

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمى- برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé

**Electrodéposition du cuivre sur un support en or : Etude
des phénomènes de Nucléation - Croissance.**

Présenté Par :

- BOURENNANE Fatima Chaima.
- BOUSSAADIA Nour El Houda.

Le : 29 /06/2022

Jury de soutenance :

Président : KHELLADI M.Redha , Professeur, Univ BBA
Encadreur : CHIKOUCHE Imen , MCA, Univ BBA
Examineur : TENNAH Farid , MCB, Univ BBA

REMERCIEMENTS:

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, je tiens à remercier chaleureusement mon encadreur **Dr Chikouche Imene** pour ses précieux conseils et son aide dont elle a su faire preuve malgré ses charges académiques et professionnelles, ses orientations et ses encouragements durant toute la période du travail.

Je tiens à remercier également l'équipe du laboratoire de l'université de Sétif pour l'accueil chaleureux qu'ils nous ont bien voulu nous réserver.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail.

En fin de compte, je voudrais exprimer mes sincères remerciements, mon amour et mon dévouement à mon université, « l'Université Mohammed El-Bachir El-Ibrahimi », qui m'a embrassé pendant ces cinq années de la part des enseignants et des agents, en particulier pendant la période du Covid et j'espère que le monde se remettra de cette dernière.

Table des matières

Table des matières

Table des matières :

Liste des tableaux et des figures.....I
Liste des abréviations..... IV
Introduction générale.....1
Références bibliographiques.....3

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction4
I.2 Généralité sur le cuivre.....4
I.2.1 Introduction4
I.2.2 Propriétés du Cuivre.....4
I.2.2.a Propriétés électrochimiques.....4
I.2.2.b Propriétés physico-chimiques de cuivre.....5
I.2.2.c Propriétés Mécanique.....6
I.2.3 Utilisation et application.....6
I.3 L'électrodéposition.....7
I.3.1 Principe de L'électrodéposition.....7
I.3.2 Mécanismes d'électrodéposition9
I.3.2.1 Electrocrystallisation.....9
 a) Transfert de masse.....9
 ▪ La diffusion.....9
 ▪ La convection.....9
 b) Transfert de charge.....9
 c) Cristallisation.....10
I.4 Nucléation électrochimique et croissance.....11
I.4.1 Mécanismes de nucléation électrochimique.....11
I.5 Croissance.....12
I.5.1 Modèles classique de croissance.....12

a. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve).....	12
b. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber).....	12
c. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de StranskiKrastanov).....	12
I.6 Théorie de transitoire de courant.....	14
I.6.1 Modèle de Scharifker et Hills (Nucléation 3D).....	14
I.7 L'effet des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	16
a. pH du bain.....	16
b. Température	17
c. Concentration de l'électrolyte.....	17
d. Densité de courant.....	17
e. Durée de dépôt électrolytique	17
f. Nature du substrat.....	19
Référence.....	20

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction.....	23
II.2 Dispositifs Expérimentaux.....	23
II.2.1 Electrodes.....	23
a. Electrode de travail.....	23
b. Electrode auxiliaire (contre électrode).....	23
c. Electrode de référence	23
II.2.2 Description du milieu d'étude	24
II.3 Méthodes Expérimentales.....	24
II.3.1 Méthodes Electrochimiques d'élaboration	24
II.3.1.1 La Voltampérométrie cyclique (VC)	24
II.3.1.2 La Chronoampérométrie.....	25
II.3.2 Méthodes de caractérisations	27

II.3.2.1 Caractérisation Morphologique par Microscope à force atomique (AFM)	27
▪ Mode contact.....	28
▪ Mode tapping.....	28
▪ Mode non contact.....	29
Référence.....	30

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction.....	31
III.2 Etude électrochimique.....	31
III.2.1 Comportement électrochimique de Cu sur l'électrode d'Or.....	31
III.2.1.1 Etude par Voltampérométrie cyclique.....	31
III.2.1.2 Etude des différents paramètres d'électrodéposition	33
III.2.1.2.1 Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Cu	33
❖ Etude de la cinétique de cuivre.....	34
III.2.1.2.2 Effet de la concentration sur le comportement électrochimique de Cu	36
III.2.1.2.3 Effet de pH sur le comportement électrochimique de Cu.....	38
III.3 Etude par Chronoampérométrie	39
III.3.1 Effet du potentiel imposé sur le comportement électrochimique de Cu	39
III.3.2 Application du Modèle de SCHARIFKER-HILLS pour l'étude de la nucléation des dépôts de cuivre sur l'or	40
III.4 Caractérisation des dépôts de cuivre.....	41
III.4.1 Caractérisation Morphologique par microscopie à force atomique (AFM)	41
Référence.....	45
Conclusion générale	46

Liste des tableaux
Liste des tableaux

&
&

Liste des figures
Liste des figures

Liste des tableaux :

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : propriétés de cuivre.....6

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de balayage.....35

Tableau III.2 : Valeurs de i_{max} , t_{max} , N_{∞} et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Cu.....41

Tableau III.3 : les valeurs expérimentales de la rugosité RMS de cuivre mesurée par AFM (60 secondes à différents potentiels).....44

Tableau III.4 : les valeurs expérimentales de la rugosité de cuivre préparé à -0.3V.....44

Liste des figures :

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Diagramme tension-pH du Cuivre5

Figure I.2 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique.....8

Figure I.3 : Illustration des différentes étapes du transfert de charge..... 10

Figure I.4 : Schéma récapitulatif des étapes lors de l'électrocristallisation11

Figure I.5 : Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c)2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov13

Figure I.6 : Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D16

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat).....	24
Figure II.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques	25
Figure II.3 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	26
Figure II.4 : Images SEM d'une pointe standard utilisée en AFM.....	27
Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.....	28
Figure II.6 : Illustration du mode contact.....	28
Figure II.7 : Illustration du mode tapping.....	29
Figure II.8 : Illustration du mode non contact	29

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Voltampérogramme cyclique sur une électrode d'Or pour 10^{-2} M du (CuCl ₂ , 2H ₂ O) et 10^{-1} M du KC, vitesse de balayage =100 mV/s ,pH=4.6.....	32
Figure III.2 : Voltampérogramme cyclique 10 cycles sur une électrode d'Or pour 10^{-2} M du (CuCl ₂ ,2H ₂ O) et 10^{-1} M du KCl, vitesse de balayage =100 mV/s, ph=4.6.....	33
Figure III.3 : Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Cu : 200mV/s,100mV/s,50mV/s,20mV/s et 10mV/s.....	34
Figure III.4 : Variations de l'intensité du pic de réduction du cuivre en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.....	35
Figure III.5 : Effet de la concentration sur le comportement électrochimique du cuivre :	

Liste des tableaux et des figures

$2 \times 10^{-1}M, 10^{-1}M, 10^{-2}M$ et $10^{-3}M$ 36

Figure III.6 : Voltammogrammes cycliques sur une électrode d'or à différentes concentrations de CuCl_2 : a) $10^{-3}M$ b) $10^{-2}M$ c) $10^{-1}M$ d) $2 \times 10^{-1}M$ Vitesse de balayage = 100 mV/s.....37

Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques tracés sur une électrode en or à différents pH : 3.2, 4, 4.6, 9.8 et 11.....38

Figure III.8 : Courbes courant-temps de l'électrodéposition de Cu sur Au à différents potentiels imposés : -0.6, -0.7, -0.8 et -0.9 V/ECS.....39

Figure III.9 : Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Sharifker-Hills lors de l'électrodéposition du cuivre sur l'or.....40

Figure III.10 : Images AFM en 2D et 3D de cuivre électrodéposé sur des substrats en argent : a) -0.3 V à 40 secondes ; b) -0.3 V, c) -0.5 V et d) -0.6 V à 60 secondes.....43

Liste des Abréviations

Liste des Abréviations

Liste Des Abreviations

ENH : électrode normale à hydrogène

pH : potentiel d'hydrogène

E^0 : Potentiel standard

Cu : cuivre métallique

Cu^+ : Cuivre ionique monovalent

Cu^{2+} : Cuivre ionique bivalent

M : espèce métallique

M^{n+} : ion métallique

$a_{M^{n+}}$: L'activité de l'ion M^{n+}

F : la constante de Faraday (96500 C/mol)

T : la température absolue

R : la constante des gaz parfaits

n : nombre des électrons

η : surtension d'électrode

E_d : potentiel de dépôt

$E_{M^{n+}/M}$: potentiel d'équilibre électrochimique

2D : croissance bidimensionnelle

3D : croissance tridimensionnelle

$\Psi_{Mads - S}$: énergie de liaison Me adatome – substrat

$\Psi_{Mads - M}$: énergie de liaison Me adatome – métal

Δa : Désaccord de maille

D : coefficient de diffusion

C : concentration des ions métalliques

i : densité du courant ($A.cm^{-2}$)

i_{\max} : Densité du courant maximum ($A.cm^{-2}$)

t : temps (s)

t_{\max} : temps maximal

N_0 : nombre de site actifs

ρ : la masse volumique (mg/cm^3)

A : surface de l'électrode en cm^2

ECS : électrode au calomel saturé

KCl : chlorure de potassium

I_{pa} : courants du pic anodique

I_{pc} : courants du pic cathodique

$E_{pa/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique

$E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

AFM : la microscopie à force atomique

RMS : la rugosité moyenne

Introduction Générale
INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Comprendre la cinétique de l'électrodéposition du cuivre dans le milieu aqueux est intéressant pour l'industrie du cuivre. Aux stades d'extraction et de purification, l'électroraffinage de l'anode de cuivre et l'électrodéposition du cuivre sont des étapes essentielles.

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode [1].

Un aspect fondamental des procédés d'électrodéposition est l'étape initiale de la formation de la phase, généralement appelée électrocristallisation. Cette étape est normalement associée au processus bi- ou tri-dimensionnel où le nombre de noyaux formés sur la surface de l'électrode dépend fortement de la surtension. Le mécanisme de nucléation a deux formes limites : (a) nucléation instantanée, lorsque tous les noyaux sont formés immédiatement après l'application d'un potentiel, ou (b) nucléation progressive, lorsque les noyaux se forment de façon continue suivant une cinétique du premier ordre après application de la tension.

En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, possibilité d'utiliser des substrats de géométries complexes, gamme de températures et de vitesses d'élaboration simples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel [2].

La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies à cause de ses utilisations dans de différents domaines tels que l'agriculture et l'industrieetc.

L'électrocristallisation du cuivre sur différents substrats est un sujet d'une grande importance technologique puisque ce procédé a été utilisé dans l'industrie pour la fabrication de cartes de circuits-intégrés ainsi que des revêtements protecteurs et décoratifs. En outre, la phase initiale de dépôt de Cu peut servir comme modèle approprié pour les études d'électrocristallisation.

L'objectif de ce travail de mémoire est d'étudier et de caractériser les multiples étapes impliquées dans l'électrodéposition du cuivre, avec une attention particulière à l'étude du mécanisme de la nucléation du dépôt de cuivre sur une électrode noble en or.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à un exposé détaillé sur des généralités de cuivre, des notions de base sur les mécanismes fondamentaux de l'électrodéposition, telle que le phénomène de nucléation-croissance ainsi que les différents facteurs influents sur l'électrodéposition.
- ✓ Le deuxième chapitre, décrit les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes et techniques utilisées, à savoir : la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie, et la microscopie à force atomique (AFM).
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus concernant l'étude électrochimique (le phénomène d'électrodéposition telle que le mécanisme de nucléation du cuivre) et les résultats de caractérisations réalisées sur les différents échantillons ; telle que la microscopie à force atomique (AFM).

Nous clôturons ce travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques :

[1]L. Achouri, «étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide », Thèse magister, université d'Annaba, (2017).

[2]E. Aidaoui, « L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra,(2020).

Chapitre I :
ՇՐՈՒՄԻՆԻ I :

Etude bibliographique
ԷՒՊԳՆ ԲԻԲԼԻՕԳՐԱԳՐԻԱՆԵ

I.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de donner une présentation générale du procédé d'électrodéposition. Il détaille en particulier le cuivre, son histoire, l'intérêt qu'il suscite et ses propriétés justifiant leur utilisation dans plusieurs domaines. Nous nous intéresserons également au processus d'électrolyse nécessaire à l'obtention des revêtements du cuivre.

Enfin, nous terminons ce chapitre par un aperçu du processus de germination et de croissance des revêtements électrolytiques et sa modélisation.

I.2 Généralité sur le cuivre :

I.2.1 Introduction :

Le cuivre est un des métaux les plus anciennement employés par l'homme. Des objets en cuivre datant du neuvième millénaire avant Jésus-Christ ont été retrouvés en Irak. Sa métallurgie semble dater du cinquième millénaire, et son importance historique est telle que l'un de ses alliages, le bronze, a donné son nom à une période préhistorique (3500 ans à 1800 ans avant Jésus-Christ) [1].

Ce métal très courant est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques [2]. Il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif [3].

Actuellement avec une consommation mondiale de plus de 11 millions de tonnes par an c'est, après l'aluminium, le deuxième métal non ferreux le plus utilisé [1].

I.2.2 Propriétés du Cuivre :

I.2.2.a Propriétés électrochimiques :

Le cuivre est un métal peu oxydable, présente deux degrés d'oxydations possibles : Cu (+I) et Cu (+II). Le potentiel standard du couple (Cu²⁺/Cu) 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 noircit 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 formation superficielle d'oxydes (Voir le diagramme tension- pH, figure I.1).

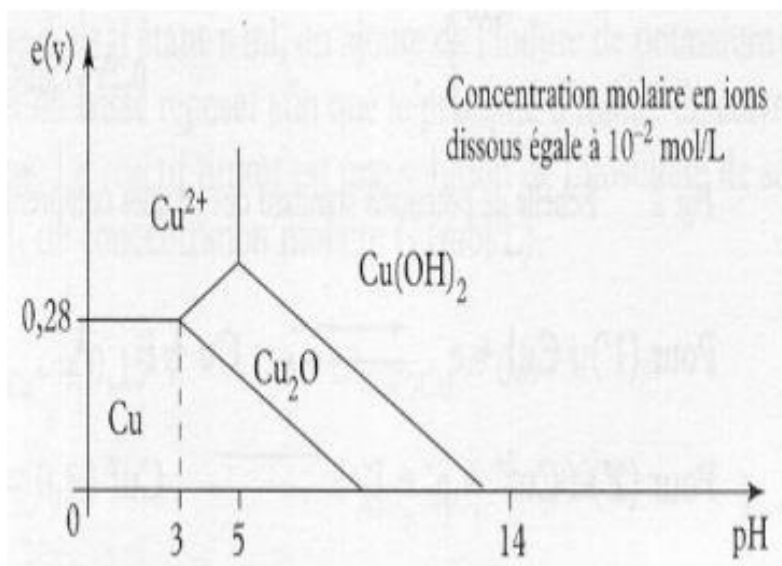


Figure I.1 : Diagramme tension-pH du Cuivre [4].

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 est excessivement réduit et son potentiel d'équilibre est très abaissé (- 1,1 V/E.N.H) [5].

I.2.2.b Propriétés physico-chimiques de cuivre :

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique 29 et de symbole Cu. Il appartient à la famille des métaux de transition de structure électronique [Ar] 3 d¹⁰ 4 s¹. Il est plus employé industriellement grâce à ses propriétés remarquables (excellent conducteur de l'électricité). Le cuivre est utilisé sous forme de dépôt dans l'application électrique, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique. Les différentes propriétés de cuivre sont indiquées dans le tableau I.1 [6].

Tableau I.1 : propriétés de cuivre [6].

<i>Propriétés chimiques</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire (g/mol)	63,55
Etat d'oxydation	0, +1, +2
Electronégativité (Pauling)	1,9
Masse volumique (g/cm ³)	8,96
<i>Propriétés physiques</i>	
Température de fusion (C°)	1084 ,62
Température d'ébullition (C°)	2562
Conductivité thermique (W/m.K)	401
Conductivité électrique (S/m)	59,6× 10 ⁺⁶
Structure cristallographique	Cubique à face centrée
<i>Propriétés Thermodynamique</i>	
Energie de fusion (Kj/mol)	13,05
Energie de vaporisation (Kj/mol)	300,3
Chaleur massique (J/kg.K)	380
<i>Propriétés électrochimique</i>	
Potentiels normaux d'oxydo-réduction (E ⁰ (V) / ENH) (Cu ²⁺ /Cu) (Cu ²⁺ /Cu ²⁺) (Cu ⁺ /Cu ⁰)	+0,34 +0,17 +0,52

I.2.2.c Propriétés Mécanique :

Les caractéristiques mécaniques du métal sont moyennes. Elles le situent loin derrière l'acier, mais avant les métaux mous (zinc, plomb, étain). Sa dureté est de 3 sur l'échelle de Mohs. Sa résistance à la traction est faible et son allongement important. Les propriétés mécaniques du cuivre sont favorables à sa mise en forme à chaud et à froid.

Le cuivre et ses alliages présentent cette intéressante particularité que leurs caractéristiques mécaniques s'améliorent lorsque la température baisse. De cela découle leur utilisation comme matériaux cryotechniques dans l'industrie des gaz liquéfiés [7].

I.2.3 Utilisation et application :

Les grecs possédaient également des techniques de coulée du bronze, hautement élaborées, dont le principe est encore utilisé aujourd'hui pour les coulées de précision. L'invention de la poudre à canon devait conduire à l'emploi du bronze en grandes quantités pour l'artillerie.

Les premiers instruments scientifiques, boussoles, balances et une grande partie des pièces métalliques employées à bord des navires étaient en cuivre ou en laiton, alliage de cuivre et de zinc. On trouve souvent du cuivre dans les chaudières, les tuyaux et les soupapes. Lorsqu'il est à l'air et à l'eau, ce métal se couvre graduellement d'une patine, à savoir une fine couche de carbonate qui donne aux canalisations leur teinte verdâtre. De fait, c'est le cuivre qui confère à la toiture des édifices du parlement canadien sa célèbre couleur verte.

De grande quantité de cuivre électrolytique (près de 40% de la production totale) sont utilisés pour la fabrication de câbles électriques et divers équipements industriels [8,9].

I.3 L'électrodéposition :

Le dépôt électrochimique de métaux est l'un des sujets les plus anciens dans le cadre de l'électrochimie ou la galvanoplastie. Il a été utilisé pour la production de différents revêtements décoratifs et fonctionnels. L'électrodéposition d'un métal a lieu aux interfaces électrode/électrolyte sous l'influence d'un champ électrique pour transformer l'ion métallique de l'électrolyte à l'état métallique sur la surface de l'électrode [11].

I.3.1 Principe de L'électrodéposition :

Comme pour les dépôts plans, différents modes de synthèses électrochimiques sont envisageables : modes potentiostatique et potentiostatique en configuration continue ou pulsée. De manière courante, le mode potentiostatique est le plus utilisé pour la synthèse des métaux ou des alliages. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse qui contient des ions mobiles, donc elle est conductrice du courant électrique. L'électrode est une surface conductrice en contact avec l'électrolyte.

Le dépôt électrochimique d'un métal sur une surface d'électrode implique trois étapes; (i) transport des ions métalliques hydratés du cœur de la solution vers l'interface électrode/électrolyte, (ii) adsorption de ces ions métalliques sur la surface de l'électrode, et enfin (iii) le transfert de charge à la surface résultant de la réduction des ions métalliques [10, 11].

Les processus de dépôt/dissolution sont fortement minimisés et localisés sur un petit nombre de « sites actifs » sur la surface métallique.

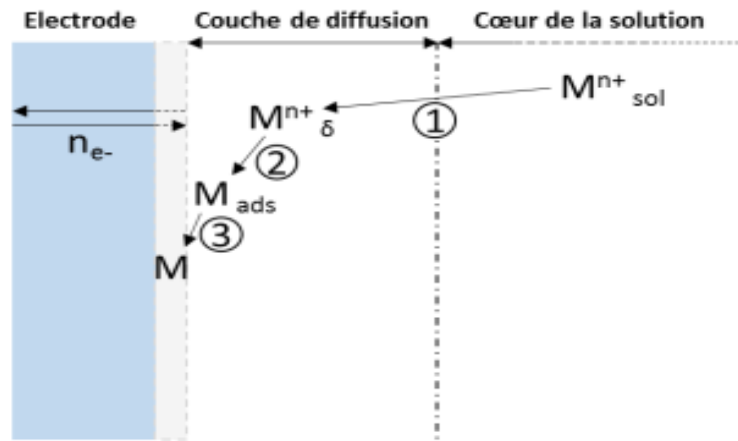
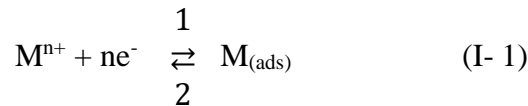


Figure I.2 : Les différentes étapes d'une réaction électrochimique[10].

Le transfert de charge à l'électrode se caractérise par l'échange de charges électriques durant la réaction électrochimique. Durant cette étape, l'ion métallique en solution est réduit à la cathode selon la demi-réaction suivante :



L'équation (I-1) est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{M^{n+}/M} = E^{\circ}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{n_e - F} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad (I-2)$$

- E^0 : le potentiel standard du couple Ox/Red (V),
- R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
- T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),
- n : le nombre d'électrons mis en jeu,
- F : la constante de Faraday ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),
- a : l'activité du réactif ou du produit.

Il convient d'introduire la notion de surtension (η) qui se définit comme la différence entre le potentiel de dépôt E_d et le potentiel d'équilibre.

$$\eta = E_d - E_{M^{n+}/M} \quad (I-3)$$

I.3.2 Mécanismes d'électrodéposition :

I.3.2.1 Electrocrystallisation :

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (I-1) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocrystallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

a) Transfert de masse :

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transport de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- **La migration :**

Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

- **La diffusion :**

Les ions se meuvent également 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.

- **La convection :**

Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

b) Transfert de charge :

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

Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris . Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure I-3 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

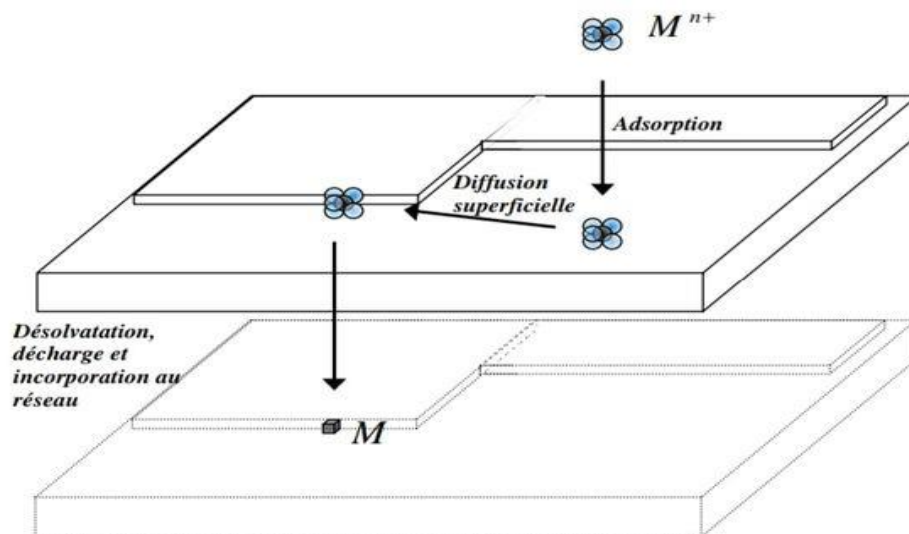


Figure I.3 : Illustration des différentes étapes du transfert de charge [12].

c) Cristallisation :

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [12].

I.4 Nucléation électrochimique et croissance :

Le processus d'électrocristallisation se déroule sous compétition permanente entre les phénomènes de germination et de croissance. De la prédominance de l'une de ces étapes résultera des microstructures de revêtements pouvant être très différentes. L'étude des premiers instants de formation des revêtements électrolytiques est donc d'une importance capitale dans la prédiction de la microstructure finale des revêtements. On s'intéressera ici à la nucléation et aux stades initiaux. La nucléation est la première étape de formation du dépôt, débutant lors du transfert de charge. Les espèces électroactives qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatoms puis se regroupent en petits groupes appelés germes, illustrée par l'étape I (figure I-4). Les germes du dépôt se forment par ajout d'adatoms ou d'autres germes au niveau des défauts existants à la surface du substrat afin d'atteindre une taille critique. Les adatoms (ou adions) sont des entités non stables, c'est pourquoi ils diffusent à la surface pour former des clusters [13, 14].

La forme des germes est déterminée par l'agencement énergétiquement le plus favorable, caractérisée par deux paramètres :

- transfert des atomes à la surface
- énergie nécessaire à la création de la surface du germe [13,15].

de la croissance [10].

I.4.1 Mécanismes de nucléation électrochimique :

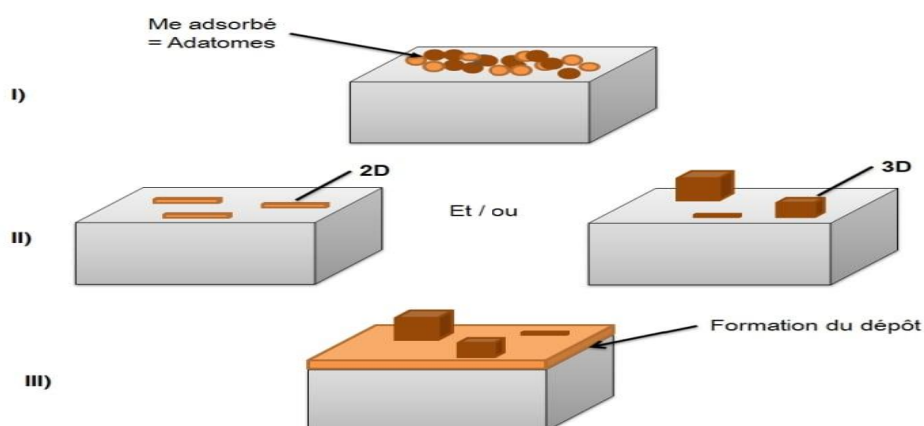


Figure I.4: Schéma récapitulatif des étapes lors de l'électrocristallisation [13].

I.5 Croissance :

La dernière étape dans le procédé de l'électrodéposition est l'étape de croissance (coalescence) dans laquelle les îlots commencent à se grossir et se regrouper [19]. Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et Stranski- Krastanov. Ces modèles dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome/substrat (énergie d'adhésion). Ainsi que le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat.[20].

I.5.1 Modèles classique de croissance :

a. Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve) :

Ou couche par couche. Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, (fig. I.5a)[19,21].

b. Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber) :

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plans atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat est inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, (fig. I.5. b) [22].

c. Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de StranskiKrastanov) :

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots (fig. I.5.c) [22].

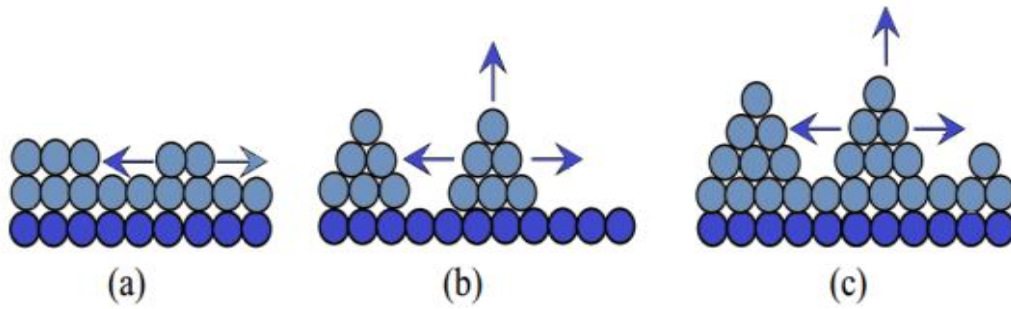


Figure I.5: Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov[22]).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison M adatome-substrat (Ψ_{Mads-S}) et M adatome-métal (Ψ_{Mads-M}) ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt. Ce désaccord est déterminé comme suit[20,23] :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\alpha f - \alpha s}{\alpha s} \quad \text{I-12}$$

Où a et f le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et s le paramètre de maille du substrat.

1) Lorsque $\Psi_{Mads-S} < \Psi_{Mads-M}$ seul un dépôt en surtension est possible. La croissance est du type Volmer-Weber et induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D). Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.

2) Lorsque $\Psi_{Mads-S} > \Psi_{Mads-M}$: un dépôt en sous tension est possible conduisant à la formation d'une monocouche. Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat (mode couche par couche ou Frank Van der Merve).

Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre en régime surtension par la formation de plusieurs monocouches complètes ou incomplètes avant la nucléation d'îlots 3D ou mode Stranski-Krastanov [20,24].

I.6 Théorie de transitoire de courant :

I.6.1 Modèle de Scharifker et Hills (Nucléation 3D) :

Le mode de la nucléation tridimensionnelle a été développé par Scharifker et Hills en 1983 [6,18]. Ces auteurs considèrent que chaque germe, supposé hémisphérique, et développe autour de lui une zone appelée la zone de diffusion. Aux premiers instants du dépôt, la zone de diffusion est hémisphérique, par contre au temps plus long la zone de diffusion se chevauche pour donner lieu à une surface effective plane et le transfert de masse devient linéaire lors de premiers instants de formation de dépôt. Dans ce cas, le flux de diffusion et le courant de croissance peuvent être alors exprimés en termes de diffusion linéaire et semi-infinie. D'après ce modèle, il y a une compétition entre la croissance 2D et 3D en fonction de temps c'est à dire les premiers germes croissent d'une manière bidimensionnelle sur le premier plan de la surface au court temps, mais lorsque le temps devient important, les germes se développent perpendiculairement à la surface de l'électrode (3D) [6].

Scharifker et Hills [18, 25] ont développé un modèle théorique pour la théorie de nucléation Tridimensionnelle pour laquelle des courbes chronoampérométriques ont été modélisées. Selon ce modèle, la dépendance de la densité du courant de déposition en fonction du temps est donnée par les relations suivantes :

- Pour une nucléation instantanée :

$$I(t) = nFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} [1 - \exp(-N_0 \pi K D t)] \quad (\text{I-13})$$

$$\text{Où: } k = \left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{1/2} \quad [\text{16}] \quad (\text{I-14})$$

D'après Gunawardena et al. [25-17], au premier temps de nucléation, la relation $i = f(t)$

Devient :

$$i(t) = n F D^{3/2} C^{1/2} N_0 K t^{1/2} \quad (\text{I-15})$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \quad (\text{I-16})$$

Dans ce modèle le nombre total de densité des sites actifs (N_0) formé à la surface de l'électrode est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFC}{i_{max} t_{max}} \right)^2 \quad (I-17)$$

- Pour une nucléation progressive :

$$i(t) = nFC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0 \pi K' D t^2}{2}\right) \right] \quad (I-18)$$

Où: $k' = \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2} \quad [16] \quad (I-19)$

Au premier temps de nucléation, la relation $i = f(t)$ devient [26]:

$$i(t) = n F D^{3/2} C^{1/2} N_0 K t^{3/1} \quad (I-20)$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598 (nFC)^2} \quad (I-21)$$

Dans ce modèle la vitesse de nucléation (AN_0) peut être aussi déterminée par la relation ci-dessous :

$$AN_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{nFC}{i_{max}^2 t_{max}^3} \right)^2 \quad (I-22)$$

Pour identifier le mode de nucléation, nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations qui relient la densité du courant (i) à $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$ respectivement, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion limitante s'établisse ($t < t_{max}$):

- $i = f(t^{1/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, Contrôlée par la diffusion.
- $i = f(t^{3/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, Contrôlée par la diffusion.

Afin de distinguer entre ces deux processus de nucléation (instantanée et progressive) [25 ,18], les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) .

- Nucléation instantanée :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 0.9542 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right)\right]^2 \quad (I-23)$$

- Nucléation progressive :

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right)\right]^2 \quad (I-24)$$

Les transitoires normalisés théoriques de ces équations sont montrées sur la figure (I.6). Les résultats expérimentaux sont confrontés aux courbes théoriques décrites précédemment pour une nucléation instantanée et progressive respectivement.

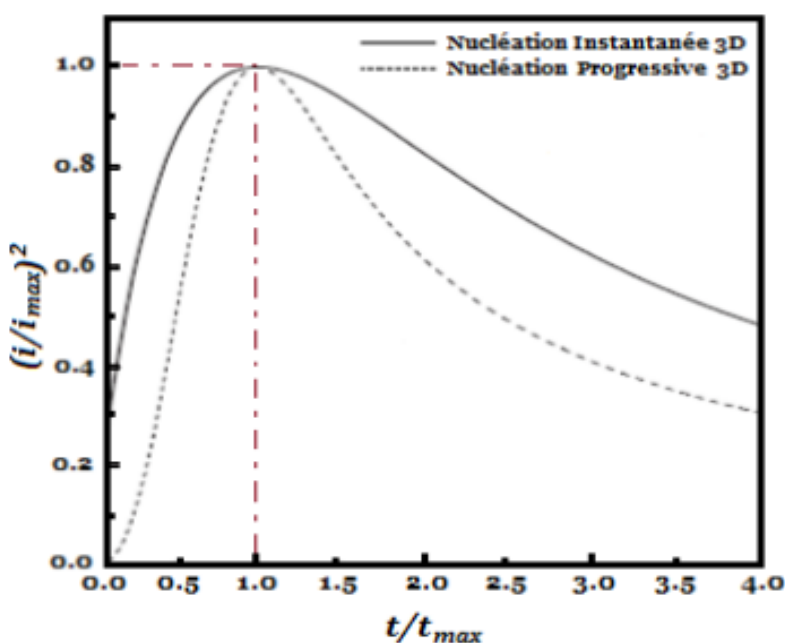


Figure I. 6 : Courbes théoriques d'une nucléation tridimensionnelle 3D [25].

I.7 L'effet des différents facteurs sur l'électrodéposition :

Les effets susceptibles de conditionner la qualité d'un dépôt électrolytique sont nombreux et différents et parmi ces effets :

a) pH du bain :

Le pH joue un rôle important dans l'électrodéposition des métaux. Dans des bains de nickelage, un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions

d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons. Cela permet d'éviter les modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [27,28].

b) Température :

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance des cristaux. Ainsi, elle favorise une croissance de petits cristaux [29].

c) Concentration de l'électrolyte :

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent[30,31].

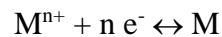
d) Densité de courant :

La densité de courant a une influence très marquée sur la structure du dépôt. Plus elle est élevée, plus la structure de dépôt est fine. La concentration de l'espèce électroactif dépend de sa diffusion et donc son renouvellement, mais il existe une limite au-delà de laquelle le dépôt est brûlé, cette limite est atteinte lorsque l'espèce électroactif n'est plus suffisamment approvisionnée. Il peut se faire aussi que l'on atteigne une tension de la cathode ou un autre processus de réduction ait lieu comme le dégagement d'hydrogène [32].

e) Durée de dépôt électrolytique :

Le calcul du temps de dépôt électrolytique est un élément important qui permet de planifier la production et de calculer le coût de revient du traitement de surface.

On souhaite déposer un métal M par voie électrolytique. La réaction du dépôt est du type :



Le temps de dépôt est donné par la relation :

$$t = \frac{S \cdot e \cdot \rho}{M} \frac{n}{IR_f} \cdot 96500 \quad (I.25)$$

avec :

t : Temps (s) ;

e : Epaisseur du dépôt (cm) ;

ρ : Masse volumique (g/cm³);

S : Surface du dépôt (cm²) ;

M : Masse molaire du métal (g) ;

n : Nombre d'électrons mis en jeu ;

I : Intensité (A) ;

R_f : Rendement de la réaction.

A noter qu'il est usuel pour des raisons pratiques de calculer la surface en dm² et l'épaisseur en μ m et d'utiliser un temps en minute. Il faut donc pour cela utiliser la relation suivante :

$$f) \quad t = \frac{S \cdot e \cdot \rho}{M} \frac{n}{IR_f} \cdot 1608 \quad (I.26)$$

Avec :

t : Temps (min) ;

e : Epaisseur du dépôt (μ m) ;

ρ : Masse volumique du dépôt (g/cm³);

S : Surface du dépôt (dm²) ;

M : Masse molaire du métal déposé (g) ;

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;

I : Intensité (A) ;

R_f : Rendement de la réaction [33]

f) Nature du substrat :

Si le matériau à déposer est moins différent de celui du substrat, l'adhérence sera plus forte. Deux matériaux très différents, ex : la céramique sur un métal ou bien la céramique sur un polymère, l'adhérence est presque nulle (pas des liaisons entre les deux), dans ce cas on cherche à créer des surfaces rugueuses sur le substrat [34].

Référence bibliographiques :

- [1] J. L.Vignes, A.Khodan, P.Ailloud ,D.Grass , « Une vie de cuivre : Expériences de chimie sur l'élaboration et les propriétés d'un matériau ». Bull. Union Phys., Paris, 790 791, 9-34, (1997).
- [2] A.Olivier, « Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisie.
- [3] Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. « Manual de Mineralogía de Dana ».Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp
- [4] Yves Bade. « Cuivrage électrolytique », tech de l'ing, M 1605, edn (1979).
- [5] A.Dessart-J.Jodogne-J.Paul. Chimie minérale, notions de chimie nucléaire.T2.édition (1979).
- [6] F.kesri, « Contribution à l'étude de l'électrodéposition de l'étain et à la co-déposition de l'étain par voie électrolytique », thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma (2020) .
- [7]D.I. Gady. « Toxicologie du cuivre : Application à l'eau de de boisson »,Thèse d'Etat de Docteur En Médecine, Université de Limoges (2000) .
- [8] H. Kheraz, « Contribution a l'étude électrochimique des dépôts du nickel sur le cuivre » , Mémoire de Magistère, Université Abderrahmane Mira – Bejaia (2010) .
- [9]N. Glinka, Chimie générale T2. Traduit du russe, édition Mir (1979).
- [10] A. NEVERS, « Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain : nucléation, croissance et structures cristallines », thèse de doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté Ecole doctorale Carnot-Pasteur (2017).
- [11]F.Touri, « Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxydes et d'alliages de zinc. », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Setif -1 (2018).
- [12] J.Mallet, « Electrodeposition et propriétés magnétiques de nanofils d'alliage $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ », thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2005) .

- [13] C. Meudre, «Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d'additifs organiques à base de gélatine », thèse de doctorat, l'Université de Franche-Comté (2015).
- [14] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, 2nd ed. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey (2006).
- [15] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Wiley-VHC Ed 1 (1996) 410.
- [16] Dehchar, C., Chikouche, I., Sahari, A., & Zouaoui, A. (2019). Early stages of copper microparticles electrodeposition on polypyrrole film. *Composites Communications*, 11, 52-55.
- [17] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [18] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 (1983) 879.
- [19] H. Faid, « Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1 (2018).
- [20] K. Zaoui, C. Charif, « Effet de la nature de solvant sur les propriétés d'électrodépôts de l'alliage Co-Ni », Mémoire de Magistère, Université Mohamed El Bachir El ibrahimi –Bordj (2018).
- [21] L.Nzoghe Mendome, « Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques *magnétiques* », thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne,(2007).
- [22] E.Aidaoui, « L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2020).
- [23] A. Milchev, «*Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*», Kluwer Academic Publishers. (2002).
- [24] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335 (32), (1995).

- [25] M. Allam, « Synthèse et caractérisation de matériaux d'électrode à base de nickel à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par voie électrochimique », thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf de M'sila, (2018).
- [26] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, J. Electroanal. Chem., 130 (1981) 99 .
- [27] A. Mekkaoui, « Electrodeposition et Caractérisation des couche mince Nanostructurees a base D'oxydes», thèse de doctorat, Université mohamed Khider-Biskra,28(2018).
- [28] D. Landot, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [29] I. Abacha, « Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif 1, (2020).
- [30] S.Marmi , « Comportement a la Corrosion des Revêtements a base de nickel et de chrome sur des substrats de cuivre », thèse de doctorat, Université mohamed Khider-Biskra,43(2017).
- [31] S. Glasstone, Electrochimie des Solutions, Felix Alcan, Paris, 1936.
- [32] I. Djaghout . « Etude de l'influence des additifs organique sur les proprietes des depots Electrolytiques de Nickel », thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, (2016).
- [33] L. Ghelani, «Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier », thèse de Doctorat, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, (2018).
- [34] R.Asseli, « Synthèse et caractérisation de matériaux à base de NickelRaney dopé aux éléments à effet électro-catalytique dans la production de l'hydrogène par électrolyse », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif1, (2020).

Chapitre II :
СНАВІТКЕ II :

Partie Expérimentale
Ча́стина Експериментальна

II.1 Introduction:

Dans ce chapitre nous allons décrire d'une part le dispositif expérimental de l'électrodéposition à savoir : la composition du bain électrolytique, les électrodes utilisées, les et les conditions opératoires utilisés fixer une bonne démarche expérimentale. Et d'autre part, présenter les différentes techniques d'élaboration comme la voltammétrie cyclique et la Chronoampérométrie et ainsi que les méthodes de caractérisation structurale et morphologique.

II.2 Dispositifs Expérimentaux :

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un appareil EClab SP-300 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat-galvanostat. La cellule électrochimique est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure II.1).

Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes.

II.2.1 Electrodes :

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- a) **Electrode de travail:** est un disque en or (Au) de $0,07 \text{ cm}^2$ de surface (3mm de diamètre). Avant chaque manipulation, l'électrode est bien nettoyée par un polissage à l'aide d'une pâte diamantée ($1 \mu\text{m}$), ensuite est rincée avec de l'eau distillé et séchée avec du papier joseph.
- b) **Electrode auxiliaire (contre électrode):** est un fil de platine.
- c) **Electrode de référence:** électrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température ambiante 25 C° est égal à 0.244 V/ENH . Comme électrolyte une solution saturée en KCl.

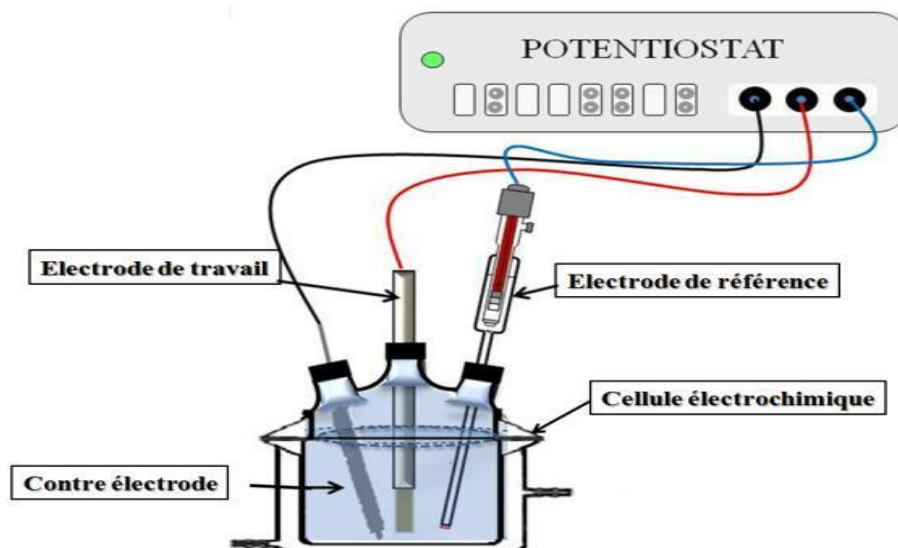


Figure II. 1: Dispositif expérimental (la cellule et le potentiostat) [3].

II.2.2 Description du milieu d'étude :

Le bain d'électrodéposition est composé comme suit :

- Chlorure de cuivre dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$): 10^{-2}M .
- Chlorure de Potassium (KCl) : 10^{-1}M utilisé comme sel support.
- Eau distillée.

II.3 Méthodes Expérimentales :

II.3.1 Méthodes Electrochimiques d'élaboration :

II.3.1.1 La Voltampérométrie cyclique (VC) :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.[1]

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction.

L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la Figure II.2 [2].

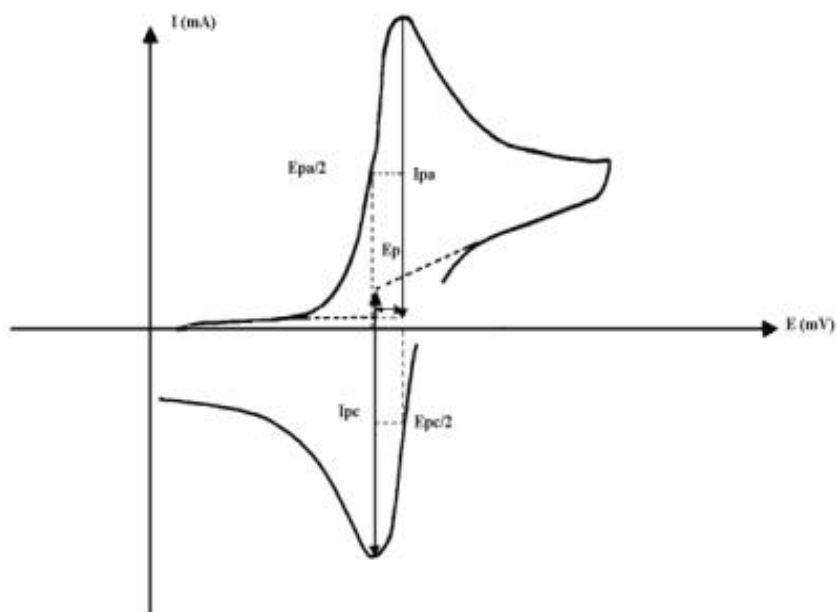


Figure II.2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [2].

Les courants de la voltamétrie cyclique sont les suivants :

- I_{pa} , I_{pc} : courants du pic anodique et du pic cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiels du pic anodique et du pic cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique.
- ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.3.1.2 La Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer 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 aussi de mettre en évidence

quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [3,4].

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)[3, 5].

$$I = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- i : densité du courant appliquée (A/cm^2),
- n : nombre d'électrons échangé,
- F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$),
- D : coefficient de diffusion (cm^2/s),
- C : concentration (mol/cm^3),
- t : temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.4) comprend trois zones distinctes [3-7] :

- **Zone 1** : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation.
- **Zone 2** : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.
- **Zone 3** : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

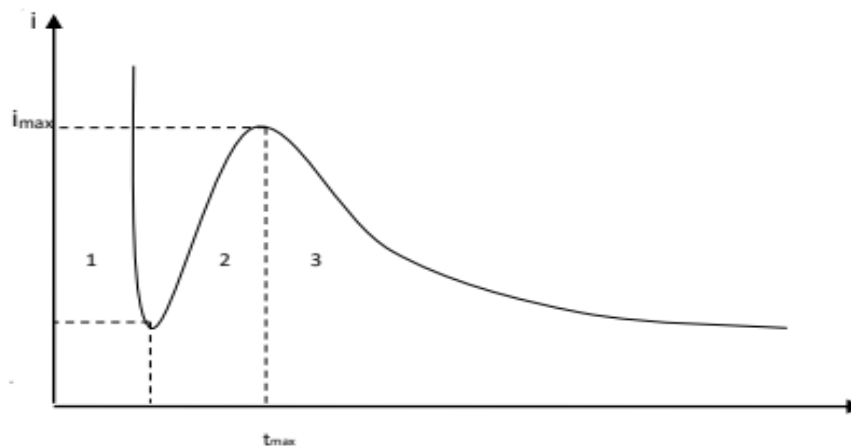


Figure II.3: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Par cette méthode, on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$, pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène lors de sur le dépôt métallique.

II.3.2 Méthode de caractérisations :

II.3.2.1 Caractérisation Morphologique par Microscope à force atomique (AFM) :

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant l'implantation de la pointe sur un bras de levier, comme on le voit sur la Figure II.4.

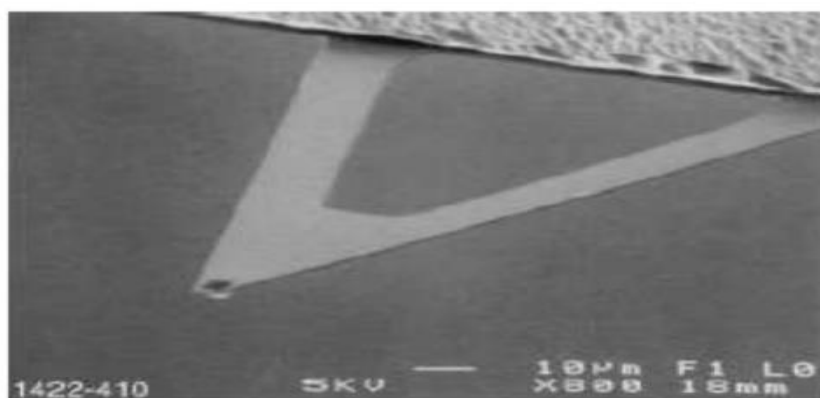


Figure II.4 : Images SEM d'une pointe standard utilisée en AFM

Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple (Figure II.5), un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du cantilever et capté par une photodiode dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm. La photodiode est composée de 4 quadrants de façon à décomposer les mouvements normaux et latéraux de la pointe (dus aux forces de friction) lorsque celle-ci balaye la surface [11,8].

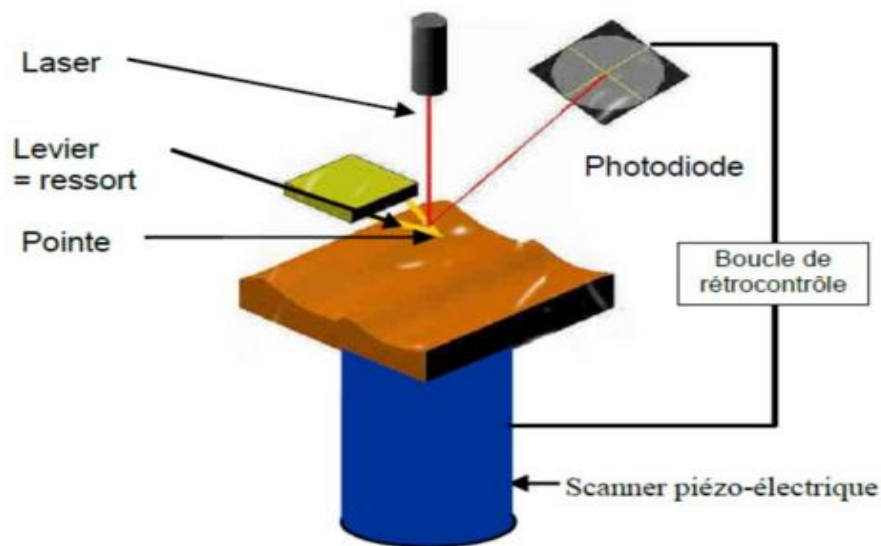


Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes :

- **Mode contact :**

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié [11,8].

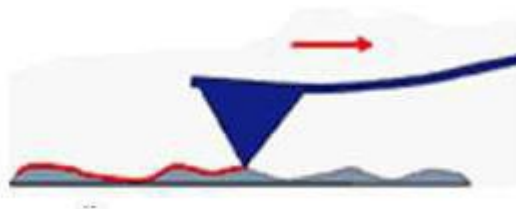


Figure II.6 : Illustration du mode contact.

- **Mode tapping :**

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon. [11,8]

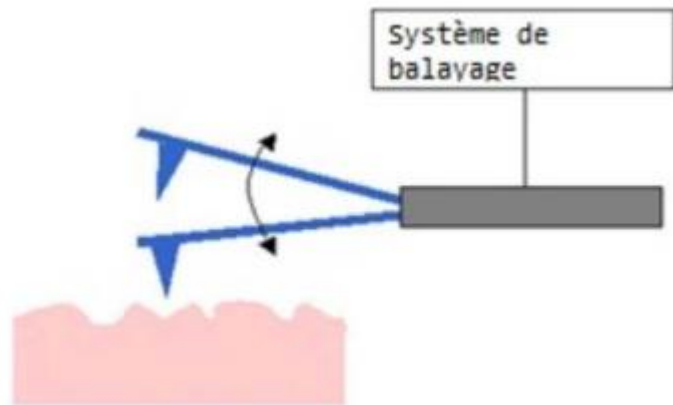


Figure II.7: Illustration du mode tapping.

▪ **Mode non-contact :**

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

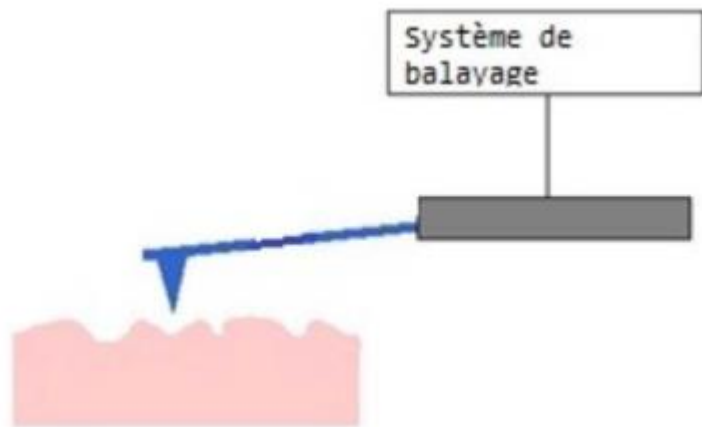


Figure II.8 : Illustration du mode non contact [8].

Références bibliographiques :

- [1] A. Tallec, Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes, Edit. Masson, (1985).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, methods et applications, Edit. Masson, (1983).
- [3] D. E. HAMZA, « Electrodeposition et électropolymérisation de monocouches organiques conductrices », thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1, (2018).
- [4] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [5] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [6] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2047.
- [7] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochim. Acta. 51 (2005) 1941.
- [8] Y. Messaoudi, « Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique », thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, (2014).
- [9] M. K. « Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage », thèse de doctorat, L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY, (2016).
- [10] A. Hamada, « Optimisation de la procédure d'électrodeposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier », thèse de doctorat, Université de Batna2, (2017).
- [11] S. Derbale, « Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de couches minces photoactives d'oxyde de cuivre (Cu₂O) », thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, (2021).

Chapitre III :
CHAPITRE III :

Résultats et Discussions
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction :

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le chapitre I et les différentes méthodes et techniques utilisées dans l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le chapitre précédent, cette partie sera donc consacrée à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

- ✓ Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique pour les différents voltampérogrammes obtenus, puis les courbes chronoampérométriques qui seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills.
- ✓ La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation morphologique et structurale des dépôts de cuivre.

III.2 Etude électrochimique :

III.2.1 Comportement électrochimique de Cu sur l'électrode d'Or :

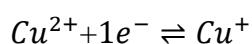
III.2.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique :

Comme nous avons vu plus haut, la voltammétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

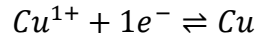
Pour étudier le comportement électrochimique du cuivre sur une électrode en or (Au), nous avons tracé le voltampérogramme cyclique d'une solution de 10^{-2} M de chlorure de cuivre (II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) et de 10^{-1} M du sel support (KCl), avec une vitesse de balayage égale à 100 mV/s dans le domaine du potentiel entre -0.6 V et 0.6 V/ECS.

Au balayage aller de 0.6 V à -0.6 V/ECS, nous observons deux pics cathodiques :

- ✓ Le premier pic cathodique est apparu à 0.05V, de densité de courant i_{pc} égale à -0.029 mA. Ce pic correspond à la première réaction de réduction des ions de cuivre Cu^{2+} aux ions Cu^+ suivant la réaction :

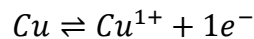


- ✓ Le deuxième pic cathodique qui apparaît vers - 0.19 V, de densité de courant i_{pc} égale à - 0.045 mA correspond à la deuxième réaction de réduction des ions de cuivre Cu^{+} au cuivre métallique Cu suivant la réaction :



Au balayage retour, la courbe de polarisation présente deux pics anodiques :

- ✓ Le premier pic anodique : $E_{pa} = - 0.01$ V/ECS et $i_{pa} = 0.09$ mA . Correspond à l'oxydation du cuivre suivant la réaction :



- ✓ Le second pic anodique : $E_{pa} = 0.15$ V/ECS et $i_{pa} = 0.058$ mA .Correspond à l'oxydation des ions de cuivre Cu^{+} suivant la réaction :

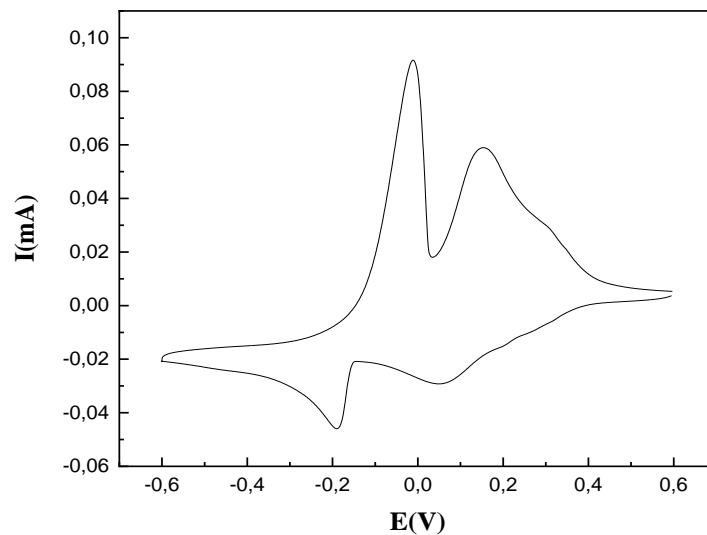
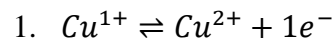


Figure III.1 : Voltampérométrie cyclique sur une électrode d'Or pour 10^{-2} M du

($CuCl_2, 2H_2O$)et 10^{-1} M du KCl, vitesse de balayage =100 mV/s , pH=4.6.

Lors des balayages successifs (10 cycles), des vagues d'oxydo-réduction apparaissent de plus en plus intense, donc une augmentation progressive des intensités de courants des pics anodiques et cathodiques ce qui confirme la croissance du film de cuivre sur l'Or.

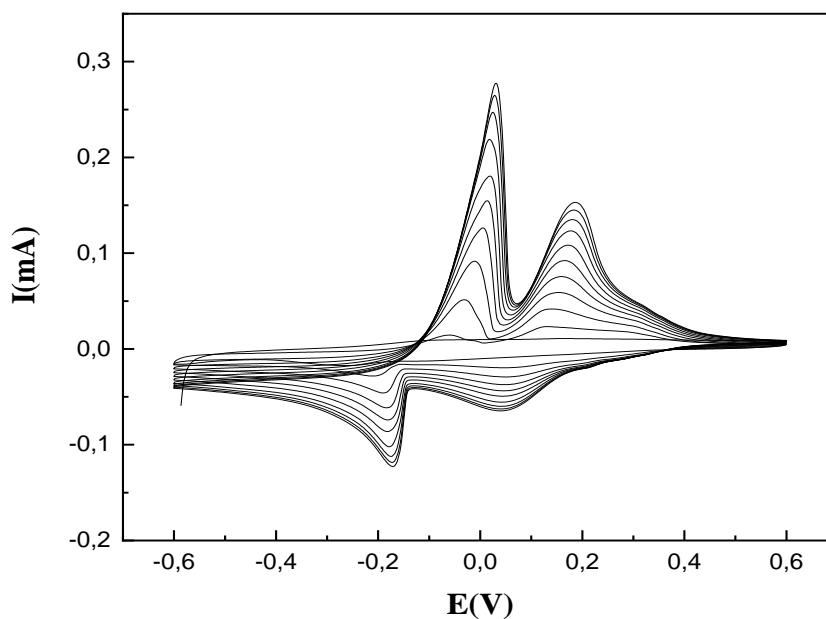


Figure III.2 : Voltampérogramme cyclique 10 cycles sur une électrode d'Or pour 10^{-2} M du (CuCl_2 , $2 \text{H}_2\text{O}$) et 10^{-1} M du KCl, vitesse de balayage = 100 mV/s , $\text{pH}=4.6$

III.2.1.2 Etude des différents paramètres d'électrodéposition :

III.2.1.2.1 Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Cu :

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition du cuivre sur l'électrode en or, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 10, 20, 50, 100, 200 mV/s .

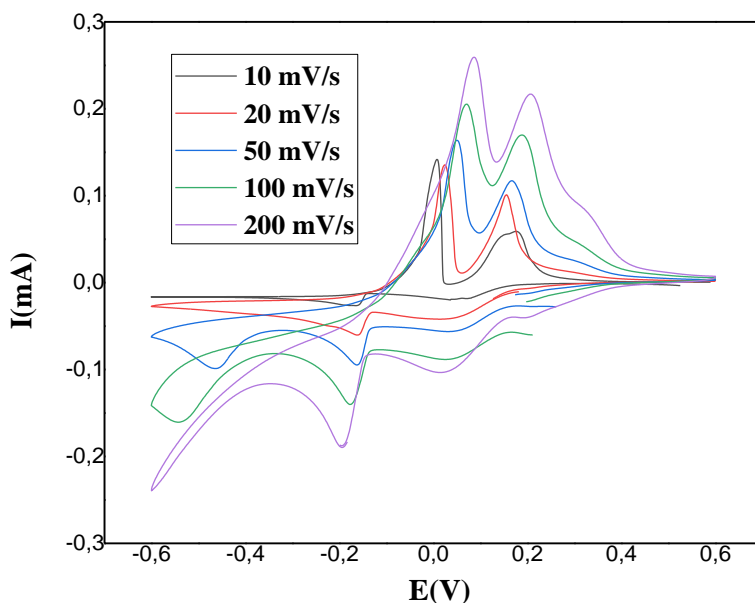


Figure III.3 : Effet de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique de Cu :

200mV/s,100mV/s,50mV/s,20mV/s et 10mV/s.

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure III.3. Il est clair que l'ensemble des courbes est caractérisé par des pics d'oxydo-réduction caractéristiques de cuivre dont l'intensité de courant augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Nous observons qu'en augmentant la vitesse de balayage, l'intensité du pic de réduction de cuivre augmente avec un petit déplacement du potentiel de réduction vers des valeurs plus négatif. A titre d'exemple, à 20 mV/s le premier pic de réduction de cuivre est observé à - 0.16 V/ECS. Par contre, dans la courbe enregistrée avec une vitesse de 200 mV/s, le pic s'est déplacé vers - 0.19 V/ECS. De même, pour l'oxydation, les pics sont décalés vers les potentiels les plus positifs, comme exemple : à 50 mV/s, le premier pic de l'oxydation est observé à 0.16 V/ECS. Par contre, dans la courbe enregistrée avec une vitesse de 200 mV/s, le pic s'est déplacé vers 0.2 V/ECS.

❖ Etude de la cinétique de cuivre :

Les valeurs des différents potentiels des pics cathodiques (E_{pc}) ainsi que celles des courants de pics cathodiques i_{pc} sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Valeurs des courants et des potentiels de pics correspondant aux différentes vitesses de balayage.

Vitesse (s)	$-E_{pc}$ (V/ECS)	$-I_{pc}$ (mA)	$v^{1/2}$
10	0,1576835	0,0187775	3,16227
20	0,1631098	0,1400679	4,47213
50	0,1685362	0,0938879	7,07106
100	0,1765161	0,0606112	10
200	0,1927952	0,0230899	14,14213

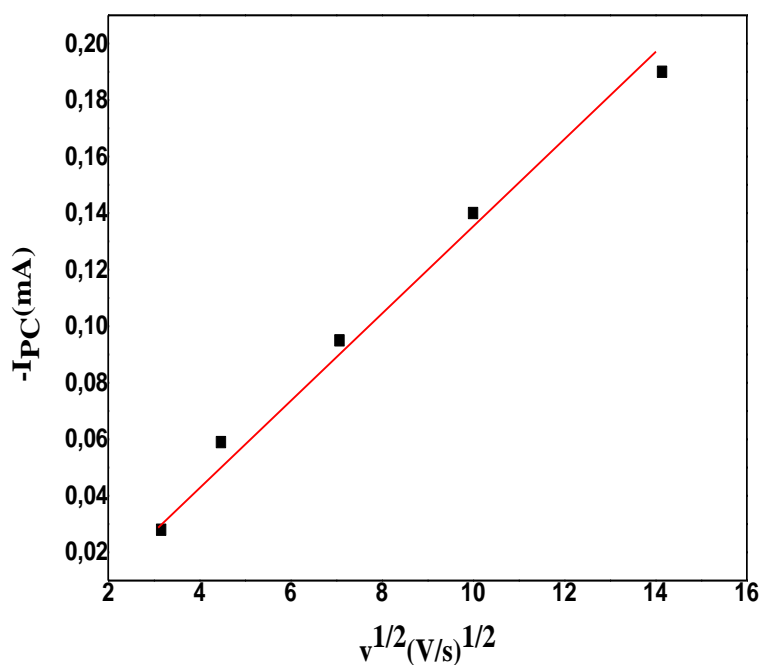


Figure III.4 : Variations de l'intensité du pic de réduction du cuivre en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

La figure III.4 montre l'évolution du pic cathodique de cuivre en fonction des vitesses de balayage. Il est clair que le courant de pic cathodique évolue de façon linéaire en fonction de la racine carrée de la vitesses de balayage, indiquant un régime diffusionnel.

III.2.1.2.2 Effet de la concentration sur le comportement électrochimique de Cu :

Pour voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique de cuivre sur l'électrode d'or, nous avons préparé quatre solutions de différentes concentrations ($2 \times 10^{-1}M$, $10^{-1}M$, $10^{-2}M$ et 10^{-3}) pour tracer les voltammogrammes cycliques, les courbes obtenues sont présentées dans la figure III.5 :

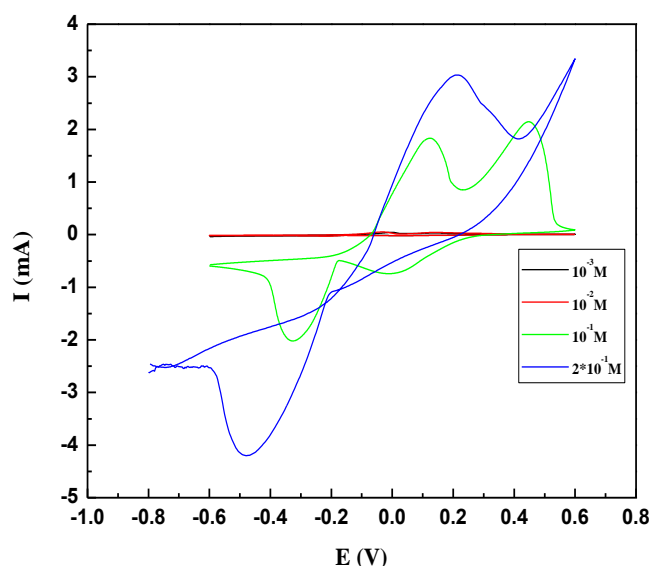


Figure III.5 : Effet de la concentration sur le comportement électrochimique de cuivre :

$$2 \times 10^{-1}M, 10^{-1}M, 10^{-2}M \text{ et } 10^{-3}M.$$

D'après les courbes obtenues, on observe que l'intensité des pics cathodiques et anodiques du cuivre augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique.

Pour la concentration très faible comme $10^{-3} M$, l'intensité du courant est très faible et le pic de réduction est large et mal défini. Contrairement aux concentrations élevées comme $2 \times 10^{-1}M$, le pic de réduction de Cu^{2+} est très intense et apparaît de façon très claire et nette. Nous remarquons qu'à cette concentration, la cinétique de cuivre devient différente. En effet, les réactions de réductions des ions Cu (II) et d'oxydation de Cu se fait en une seule étape selon l'équation :

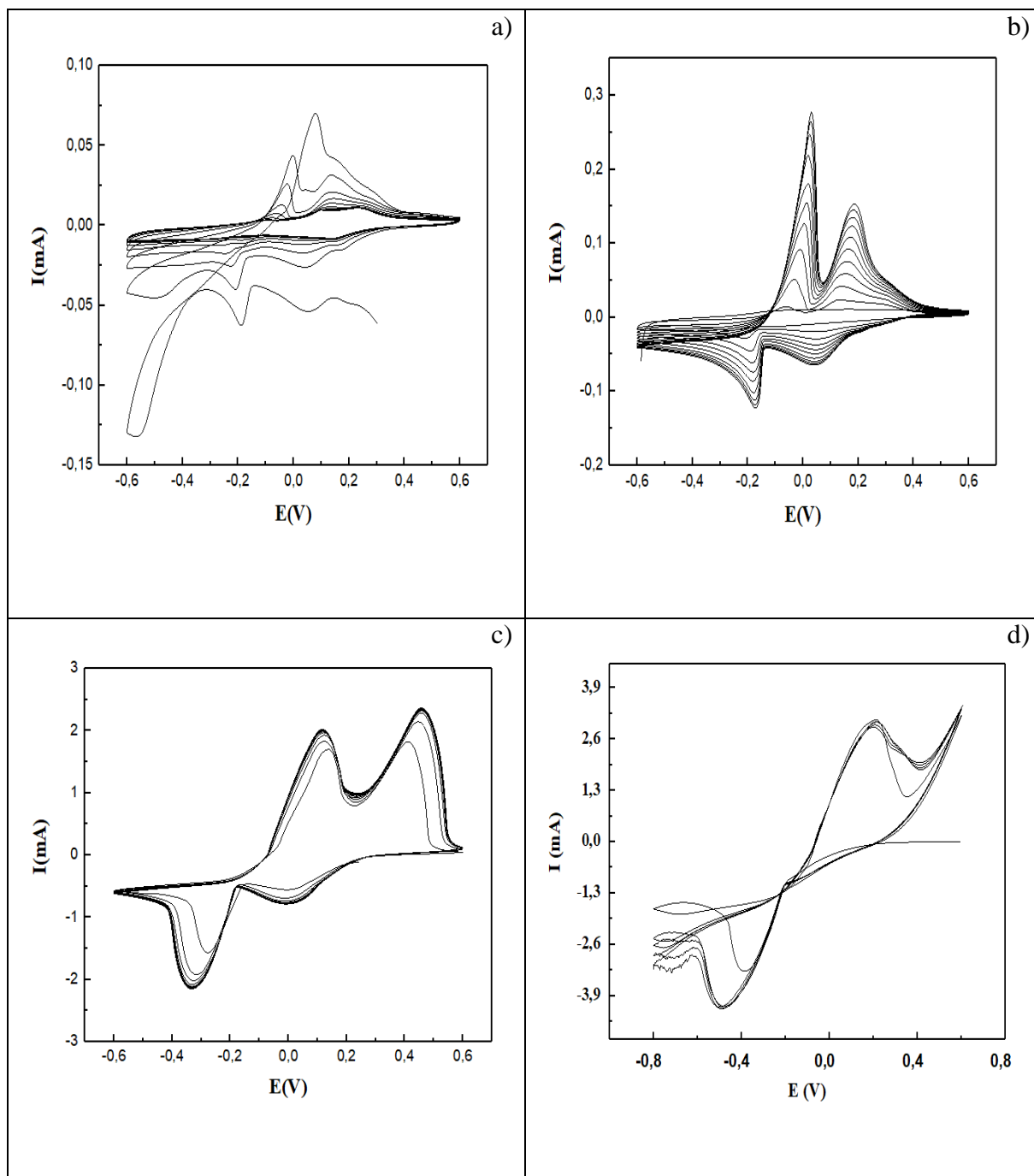
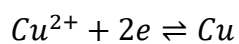


Figure III.6 : Voltammogrammes cycliques sur une électrode d'or à différentes concentrations de CuCl_2 : a) $10^{-3}M$ b) $10^{-2}M$ c) $10^{-1}M$ d) $2 \times 10^{-1}M$, Vitesse de balayage = 100 mV/s.

III.2.1.2.3 Effet de pH sur le comportement électrochimique de Cu :

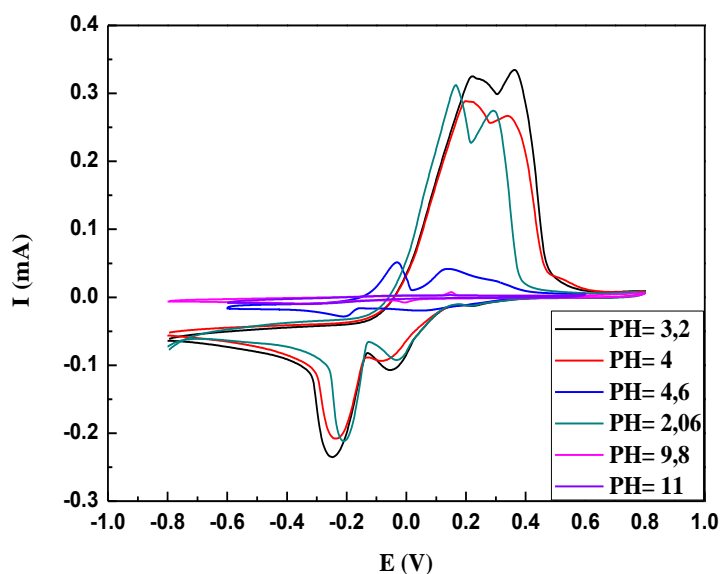


Figure III.7 : Voltammogrammes cycliques tracés sur une électrode en or à différents pH : 3.2, 4, 4.6, 9.8 et 11.

Pour voir l'influence de pH de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique de cuivre sur l'or, nous avons tracés les voltammogrammes cycliques sur une électrode d'or à différentes valeurs de pH. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.7.

A partir de cette figure, nous constatons que le pH a une influence importante sur le comportement électrochimique de cuivre. Il est bien clair que la réduction des ions cuivriques est meilleure en milieu acide qu'en milieu basique. En effet, au pH = 9.8 et pH = 11, le courant faradique est nul et on n'observe aucun pic de réduction ni d'oxydation. Cela est dû à la baisse de la concentration des ions Cu^{2+} libres en solution suite à leur transformation en $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui se précipite au fond de la cellule électrochimique (domaine de prédominance de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sur le diagramme de Pourbaix).

Nous concluons de cette expérience qu'il est recommandé de travailler dans un milieu acide pour l'électrodéposition du cuivre métallique.

III.3 Etude par Chronoampérométrie :

III.3.1 Effet du potentiel imposé sur le comportement électrochimique de Cu :

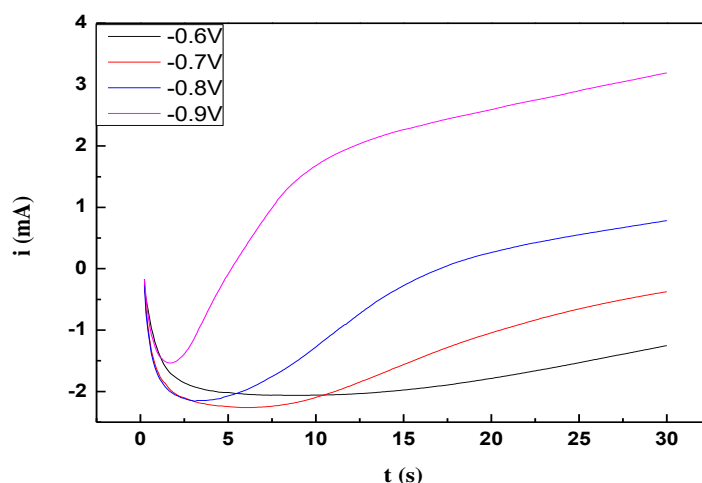


Figure III.8 : Courbes courant-temps de l'électrodéposition de Cu sur Au à différents potentiels imposés : -0.6 , -0.7, -0.8 et -0.9 V/ECS.

Pour étudier l'influence du potentiel imposé sur l'électrodéposition de cuivre sur l'électrode d'or, nous avons varié le potentiel cathodique imposé à l'électrode de travail et les courbes obtenues sont présentées sur la figure III.8.

D'après les courbes de variation courant-temps de cuivre sur l'or. On voit que toutes les courbes sont similaires, ils commencent par des valeurs cathodique négatives intense due à la charge de la double couche (début de la formation des premiers germes du cuivre sur l'or). Ensuite, le courant diminue sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes (croissance des germes conduisant à l'augmentation de la surface active sur l'électrode) jusqu'à atteindre un maximum (i_{\max} et t_{\max}) ; puis il augmente pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel.

III.3.2 Application du Modèle de SCHARIFKER-HILLS pour l'étude de la nucléation des dépôts de cuivre sur l'or :

Scharifker et Hills [2, 4] ont développé la théorie des courbes chronoampérométriques appliquée à la nucléation tridimensionnelle 3D.

La figure III.9 représente les transitoires normalisées des courbes expérimentales à différents potentiels appliqués lors de l'électrodéposition de Cu sur or ; ces courbes sont comparées avec le modèle théorique de Scharifker-Hills. La comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle 3D se rapproche bien d'une nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

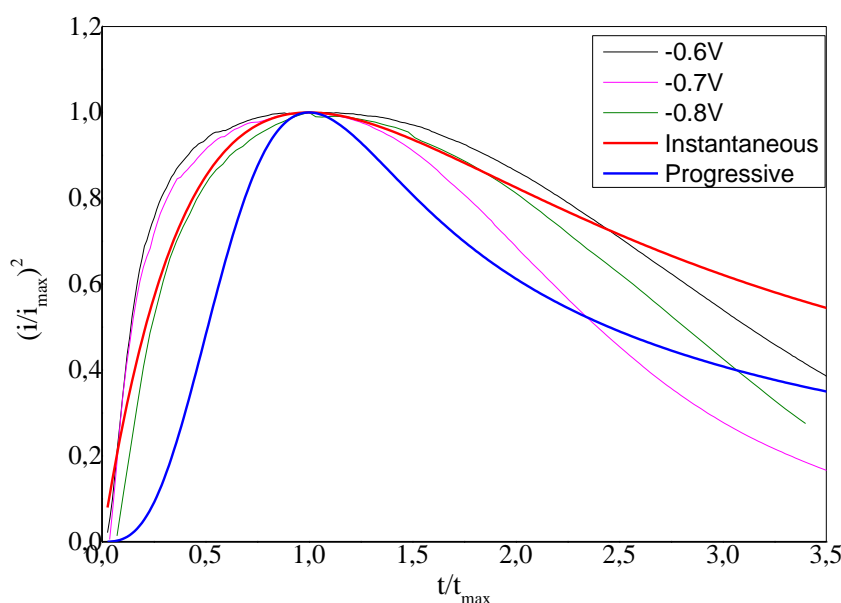


Figure III.9 : Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Sharifker-Hills lors de l'électrodéposition du cuivre sur l'or.

Pour vérifier davantage le type de nucléation du dépôt de Cu, le coefficient de diffusion D a été déterminé à partir de l'équation de Cottrel (III.1) caractéristique du modèle de nucléation instantanée [3] :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629 (zFC)^2} \quad (III.1)$$

Et le nombre de sites actifs (N_{∞}) peut être déterminé à l'aide de l'équation suivante (III.2):

$$N_{\infty} = 0.065 \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFC}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad (\text{III.2})$$

Le tableau III.2 rassemble les valeurs du coefficient de diffusion D et le nombre de sites actif N_{∞} obtenues aux différents potentiels appliqués.

Tableau III.2 : Valeurs de i_{\max} , t_{\max} , N_{∞} et D à différents potentiels appliqués lors l'électrodéposition de Cu.

E	$-i_{\max}$ (mA/cm ²)	T_{\max} (s)	D 10 ⁻⁵ cm ² /s	N_{∞} 10 ² (cm ⁻²)
-0,6	2,062	8,725	6,1137	5,602859
-0,7	2,261	6,425	5,4130	8,593509
-0,8	2,158	3,125	2,3983	39,87631

La moyenne du coefficient de diffusion est de $4,641 \times 10^{-5}$ cm² /s. Cette valeur est comparable avec d'autres dans la littérature [3].

III.4 Caractérisation des dépôts de cuivre :

III.4.1 Caractérisation Morphologique par microscopie à force atomique (AFM) :

L'observation de l'état de surface des dépôts de cuivre a été effectuée au microscope à force atomique (AFM).

Pour cette étude, nous avons réalisé trois dépôts de 60 secondes à différentes valeurs de potentiel appliquées pour l'électrodéposition du cuivre dans une solution de CuCl₂ 10⁻² M à savoir : -0.3 V, -0.5 V et -0.6 V. Un dépôt de 30 secondes a été préparé à -0.3 V pendant 40 secondes.

La figure III.10 montre des dépôts couvrant toute la surface, compacts, uniformément répandus à la surface du substrat. Nous observons sur ces images que le cuivre est déposé sous formes de cœurs dispersés de façon homogène et brillante sur toute la surface du

substrat, ce qui indique que la nucléation est 3D instantanée. Les grains de cuivre ont une taille moyenne suivant de l'axe Z de l'ordre de 140 nm.

Donc les images AFM sont en bon accord avec le model théorique appliqué (figure III.9).

Nous constatons également qu'en augmentant le potentiel vers des valeurs plus cathodiques, c'est-à-dire en augmentant la quantité de charge d'électricité, le taux de réduction devient plus élevé et donc le nombre de grains électrodéposé sur la surface augmente.

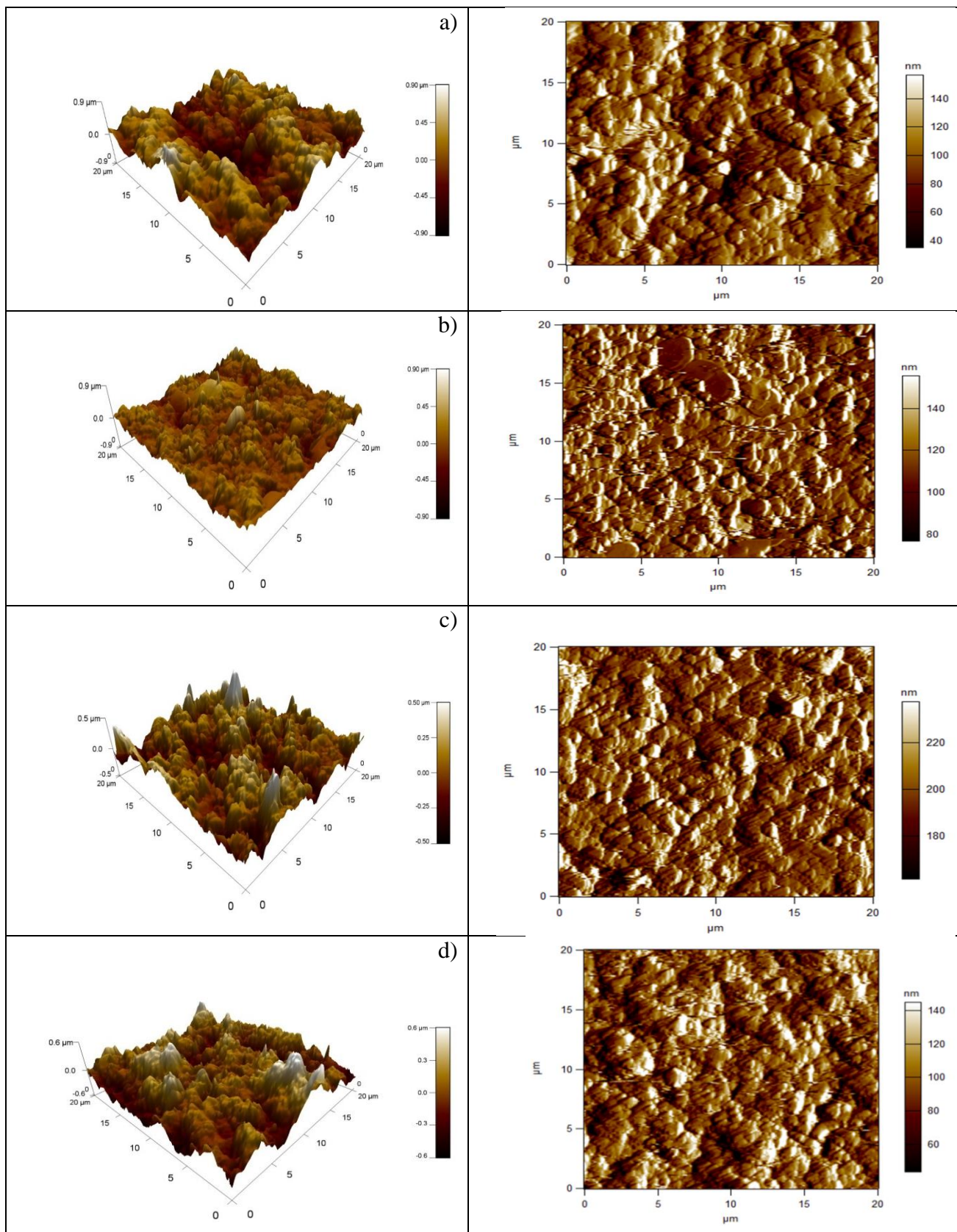


Figure III.10 : Images AFM en 2D et 3D de cuivre électrodéposé sur des substrats en argent : a) -0.3 V à 40 secondes ; b) -0.3 V, c) -0.5 V et d) -0.6 V à 60 secondes.

La rugosité de surface est l'une des paramètres topographique les plus importants qui peut être tirée à partir de l'analyse par AFM. Les résultats sont exprimés par RMS (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface [1].

On constate, lorsqu'on augmente le potentiel de déposition vers les valeurs les plus négatifs comme ici : -0.3, -0.4 et -0.6V, la taille des grains de cuivre devient de plus en plus grande et plus dense et la surface de l'électrode saturée et encombrée donc la rugosité Augmente par l'effet du potentiel (Tableau III.3).

Tableau III.3 : les valeurs expérimentales de la rugosité RMS de cuivre mesurée par AFM (60 secondes à différents potentiels).

Le potentiel (V) imposé à 60 s	RMS (nm)
- 0.3V	126.423
- 0.5V	145.961
- 0.6V	178.449

Par contre, pour l'effet de la durée de déposition, nous remarquons qu'en augmentant le temps de dépôt pour le même potentiel appliqué, la rugosité diminuée. (Tableau III.4)

Tableau III.4 : les valeurs expérimentales de la rugosité de cuivre préparé à -0.3V.

Le temps (s) avec -0.3V imposé	RMS (nm)
40s	230.740
60s	126.423

Références bibliographiques :

- [1] Y. Messoudi, « Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif (2014).
- [2] S. Derbal, « Synthèse par voie électrochimique et caractérisation de couches minces photoactives d'oxyde de cuivre (Cu₂O) », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1 (2021).
- [3] Dehchar, C., Chikouche, I., Sahari, A., & Zouaoui, A. (2019). Early stages of copper microparticles electrodeposition on polypyrrole film. *Composites Communications*, 11, 52-55.
- [4] B. Scharifker, G. Hills, Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 879–889.

Conclusion Générale
CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

L'étude de l'électrodéposition du cuivre et de ses alliages ont déjà fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature vue son importance industrielle, mais la nécessité de disposer d'une connaissance détaillée des paramètres influant les revêtements électrodéposés a mis en évidence le besoin d'une étude systématique. Ainsi ce travail s'est d'abord attaché à une description du comportement électrochimique du cuivre en solution aqueuse sur un substrat en or. Ensuite, le model théorique de Scharifker et Hills a été appliqué pour voir le type de nucléation de ce métal. Les revêtements obtenus ont également fait l'objet d'une caractérisation portant sur leur morphologie.

Parmi les paramètres étudiés, il a été déterminé que la concentration du cuivre, le potentiel de dépôt, le pH de la solution électrolytique et la vitesse de balayage appliquée par voltammétrie cyclique avaient tous effets profonds sur la cinétique de l'électrodéposition du cuivre sur la surface d'or. Une augmentation du pH de la solution de cuivre empêche l'électrodéposition du cuivre par formation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. L'application des potentiels cathodiques élevés a produit un taux de réduction élevé et donc le nombre de grains électrodéposé sur la surface de l'électrode augmente.

Les modèles de nucléation de Scharifker et Hills, soutenu en outre par les informations morphologiques produites par l'AFM, ont montré que la nucléation du cuivre suit des mécanismes instantanés contrôlés par la diffusion.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail est d'étudier le phénomène de nucléation et de croissance du cuivre électrodéposé sur un substrat en or à partir d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre contenant un sel support de chlorure de potassium. L'électrodéposition a été étudiée par voltampérométrie cyclique (VC) et chronoampérométrie (CA). L'analyse des courants transitoires par l'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills indique que la nucléation du cuivre est instantanée, suivie par une croissance tridimensionnelle et limitée par la diffusion.

Mots clés : Nucléation et croissance, cuivre, électrodéposition, Scharifker-Hills.

Abstract :

The main objective of this research is to study the nucleation and growth phenomenon of copper electrodeposited on a gold substrate from an aqueous solution of copper chloride containing potassium chloride salt. The electrodeposition was studied by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). Analysis of the transient currents using the Scharifker-Hills theoretical model indicates that copper nucleation is instantaneous, followed by three-dimensional and diffusion-limited growth.

Keywords: Nucleation and growth, copper, electrodeposition, Scharifker-Hills.

المخلص:

الهدف الرئيسي من هذا البحث هو دراسة ظاهرة التنوي والنمو للنحاس المترسب كهربائيا على ركيزة ذهبية من محلول مائي من كلور النحاس يحتوي على ملح كلور البوتاسيوم. تمت دراسة الترسيب الكهربائي بواسطة قياس الجهد الدوري (CV) وقياس كرونوامبيرومتر (CA). يشير تحليل التيارات العابرة باستخدام النموذج النظري شريفكر هيلز إلى أن تنوي النحاس لحظي متبوعا بنمو ثلاثي الأبعاد ومحدود الانتشار.

الكلمات المفتاحية: النمو، النحاس، التموضع الكهروكيميائي، شريفكر هيلز.