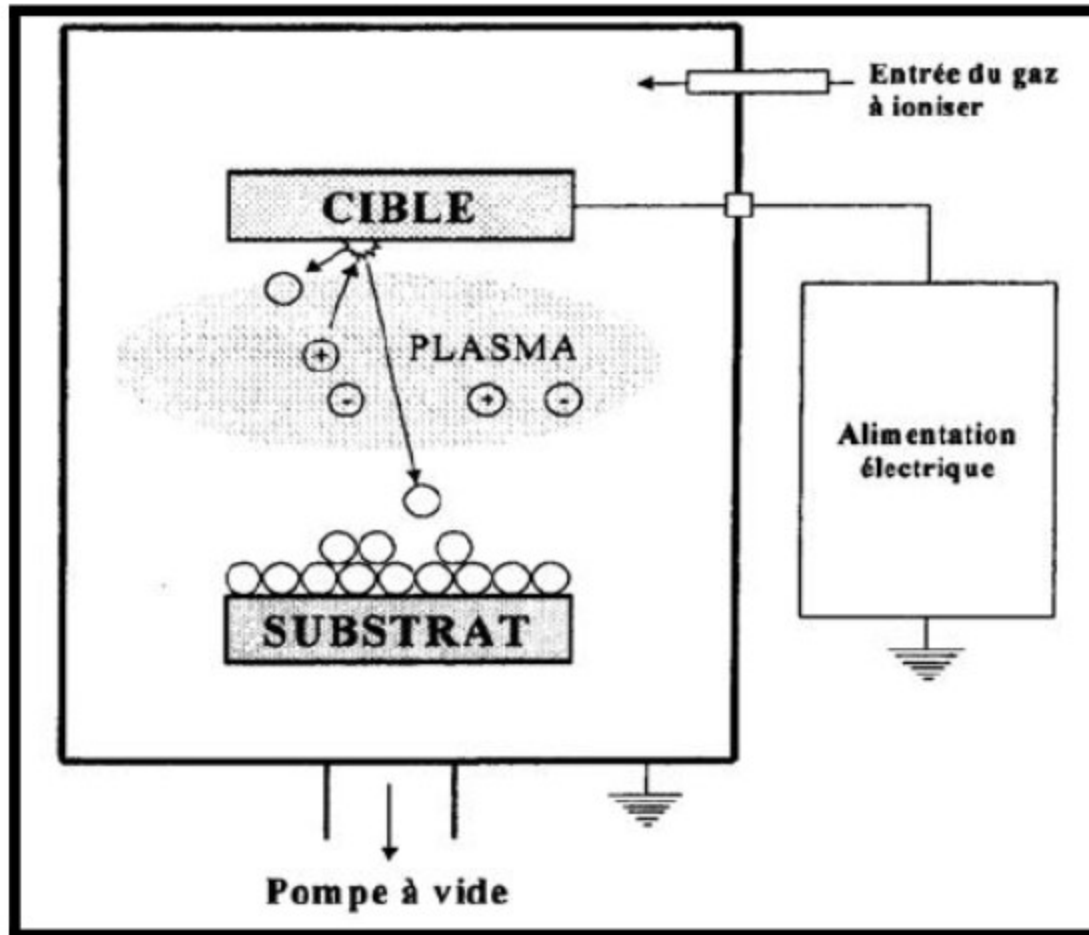


FIGURE 1.4-Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [14]

1.8.1.3 Ablation laser (Pulse Laser Déposition PLD)

Cette technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense sur la surface d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue par impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être dans l'enceinte qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film de croissance. Le substrat peut également être

chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince [15].

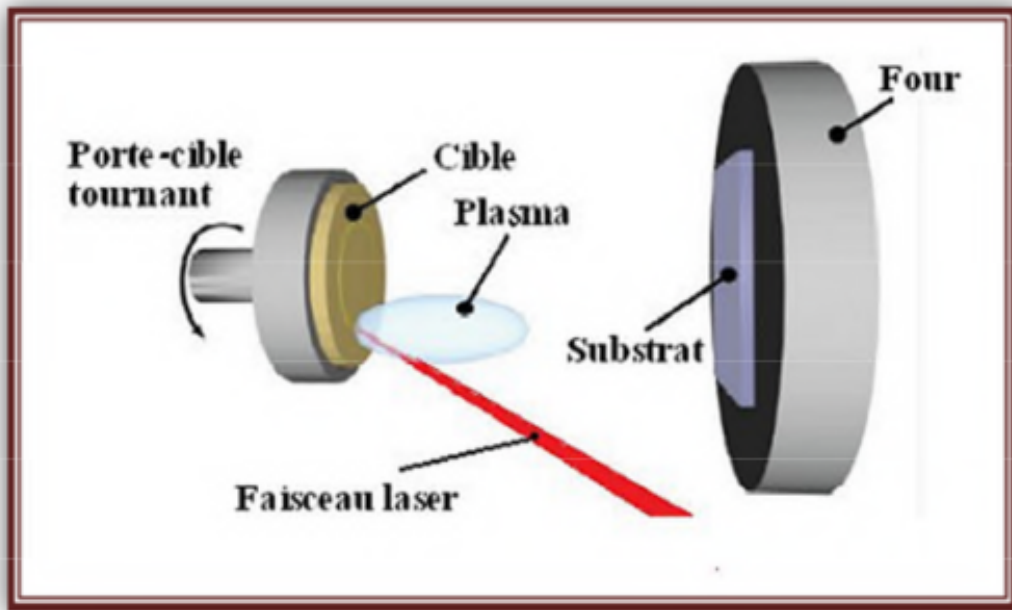


FIGURE 1.5- Schéma du principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [16].

1.8.2 Dépôts chimiques en phase liquide

Une technique de dépôt, dans laquelle les composants chimiques réagissent sur la surface du substrat pour former un film solide est appelé technique de dépôt chimique. Contrairement à la technique de dépôt physique, la déposition chimique fait souvent appel à un gaz inerte et peut être réalisée à pression atmosphérique.

1.8.2.1 Dépôts par Spray pyrolyse

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les couches minces et épaisses. Le spray pyrolyse représente une méthode très simple qui n'exige pas des produits chimiques de haute qualité. Cette méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses et poreux. Le dépôt des couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffée (figure 1.6). Les gouttelettes arrivant sur le substrat conduisent à la formation d'un dépôt après décomposition et réaction chimique en surface [17].

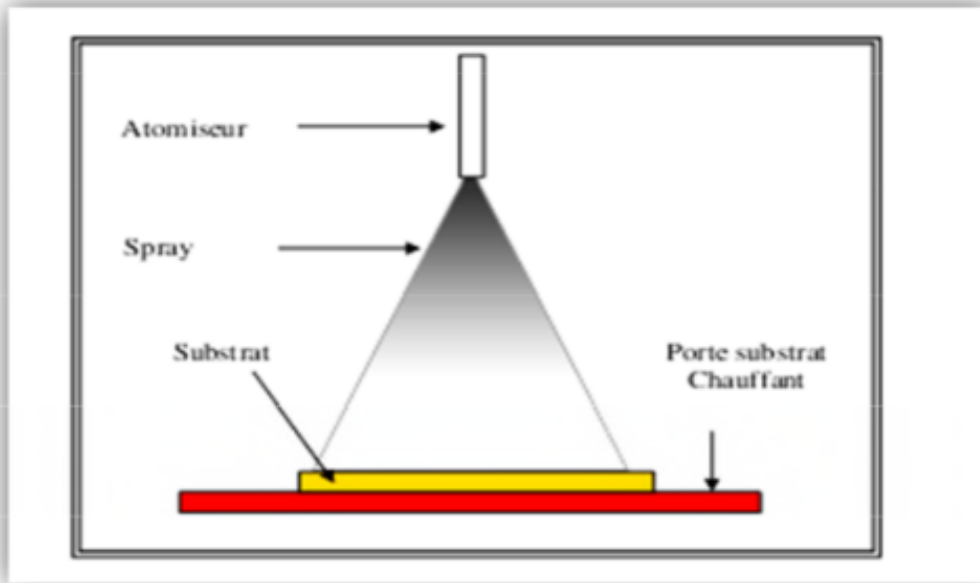


FIGURE 1.6- Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [18].

1.8.2.2 Électrodéposition

L'électrodéposition est une technique électrochimique qui consiste à établir un courant électrique à travers une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer, entre une électrode métallique et le substrat.

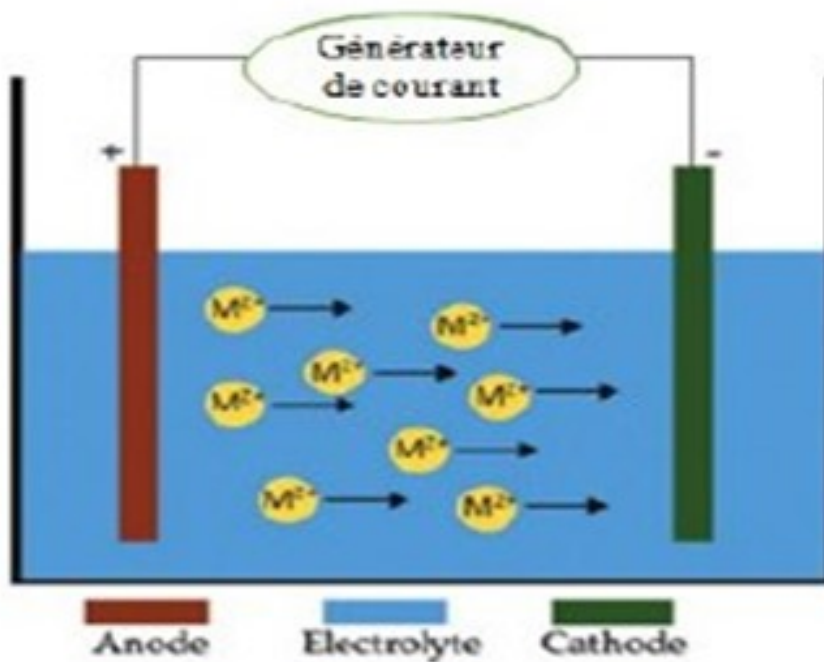


FIGURE 1.7- Schéma de principe de l'électrodéposition [19].

1.8.2.3 La méthode Sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état (gel). Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xéro-gel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [9] :

* **Le spin-coating ou centrifugation** : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.

* **Le dip-coating ou trempé** : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

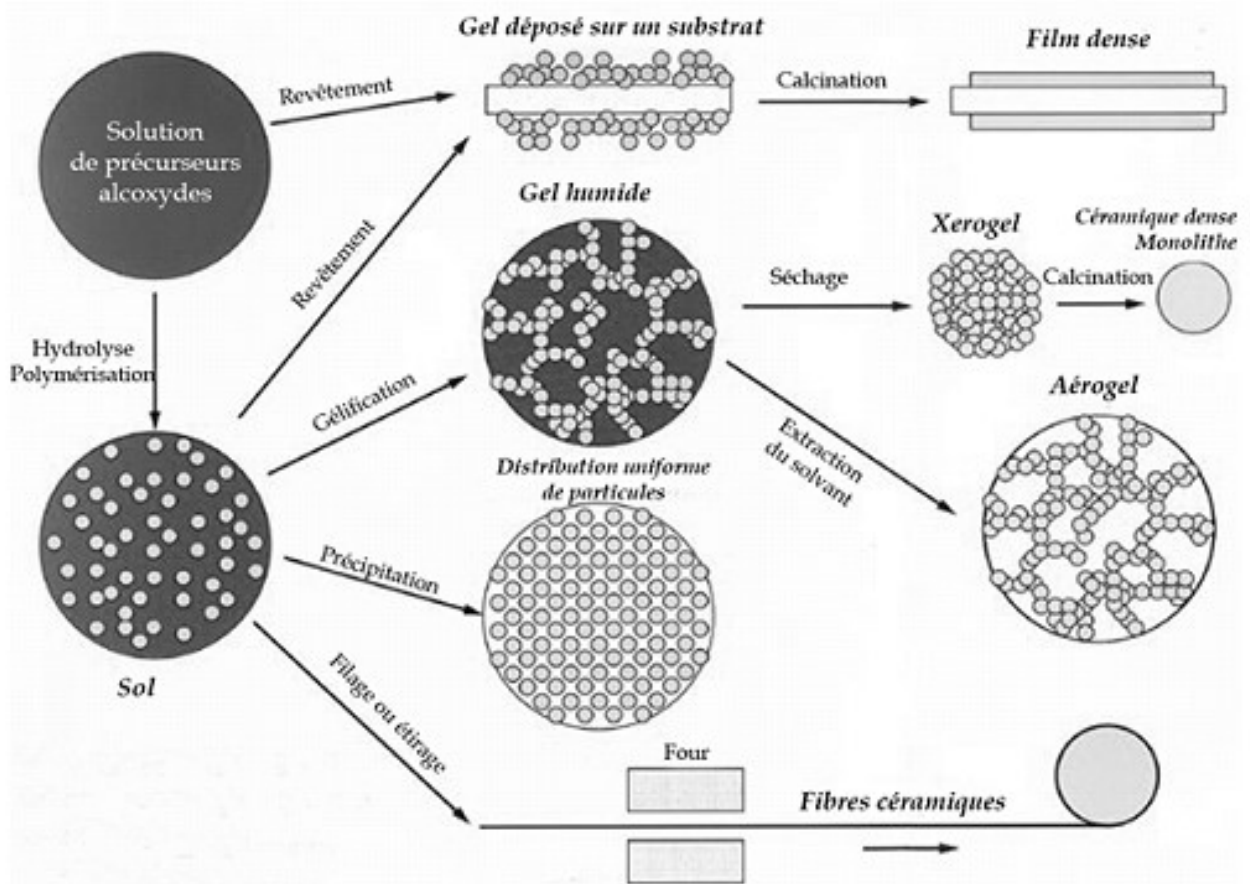


FIGURE 1.8-Schéma de principe du procédé Sol-Gel [20].

1.9 Applications des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de coeur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface. La modification de la surface d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires à ce dernier (résistance à la corrosion, isolation électrique...). Les premières modifications de surface avaient un but esthétique (peinture, plaquage d'or, émaillage...) tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...). De plus, l'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de réduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises. Au cours du *XX^{ème}* siècle, les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [21, 22] :

- **Microélectronique** : elle a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en oeuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes. On peut les trouver sous forme des couches passives (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
 - **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareils photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques.
 - **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche ; résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion ; barrières de diffusion).
 - **Chimie** : les principales applications des revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche (résistance à la corrosion), capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
 - **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue par exemple la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- * **Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité.

Chapitre 2

Technique de l'électrodéposition

Ce chapitre est d'abord consacré à des notions de base sur la technique d'élaboration des couches minces par voie électrochimique appelée électrodéposition. Nous présentons, ensuite, les méthodes électrochimiques d'analyse utilisées dans ce travail qui sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Enfin, nous rappelons les caractéristiques physicochimiques des éléments étudiés qui sont le Cobalt et le Cuivre.

2.1 Les concepts de base de l'électrodéposition des métaux

2.1.1 Définition

L'électrodéposition est une technique d'élaboration des couches minces qui consiste à appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer la surface de ce métal les différentes propriétés désirées. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié avec des ions de charge positive et le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



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

$$m = Mit/n.F \quad (2.2)$$

Où

I : est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal

F : constante Faraday ($F = 96500C/mole$)

M : est la masse molaire de l'élément à déposer

t : temps de déposition

n : nombre d'électron mis en jeu au cours de la relation

2.1.2 Principe de l'électrodéposition

Lors de l'application d'un courant électrique entre les deux électrodes, les cations vont migrer vers la cathode et les anions vers l'anode. Au niveau de la cathode se passe la réaction de réduction et au niveau de l'anode se passe la réaction d'oxydation, le produit formé peut se dégager ou se déposer sur l'électrode [23].

Au cours d'une expérience d'électrodéposition :

L'anode : est le siège d'une réaction d'oxydation, elle se comporte comme un oxydant.

La cathode : est le siège d'une réaction de réduction, elle se comporte comme un réducteur.

L'oxydation : est une réaction chimique au cours de laquelle un corps perd des électrons.

La réduction : est une réaction chimique au cours de laquelle un corps réducteur cède des électrons à un corps oxydant.

Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule, il contient le sel métallique approprié. Le plus souvent, le métal qui doit précipiter est présent sous la forme d'un complexe. En effet, des complexes métalliques manifestent une solubilité et une stabilité supérieure à celles des sulfates, des chlorures ou d'autres sels [24].

2.1.2.1 Potentiel d'équilibre et relation de Nernst

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique d'équilibre E_{th} d'un système électrochimique en solution à son potentiel standard E° , et les activités des couples Ox et Red intervenant dans la réaction d'électrode. Pour une électrode à l'équilibre, cette relation est la suivante :

$$E_{th} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2.3)$$

Où :

E° : potentiel standard pris dans les conditions standard

F : Constante de Faraday ($F=96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

n : nombre des électrons mis en jeu

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

T : température absolue (K) a_{ox} et a_{red} : activités des espèces Ox et Red en solution

La production d'une réaction électrochimique nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel d'électrode différent du potentiel d'équilibre, c'est-à-dire l'établissement d'un surpotentiel (surtension) d'électrode :

$$\eta = E - E_{th} \quad (2.4)$$

Où :

η : surpotentiel

E : potentiel appliqué à l'électrode

E_{th} : potentiel d'équilibre

2.2 Paramètres de l'électrodéposition

2.2.1 Densité du courant

La densité de courant appliqué présente un effet sur le mécanisme de formation des dépôts. Ainsi, si la densité de courant croît, un effet favorable peut-être constaté au début, la vitesse de formation des germes augmente sans aucune modification au niveau de la croissance. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière, et on obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode.

2.2.2 Composition du bain

Les bains doivent contenir principalement un/ou deux sels précurseurs qui fournissent l'élément à déposer, en présence des additifs. Les bains avec des concentrations faibles en éléments à électrodeposer entraînent une augmentation de la surtension, ce qui engendre la formation de dépôts sous forme de couche mince avec une structure fine. Par contre, les bains avec des concentrations élevées dépassant une limite déterminée, le dépôt devient pulvérulent et sa vitesse de déposition diminue. Donc, il est nécessaire d'effectuer des essais de dépôts avec différentes concentrations de l'élément à déposer, afin d'optimiser la quantité du sel précurseur dans le bain d'électrolyse.

2.2.3 L'agitation du bain

L'agitation du bain a pour de but :

- Provoquer le départ des bulles de gaz qui se forment sur le dépôt.
- Augmenter l'intensité limite anodique ou cathodique dans le bain [25].

L'agitation peut être assurée par :

- Voie mécanique
- insufflation d'air comprimé (N_2 , $Ar...$) exempt d'huile.
- utilisation des électrodes tournantes.
- Circulation du bain grâce à des jets d'électrolyte.

2.2.4 Le pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors que sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt. La diminution du pH entraîne une diminution de l'efficacité du courant tandis que son augmentation conduit à un dépôt mat ou un dépôt de sels d'hydroxyde sur la cathode.

2.2.5 Les additifs

Plusieurs types d'additifs sont utilisés dans la préparation des bains électrolytiques et qui ont pour objectif d'améliorer la qualité des dépôts, parmi lesquelles on a [25] :

2.2.5.1 Sels conducteurs (électrolytes supports)

Ce sont des composés ioniques fortement dissociés, qui ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc augmenter la mobilité des ions présents dans le milieu qui influe sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt [26].

2.2.5.2 Sels tampons

Ils permettent de maintenir le pH du bain constant et surtout dans le film cathodique. Sans ces composés, la réduction des protons H^+ est très favorisée par l'augmentation de la densité de courant et de l'acidité du bain, ce qui se traduit par une élévation du pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxydes. L'acide borique est l'agent tampon le plus utilisé dans les bains électrolytiques.

2.2.5.3 Les complexants

Afin d'obtenir une structure fine et une meilleure qualité de dépôt ; l'utilisation des ligands est indispensable pour rendre l'électro réduction de l'espèce à réduire possible au niveau de la cathode. Parmi les complexants les plus utilisés, on trouve : Les formiates, acétates, urée, diméthyl formamide, glycine, acide glycolique, citrates, oxalates, cyanates, thiocyanates, etc.

2.2.5.4 Additifs organiques et minéraux

Tout l'art d'obtenir un bain approprié réside dans le fait d'ajouter en faible concentration des additifs qui sont très souvent de nature organique et qui ont des rôles déterminants. En général, ils interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives et permettent de maîtriser la qualité du dépôt en fournissant des propriétés marquées : la brillance et l'adhérence.

2.3 Propriétés des dépôts électrolytiques

2.3.1 La brillance

La brillance des dépôts électrolytiques est l'une des caractéristiques les plus importantes.

2.3.2 L'adhérence

Pour assurer une bonne adhérence entre le dépôt et le métal à recouvrir, ce dernier doit être libre de toute couche séparatrice qui empêche son adhérence au substrat. Ces couches sont les graisses, les produits de corrosion, les oxydes, les hydroxydes, et les carbonates.

2.3.3 La compacité

Pour obtenir une bonne compacité, le dépôt doit être formé par des petits grains, relativement très fins. La taille des grains dépend de plusieurs facteurs, comme la présence des produits gélatineux, la densité du courant, la température, la concentration et la composition chimique de l'électrolyte.

2.3.4 L'homogénéité de l'épaisseur

C'est l'une des propriétés les plus importantes, elle cause un grand effet sur la brillance et sur les autres propriétés recherchées. Elle exprime le pouvoir recouvrant d'une solution électrolytique donné.

2.4 Théorie de l'électrodéposition

2.4.1 Modèle structural de la double couche électrique

À l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche électrique", possédant des propriétés différentes de celles de la solution. À cause de la différence du potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution. La charge présente dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible (< 0.01 nm) localisée à la surface du métal. Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz ou couche de Stern) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) qui sont "spécifiquement" adsorbés sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (figure 2.1).

Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvatation. Le plan passant par le centre de ces ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement brownien, les ions non spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode (sein de la solution). Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) + couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern) [27].

La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques cm^2 de surfaces) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiel de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiel, est extrêmement faible de l'ordre

du nano ou pico coulomb. On voit donc que le transport de charge n'implique qu'un transfert de matière infime. Ce transfert est donc parfaitement négligeable dans les bilans d'électroneutralité des deux phases.

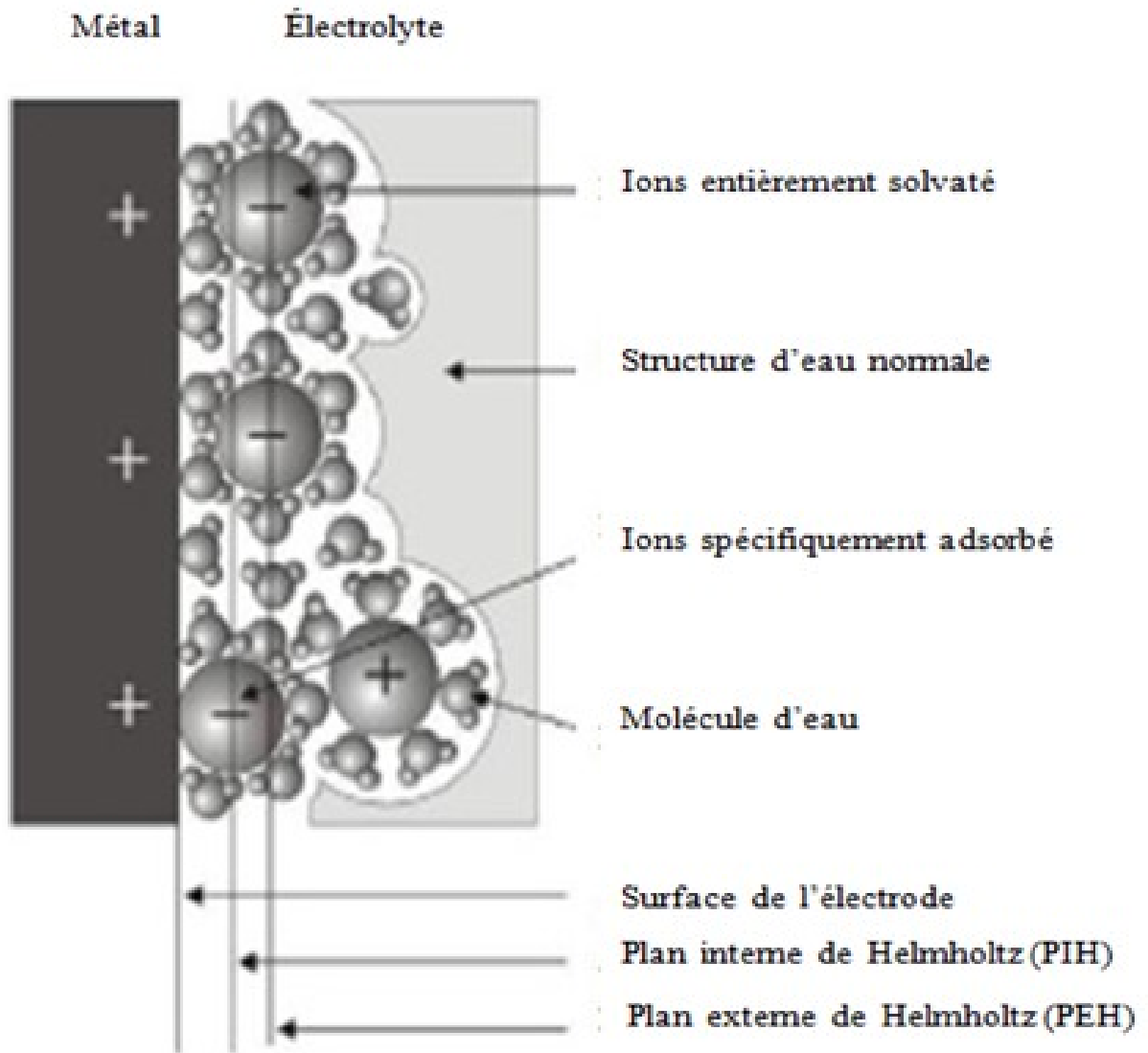


FIGURE 2.1- Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution électrochimique.

2.4.2 Mécanismes de l'électrocrystallisation

Les réactions électrochimiques aux interfaces sont généralement complexes et font intervenir plusieurs étapes successives. Le schéma de la (figure 2.2) donne un exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires intervenant dans une réaction électrochimique :

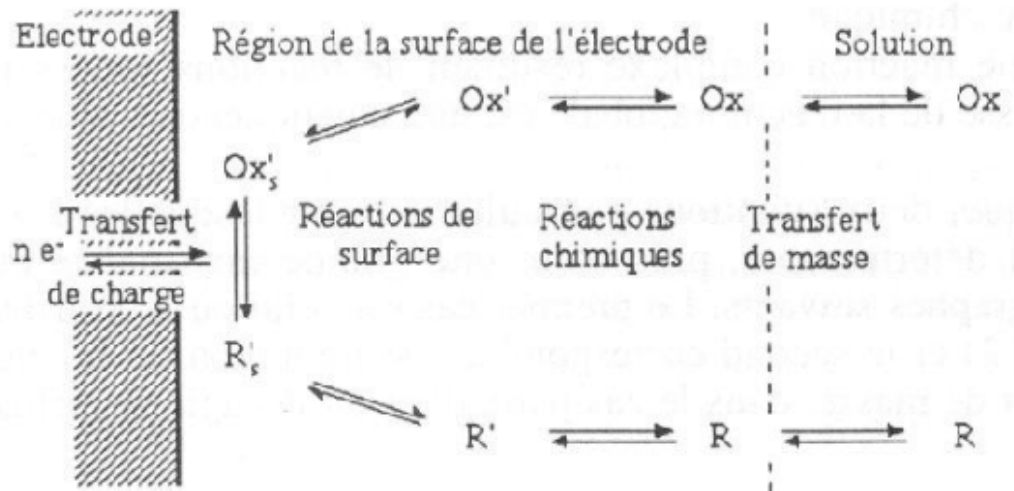


FIGURE 2.2- Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction.

2.4.2.1 Transfert de charge

Le transfert de charge au cours de l'électrocrystallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz). Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge, R_{tc} (la valeur de R_{tc} indique la facilité avec laquelle se produit le transfert électronique de M^{n+} vers l'électrode : plus le transfert est aisé plus R_{tc} est faible et donc plus la réaction électrochimique est rapide). A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche, C_{dc} [28].

2.4.2.2 Transfert de masse

En plus de la réaction de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière (transfert de masse) peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion (figure 2.3). Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur les autres, ce qui permet de simplifier son étude.

* **Migration :** les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode .

* **Diffusion** : les ions se déplacent en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

* **Convection** : la convection d'un fluide correspond au mouvement pris par ce fluide sous l'influence des variations de certains facteurs :

- La convection est dite libre ou naturelle lorsque le mouvement en question n'est pas provoqué par une dépense d'énergie mécanique (agitation, pompage. . .) mais par des variations locales de masse volumique, qui elles-mêmes peuvent résulter des variations locales de température, et surtout des différences de concentration provenant des réactions.
- La convection est dite forcée lorsque le fluide est mis en mouvement par un mécanisme contrôlé par l'extérieur (électrode tournante, champ magnétique). La convection par le mouvement qu'elle crée dans la solution, augmente le déplacement des espèces électroactives vers l'électrode ce qui a pour effet de confiner le gradient de concentration près de l'électrode (figure 2.3). Par voie de conséquence le courant diffusionnel augmente.

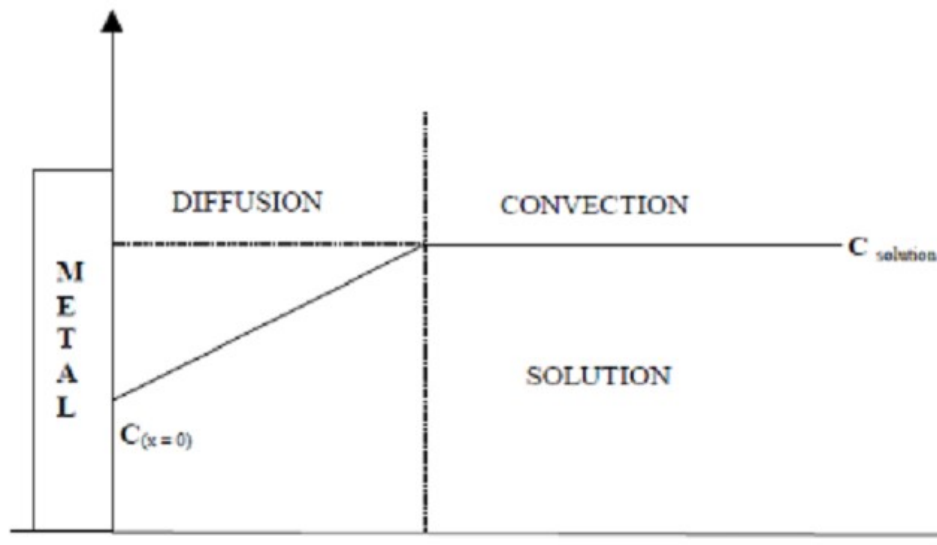


FIGURE 2.3-Profil de concentration stationnaire dans le modèle de la couche de Nernst.

2.5 Nucléation et croissance électrochimiques

La formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

- (i) La nucléation liée à la formation des premiers germes.
- (ii) La croissance caractérisée par le grossissement cristallin de ces germes.

2.5.1 Nucléation

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

2.5.1.1 Nucléation instantanée

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

2.5.1.2 Nucléation progressive

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

2.5.2 Le modèle de Scharifker-Hills

Scharifker et Hills proposent un modèle plus général dans lequel les phénomènes de recouvrement et le caractère tridimensionnel de nucléation ont été pris en considérations. Ce modèle traite bien le problème de croissance des germes en 3D, le courant est donné par les relations suivantes [29-30] :

(i) Pour une nucléation instantanée :

$$I = \frac{nF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} + \left[1 - \exp\left(\frac{-nFE}{RT}\right)\right]^{3/2} \quad (2.5)$$

(ii) Pour une nucléation progressive :

$$I = \frac{nF\pi(2Dc)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{3\rho^{1/2}} + \left[1 - \exp\left(\frac{-nFE}{RT}\right)\right]^{3/2} \quad (2.6)$$

Dans ces relations :

N est le nombre total des sites occupés par les germes dans une nucléation instantanée.

AN_{∞} est le taux de la nucléation, dans le cas où elle est progressive.

Le tracé des grandeurs sans dimensions $(I/I_m)^2$ en fonction de (t/t_m) où t_m est le temps maximum pour lequel, le courant atteint une valeur maximale I_m .

(iii) Soit pour une nucléation instantanée :

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} [1 - \exp(-1.2564 \frac{t}{t_m})]^2 \quad (2.7)$$

(iv) Et pour une nucléation progressive :

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} [1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]]^2 \quad (2.8)$$

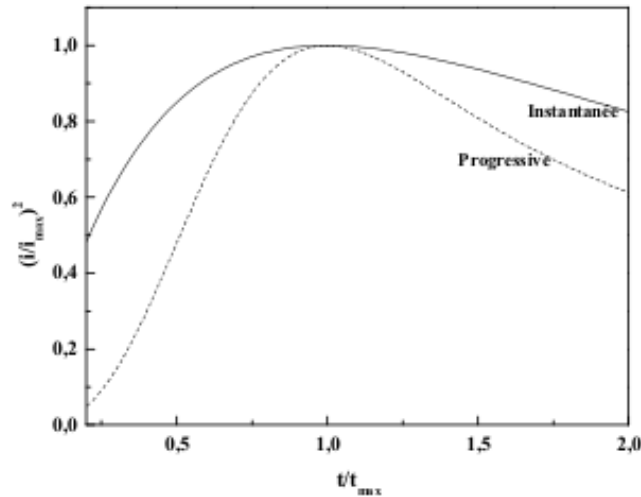


FIGURE 2.4- Variation de $(I/I_m)^2$ en fonction de (t/t_m) dans la nucléation instantanée, et progressive

En traçant $(I/I_m)^2$ en fonction de (I/I_m) , nous pouvons identifier le processus de nucléation mis en jeu lors d'une expérience d'électrodéposition et définir ses caractéristiques, comme la densité de site de germination (aN_∞) et le coefficient de diffusion (D) des ions en solution.

Le nombre de nucléons en fonction du temps est donné par [31-32] :

$$N(t) = N_0(1 - e^{-Kt}) \quad (2.9)$$

Où N_0 est le nombre total des sites actifs, K est la constante de vitesse d'activation des sites. Deux cas limites peuvent être identifiés :

* Si K est grand, le produit $K.t \gg 1$ sur l'échelle du temps de l'expérience, alors dans Ce cas $N(t) = N_0 \forall t$: c'est la nucléation instantanée.

* Si K est faible. Le produit $K.t \ll 1$, alors dans ce cas $N(t) = KtN_0$. Cette relation est vérifiée pour des temps courts et la densité de nucléation augmente linéairement avec ce dernier : c'est la nucléation progressive.

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

$$N_{\infty} = 0.065 \left(\frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{ZFc}{I_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (2.10)$$

Le coefficient de diffusion des ions métalliques D , peut être obtenu par le produit $I_{max}^2 t_{max}$ [29-30]. Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{I_{max}^2 t_{max}}{0.1629 (ZFc)^2} \quad (2.11)$$

2.5.3 Croissance

2.5.3.1 Classification des modes de croissance

La croissance des couches minces sur un substrat est classée en trois catégories [33] schématiquement illustrées sur la figure 2.5 (a, b, c) :

1. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, de petits amas se forment par nucléation directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci (figure 2.5.a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

2. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe) :

Ce mode de croissance a lieu lorsque l'interaction atome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface (Figure 2.5.b) : on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche.

3. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire : la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches : cependant, comme l'énergie d'interaction atome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (figure 2.5.c).

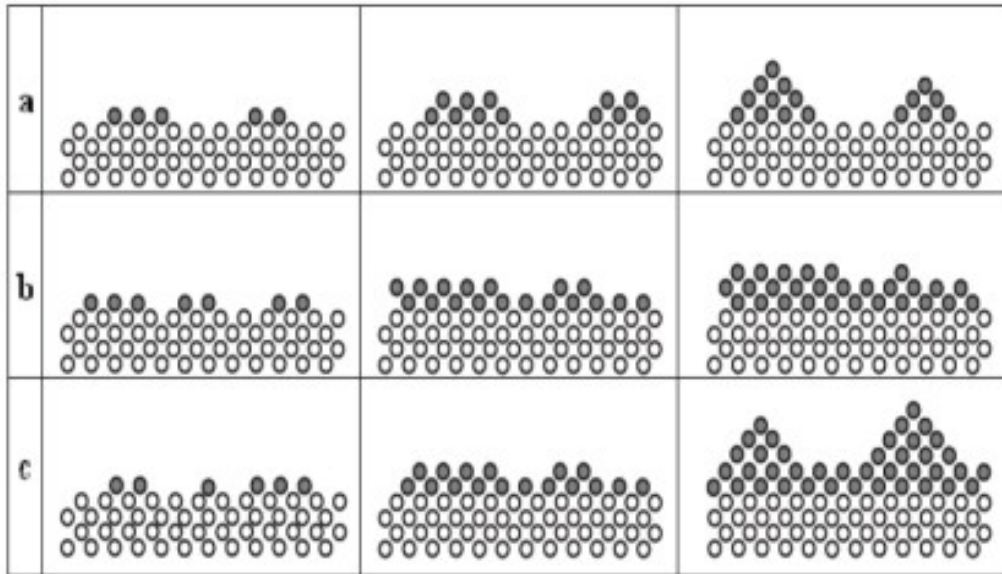


FIGURE 2.5- Les trois modes de croissance des couches minces

2.6 Cristallisation (formation de dépôt)

La formation des dépôts de haute qualité nécessite un bain d'électrolyse avec une bonne conductivité de pH stable et appliquer une surtension entre les électrodes. La cristallisation consiste à incorporer l'ion dans le réseau métallique.

2.7 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont des méthodes utilisées pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du processus d'électrodéposition. Les méthodes principalement abordées sont la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

2.7.1 Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique qui est utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

2.7.1.1 Principe de la voltammétrie cyclique

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage du potentiel).

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme présentées sur la figure 2. 6 sont les suivantes :

I_{pa} , I_{pc} : Courants des pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels des pic anodique et cathodique

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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

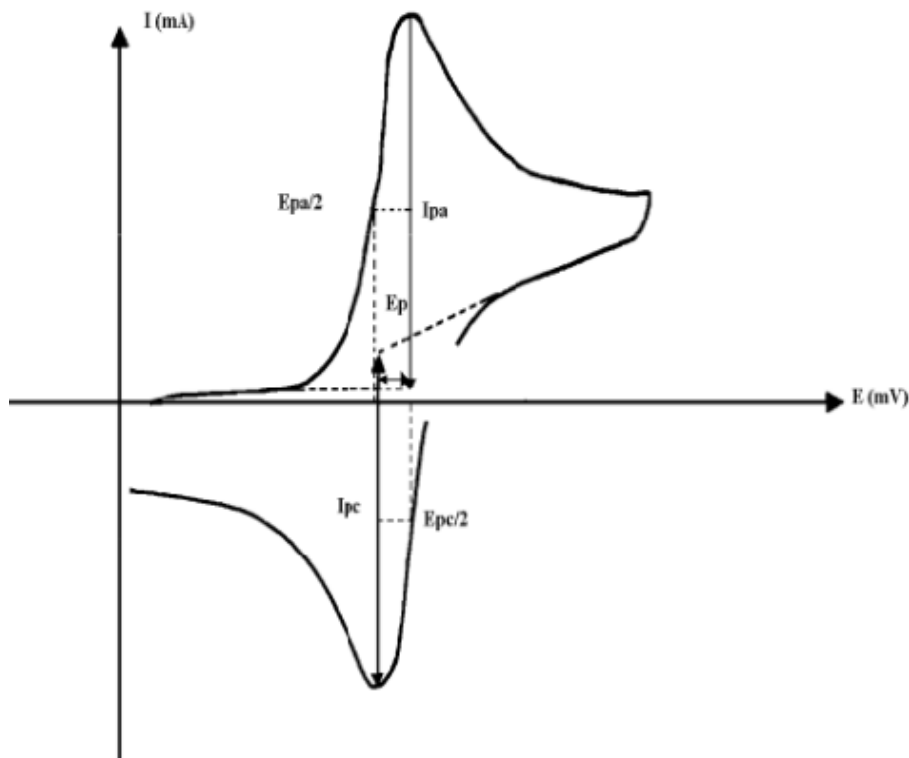


FIGURE 2.6- Allure général d'un voltamogramme et ses caractéristiques.

2.7.1.2 Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Sevcik [34] pour des systèmes rapides et par Delahay [35]

pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [36] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [37] ont permis ainsi la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

(i) **Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible)**



– Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 0.269An^{\frac{1}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}V^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

– Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad (2.14)$$

– La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad (2.15)$$

– Le rapport entre les courants cathodique et anodique de transfert est égal à un :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (2.16)$$

(ii) **Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible)**

Le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0.269An^{\frac{1}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}K_sV^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

(iii) **Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible)**

L'expression du courant devient

$$I_p = 0.269An(n\alpha)^{\frac{1}{2}}D_{ox}^{\frac{1}{2}}C_{ox}V^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

Avec :

K_s : Constante de vitesse

α : Coefficient de transfert

D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm^3

V : Vitesse de balayage mV/s

A : Surface d'électrode en m^2

n : Nombre total d'électrons transférés

2.7.1.3 Critères et discrimination entre les différents systèmes

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage $I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$ peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode.

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine des axes de coordonnées, la réaction à l'électrode au potentiel de pic (E_p) est un transfert de charge contrôlé par diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des intensités du courant, le transfert de charge est affecté par un processus d'adsorption.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de cavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, le phénomène à l'électrode comporte une réaction chimique associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log v)$ la pente des droite est nulle la réaction à l'électrode n'est pas rapide ou de pente non nulle et égale à $-30/\alpha n$ (mV), il s'agit d'un transfert lent.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ une droite ceci implique que le processus est semi-rapide.

2.7.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [38]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) :

$$i = n.F.C\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19)$$

Où :

i : Densité du courant

C : La concentration des espèces dans le volume

n : Nombre d'électrons échangés

F : Constante de Faraday

D : Coefficient de diffusion

t : Temps de déposition

Le schéma théorique (figure 2.7) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double de la charge de couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.

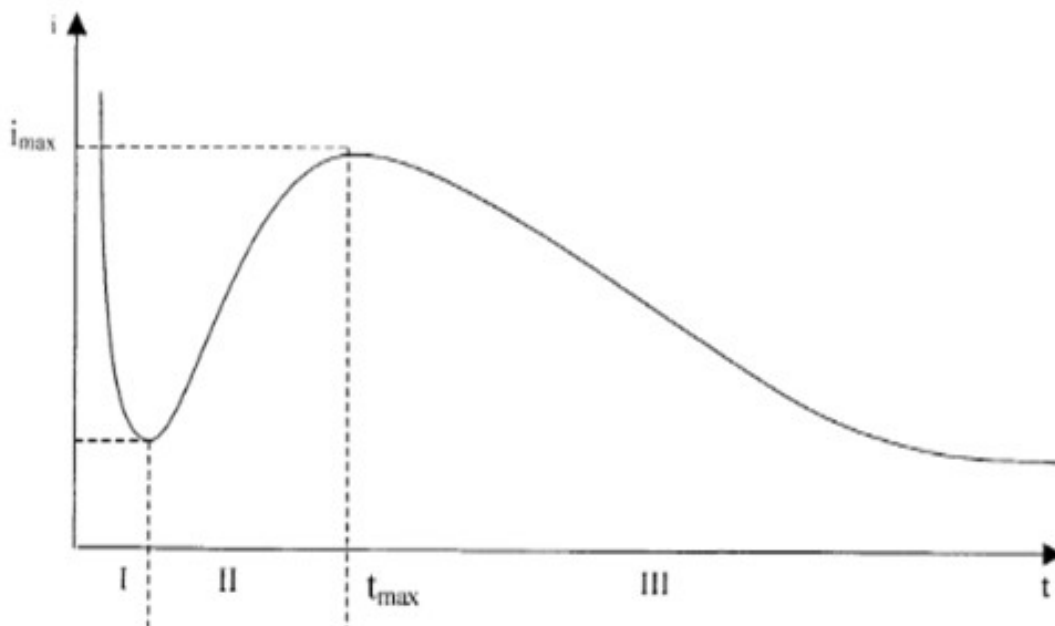


FIGURE 2.7- Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination 3D.

2.8 Éléments étudiés

2.8.1 Le substrat en Cuivre

2.8.1.1 Présentation générale du Cuivre

Dans le temps moderne, le cuivre a connu un essor extraordinaire avec le développement de l'électricité dès le début du 20^{ème} siècle. De nos jours, les applications électriques du Cuivre restent son débouché fondamental et représentent environ la moitié de la consommation. Les propriétés du Cuivre font qu'il convient très bien pour le transport de l'électricité. Non seulement le cuivre est malléable et ductile, mais il se caractérise par une bonne conductivité électrique et thermique [39]. Comme plusieurs autres métaux, le Cuivre pur est obtenu par le procédé électro-métallurgique par affinage électrolytique. Le Cuivre est rarement utilisé pur, sauf pour les conducteurs électriques et dans le cas où l'on souhaite une grande conductivité thermique. Les alliages de Cuivre par contre, sont très largement utilisés dans de nombreuses applications comme [40] :

1. Pièces de frottement et d'usure.
2. Pièces devant résister à la corrosion.

Sa grande aptitude à la formation d'alliages dont les laitons et les bronzes sont les plus répandus, et ses remarquables propriétés anti-corrosion lui confèrent des débouchés très importants dans l'industrie et le bâtiment. Ses domaines d'applications couvrent l'éventail complet de l'activité économique, depuis les pièces et matériels les plus traditionnels jusqu'aux systèmes de haute technologie les plus évolués.

2.8.1.2 Propriétés électrochimiques

Le cuivre est un métal peu oxydable, qui présente deux degrés d'oxydations possibles : Cu (+I) et Cu(+II). Le potentiel standard du couple (Cu/Cu⁺²) est +0,337 V/E.N.H et celui de (Cu/Cu⁺) est +0,52 V/ E.N.H.

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

corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage. En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passive par la formation superficielle d'oxydes (Voir le diagramme tension- pH, figure 2.8).

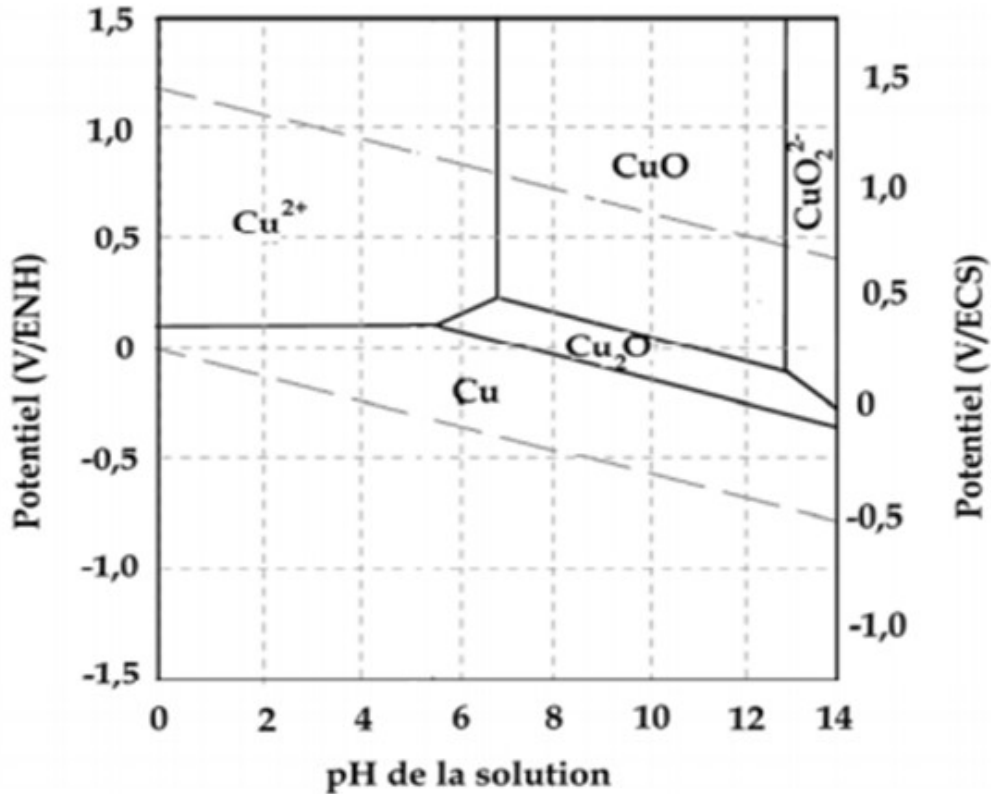


FIGURE 2.8- Diagramme tension -pH du Cuivre [40]

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions Cu^+ des complexes très stables, on observe une très forte corrosion du cuivre même en absence d'oxydants. En effet, dans ces milieux, le Cuivre devient beaucoup moins noble, son domaine de passivation et excessivement réduit et son potentiel d'équilibre est très abaissé (-1,1 V / E.N.H) [41].

2.8.1.3 Propriétés physico-chimiques du Cuivre

Les principales caractéristiques physico chimiques du Cuivre sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Différentes caractéristiques du Cuivre [40].

Général	
Nom, Symbole, Numéro atomique	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m ³
Couleur	Cuivré, métallique
Propriétés atomiques	
Masse atomique	63.536 g/mole
Rayon atomique (cale)	135 (145) pm (pico mètre)
Rayon de covalence	138 pm
Rayon ionique	0.096 nm (+1) ; 0.069 nm (+3)
Rayon de Van Der	140 pm
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 18,1
Structure cristalline	Cubique face centrée
Propriétés physiques	
Énergie de fusion	13.05 kJ/mol
Pression de la vapeur	0.0505 Pa à 1358 K
Température de vaporisation	2840 K
Volume molaire	7.11 .10 ⁻⁶ m ³ /mol
Énergie de fusion	13.05 kJ/mol

2.8.2 Le Cobalt

2.8.2.1 Présentation générale du Cobalt

Le Cobalt est un métal blanc brillant auquel le polissage confère un reflet bleuté. Le Cobalt pur est suffisamment ductile et malléable pour pouvoir être forgé, laminé à chaud et à froid, étiré en fil. Sa dureté, son élasticité et ses caractéristiques d'usinage sont semblables à celles du Fer et du Nickel. Le Cobalt est ferromagnétique c'est-à-dire qu'il est capable de conserver une forte aimantation sans application de champs magnétique à température ordinaire. Le point de Curie se trouve autour de $T_c = 1121$ °C. Sa perméabilité est de l'ordre de 68, et son champ coercitif

avoisine 707 A/m. Il s'allie par voie thermique avec de nombreux métaux : Fer, Cuivre, Chrome, Manganèse, etc.

2.8.2.2 Structure cristalline

Du point de vue structural, le Cobalt présente deux variétés allotropiques communément notées $Co\alpha$ et $Co\beta$.

- (i) Le $Co\alpha$ est ferromagnétique et stable en dessous de 450°C, il cristallise dans la structure hexagonale compacte avec les paramètres de maille $a = 2,507 \text{ \AA}$ et $c = 4,069 \text{ \AA}$.
- (ii) La deuxième forme allotropique est le $Co\beta$ qui présente la structure cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est $a = 3,544 \text{ \AA}$. Cette phase est stable sur un large domaine de haute température et de pression jusqu'à la température de fusion, elle devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie ($T_c = 1130^\circ\text{C}$). Le $Co\alpha$ est une forme métastable à température ambiante mais peut être obtenue par trempe ou par électrodéposition.

La transition de phase entre les deux formes allotropiques du Cobalt, $Co\alpha$ et $Co\beta$, est observée autour de la température de transition $T = 417 \text{ }^\circ\text{C} \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$, elle est accompagnée d'un accroissement de volume de 0,3 qui sensible à la présence des impuretés. Toutefois, cette transition est lente et on peut observer la coexistence des deux phases sur un large domaine de températures. Ceci, explique bien les légères variations des propriétés physiques du Cobalt [42].

2.8.2.3 États d'oxydation

Le Cobalt présente de multiples états d'oxydations dont les états Co(II) et Co(III). Les composés cobalteux ou sels de Co(II), le plus souvent solubles dans l'eau, sont communément rose ou rouge à l'état hydraté, et bleu par chauffage. Les composés cobaltiques ou sels Co(III) sont difficiles à obtenir s'ils ne sont pas stabilisés. Il n'existe pas d'ion simple dans l'eau dans la mesure où l'ion oxydant fort, libère l'oxygène de l'eau. Pour obtenir un complexe précis de Co(III), il existe plusieurs techniques :

- L'ion Co^{2+} peut être oxydé par l'air ou un oxydant doux, en présence de coordinats convenables ;
- Un complexe de coordination à base de Co^{2+} peut être oxydé directement ;

- Un complexe de coordination déjà formé à base de Co^{3+} peut subir une substitution spécifique ou globale de coordina(t)s.

2.8.2.4 Propriétés atomiques et physico-chimiques

Les propriétés atomiques et physico-chimiques du Cobalt sont regroupées dans le tableau 2. 2.

Tableau 2.2 : Paramètres atomiques et physico-chimiques du Cobalt [42].

Propriétés atomiques	
Masse atomique	58.93 g/mole
Configuration électronique	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Rayon métallique pour la coordinence 12	152 nm
Propriétés physiques	
Dureté	5
Température de Curie	1121°C
Température de fusion	1 495°C
Température d'ébullition	2 870°C
Conductibilité électrique	17,2.106 S.m ⁻¹
Conductibilité thermique	100 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Propriétés chimiques	
Électronégativité de Pauling	1.88
Solubilité dans l'eau	insoluble
Volume molaire	8,9 g.cm ⁻³

2.8.2.5 Propriétés thermiques et thermodynamiques

Les propriétés thermiques et thermodynamiques du Cobalt sont présentées dans le tableau 2. 3.

Tableau 2.3 : Paramètres thermiques et thermodynamiques du Cobalt [43, 44].

Propriété thermique et thermodynamique	
Point de fusion	1768 K
Point d'ébullition (sous 1.013 Pa)	2648 K à 3823 K
Enthalpie de fusion	15.2 KJ/mole
Enthalpie d'évaporation	382.4 KJ/mole
Enthalpie d'atomisation	423.082 KJ/mole
Coefficient de dilatation linéaire à la température ambiante	$12.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$
Coefficient de dilatation linéaire à la température de transformation	$14.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$

2.8.2.6 Propriétés électrochimiques du Cobalt

Les propriétés électrochimiques du Cobalt représentées par les potentiels des réactions de réductions du Cobalt sont illustrées dans le tableau 2. 4.

Tableau 2.4 : Potentiels des réactions de réductions du Cobalt [44].

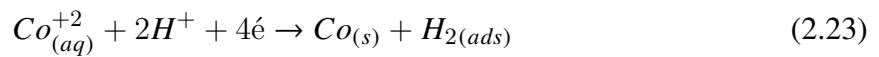
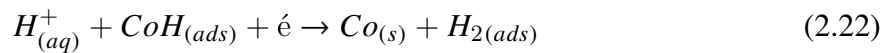
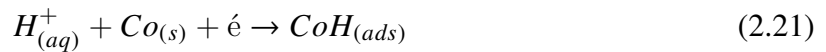
Demis réactions	E°(V)
$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$	+1.808
$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co_{(s)}$	-0.277
$Co^3O_{4(s)} + 8H^+ + 2e \rightarrow 3Co^{2+} + 4H_2O$	+2.110
$Co_2O_{3(s)} + 6H^+ + 2e \rightarrow 2Co^+ + 3H_2O$	+1.750
$Co(OH)_{2(s)} + 2e \rightarrow Co_{(s)} + 2OH$	-0.730
$CoO(OH)_{(s)} + H_2O + e \rightarrow Co(OH)_{2(s)} + OH^-$	-0.170

2.8.2.7 Utilisations du Cobalt

Le Cobalt est utilisé dans la fabrication des aimants permanents, des alliages réfractaires, des pigments pour les verres et les céramiques. Il est également utilisé comme catalyseur en chimie organique. Le chlorure de cobalt(II) est un composé inorganique constitué de Cobalt et de Chlore, de formule chimique $CoCl_2$. On le trouve usuellement sous la forme d'hexahydrate $CoCl_2.6H_2O$, qui est le composé du Cobalt le plus commun en laboratoire.

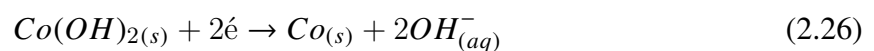
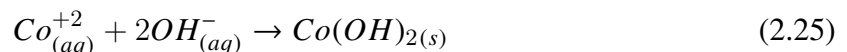
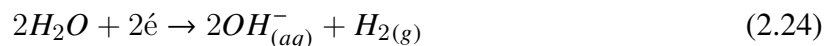
2.8.2.8 Électrodéposition du Cobalt

La préparation du Cobalt métallique par électrodéposition dans une solution aqueuse a montré que pour une valeur du pH <4, la formation des couches minces de Cobalt est accompagnée des réactions de dégagement d'hydrogène [45, 46]. En effet, au cours du processus d'électrodéposition, une phase riche en hydrogène peut être observée selon les réactions suivantes :

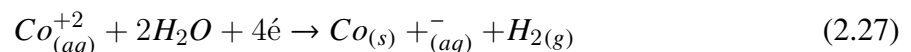


Par ailleurs, en utilisant des solutions à pH > 4, l'électrodéposition du Cobalt se produit par la formation des hydroxydes de Cobalt, Co(OH), à l'interface entre la solution et l'électrode, c'est l'étape chimique. Au cours du processus d'électrodéposition du cobalt, au voisinage de l'électrode, la solution devient alcaline en raison de la réduction de l'eau (Éq. (2.21)). Cette alcalinisation locale qui se produit au niveau de l'interface électrode -solution peut provoquer la précipitation de l'hydroxyde du Cobalt Co(OH) comme montré dans le diagramme d'équilibre tension pH du système cobalt -eau (fig.2.9).

L'ajout de la thio-urée, H_3BO_3 à la solution utilisée pour l'électrodéposition du Cobalt permet d'éviter les variations du pH à l'interface électrode - solution. Dans ce cas, l'électrodéposition du Cobalt se produit directement, en raison de l'équation (2.20) [46] équations (2.24) et (2.27). Le processus d'électrodéposition du Cobalt est décrit par les équations suivantes qui montrent l'existence d'une étape intermédiaire liées à la formation de l'hydroxyde de Cobalt :



l'équation total :



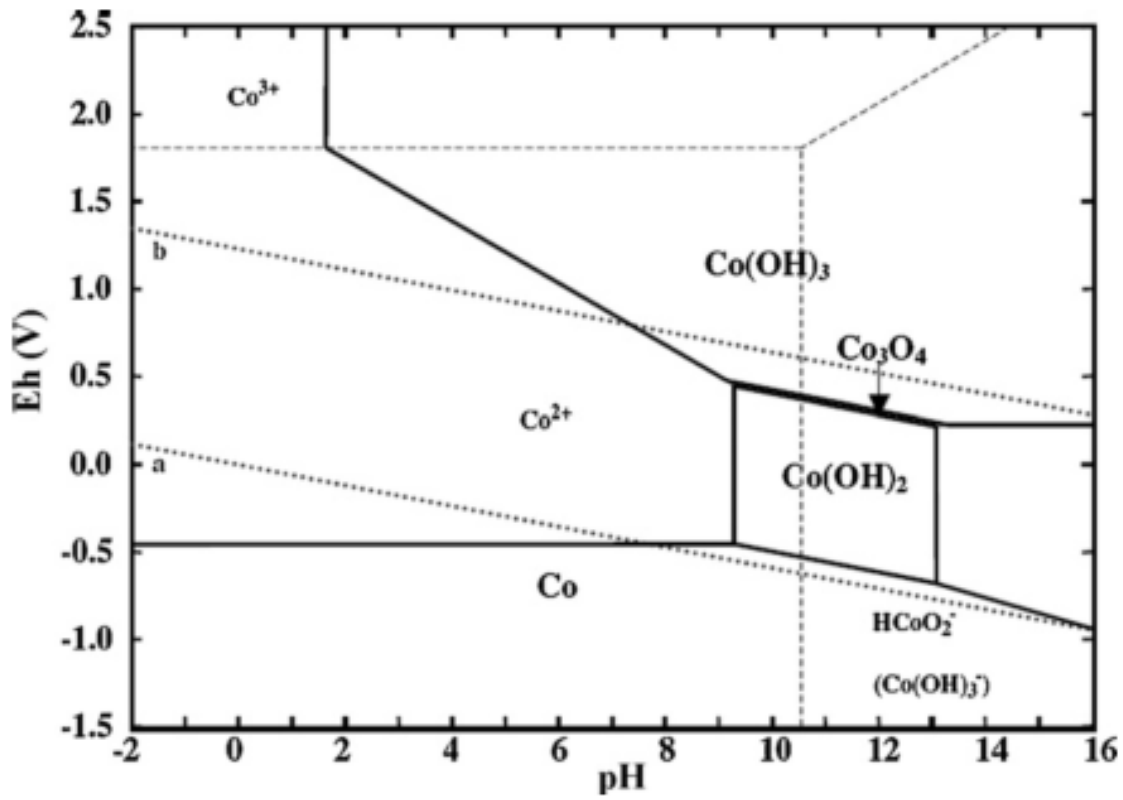


FIGURE 2.9- Diagramme d'équilibre tension pH du système cobalt -eau [47]

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la cinétique des réactions d'électrodéposition des couches minces de Cobalt pur préparées à partir d'un bain chlorure sur un substrat en Cu. Dans la première partie, nous présentons les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches minces de Co sur des substrats en Cu. Ensuite, nous étudions l'influence du temps de déposition sur la masse du Cobalt déposée, le rendement de la réaction, la vitesse de déposition et l'épaisseur des couches de Co ainsi obtenues. Enfin, le comportement électrochimique des couches de Co est suivi par les deux techniques électrochimiques : la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

3.1 Dispositif expérimental et conditions d'élaboration

3.1.1 Dispositif expérimental

L'élaboration des couches minces de Co a été réalisée en utilisant la cellule électrochimique présentée sur figure 3. 1.



Figure 3.1. Cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des couches minces de Cobalt

La cellule utilisée est en pyrex à double paroi d'une capacité de 50 ml, ce volume est suffisant pour que la concentration en espèces électroactives reste constante pendant les expériences d'électrodéposition. Cette cellule est munie d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant le passage du tube de dégazage et des trois électrodes utilisées :

(i) L'électrode de travail qui constitue le lieu où s'effectue la réaction électrochimique étudiée, (ii) la contre électrode qui permet d'établir un courant ionique en fournissant les électrons nécessaires à l'équilibre des réactions chimiques et (iii) l'électrode de référence qui sert à donner le potentiel de référence. Les électrodes sont directement liées au potentiostat/galvanostat de type VOLTALAB 40 PGZ 301 piloté par un microordinateur en utilisant le logiciel Volta Master 4 qui permet de choisir la technique électrochimique désirée et de suivre les résultats obtenus. Le

dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 3. 2 (Laboratoire d'électrochimie du département de Génie des procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma).



Figure 3.2- Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de Cobalt.

3.1.2 Électrodes utilisées

Pour l'élaboration des couches minces de Co, nous avons utilisé trois types d'électrodes :

3.1.2.1 Électrode de travail

L'électrode de travail appelée aussi substrat est une barre de Cuivre de grande pureté d'une surface de l'ordre de 8.5 cm².

3.1.2.2 Électrode de référence

Toutes les valeurs du potentiel déterminées dans cette étude sont mesurées par rapport à une électrode de référence en d'argent Ag/AgCl saturé au KCl. L'électrode de référence est placée dans une allonge contenant l'électrolyte support et se termine par un verre fritté (figure 3.3). Le potentiel standard du couple $Co(+II)/Co$ présente les valeurs suivantes :

$$E^{\circ}Co(+II)/Co = -0,277 \text{ V/ ENH}$$

$$E^{\circ}Co(+II)/Co = -0,49 \text{ V/Ag.AgCl}$$

3.1.2.3 Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire utilisée tout au long des essais électrochimiques réalisés dans ce travail est constitué d'un fil de platine placée dans le compartiment anodique pour éviter toute modification de la solution étudiée. L'électrode auxiliaire est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.



Figure 3. 3- Photographie de l'électrode de référence Ag/AgCl

3.1.3 Préparation des substrats

L'électrode de travail (substrat) subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Avant chaque manipulation, cette électrode subit soigneusement un traitement de lavage et dégraissage à l'acétone pendant 4 min, puis à l'éthanol pendant 3 min. Ces opérations sont réalisées pour enlever les diverses impuretés telles que les graisses, les oxydes Enfin les électrodes sont rincées à l'eau distillée et séchées au papier doux.

Les appareils de mesure utilisés au cours de ces expériences sont présentés dans la figure 3. 4 :

- 1- Une balance de haute précision pour mesurer les masses
- 2- Un régulateur de température
- 3- Un pH-mètre pour mesurer le pH de bain
- 4- Un agitateur magnétique

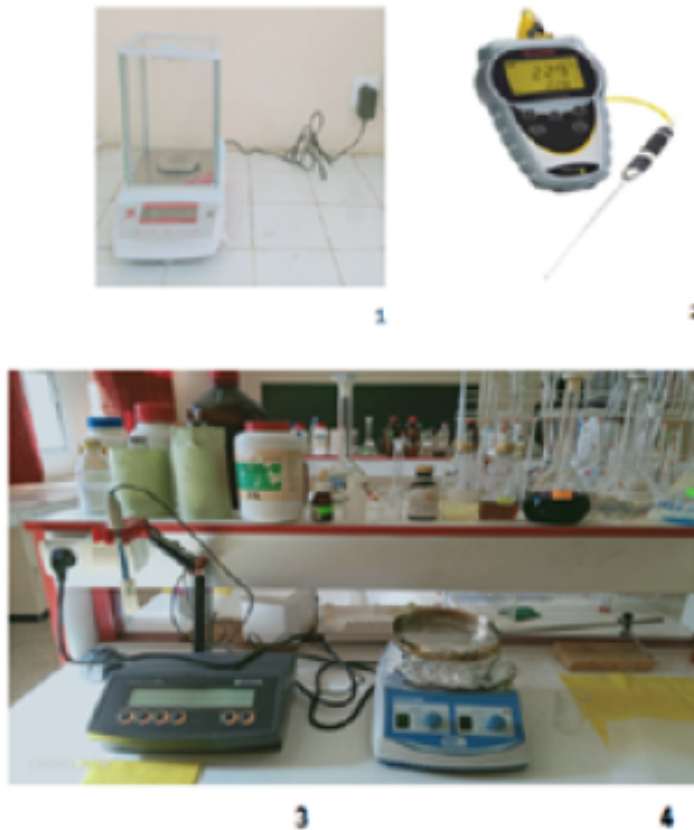


FIGURE 3.4- Les appareils de mesure utilisés au cours des expériences

3.1.4 Préparation des bains électrolytiques

Le bain utilisé pour la réalisation des dépôts de Co est un bain chlorure. Nous avons préparé une solution électrolytique de 100 ml dont la composition chimique est présentée dans le tableau 3. 1.

Tableau 3.1 : Composition chimique du bain.

composition	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	NaCl
concentration molaire (mol/l)	0.1	0.5	1
masse des composition (g)	2.3784	3.0915	5.844

3.1.5 Conditions d'élaboration des dépôts de Co

Le bain utilisé est composé de chlorure de Cobalt, de chlorure de sodium et d'acide borique. Le chlorure de Cobalt sert comme source des ions de Co^{2+} , le chlorure de sodium agit

comme électrolyte support, non électroactif, qui assure la totalité de courant par migration et l'acide borique faiblement ionisé agit comme tampon du pH de la solution. Nous avons préparé une solution de 100 ml dont la composition chimique est présentée dans le tableau 3. 1. Les conditions opératoires utilisées pour la réalisation des dépôts de Cobalt sont regroupées dans le tableau 3. 2. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante, dans un domaine de potentiel compris entre -1.3 et 0.25 V et une valeur du pH constante. Le pH est mesuré au moyen d'un pH-mètre Nahita MODELE 903 et ajusté à une valeur de 3.17 en utilisant quelques gouttes de H_2SO_4 ou $NaOH$.

Tableau 3.2 : Conditions des bains électrolytiques.

potentiel (V)	0.25 à -1.3
pH	3.17
température (C°)	24
temps de déposition (s)	300 s, 600 s, 900 s

3.2 Apparence Visuelle

De façon générale, l'apparence visuelle peut donner des informations qualitatives sur les couches métalliques préparées par électrodéposition [48]. Dans cette partie, nous avons essayé de déterminer les conditions idéales pour obtenir des dépôts de Cobalt de bonne qualité et éviter la formation de produits indésirables tels que les sels d'hydroxyde. Par conséquent, nous avons étudié l'effet des paramètres d'électrolyse sur l'apparence visuelle des dépôts de Cobalt tels que : le temps, le pH et la concentration de chlorure de Cobalt dans le bain.

3.2.1 Effet du temps de déposition

Les figures 3. 5-a, b illustrent l'effet du temps de déposition sur l'aspect visuel des substrats en Cu ainsi que celui des couches de Co déposées sur ces derniers. Les résultats montrent que les substrats présentés sur la figure 3. 5-a sont de couleur rose saumon brillant qui est la couleur naturelle du Cuivre pur alors que les couches de Co présentent une couleur gris bleu brillant qui est la couleur caractéristique du Cobalt pur. Ceci nous permet de confirmer que sous les conditions opératoires choisies, la déposition du Cobalt a été réalisée avec succès. Il est également remarqué que l'état de surface des couches minces de Co obtenues dépend du temps

de déposition (figure 3. 5-b). Ainsi, la couche de Cobalt obtenue après un temps de dépôt, $t = 300$ s, présente une surface irrégulière et non homogène alors que pour celle obtenue après 600 s sa surface est quasi régulière. Lorsque le temps de déposition augmente à $t = 900$ s, on constate la formation d'un dépôt de bonne qualité avec une surface parfaitement régulière et homogène ce qui montre que le Cobalt est uniformément réparti sur le substrat. En effet, des dépôts lisses, adhérents et relativement brillants ont été obtenus au cours de l'étude des dépôts électrochimiques de Cobalt sur un substrat en Cu dans une solution contenant 1 M de $CoCl_2$ a été réalisée par électrolyse galvanostatique [49].

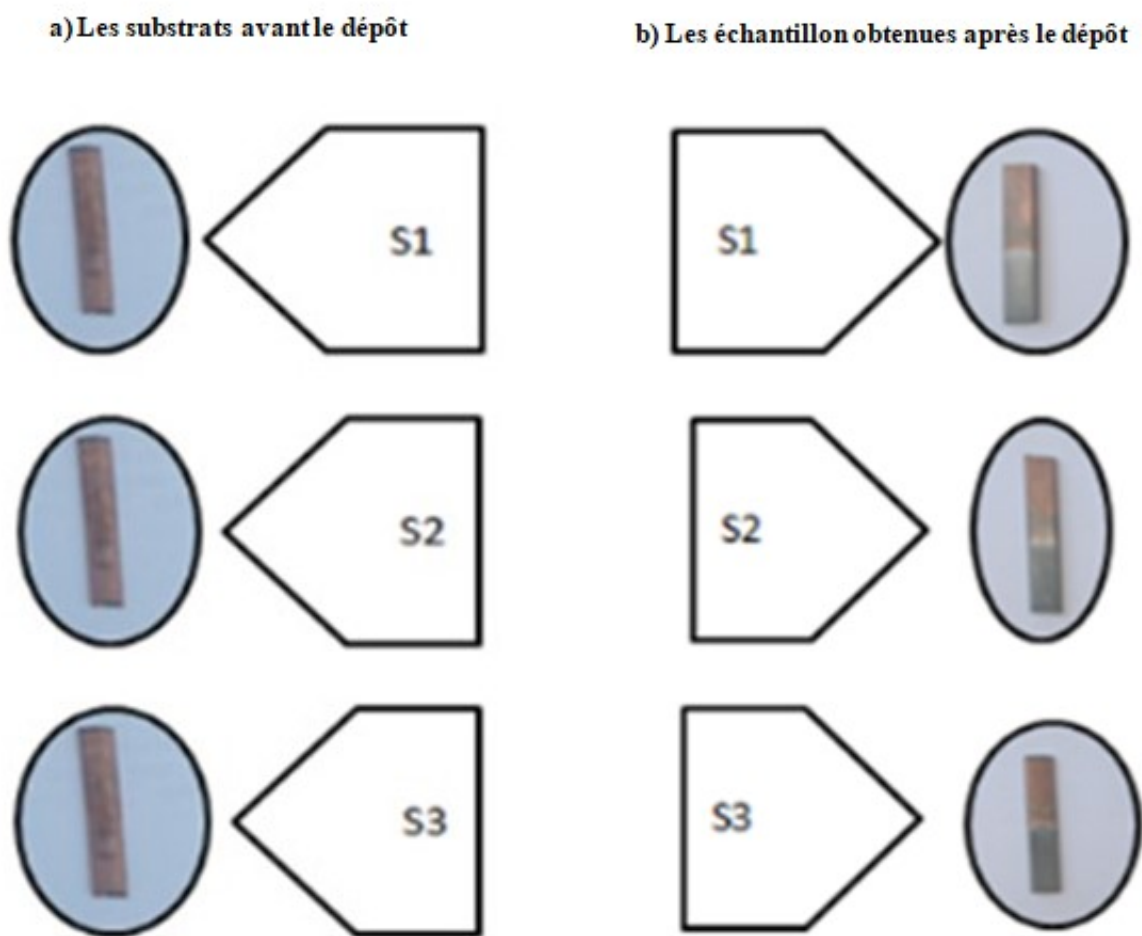


Figure 3.5- Photographie des substrats de cuivre (a) avant et (b) après le dépôt

3.2.2 Étude de l'influence du pH

Pour étudier l'effet du pH sur l'apparence des dépôts de Cobalt, les substrats en Cu ont été immergés dans la solution à base de chlorure de Cobalt de même composition que celle présentée dans le tableau 3. 1. Les dépôts ont été réalisés pendant 900 s en changeant les valeurs

du pH (3.17, 3.4 et 4).

La figure 3.6- illustre l'effet du pH sur l'aspect visuel des couches de Co déposées sur les substrats en Cu. On observe que la couche de Cobalt obtenue à partir d'une solution à pH = 4 est de couleur noir. Cela signifie qu'il n'y a pas de dépôt de Cobalt, mais seulement l'oxydation du substrat de Cuivre. Pour l'échantillon obtenu à partir de la solution à pH = 3.4 on observe que le dépôt est bleu mat, liées à la déposition de la couche de Cobalt sur le substrat de Cuivre. On observe également que la surface du dépôt est irrégulière avec la présence de points noirs indiquant la formation d'autres substances telles que des sels hydroxydes. Le dépôt préparé en utilisant une solution à 3.17, est de couleur gris bleu brillant avec une répartition régulière et homogène sur la surface du substrat.

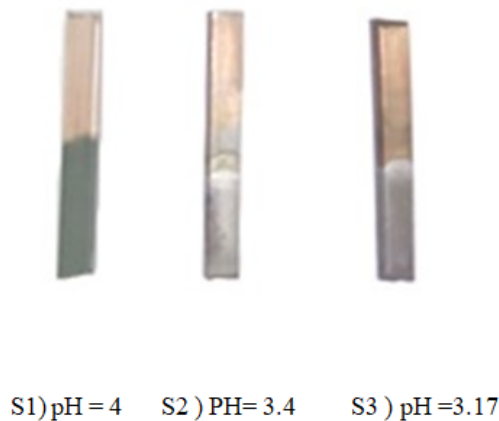


FIGURE 3.6- Photographies des dépôts de Co pour trois valeurs différentes du pH

A la lumière de ces résultats, on peut conclure que la valeur du pH de la solution a un effet significatif sur la qualité des dépôts métalliques de Co. Dans les conditions expérimentales utilisées dans cette étude, la valeur du pH = 3.17 est la plus favorable à l'obtention des dépôts de Co de bonne qualité de surface.

3.2.3 Effet de la concentration du chlorure de Cobalt

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du chlorure de Cobalt sur la qualité de la surface des dépôts, des solutions avec des concentrations différentes de $CoCl_2$ (0.075 M et 0.1 M) ont été utilisées. Les dépôts ainsi obtenus sont présentés dans la figure 3. 7.

La figure 3. 7 illustre l'effet de la concentration des ions de Co sur l'apparence visuelle des dépôts. Il est observé que l'échantillon préparé à partir de la solution à 0.075 M $CoCl_2$ présente

une surface de couleur noire foncé. Toutefois, la surface du dépôt élaboré en utilisant la solution à 0.1 M de $CoCl_2$ est de couleur gris bleu brillant de bonne qualité.

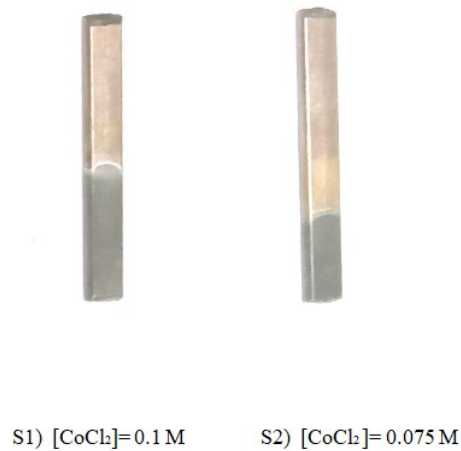


FIGURE 3.7- Photographies des dépôts de Co pour deux valeurs différentes de la concentration du $CoCl_2$

On peut conclure que l'électrodéposition du Co à partir d'une solution ayant une concentration en sel métallique $CoCl_2$ (0.1 M) permet l'obtention d'une de dépôt de Co de bonne qualité.

3.3 Détermination de la masse du métal déposé

3.3.1 Valeur expérimentale de la masse du métal déposé

Les couches minces de Co ont été déposées sur un substrat en Cu pendant différents temps de déposition ($t = 300\text{ s}$, 600 s et 900 s). La masse de la couche déposée, notée Δm et déterminée à partir de la masse des substrats soigneusement mesurée avant et après chaque expérience d'électrodéposition. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (3.3).

Tableau 3.3 : Valeurs de la masse déposé et de l'épaisseur des couches de Co pendant différents temps.

temps (s)	S	$m_o(g)$	$m_f(g)$	$\Delta m(g)$	$e(\mu m)$
300	S1	0.7168	0.7175	0.0007	0.79
600	S2	0.7252	0.7266	0.0014	1.59
900	S3	0.670	0.6745	0.0045	5.11

Où :

m_0 : masse du substrat avant la déposition

m_f : masse du substrat après la déposition

Δm : masse du dépôt

3.3.2 Valeur théorique de la masse du métal déposé

La masse théorique du métal déposé est déterminé théoriquement par application de la loi de Faraday décrite par l'équation suivante :

$$m_{th} = \frac{ItM}{2F} \quad (3.1)$$

Où :

m_{th} : Masse théorique du métal déposé (g)

I : Intensité du courant (A)

t : Temps de déposition (s)

M : Masse molaire du Cobalt ($M = 58.93 \text{ g.mol}^{-1}$)

F : Constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

n : Valence (2 pour le Cobalt)

Cette équation montre que la quantité du métal déposée à la cathode est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu et au temps de déposition des couches minces. Elle relie également la quantité du métal déposée à son poids atomique et au nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique qui est désigné par le nombre de valence du métal.

Il est bien connu que l'acide borique est un additif qui joue un rôle essentiel dans la cinétique de déposition des couches minces car il agit comme un tampon en remplaçant les ions H^+ consommés lors du processus de dépôt chimique. Il est également une source de fourniture d'électrons et son absorption à la surface du substrat est permet de bloquer des sites. Les réactions d'oxydation et de réduction sont toujours définies en termes de transport d'électrons.

Le transfert des atomes d'hydrogène est accompagné d'un transfert d'électrons, pour cela, nous avons choisi le courant de réduction des protons (-0.335 V) comme le courant d'électrolyse. Ce dernier a une valeur constante soit $I = 0.017 \text{ A}$.

Tableau 3.4 : Valeurs de la masse théorique et du rendement de la réaction.

S	temps (s)	$m_{th}(g)$	rendement %
S1	300	0.0016	43.75
S2	600	0.003	46.67
S3	900	0.0048	93.75

3.3.3 Rendement de la réaction d'électrodéposition

Le rendement cathodique, r , d'une réaction d'électrodéposition est le rapport entre la masse du métal qui se dépose, et celle qui théoriquement devrait se déposer pour une certaine quantité de courant. La détermination du rendement de la réaction d'électrodéposition, appelé aussi rendement cathodique, consiste donc à calculer la masse pratique du métal déposé sur la cathode et la masse théorique. La pesée de la masse avant et après électrolyse doit donc être effectuée avec précision.

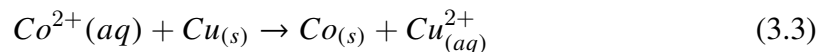
$$r = \frac{m}{m_{th}} \quad (3.2)$$

Les résultats du rendement cathodique de la réaction de déposition du Cobalt sont regroupés dans le tableau 3. 4. On constate que le rendement du courant cathodique avoisine les 50 % pour les temps de déposition de 300 s et 600 s. Toutefois, une nette augmentation du rendement cathodique est observée pour un temps de dépôt de 900 s, et une valeur de l'ordre de 93.75 % est alors atteinte. Les dépôts électrochimiques de Cobalt sur un substrat en Cu dans un liquide ionique (IL) et dans un liquide ionique à éthylène Glycol (ILEG) contenant jusqu'à 1 M de $CoCl_2$ ont été réalisés par électrolyse galvanostatique en appliquant des densités de courant comprises entre 2 et 12 $mAcm^{-2}$ des rendements cathodiques relativement élevés dans le cas des électrolytes à base d'IL, de 95 à 98 % ont été obtenus. Toutefois, le rendement cathodique en utilisant des solutions à base d'ILEG atteint des valeurs de l'ordre de 75 à 80 % déterminées [49]. Une autre étude a montré que le rendement du processus de réduction du Cobalt était d'environ 90 %, dans une solution de chlorure de cobalt 0,5 M sur une électrode de travail de Platine (Pt), sous des conditions stationnaires indiquant la présence de quelques réactions secondaires à l'électrode de travail [50]. Une étude de l'effet de la température sur l'efficacité du processus d'électrodéposition du Cobalt a montré que le rendement cathodique en fonction de la température est compris entre 76,78 et 78,55 % et que le rendement le plus élevé est obtenu

à haute température $T = 323$ K. Ce comportement a été expliqué par le fait que la plus grande quantité de Cobalt déposée a été obtenue à une température élevée en raison de l'augmentation du taux de diffusion [51].

3.4 Énergie libre de Gibbs et Relation de Nernst

- * La relation de Nernst nous permet de calculer la différence de potentiel de cette réaction en considérant les réactions d'oxydation et de réduction.



- * L'équation électrochimique du couple Cu^{2+}/Cu :



$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln([Cu^{2+}]) \quad (3.5)$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0.283 \text{ V/ENH} \text{ avec } E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0.342 \text{ V/ENH}, [Cu^{2+}] = 0.01M$$

- * L'équation électrochimique du couple Co^{2+}/Co :



$$E_{Co^{2+}/Co} = E_{Co^{2+}/Co}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln([Co^{2+}]) \quad (3.7)$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = -0.306V/ENH \text{ avec } E_{Co^{2+}/Co}^{\circ} = -0.277V/ENH, [Co^{2+}] = 0.1M$$

Où :

$E_{Cu^{2+}/Cu}$: potentiel d'oxydoréduction du couple $E_{Cu^{2+}/Cu}$

$E_{Co^{2+}/Co}$: potentiel d'oxydoréduction du couple $E_{Co^{2+}/Co}$

$E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ}$ et $E_{Co^{2+}/Co}^{\circ}$: potentiels d'électrode normal

T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits

$$E_{\text{appliqué}} \ll E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}, E_{\text{appliqué}} = -1.2 \text{ V} \quad (3.8)$$

Lorsque le potentiel appliqué sur le système (Co/Cu) est inférieur au potentiel de réduction du Cobalt $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$, il est dit que le potentiel du système est cathodique et on parle de dépôt en surtension.

– La différence de potentiel de réduction est :

$$\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} \quad (3.9)$$

$$\Delta E = 0.589 \text{ V/ENH}$$

– La différence de potentiel de réduction, ΔE , pour le transfert d'électrons d'une molécule à une autre, est liée à la variation de l'énergie libre de Gibbs par la relation :

$$\Delta G_{\text{réaction}} = -n.F.\Delta E \quad (3.10)$$

$$\Delta G_{\text{réaction}} = -113.677 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Où :

$\Delta G_{\text{réaction}}$: Énergie libre de Gibbs

n : Nombres des électrons transférés dans la demi-réaction

L'énergie libre pour former les différents types de produits est négative, donc la réaction du dépôt de Cobalt sur le Cuivre est spontanée.

3.5 Calcul de l'épaisseur de la couche déposée

Le calcul de l'épaisseur des couches de Co déposées pendant différents temps de déposition a été effectué par la méthode pondérale selon l'équation suivante :

$$e = \frac{m}{\rho S} \quad (3.11)$$

Où :

$e(cm)$: épaisseur du dépôt

$m(g)$: masse du dépôt ($m_f - m_0$)

$S (cm^2)$: surface du substrat immergé ($S = 1cm^2$)

$\rho(g/cm^3)$: masse volumique du métal déposé (Co : $\rho = 8.9 g/cm^3$)

Les valeurs des épaisseurs des couches obtenues pour différents temps de dépôt sont calculées puis regroupées dans le tableau 3. 5.

L'évolution de l'épaisseur de la couche de Cobalt déposée en fonction du temps de déposition est représentée sur la figure 3. 8. Il est remarqué que la valeur de l'épaisseur augmente avec l'augmentation du temps de déposition et atteint une valeur de l'ordre de 5.11 μm après un temps $t = 900$ s. En effet, l'étude de l'effet du temps de dépôt électrolytique est un élément important qui permet d'optimiser l'épaisseur des dépôts qui peut varier de quelques fractions de micromètres jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Ainsi, il a été rapporté que l'épaisseur des dépôts de Cr prend des valeurs de l'ordre de 5.116 μm pour une densité de courant de $0.49A/cm^2$ [26].

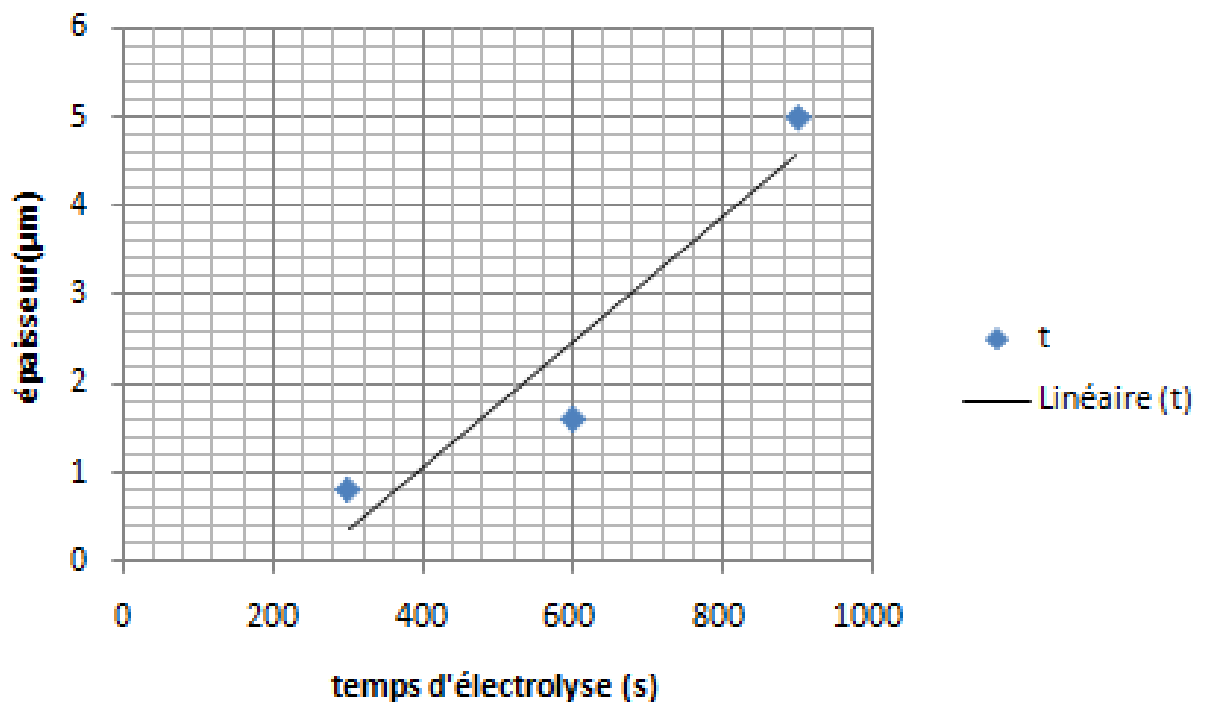


FIGURE 3.8- Evolution de l'épaisseur de la couche de Cobalt déposée en fonction du temps de déposition

3.6 Calcul de la vitesse de déposition

La vitesse de déposition des couches minces de Co a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$v = \frac{e}{t} \quad (3.12)$$

Où :

e : épaisseur de la couche de Co déposée (cm)

t : temps de déposition (s)

Tableau 3.5 : Valeurs de l'épaisseur des couches et de la vitesse de déposition.

temps (s)	e (μm)	v (nm/s)
300	0.79	2.63
600	1.59	2.65
900	5.11	5.67

3.7 Étude électrochimique

3.7.1 Étude par voltammétrie cyclique

3.7.1.1 Analyse des voltamogrammes $I = f(E)$

Le comportement électrochimique de la cathode en Cu en présence de la solution du chlorure de Co utilisée pour la réalisation des couches minces de Co a été suivi par voltampérométrie cyclique. Le voltammogramme des réactions d'oxydoréduction qui prennent place au cours du processus d'électrodéposition a été réalisé dans un régime de diffusion pur, en l'absence de toute convection tout en gardant l'électrode stationnaire et sans aucune agitation de la solution.

Nous avons utilisé une électrode de travail en Cuivre et une contre-électrode en platine. Le potentiel a été mesuré par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Avant chaque mesure, l'électrode de travail a été rincée à l'eau distillée puis à l'éthanol et placée dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes afin d'enlever les impuretés présentes à la surface. Afin de couvrir le domaine des potentiels disponibles en milieu aqueux, le voltammogramme a été enregistré avec un balayage des potentiels dans le domaine de -1.3 V Ag/AgCl à 0.25 V Ag/AgCl

avec une vitesse de balayage de 6 mV/s s'effectuant d'abord vers les potentiels négatifs puis vers les potentiels positifs. La courbe $I = f(E)$ ainsi obtenue représentant les variations de la densité du courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode en Cu est représentée sur la figure 3. 9.

En partant du potentiel de départ, le balayage des potentiels dans le sens négatif montre la présence d'un pic cathodique autour de -0.302 V Ag/AgCl associé à la réduction de la surface oxydée du substrat en Cu. L'intensité de ce pic est de l'ordre de -20.77 mA/cm^2 .

Au fur et à mesure que le balayage cathodique se déplace vers les potentiels négatifs, on remarque l'augmentation du courant cathodique et l'apparition d'un second pic dont le maximum est situé autour d'un potentiel de l'ordre de -0,866 V Ag/AgCl avec une intensité de l'ordre de -7.083 mA/cm^2 correspondant à la réduction des ions de Cobalt, selon la réaction suivante, et l'initiation de la nucléation des premiers germes de Cobalt sur le substrat.



Le développement du réseau cristallin du Cobalt à partir des adions dépend essentiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension..). L'adion se développe préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin du substrat afin de s'y intégrer et initier la formation du nouveau réseau cristallin qui est celui du Cobalt. La formation du dépôt électrolytique se fera par la suite selon les trois étapes du processus d'électrodéposition.

Pour le balayage retour, un pic anodique est observé autour d'une valeur de l'ordre de -0.263 V avec une amplitude de 23.84 mA/cm^2 . Ce pic peut être associé à la dissolution de la couche de Cobalt précédemment formée au cours du balayage aller selon la réaction d'oxydation du cobalt suivante :



Des études par voltammétrie cyclique sur des solutions de $CoCl_2$, contenant le chlorure de choline ($C_5H_{14}ClNO$), ont été réalisées en appliquant différentes vitesses de balayage, différentes valeurs de la température ainsi que la concentration du sel de Cobalt. Tous les voltammogrammes ont clairement montré le début d'un processus de dépôt cathodique à environ -0,7 V, avec un pic de courant bien défini dans le domaine des potentiels compris entre -0,92 et -1,08 V, dont l'amplitude dépend de la vitesse de balayage, de la température et de la

concentration du Co(II). À des potentiels plus négatifs, une augmentation continue du courant a été observée, attribuée à la réduction conjointe des espèces cationiques de Cobalt et de Cholinium. Pendant le balayage anodique, un pic de courant anodique est observé dans une région de potentiels compris entre -0,1 et +0,4 V, liée à la dissolution anodique de la couche de Co déposée. Il a été constaté que le potentiel du pic de dissolution du Cobalt reste presque constant avec la vitesse de balayage et la température appliquée, montrant seulement un changement vers des valeurs plus positives à mesure que la concentration du sels de Cobalt augmentait [49].

Une autre étude sur le comportement électrochimique d'une solution de chlorure de Cobalt 0,5 M a été réalisée sur une électrode de travail inerte de Platine (Pt), sous des conditions stationnaires. La réduction des ions du Cobalt à la surface du substrat (Pt) s'est produite à environ -0,7 V vs Pt montrant une relation linéaire entre la valeur du potentiel et la densité du courant. Bien qu'aucun pic de réduction n'ait été observé jusqu'à -1 V par rapport à Pt, la présence d'un pic anodique a suggéré la dissolution de la couche de Cobalt qui a été formée pendant le balayage aller, la position et la surface du pic anodique se sont révélées être directement proportionnelles à la limite cathodique inférieure, ce qui a entraîné une plus grande surface et un décalage positif de la position du pic [50].

Un autre pic anodique apparaît autour de 0.024 V dont l'amplitude est de 39 mA/cm^2 . Ce comportement est probablement relatif à la formation d'une nouvelle phase ou d'un alliage entre le Cu et le Co.

À partir du potentiel 0.25 V, la courbe présente un courant anodique évolutif qui correspond à l'oxydation de la surface de l'électrode de travail (substrat en Cuivre). L'oxydation du Cuivre est représentée par une branche anodique continue et non pas un pic, ce qui montre que le Cuivre utilisé ici est un métal massif.

Il est également remarqué que le voltamogramme présente un croisement des branches cathodique et anodique à un potentiel de l'ordre de -0.3 V. La présence de cette boucle est caractéristique des processus de nucléation et de croissance qui ont eu lieu sur la première couche de Cobalt électro-déposée. Ainsi, au début du processus, une forte surtension est nécessaire à la nucléation et la formation des premiers germes de Cobalt sur la surface du substrat, ensuite cette surtension diminue ce qui montre que le processus se fait par croissance cristalline c'est-à-dire que le Cobalt se dépose sur lui-même [52, 53].

3.7.1.2 Expressions mathématiques du courant et du potentiel de pic

A partir de la courbe obtenue par voltampérométrie cyclique $I = f(E)$ représentée sur la figure 3. 9, nous pouvons déterminer les grandeurs caractéristiques des courants et des potentiels cathodiques et anodiques $I_{pa}, I_{pc}, E_{pa}, E_{pc}$.

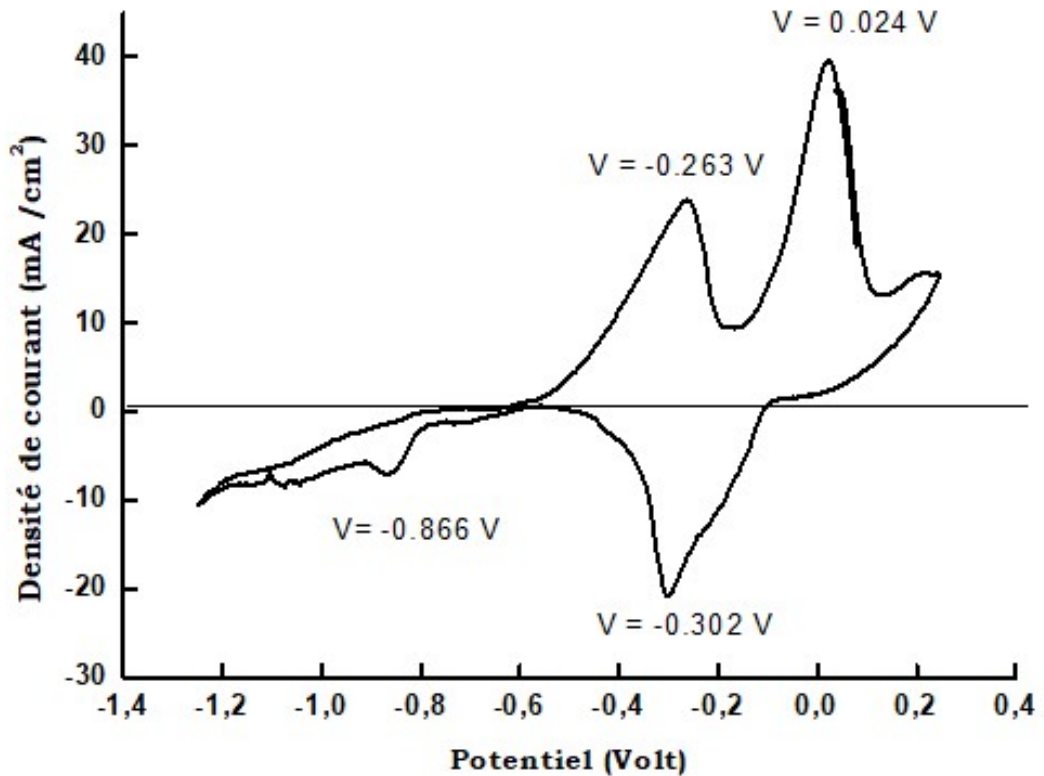


FIGURE 3.9- La courbe voltampérométrique de Co/Cu et ses grandeurs caractéristiques.

Les valeurs trouvées pour ces grandeurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3. 6.

Tableau 3.6 : Valeurs des grandeurs caractéristiques du voltamogramme.

E_{pa}	I_{pa}	E_{pc}	I_{pc}
-0.263 V	23.84 mA/cm ²	-0.302 V	-20.77 mA/cm ²

– Dans le cas d'un transfert de charge rapide relatif à un système réversible, le rapport du courant cathodique et anodique de transfert est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (3.15)$$

- Dans notre cas, le calcul du rapport des courants anodique et cathodique est différent de 1 soit :

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = -1.147$$

- La différence des potentiels des pics cathodique et anodique est :

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{2} \quad (3.16)$$

- Les valeurs regroupées dans le tableau 3. 6 montrent que la différence des potentiels des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par cette équation :

$$E_{pc} - E_{pa} = -0.0195$$

$$\frac{0.059}{2} = 0.0295$$

donc :

$$E_{pc} - E_{pa} \neq \frac{0.059}{2} \quad (3.17)$$

- Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} + \frac{0.029}{2} \quad (3.18)$$

- La valeurs des potentiels des pics cathodique et anodique sont :

– Pour $E_{pa} = -0.263$ V on a trouver $E_{1/2} + \frac{0.029}{2} = -0.117$ V

– Pour $E_{pc} = -0.302$ V on a trouver : $E_{1/2} + \frac{0.029}{2} = -0.1365$ V

D'après ces résultats, on peut conclure que le système Co/Cu étudié dans ce travail n'est pas réversible.

- Si le transfert de charge est semi rapide ou quasi réversible, le courant du pic est donné par l'équation suivante :

$$I_p = 0.269 A n^{1/2} D C K_s V^{1/2}. \quad (3.19)$$

Où :

K_s : Constante de vitesse

D : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm^3

V : Vitesse de balayage mV/s

A : Surface d'électrode en m^2

n : Nombre total d'électrons transférés

– On a $I_p = -20.77$ où $23.84 \text{ mA}/\text{cm}^2$

$$K_s = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} = 0.1292 \quad (3.20)$$

$$I_p = 0.771 \text{ mA}/\text{cm}^2$$

donc :

$$I_p \neq 0.269An^{1/2}DK_sV^{1/2}. \quad (3.21)$$

Ces résultats montrent que le système Co/Cu étudié dans ce travail n'est pas quasi réversible. A la lumière de ces résultats, on peut conclure que le système étudié est un système irréversible.

3.7.2 Étude par chronoampérométrie

3.7.2.1 Analyse des chronoampérogrammes $I = f(t)$

L'étude par chronoampérométrie consiste à préparer les électrodépôts de Cobalt sous contrôle potentiostatique où l'électrode en Cuivre est soumise à un potentiel constant et égal à -1.2 V . Le processus d'électrolyse a été réalisé pendant différents temps de déposition : 300, 600 et 900 s. La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure 3. 10.

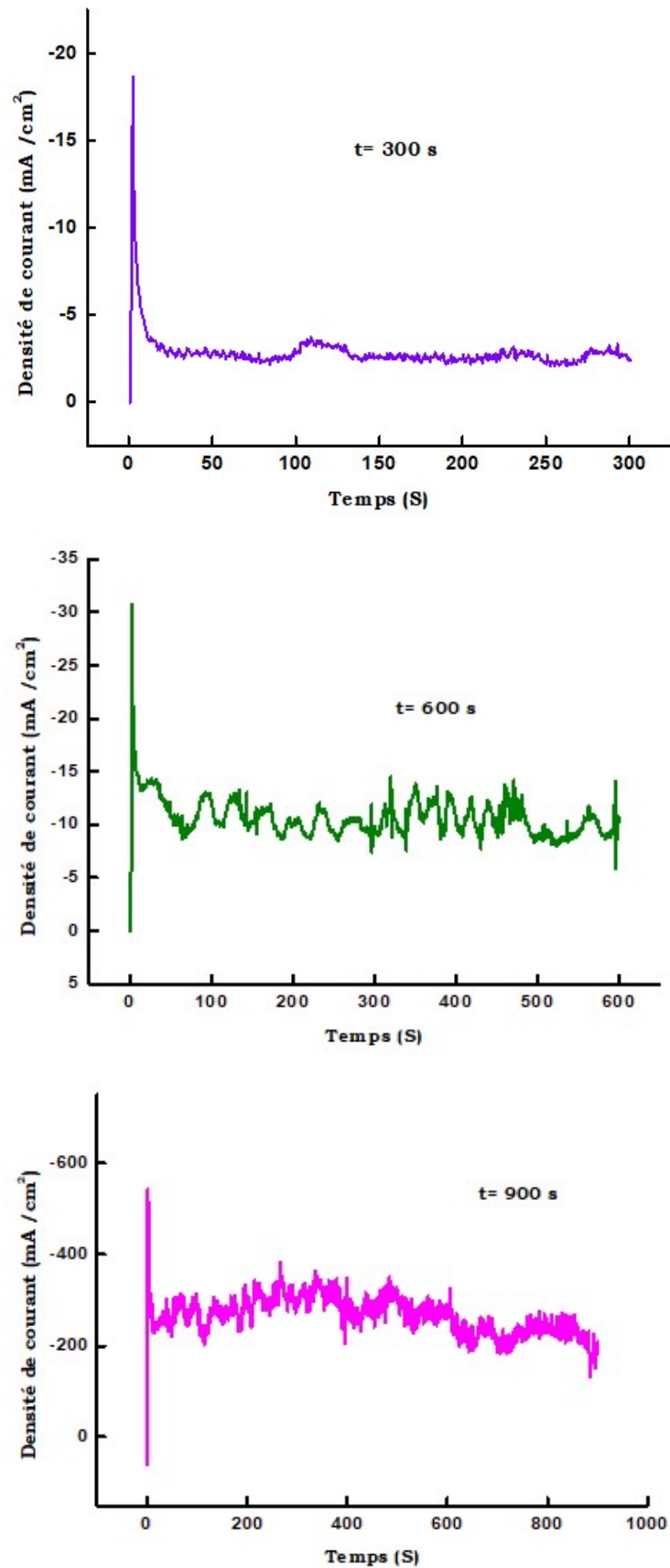


FIGURE 3.10- Chronoampérogrammes des couches minces de Cobalt déposée pendant différents temps de déposition

Il est remarqué que les chronoampérogrammes $I = f(t)$, pour les 3 temps de déposition étudiés, présentent en général la même allure.

La figure 3. 11 montre que l'évolution du courant en fonction du temps de déposition peut être décrite par trois régions différentes :

- (i) La première région où le courant augmente rapidement correspondant à la formation des premiers germes de Cobalt. Ces germes se forment indépendamment les uns des autres et les zones de propagation ne se chevauchent pas.
- (ii) Dans la deuxième région la valeur du courant continue l'augmentation pour atteindre la valeur maximale (i_{max}) après un temps maximal (t_{max}) Cette augmentation correspond à l'augmentation du nombre de germes sur la surface du substrat.
- (iii) La troisième région montre une légère diminution du courant suivi d'un palier où le courant demeure presque constant. À ce stade, se produit la croissance des germes déjà formés.

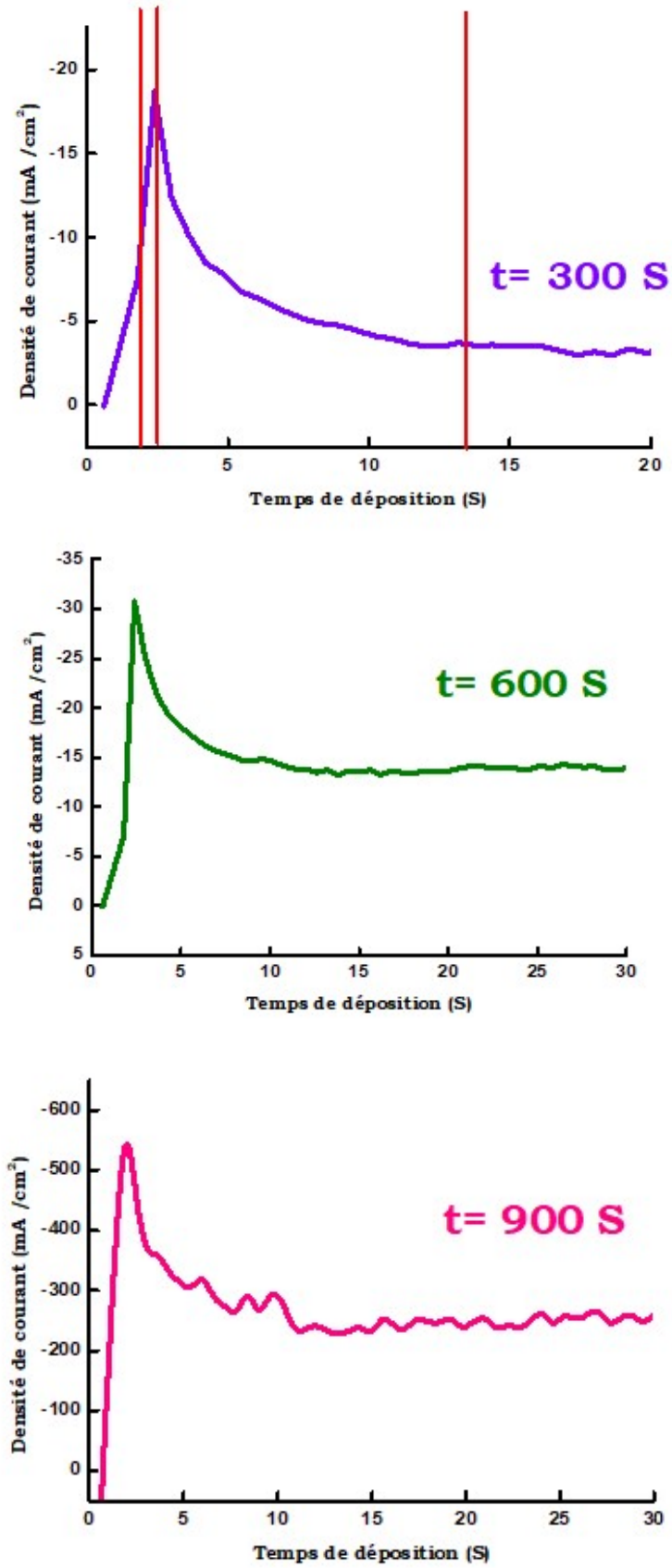


FIGURE 3.11- Chronoampérogrammes montrant les différentes régions

Il est généralement observé que les courbes de chronoampérométrie obtenues au cours de l'électrodéposition des couches minces métalliques pour différents temps de déposition, présentent une allure similaire à celle que nous avons obtenues. Ces études suggèrent que l'augmentation du courant observé peut s'expliquer par la formation des premiers germes appelée aussi phénomène de germination. Le courant diminue lorsque les zones de diffusion autour des cristaux formés se développent. Une fois développées, ces régions restent responsables de la prochaine étape qui est celle de la cristallisation.

Pour chaque temps de déposition, l'analyse des courbes de chronoampérométrie nous permet de déterminer les valeurs du courant maximal, i_{max} , et du temps maximal, t_{max} , correspondant. Les valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans le tableau 3. 7.

3.7.2.2 Détermination du coefficient de diffusion des ions de Cobalt sur Cu

Nous allons appliquer le modèle de Scharifker-Hills pour déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, Co, sur la surface du substrat en Cu pour différents temps de déposition. On peut remarquer que le mode de nucléation des cristallites de Cobalt sur le Cuivre est progressif aux premiers instants de déposition et tend vers un mode de type instantané ultérieurement.

Le coefficient de diffusion du Cobalt est déterminé en utilisant les équations de Cottrell ci dessous :

- Pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(nFC)^2} \quad (3.22)$$

- Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (3.23)$$

Où :

D : Coefficient de diffusion

C : Concentration de l'espèce électroactive

i_{max} : Courant maximal de transition en mode continu

t_{max} : Temps maximal relatif à i_{max}

n : Nombre des électrons échangés

F : Constante de Faraday

Tableau 3.7 : Coefficient de diffusion des ions de Cobalt sur Cu.

t (s)	$i_{max}(mA)$	$t_{max}(s)$	D ($cm^2.s^{-1}$)
300	18	2.4	$0.82 \cdot 10^{-5}$
600	30.65	2.4	$2.3 \cdot 10^{-5}$
900	543.01	2	9.710^{-3}

On observe que les valeurs du coefficient de diffusion du Cobalt augmentent avec l'augmentation du temps de déposition. Les valeurs du coefficient de diffusion obtenues pour les temps de déposition (300 et 600 s) sont proches de celle du coefficient de diffusion associé au Cobalt est égale à $1.8 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ [54].

L'électrodéposition des métaux à partir de solutions aqueuses est un processus hétérogène impliquant différentes étapes, dont le transport d'espèces électrodéposées solvatées de l'essentiel de la solution à la surface de l'électrode, suivi par leur réduction à l'interface électrode-solution avec la formation de noyaux. La croissance des noyaux peut se produire le long de la surface du substrat, conduisant à deux dimensions (2D) phases, ou s'étendent également perpendiculairement formant des dépôts tridimensionnels (3D) [55]. Palomar et al ont trouvé que le mode de croissance des couches minces Cobalt est tridimensionnel [56].

Dans le but d'identifier le mécanisme de nucléation du Cobalt à la surface de l'électrode, nous avons utilisé le modèle de Schariffker-Hills, en comparant les résultats expérimentaux et théorique. Les courbes représentant les variations $(i/i_m)^2$ des courants transitoires expérimentaux en fonction de (t/t_m) sont présentées sur la figure 3. 12 et l'allure de la courbe théorique est représentée sur la figure 3. 13.

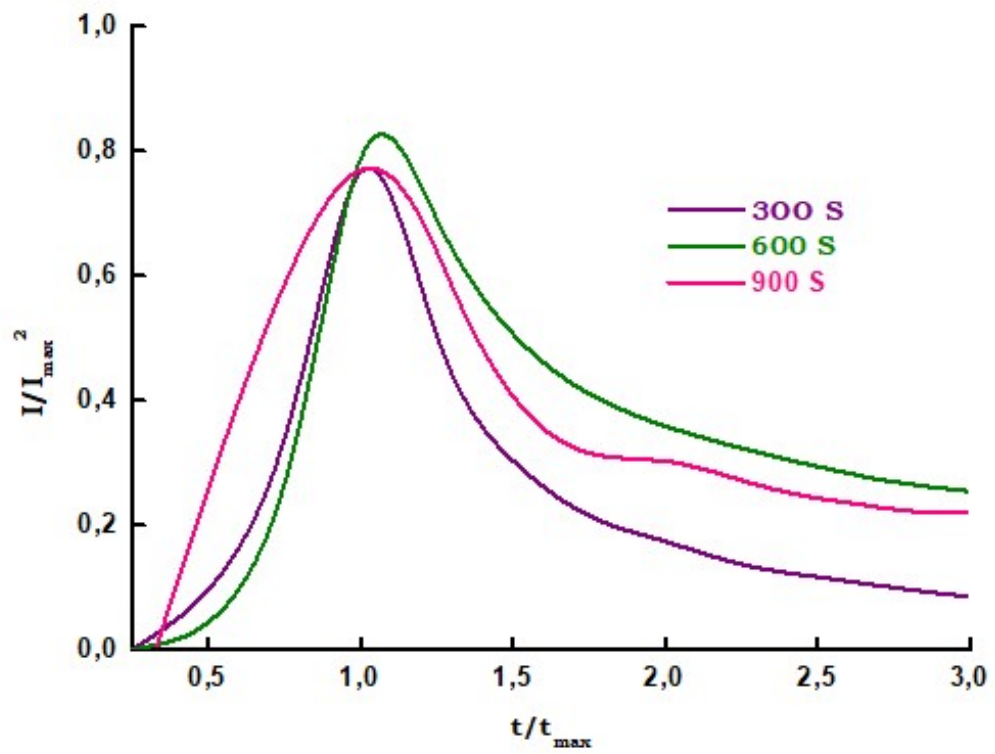


FIGURE 3.12- Variation de $(i/i_{\max})^2$ en fonction de t/t_{\max}

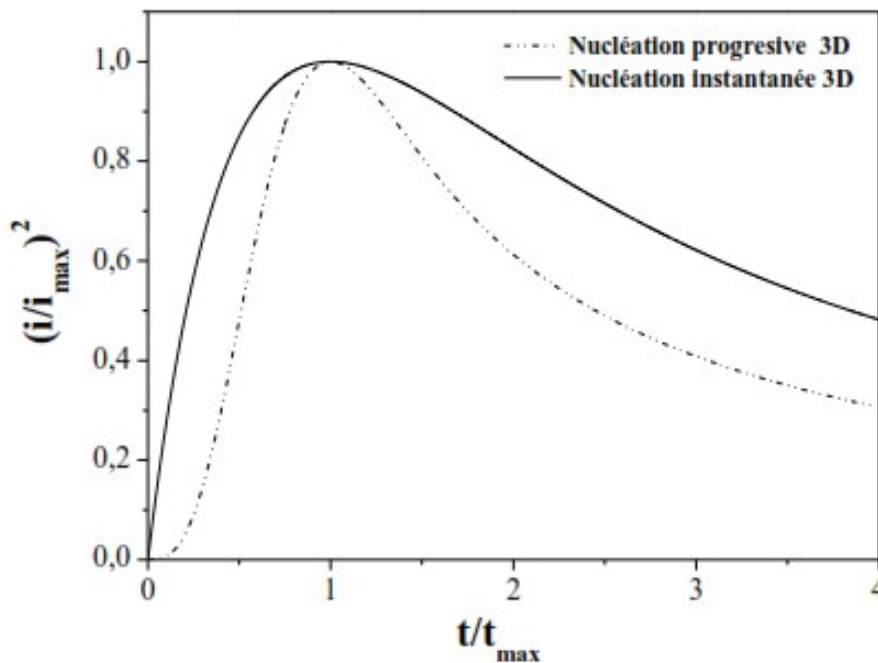


FIGURE 3.13- Courbes théorique de nucléation 3D selon les modèles définis par Schariffker-Hills [57]

En comparant les courbes expérimentales avec leurs homologues théoriques obtenues selon le modèle de Schariffker-Hills ; on peut conclure que la nucléation du Co est progressive pour les temps de déposition $t = 300$ s et 600 s, et elle est instantanée pour le temps de déposition $t = 900$ s.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail est consacré à l'étude des couches minces de Cobalt pur préparées par électrodéposition sur des substrats en Cu à partir d'un bain chlorure.

L'influence du temps de déposition, du pH de la solution et de la concentration du $CoCl_2$ dans le bain, sur l'état de surface des couches minces de Co a été étudié. Ainsi, les conditions d'élaboration des couches minces de Co avec les meilleurs états de surface ont été déterminées. Les dépôts de Co obtenus après un temps $t = 900$ s sont de bonne qualité et présentent une surface régulière, homogène, adhérente et compacte.

Les résultats obtenus montrent que la masse du Cobalt déposée, la vitesse de déposition l'épaisseur des couches de Co ainsi que le rendement de la réaction augmentent avec l'augmentation du temps de déposition.

L'étude par voltammétrie cyclique nous a permis de déterminer le domaine du potentiel de réduction des ions de Co. L'analyse des paramètres caractéristiques du voltamogramme ont montré que le système étudié est un système irréversible. Un croisement des branches cathodique et anodique sous forme d'une boucle a été également observé sur le voltamogramme indiquant que le processus de nucléation et de croissance prend place sur la première couche de Cobalt électro-déposée.

L'étude par chronoampérométrie nous a permis de déterminer le mécanisme de nucléation et de croissance des dépôts de Cobalt sur le Cuivre en se basant sur le modèle de Schariffker-Hills. Les résultats de cette étude ont montré que la nucléation suit un mode progressif pour les temps de déposition $t = 300$ s et 600 s. Un mode de croissance instantané contrôlé par la diffusion a été observé pour les couches déposées pendant 900 s.

L'analyse détaillée des maximums des courbes de chronoampérométrie a permis de déterminer le coefficient de diffusion D du Cobalt.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par d'autres moyens d'investigation (DRX et MEB) et d'établir le lien avec les propriétés structurales et morphologiques des couches de Co déposées.

Bibliographie

- [1] Y. Yu et al, *Materials Research Innovations*. 20, 4, 280 (2016).
- [2] P. Patnaik et al, *Mettallurgical and Materials Transactions B* (2015).
- [3] A. Sahari et al, *Materials Chemistry and Physics* 108, 345–352 (2008).
- [4] J. Garci et al, *Appl Electrochem* 39, 233–240 (2009).
- [5] R. Etchartal et al, chapitre, *L'enjeu des nanomatériaux* (2008).
- [6] <https://sites.google.com/site/nanotechnologietpe/les-differentes-applications/nanomatériaux>
- [7] J. R. Arthur, *Specimen handling, preparation, and treatments in surface characterization*. Plenum publishers, New York (1998).
- [8] L. Mechin, *Habilitation à diriger des recherches*, Université de Caen (2005).
- [9] A. Khan, *Thèse de Doctorat*, Université de Grenoble (2006).
- [10] F. Ynineb, *Thèse de Magister*, Université de Constantine (2010).
- [11] K. Seshan, *Handbook of thin film deposition, Processes and technologies*. xilliam Andrew publishing/Noyes New York (2002).
- [12] <https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>
- [13] K. Arezki et B. Athmane, *Mémoire de Master*, Université Mira – Bejaïa (2012).
- [14] N. Benchiheb, *Thèse de Doctorat*, Université Mentouri – Constantine (2015).
- [15] S. Tricot, *Thèse de Doctorat*, université d'Orléans (2008)
- [16] Y. Goutel, *Mémoire de Master*, Université Larbi Tébessi – Tébessa (2016).
- [17] J. H. Park et al, *Chemical Vapor Deposition*, ASM International (2001).

- [18] H. Moualkia, Thèse de Doctorat, Université Mentouri – Constantine (2010).
- [19] B. M. Mundotiya et al, chapter, Novel metal electrodeposition and the recent application.
- [20] J. Lao, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal (2007).
- [21] <http://www.upsud.fr/fr/les-formationen/les-formation-par-diplome/liscences/sciences-technologies-sant/liscences.mht>.
- [22] <http://www.person.Wanadoo.fr/michel/physique/couche/chap-cm5.htm.intro>.
- [23] Lenntech, Traitement de l'eau et de l'air France, Ed Elsevier, Pays bas (2005).
- [24] R. Foudil, Mémoire de Magister, Université de M'sila (2009).
- [25] T. Drebla, Mémoire de Magister, Université de Guelma (2012).
- [26] B. Le Gorrec, Chapitre, Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale (2005).
- [27] B. Trémillion, "Electrochimie analytique et réactions en solution", Eds Masson (1993).
- [28] C. Amatore, "Physical electrochemistry", Eds Rubinstein, Marcel Dekker, New York, (1995).
- [29] G. Gunnawardena et al, J. Electroanal. Chem. 138, p. 37. 30 (1982).
- [30] B. R. Scharifker et al, Electrochim. Acta. 28, 879 (1983).
- [31] M. Y. Abyanch, M, Electroanal. Acta. 530, 82 (2002).
- [32] M. Y. Abyanch et al, J. Electroanal. Acta. 45, 3323 (2000).
- [33] K. Wasa et al, livre, "Thin film materials technology-Sputtering of Compound Materials" William Andrew publishing (2004)
- [34] A. Sevcik, Chem. Com. 13, 49 (1948).
- [35] P. Delahy. Al, Chem. Soc. 75, 53 (1953).
- [36] H. Matsuda et al, Electrochem. 59, 494 (1955).
- [37] R. Nicholson et al, Chem. 36, 706 (1964).
- [38] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [39] N. Glinka, Chimie générale T2. Traduit du russe, édition Mir (1979).
-

- [40] Y. Bade. (Cuivrage électrolytique), techniques de l'ingénieur, M 1605, edn. 197. Acta 53 (1960).
- [41] A. Dessart et al, Chimie minérale, notions de chimie nucléaire. 2 (1979).
- [42] <https://www.lelementarium.fr/element-fiche/Cobalt>
- [43] L. Harbraken, Techniques de l'ingénieur, Propriétés de Cobalt et de ses alliages. M 505, 04.
- [44] E. Generalic, Copyright © 1998-2003 Cobalt. Tableau périodique des éléments.htm (2018).
- [45] M. I. Jeffrey et al, Minerals Engineering. 13, 1231 (2000).
- [46] J. S. Santos et al, Electrochimica Acta. 53 (1960).
- [47] E. M. Garcia et al, Journal of Power Sources. 185, 549–553 (2008).
- [48] H. I. Salim et al, Journal of Materials Science. 27 (7) 6786-6799 (2016).
- [49] L. Anicai et al, Transactions of the IMF. 93, 9 (2015).
- [50] G. Panzeri et al, Electrochemistry Communications. 103, 31–36 (2019).
- [51] A. R. Kim et al, The Minerals, Metals and Materials Society (2017). (2017).
- [52] J. T. Garcia et al, Anal. Chem. Acta. 602–187, 94 (2007).
- [53] E. Gomez et al, J. Electroanal. Chem. 615–213, 21 (2008).
- [54] E. Gomez et al, J. Electroanal. Chem. 397, 111 (1995).
- [55] L. H. Mendoza et al, J. Electronanal. Chem. 545, 39 (2003).
- [56] M. Palomar et al, Electrochimica Acta. 50, 4736-4747 (2005).
- [57] G. Milazzo et al « Tables of Standard Electrode Potentials » John Wiley Sons, New York (1978).
-