

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie

Département Sciences de la Matière



UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
BORDJ BOU ARRERIDJ

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم علوم المادة

Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLOME DE : **Master**

Filière : **CHIMIE**

Option : **CHIME ANALYTIQUE**

Effet de la nature de solvant sur les propriétés de couches minces de l'alliage Cu-Co élaboré par voie électrochimique.

Présentée par :

BOUKTIR Samiya.

FEDFED Mounira.

Soutenue le : 01/07/2018

Devant le jury composé de :

Président : A.KHALDI	MAA	Université de BBA
Rapporteur 1 : Y.MESSAOUDI	MCB	Université de BBA
Rapporteur 2 : M.R.KHELLADI	MCA	Université de BBA
Examineurs : D.E.HAMZA.	MCB	Université Sétif 1

Année Universitaire 2017-2018.

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Analytique-Université de Bordj Bou Arreridj et du Laboratoire de Chimie sous la direction de Monsieur **Messaoudi yazid**.*

*Tout d'abord, Nous voudrions exprimer un grand remerciement du fond de nos cœurs à **Dr. Messaoudi yazid** le directeur de notre Mémoire, pour la qualité de son encadrement, pour toutes les connaissances scientifiques, pour le guide et l'encouragement pour réaliser ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements aussi les plus sincères à monsieur **Dr. Med Redha Khelladi**, Maitres de conférences Classe -A- de l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour sa disponibilité, ses conseils et toute son aide. Merci de tout cœur.*

*Nous remercions l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, et plus particulièrement, **Mr.A. KHALDI** Maitre Assistante Classe -A- de l'Université M.E.B.E-Bordj Bou Arreridj, qui fait l'honneur de présider le jury de thèse.*

*Nous remercier également **Mr. D.E. Hamza** Maitre Assistante Classe -B- de l'Université F.A-Sétif d'avoir accepté de participer au jury et d'examiner notre travail.*

Nous remercions enfin nos parents pour l'éducation qui nous ont offerts et l'amour qu'ils nous portent et tous qui nous ont aidés de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.

BOUKTIR Samiya

FEDFED Mounira



Dédicace

Tout d'abord je remercie, Allah de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère
À mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à encouragement, à me donner l'aide et à me protéger.*

À mes Frères

À tous mes amies surtout saida

Ma binôme Mounira

À tous ceux qui me sont chères

Je dédie ce travail à toute personne de proche ou de loin n'a pas cessé de me guider et de m'encourager durant la réalisation de ce travail.

À tous ceux qui m'aiment

À tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

♣SAMIYA♣



Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve .

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère

À mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à encouragement, à me donner l'aide et à me protéger.

À mes adorables sœurs

Lunda ,Rachida ,Fouzia et sa petite Amina, mouna et ses fils

Ayman, Mohamed

À mes frères, Walide, Lahcen, Mahmoud , Khaled , sa femme

et ses enfants Rahaf et Yakoub

À tous mes amies surtout

Ma binôme Samia ,Safa, Samira, Kanza

À tous ceux qui me sont chères

À tous ceux qui m'aiment

À tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

♣ Mounira ♣

Table des matières

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	III
Abréviations.....	IV
Introduction.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
I. Etude bibliographique.....	4
I .1 Généralités sur les liquides ioniques.....	4
I.1.1 Historique.....	4
I.1.2 Classes des liquides ioniques.....	5
I.1.3 Application des liquides ioniques.....	7
I.1.4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	8
I.2 Propriétés de glycérol.....	10
I.3 Notion de base de l'électrodéposition.....	10
I.3.1 Interface électrode-électrolyte.....	11
I.3.2 Cinétique à l'interface électrode-électrolyte.....	12
I.3.3 Nucléation et croissance électrochimique.....	14
I.4 Electrodéposition des alliages.....	17
I.4.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages.....	17
I.4.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages.....	19
1.4.3 Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages.....	21
I.5 Survol de la littérature.....	22
I.5.1 Propriétés et applications du Cobalt.....	22
I.5.2 Propriétés du cuivre.....	22
I.5.3 Electrodéposition du système granulaire Co-Cu.....	23
Références bibliographiques.....	26
Chapitre II : Techniques expérimentales	
II. 1 Dispositif expérimental.....	29
II.1.1 Cellule électrochimique.....	29
II.1.2 Electrodes.....	30
II.1.3 Bain d'électrodéposition.....	30
II.1.4 Préparation de surface des substrats.....	32

II.2 Méthodes expérimentales	32
II.2.1 Méthodes d'élaboration	32
II.2.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC).....	32
II.2.1.2 Rendement en courant (RC).....	34
II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA).....	35
II.2.2 Caractérisation morphologique par AFM.....	36
II.2.3 Caractérisation structurale par DRX.....	38
Références bibliographiques.....	41
 Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1 Etude électrochimique.....	42
III.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique(VC).....	42
III.1.2 Rendement faradique	45
III.1.3 Chronoampérométrie	46
III.1.4 Effet de vitesse de balayage.....	49
III.1.4.1 Détermination de quelques paramètres cinétique.....	50
III.2 Caractérisation des dépôts de Cu-Co	53
III.2.1 Conditions d'élaboration	53
III.2.2 Caractérisation structurale par DRX.....	53
III.2.3 Caractérisation morphologique par AFM.....	56
Références bibliographiques.....	59
Conclusion	60

Liste des figures

Figure I. 1 : Schéma de l'interface électrode-électrolyte.....	12
Figure I. 2 : Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique.....	13
Figure I.3: Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étranger.....	14
Figure I.4: Représentations schématique d'une nucléation de type instantanée.....	15
Figure I.5 : Représentations schématique d'une nucléation de type progressive.....	15
Figure I.6: Représentation schématique des différents modes de croissance.....	16
Figure I.7 : Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2	18
Figure I.8: Courbes $\log i = f(E)$ de deux métaux M_1 et M_2 , où M_1 est plus noble que M_2 , (a) la déposition des deux métaux est régie par la diffusion, (b) la déposition de M_1 est régie par la diffusion, celle de M_2 par le transfert de charge.....	20
Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental.....	29
Figure II.2: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces de Co-Cu ainsi que l'électrode de travail constituée de FTO.....	30
Figure II.3 : a) acide nitrique, b) acétone, c) l'eau distillé.....	32
Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristique.....	33
Figure II.5 : Différents aspects des voltamérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique.....	33
Figure II.6 : Voltamogramme $i=f(E)$ convertit en $i = f(t)$	34
Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	35
Figure II.8: Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.....	37
Figure II.9 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM, a) Mode contact, b) Modes non contact, c) mode tapping.....	38
Figure II.10 : Loi de Bragg donnant des directions ou les interférences sont constructrices.....	38
Figure II.11 : Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin.....	39
Figure III.1 : Voltampéromogrammes cycliques d'une électrode de FTO plangé dans une solution aqueuse et non aqueuse respectivement contenant : a) a') $10^{-2}M$ $CuCl_2$, b) b') $10^{-2}M$ $Co Cl_2$ et c) c') $10^{-2}M$ $CuCl_2$ et $CuCl_2$ avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et $pH=4$	43
Figure III. 2 : Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage Co-Cu sur la surface de FTO à différents potentiels pour les solutions aqueuses.....	47

Liste des figures

- Figure III. 3 :** Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a') Cu, b') Co et c') alliage Co-Cu sur la surface de FTO à différents potentiels pour les solutions non aqueuses..48
- Figure III.4 :** Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de FTO plongé dans : a)solutions aqueuses et b) solutions non aqueuses contenant des ions Cu^{2+} et Co^{2+} à différentes vitesses de balayage.....49
- Figure III.5:** Variation de l'intensité du pic cathodique i_{pc} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) d'alliage Cu-Co pour : a) une solution aqueuse, b) une solution non aqueuse.....50
- Figure III.6:** Diffractogrammes de rayons X des échantillons S_1 - S_4 54
- Figure III.7 :** Images AFM 2D et 3D des échantillons S_1 - S_4 57

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Principaux cations utilisés dans la synthèse des liquides ioniques selon leurs chaînes cycliques ou linéaires.....	6
Tableau I. 2 : Classement des anions utilisés dans la synthèse des liquides ioniques en anions organiques et anions inorganiques.....	7
Tableau I.3: Applications industrielles potentielles des liquides ioniques.....	8
Tableau 1.4 : Propriétés Physico-chimiques du glycérol.....	10
Tableau 1.5 : Propriétés physico-chimique du cuivre.....	23
Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour le cuivre, le cobalt et l'alliage Co-Cu pour Les solutions aqueuses.....	31
Tableau II.2 : Composition des électrolytes pour le cuivre, le cobalt et l'alliage Co-Cu pour Les solutions non aqueuses	31
Tableau III.1 : Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées.....	45
Tableau III.2 : Valeurs du coefficient de transfert d'alliage Cu-Co à différentes vitesse pour les solutions aqueuses et les solutions non aqueuses.....	51
Tableau III.3 : Valeurs du coefficient de diffusion d'alliage Cu-Co à différentes vitesse pour les solutions aqueuses et les solutions non aqueuses.....	52
Tableau III.4 : les condutions de déposition des films mince Cu-Co sur substat de FTO.....	53
Tableau III.5 : Evolution des paramètres microstructuraux de l'alliage Co-Mo déterminés à partir des diffractogrammes DRX des échantillons S_1 et S_4	55
Tableau III.6 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons S_1 et S_4	58

Général

OHP : plan externe de Helmholtz

IHP : plan interne de Helmholtz

2D : Croissance bidimensionnelle

3D : Croissance tridimensionnelle

UPD : Under Potential Deposition

OPD : Dépôt en surtension

cfc : cubique à face centré

hcp : hexagonal compacte

AFM : Microscopie à force atomique

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

CE : Contre électrode

FTO : Oxyde d'étain dopé au fluor

VC : Voltampérométrie cyclique

RC : Rendement en courant

CA : Chronoampérométrie

DRX : Diffraction des rayons X

JCPDS : Joint Committee for Powder Diffraction Standards

RMS : rugosité de surface (Root Mean Square)

Symboles

A : surface de l'électrode (cm^2)

a : l'activité du réactif ou du produit

a_f : Paramètre de maile du film déposé

a_s : Paramètre de maile du substrat

C : Concentration d'espèces métalliques ($mol. cm^{-3}$)

D : Taille moyenne des cristallites (nm)

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

d_{hkl} : Distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin

E_0 : Potentiel standard du couple redox (V).

$E_d^{alliage}$: Potentiels de déposition de l'alliage (V)

E_{redox}^0 : Potentiel standard du couple redox (V)

E_d^1, E_d^2 : Les potentiels de déposition de M_1 et M_2

E_m : Potentiel imposé (V)

Abréviations

E_{eq} : Potentiel d'équilibre thermodynamique (V)

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique en (V)

E_{fb} : Potentiel de bande plate (V)

E_{pa} : Potentiel de pic anodique.

$E_{p/2}$: Moitié du potentiel cathodique en V

e^- : Electron

F: Constante de Faraday (96500 *c. mol*⁻¹)

i_T : Densité du courant total (A.cm⁻²)

i : Densité du courant (A.cm⁻²)

i_{M1} et i_{M2} : densités de courant partielle de réduction des espèces

i_H : Densité du courant partielle correspondant à la réduction d'hydrogène.

i_{pa} : Courant de pic anodique

i_{pc} : Courant de pic cathodique

i_{Max} : Densité du courant maximum (A.cm⁻²)

I : Courant (A)

I_c : Courant capacitif (A)

I_f : Courant faradique (A)

I_p : Courante crête cathodique

M : Espèce métallique

M^{n+} : Ions métalliques

Me : énergies de liaison

Me_{ads} : Atome adsorbée sur la surface S

n_{M1} , n_{M2} : Nombres d'oxydation des espèces M_1 , M_2

n: Ordre de la réflexion.

Q_{anod} : Quantité d'électricité cathodique (C.cm⁻²)

Q_{cath} : Quantité d'électricité anodique (C.cm⁻²)

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹)

R_c : Rendements en courant (%)

T : Température absolue (K)

t : Temps (s)

t_{Max} : Temps maximum (s)

v : Vitesse de balayage (mV.s⁻¹)

z : Nombre d'électrons échangés

Abréviations

Δ_a : Désaccord de maille

$\Psi_{\text{Me-ads-s}}$: Energie de liaison Me adatome-substrat

$\Psi_{\text{Me ads-Me}}$: Energie de liaison Me adatome-métal

ε : Contrainte (%)

η : Surtension (V)

α : coefficient de transfert

β : Largeur à mi hauteur du pic de Bragg (radian)

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å)

θ : Position du pic (°).

Introduction

Introduction

Les films minces de métaux de transition et de leurs alliages magnétiques aux propriétés physiques ajustables à volonté ont connu ces dernières années un essor considérable grâce aux progrès réalisés dans le domaine des technologies de l'ultravide. Des techniques d'élaboration sophistiquée comme les techniques de la croissance épitaxiale sous ultra-vide ou épitaxie par jets moléculaires (MBE) ont déjà fait leurs épreuves. Néanmoins, elles sont trop chères, difficiles à mettre en œuvre et exigent beaucoup de savoir-faire. Ceci limite considérablement leurs utilisations à une grande échelle. Ainsi, la technique électrochimique a été utilisée comme une technique alternative pour l'élaboration de ces structures sur des surfaces conductrices et semi-conductrices. Parmi ces structures, les films minces composés de métaux de transition ferromagnétiques (Fe, Co, Ni ou leurs alliages) insérés dans des matrices conductrices de métaux nobles (Cu, Ag, Au) ont été largement étudiés pour leurs comportements magnétiques ; en particulier le phénomène de magnétorésistance géante [1].

Cependant, la nécessité de développer des procédés économiquement abordables et fiables pour fabriquer des couches minces de métaux et d'alliages métalliques présentant les caractéristiques requises est devenue une priorité. L'électrodéposition des métaux et leurs alliages sont réalisées commercialement en utilisant des solutions aqueuses [2-3] en raison de la grande solubilité des sels métalliques correspondants, ce qui se traduit par une conductivité élevée des électrolytes et par conséquent un bon pouvoir de réduction. Néanmoins, certains problèmes tels que leur toxicité, la corrosivité (pH $\ll 1$) et l'impact environnemental ont conduit à l'étude d'électrolytes moins dangereux, comme les liquides ioniques [4].

L'utilisation de ces nouveaux solvants est une voie prometteuse pour résoudre les problèmes cités, comme en témoigne le nombre important de publications de recherche sur le sujet au cours des dernières décennies (en particulier sur les dépôts de métaux qui ne peuvent être réduits en raison du gamme du potentiel limité d'eau)[5-6]. Dans différents domaines de recherche, l'électrodéposition du cuivre a été réalisée à partir de divers liquides ioniques, et les chloroaluminates ont été considérés comme la première génération de liquides ioniques à atteindre ce but [7-8]. Certaines limitations liées à ces solvants telles que la réactivité vis-à-vis de l'air et de l'eau ont forcé les chercheurs à se concentrer sur des liquides ioniques alternatives ayant des anions moins réactifs par rapport aux liquides ioniques haloaluminate [9-10].

Parmi les liquides ioniques stables à l'air et à l'eau, nous avons choisis d'utiliser la glycérine pour sa stabilité à l'humidité, son faible prix, sa biodégradabilité, et sa non-toxicité.

Introduction

Le présent travail étudie pour la première fois l'influence des propriétés physiques ce solvant sur le dépôt de cuivre sur un substrat FTO. En particulier, la relation entre la chimie, la viscosité, la conductivité des solutions et la qualité de la couche de Cu-Co obtenue est mise en évidence.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres précédés d'une introduction générale.

Le premier chapitre est constitué d'une partie théorique donnant une présentation générale sur les liquides ioniques, le mécanisme de l'électrodéposition des métaux, la nucléation et la croissance électrochimique et une étude bibliographique sur l'électrodéposition de Cu, Co et l'alliage Cu-Co.

Le deuxième chapitre, présente les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour l'élaboration des couches minces de cuivre, cobalt et l'alliage Cu-Co et leurs caractérisations : électrochimique, morphologique, structurale.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique des métaux individuels (Cu et Co) et de l'alliage Cu-Co. Il traite les résultats de caractérisation électrochimique, morphologique, structurale obtenus lors de l'électrodéposition des couches minces de l'alliage Cu-Co.

Enfin, le manuscrit sera terminé par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel de notre travail.

Références bibliographiques

- [1] M. R. Khelladi, «Etude des mécanismes de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur », Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif, 2012.ç0
- [2] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, John Wiley and Sons Inc., New York, (2000).
- [3] S. Roy, Electrodeposition of compositionally modulated alloys by a electrodeposition-displacement reaction method, *Surf. Coat. Technol.* 105 (3) (1998) 202–205.
- [4] S.Z. El Abedin, M. Polleth, S.A. Meiss, J. Janek, F. Endres, Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials, *Green Chem.* 9 (6) (2007) 549–553.
- [5] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R. Rasheed, Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts, *Chem. Eur. J.* 10 (15) (2004) 3769–3774.
- [6] N. Borisenko, S.Z. El Abedin, F. Endres, In situ STM investigation of gold reconstruction and of silicon electrodeposition on Au(111) in the room temperature ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Phys.Chem. B* 110 (12) (2006) 6250–6256.
- [7] F.N. Hurley, T.P. Wier, Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts, *J. Electrochem. Soc.* 98 (5) (1951) 203–206.
- [8] Q. Zhu, C.L. Hussey, Galvanostatic pulse plating of Cu–Al alloy in a room-temperature chloroaluminate molten salt rotating ring-disk electrode studies, *J. Electrochem. Soc.* 148 (5) (2001) C395–C402.
- [9] P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorg. Chem.* 35 (5) (1996) 1168–1178.
- [10] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases, *J. Phys. Chem. B* 103 (20) (1999) 4164–4170.

Chapitre I

Revue bibliographique

I. Revue bibliographique

I .1 Généralités sur les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont une nouvelle classe d'électrolytes qui fait partie de la famille des sels fondus. Ces composés sont donc uniquement composés d'ions. Les liquides ioniques se différencient des sels fondus classiques par leur température de fusion, inférieure à 100°C, (température arbitrairement fixée par rapport à la température d'ébullition de l'eau). Cependant, le terme « liquides ioniques » est surtout usité pour les sels fondus liquides à température ambiante. Les liquides ioniques sont constitués d'un cation organique volumineux dissymétrique et d'un anion inorganique ou organique. Les liquides ioniques les plus couramment utilisés sont des sels d'ammonium quaternaires. Ils peuvent être aliphatiques tels que les tétraalkylammoniums ou cycliques, aromatiques (imidazolium, pyridinium) ou non (pipéridinium, pyrrolidinium). Leurs propriétés physicochimiques sont proches de celles des sels fondus à haute température mais leur manipulation et leur utilisation aisée ainsi que leur structure particulière justifient l'utilisation d'un terme spécifique. [1]

I.1.1 Historique

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium EtNH_3NO_3 , fut synthétisé par Walden et al [2] en 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs. A cette époque, les scientifiques ont porté peu d'intérêt à cette découverte et ce n'est que quarante ans plus tard que le premier brevet faisant apparaître les liquides ioniques fut déposé [3]. En effet, Hurley et al [4]. Ont mis au point la première synthèse de liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate permettant l'électrodépôt à basse température de l'aluminium. Les chloroaluminates constituent la première génération de liquides ioniques. Durant les années 1970 et 1980, ces liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Ce fut une importante avancée, cependant les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient constitués de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des liquides ioniques stables à l'air, qui soient simples à préparer et sans précautions particulières. En 1992, Wilkes et al [5] ont publié la préparation du 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, liquide ionique correspondant à ces conditions.

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux Liquide ionique a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. Très rapidement, de nombreux liquides ioniques dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre-ion. Il existe de ce fait un

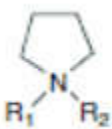

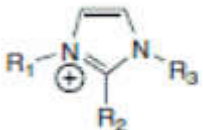
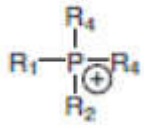
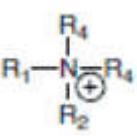
très grand nombre de liquides ionique issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toutefois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces nouveaux solvants allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [6-9].

I.1.2 Classes des liquides ioniques

Comme déjà mentionné précédemment, les liquides ioniques sont formés de cations et d'anions. Les différentes familles des cations organiques et des anions organiques et / ou inorganiques les plus utilisés ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau I.1 et le et le Tableau I. 2 de ce paragraphe [10].

a. Cations

Les cations les plus utilisés sont l'imidazolium, le pyrrolidinium, le pyridinium, le pipéridinium, le phosphonium, l'ammonium et le sulfonium. Dans le Tableau I.1, les cations sont classés en deux catégories : les cations à chaînes cycliques et ceux à chaînes linéaires [10].

Cations organiques à chaîne cyclique		Cations organiques à chaîne linéaire	
Pyrrolidinium		Sulfonium	
Imidazolium		Phosphonium	
Pyridinium		Ammonium	

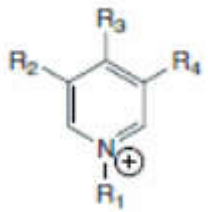
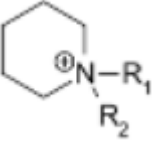

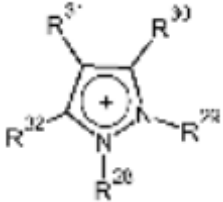
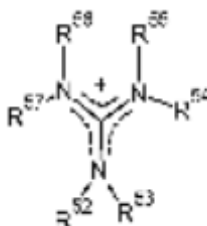
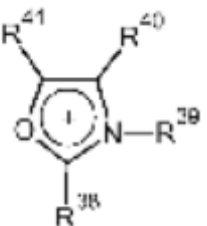
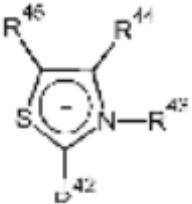
			
Pipéridinium		Iodonium	
Pyrazolium		Guanidinium	
Oxazolium			
Thiazolium			

Tableau I. 1 : Principaux cations utilisés dans la synthèse des liquides ioniques selon leurs chaînes cycliques ou linéaires.

b. Anions

Ces cations sont associés à des anions soient organiques ou bien inorganiques. Les anions organiques les plus utilisés sont le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (TFSI), les dicyanamides,

etc.... Parmi les anions inorganiques les plus connus, nous citons : l'hexafluorophosphate, le tétrafluoroborate et le chlorure. Le classement des anions dans le Tableau I .2 est réalisé en deux groupes selon leur nature : organique ou inorganique [10].

Anions organiques	
Alkylsulfates 	Tosylate
Methanesulfonate 	Bis (trifluorométhylsulfonyl) imide (TFSI)
Dicyanamides : $N(CN)_2^-$	Triflate (Tf) : $CF_3SO_3^-$
Autres : $CH_3CO_2^-$, $C_6H_5SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$, $N(SO_2C_2F_5)_2^-$	
Anions inorganiques	
Halogénures : F^- , Cl^- , Br^- , I^-	
Tétrafluoroborate : BF_4^-	
Hexafluorures : PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^-	
Di, tri et tétra chlorures : $CuCl_2^-$, $ZnCl_3^-$, $AlCl_4^-$, $AuCl_4^-$	

Tableau I. 2 : Classement des anions utilisés dans la synthèse des liquides ioniques en anions organiques et anions inorganiques.

I.1.3 Application des liquides ioniques

Les liquides ioniques trouvent de nombreuses applications dans différents domaines. La quasi-infinité de combinaisons cation/anion, leur faible tension de vapeur et leurs propriétés modulables en font des candidats idéaux pour remplacer les solvants utilisés actuellement dans l'industrie (solvant organique, sels fondus à haute température...) [1].

Le tableau 1.3 résume les applications pour lesquelles les liquides ioniques présentent des propriétés intéressantes.

Electrochimie	Biologie	Analyse	Solvants et catalyseurs	Ingénierie	Chimie Physique
Electrolytes pour	Procédé biomasse	Matrice pour spectrométrie de	Synthèse	Lubrifiant	Indice de réfraction

batteries		masse			
Déposition de métaux	Administration de médicaments	Colonne de chromatographie gazeuse	Catalyse	Plastifiants	Thermodynamique
Panneaux solaires	Soins d'hygiène	Phase stationnaire HPLC	Chimie sous micro-ondes	Agents dispersants	Mélanges binaires et ternaires
Pile à combustible	Embaumement		Synthèse de nanoparticules		
Electro optique			Réactions multiphasiques		

Tableau 1.3: Applications industrielles potentielles des liquides ioniques.

I.1.4 Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes qui font d'eux une classe de solvants très convoitée pour de nombreuses applications. De plus, la possibilité d'ajuster leurs caractéristiques physico-chimiques par variation de la nature de l'anion ou du cation est un atout majeur.

Les premiers travaux sur les propriétés des liquides ioniques purs se sont d'abord concentrés sur la compréhension de la relation entre la structure du liquide ionique et les propriétés physicochimiques [11,12]. La pureté du liquide ionique est apparue comme un facteur très important influençant les mesures de ces propriétés. En effet, la présence de certains contaminants tels que l'eau et les halogénures peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés physico-chimiques telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité [13].

Les liquides ioniques possèdent une grande stabilité thermique et chimique, une faible pression de vapeur saturante et une large fenêtre électrochimique. Leur température de fusion, leur température de dégradation, leur viscosité, leur polarité et leur stabilité électrochimique sont des paramètres modulables en fonction de la nature du cation et de celle de l'anion.

Il existe une très grande variété de liquides ioniques et, par conséquent, une importante diversité de propriétés [10].

a) La viscosité

La viscosité des liquides ioniques est généralement deux à trois fois supérieure à celle des solvants organiques conventionnels et 50 fois supérieures à celles de l'eau [10]. Les valeurs de viscosité des liquides ioniques de type 1,3dialkylimidazolium à température ambiante vont de 40 à

1000 mPa.s. A titre de comparaison, les viscosités de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol à 25°C sont respectivement : 0,89, 16,1 et 934 mPa.s.

La viscosité des liquides ioniques est déterminée essentiellement par leur tendance à former des liaisons hydrogène et par la force des interactions de Van der Waals [14]. L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle a pour conséquence l'augmentation de la viscosité due aux interactions de Van der Waals plus fortes [11,15]. Pour un même cation, la viscosité évolue dans le sens :

$\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{Tf}_2\text{N}^-$. La délocalisation de la charge sur l'anion dans le cas des liquides ioniques constitués de l'anion Tf_2N^- semble favoriser une viscosité plus faible par l'affaiblissement des liaisons hydrogène avec le cation. Récemment, Mac Farlane et al. ont synthétisé une nouvelle famille de liquides ioniques constitués de l'anion dicyanamide DCA^- [16].

La viscosité des liquides ioniques est donc modulable mais reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en compte dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres, etc.).

b) Solubilité dans l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe des liquides ioniques est un paramètre important dans l'étude de leurs propriétés de solvation. La majorité des résultats relatifs à la miscibilité des liquides ioniques dans l'eau concerne les liquides ioniques dialkylimidazolium. Leurs solubilités dans l'eau sont principalement gouvernées par la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyle greffée par le cation.

Les liquides ioniques ont la propriété d'être hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent absorber l'eau contenue dans l'atmosphère [13]. Cammarata et al. ont établi que les molécules d'eau absorbées dans les liquides ioniques sont à l'état « libre » en interaction par liaisons hydrogènes avec les anions pour des concentrations comprises entre 0,2 et 1.10^{-3} mol.L⁻¹ [17]. La force des liaisons hydrogène entre l'anion et l'eau augmente suivant l'ordre $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{Tf}_2\text{N}^- < \text{TfO}^- < \text{NO}_3^-$.

c) Solubilité dans des solvants organique

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les liquides ioniques qu'ils sont polaires. Ils sont donc miscibles avec les alcools à courte chaîne et les cétones, le dichlorométhane et l'acétonitrile. En revanche, par un choix judicieux de la nature du cation et/ou de l'anion, les liquides ioniques peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther [8,11].

I.2 Propriétés de glycérol [18]

Parmi les liquides ioniques, le glycérol a reçu un grand intérêt ces dernières années à cause de ces propriétés exceptionnelles utilise seul comme solvant ou en mélange dans les solutions

eutectique profonde. Le glycérol trouve de nouvelles applications dans différents domaines scientifiques. Il a été découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl W Scheele.

Le glycérol (propane-1, 2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$. C'est un liquide sans couleur, inodore, non toxique, visqueux, très hygroscopique, soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le nom du glycérol est dérivé du grec « glykys » qui signifie « goût sucré ». En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le Tableau 1.4 regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol.

Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	T° fusion	18.2°C
Masse molaire	98.0938 g.mol ⁻¹	T° ébullition (760mm Hg)	290°C
Composition molaire	C 39.13%, H 8.76%, O 52.12%	Densité	1.262
pKa ^{2,3}	14.32± 0.1, 13.68 ±0.2	Viscosité à 20°C	1.49 (mPa.s)

Tableau 1.4 : Propriétés Physico-chimiques du glycérol.

I.3 Notion de base de l'électrodéposition

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 l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode. C'est un processus qui a été étudié et employé pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli pour former des couches décoratives et protectrices [19]. Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique.

Le principe de l'électrodéposition est très simple: c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.

Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques Mn^+ de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. 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 [20].



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

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{ox}}{a_{Red}} \right] \quad (I.2)$$

Où

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),

z : 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 ($a = \gamma * \text{concentration} [\text{mol. l}^{-1}]$, où γ n'est que très rarement égal à un. (On confond cependant très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction soit dans le sens 1 de la réduction, soit dans le sens 2 de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode [21].

I.3.1 Interface électrode-électrolyte [22,23]

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique et ionique) lors du transfert de charge composé de un ou de plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). La réaction électrochimique agit en tant que commutateur entre les deux types de conductivité et permet à un courant électrique de passer à l'interface. En l'absence d'une réaction électrochimique, l'interface bloque le transport de charge, se comportant comme un condensateur qui peut être chargé ou déchargé.

L'interface électrode -électrolyte est donc le cœur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques. L'approche classique de Helmholtz (1874) décrit la double couche électrique d'une interface métal-électrolyte comme un condensateur plat de dimensions moléculaires (Figure I.1). Le premier plan est la surface de métal avec sa charge excessive, les autres plans sont constitués par les ions solvatés à l'approche la plus étroite. Les ions solvatés qui forment le plan externe de Helmholtz (OHP) et qui sont retenus par les forces purement

électrostatiques sont principalement des cations solvatés. Tandis que le plan interne de Helmholtz (IHP) est déterminé par les anions spécifiquement adsorbés.

La double couche électrochimique est caractérisée par sa grande capacité qui s'étend entre 20 et 50 μFcm^{-2} .

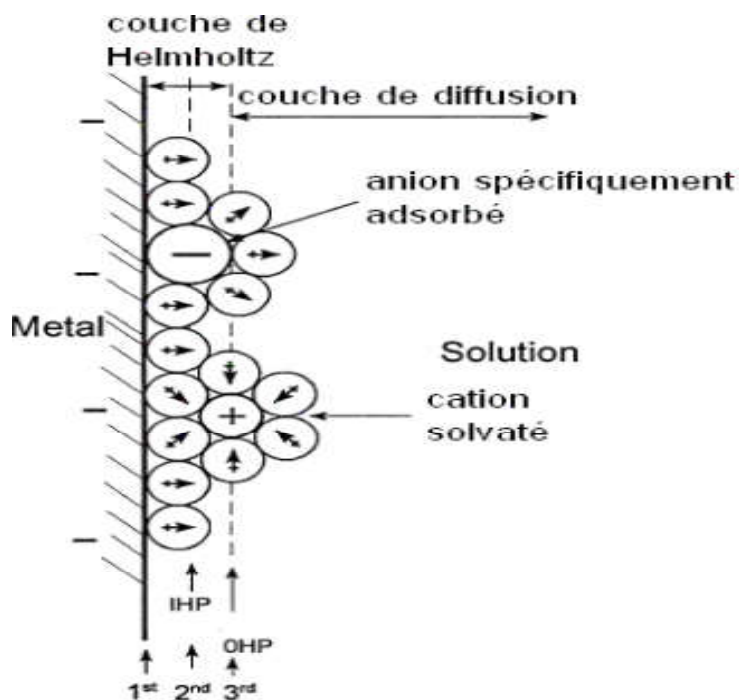


Figure I.1 : Schéma de l'interface électrode-électrolyte.

I.3.2 Cinétique à l'interface électrode-électrolyte

Lorsqu'une électrode fait part d'une cellule électrochimique qui subit un passage du courant électrique, son potentiel diffère de potentiel d'équilibre. Si E est le potentiel d'équilibre de l'électrode (en absence d'un courant externe) et $E(I)$ est le potentiel de la même électrode lors du passage d'un courant externe, la différence η entre ces deux potentiels :

$$\eta = E(I) - E \quad (I.3)$$

Est nommé la surtension (η).

La surtension η est exigée pour surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface d'électrode, ce qui se compose habituellement d'un certain nombre de réactions partielles qui sont schématisées dans la figure I.2 [22].

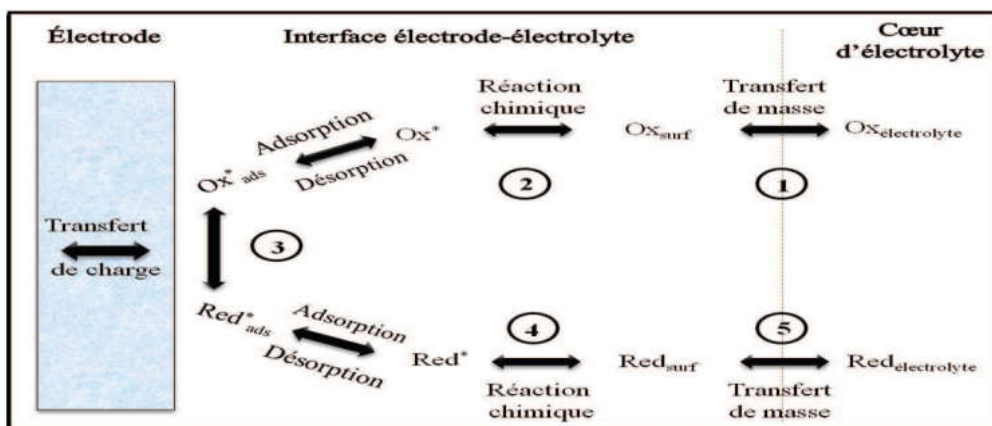


Figure I. 2 : Différentes étapes pouvant intervenir au cours d'une réaction électrochimique.

a) Le transfert de masse :

Transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode. Il se fait sous l'action associée de trois effets:

- La migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- La diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- La convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

b) Le transfert de charge :

Adsorption de l'ion solvaté sur l'électrode, désolvatation et réduction de cet ion.

c) La cristallisation :

Incorporation de l'ion adsorbé dans le réseau métallique, la formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

1. La formation des germes (nucléation)
2. Le grossissement cristallin de ces germes (croissance).

L'allure morphologique des dépôts va dépendre directement de la combinaison des deux derniers phénomènes. Dans la partie suivante nous intéressons plus particulièrement aux mécanismes de nucléation et croissance électrochimique rencontrés lors de l'électrodéposition de nos dépôts [24].

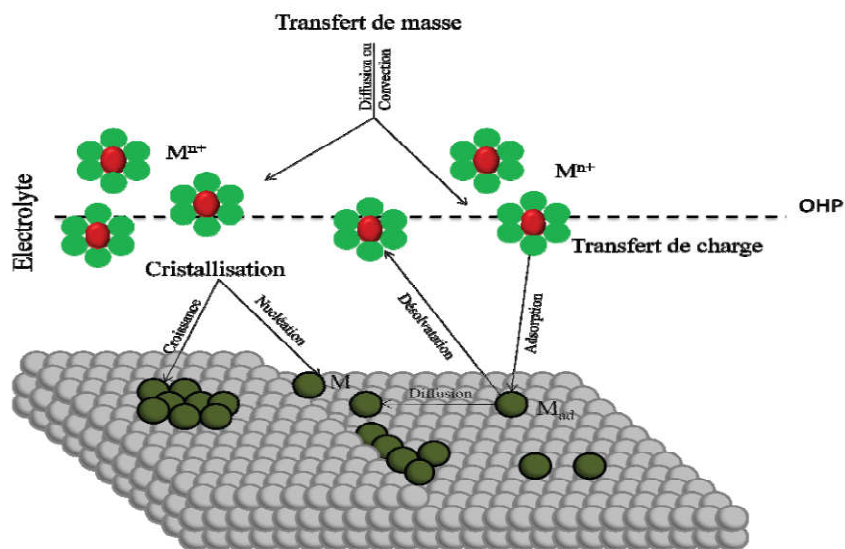


Figure I.3 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère.

I.3.3 Nucléation et croissance électrochimique

I.3.3.1 Formation de nuclei

Les modèles de la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la formation de nuclei (germes) se produit à la surface du substrat sur certains sites spécifiques [25]. Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types : nucléation instantanée et nucléation progressive [26]. Ainsi, le processus de nucléation peut se produire à des vitesses différentes (rapide ou lente), en fonction du système (liquide dans un gaz, cristaux dans un liquide, etc.). Si la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs de nucléation de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fins : on parle alors de nucléation instantanée.

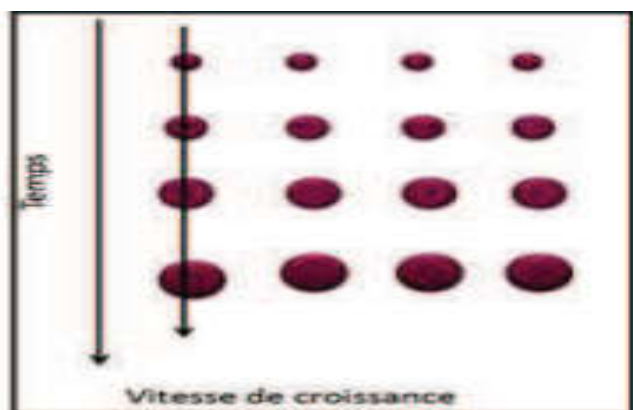


Figure I.4: Représentations schématique d'une nucléation de type instantanée.

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

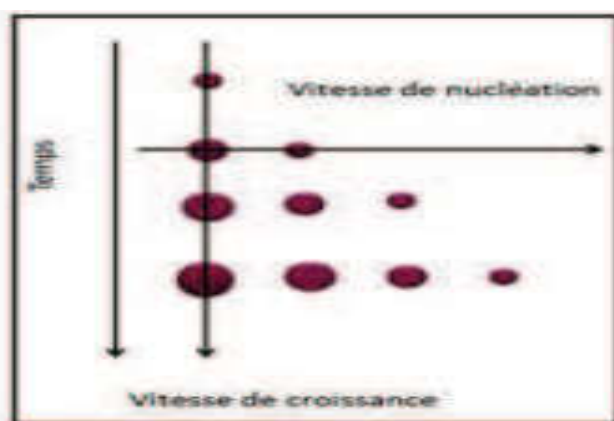


Figure I.5 : Représentations schématique d'une nucléation de type progressive.

I.3.3.2 Modèles classiques de croissance

Le processus de croissance cristalline est donné par l'addition des atomes et des molécules à partir de l'électrolyte. Dans la littérature, il existe trois modèles de croissance cristalline sur une surface [27-28] : 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. Ce désaccord est déterminé comme suit :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (\text{I.4})$$

Où a_f est le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et a_s est le paramètre de maille du substrat.

Les différentes modes de croissance cristallines sont représentées schématiquement sur la figure I.6 :

✓ Croissance tridimensionnelle ou Volmer-Weber

La croissance tridimensionnelle (3D) ou croissance en litos (Volmer-Weber), de petits germes sont formés directement sur la surface et croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour former une couche mince continue.

✓ Croissance 2D-3D ou Stranski-Krastanov

Le deuxième mode de croissance, normé Stranski-Krastanov (SK), est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance couche par couche (2D), on observe un changement lorsque la formation d'îlots devient énergétiquement favorable (3D).

✓ Croissance bidimensionnelle ou Frank-van Der Merwe

La croissance bidimensionnelle (2D) ou couche par couche (Frank-van Der Merwe), est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche déposée et le substrat.

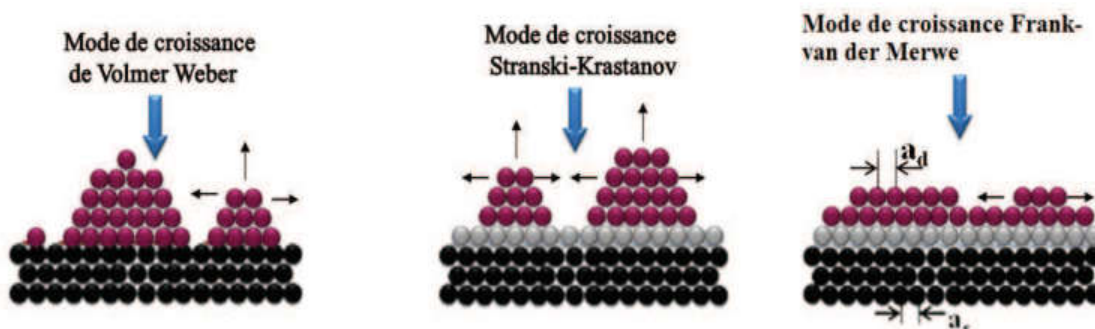


Figure I.6: Représentation schématique des différents modes de croissance.

Les différents modes de croissance cristalline cités plus haut se produisent en phase vapeur, c'est-à-dire, dans les conditions quasi-équilibre thermodynamique entre la phase condensée et sa vapeur.

Nous nous intéressons maintenant aux phénomènes de nucléation et de croissance en milieu liquide (déposition électrochimique).

Lors de l'électrodéposition d'un métal, sur un substrat étranger S, deux grandes étapes se manifestent. Dans un premier temps, les espèces de la phase liquide Me_{ads} sont adsorbées sur la surface S avant leur réduction partielle sur la surface métallique S, les espèces adsorbées, appelées adions, peuvent se diffuser sur la surface avant de trouver un site d'insertion (croissance) ou créer un nouveau germe (nucléation).

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison Me, adatome-substrat (Ψ_{Me-ads}) et Me, adatome-métal ($\Psi_{Me-ads-s}$) ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt [27].

Deux modèles de croissance différents peuvent être distingués [27-29] :

i) Lorsque $\Psi_{Me ads -S} < \Psi_{Me ads -Me}$: seul un dépôt en surtension OPD 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 [30-32] car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.

ii) Lorsque $\Psi_{Me ads -S} > \Psi_{Me ads -Me}$: un dépôt en sous tension UPD (Under Potential Deposition) est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille a :

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

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

I.4 Electrodeposition des alliages

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

I.4.1 Thermodynamique de l'électrodeposition des alliages

Soient deux métaux M_1 et M_2 , l'électrodeposition de ces deux métaux est possible s'il existe un potentiel E où les densités du courant partiel de chacun des deux métaux, i_1 et i_2 , ne sont pas nulles. Lorsque les deux métaux ne forment pas des composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire :

$$E_d^{alliage} = E_d^1 = E_d^2 \quad (I.5)$$

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (I.6)$$

Où E_d^1 et E_d^2 sont les potentiels de déposition de M_1 et M_2 respectivement, E_1^0 et E_2^0 les potentiels standards, z_1 et z_2 nombres d'électrons échangés, a_1 et a_2 activités des ions métalliques et η_1 et η_2 surtensions de déposition.

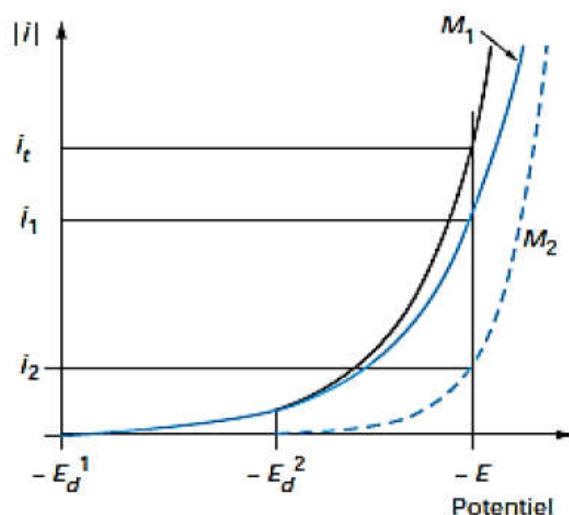


Figure I.7 : Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2 .

La figure I.7 montre que dans la zone de potentiels entre $E_d^1 (i=0)$ et $E_d^2 (i = 0)$, seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparait lorsque le potentiel est inférieur à $E_d^2 (i = 0)$, le potentiel de décharge du constituant le plus noble. Au potentiel E , il passe un courant total

$i_T = i_1 + i_2$. La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_T}$ sert à déposer le métal M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_T}$ sert à déposer le métal M_2 .

Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes [33]. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition :

a) Codéposition régulière

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [34,35]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible [36-38].

b) Codéposition irrégulière

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition de l'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leur état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

d) Codéposition anormale

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition des alliages du groupe de fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution d'électrolyte. C'est le cas, de l'électrodéposition d'alliages suivants : Fe-Ni [39], Fe-Co [40], Zn-Co [41], Zn-Ni [42], Zn-Fe [43] et Ni-Co [44].

e) Codéposition induite

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer, le cobalt ou le nickel [45,46]. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt

préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.4.2 Cinétique de l'électrodéposition des alliages

Considérons un électrolyte composé de deux éléments métalliques M_1 et M_2 . Ainsi dans un processus de l'électrodéposition, la densité du courant total est la somme de toutes les densités de courants partiels. Le dépôt de l'alliage binaire implique au moins deux réactions partielles, mais en général d'avantage : une pour la décharge de chacun des deux métaux et l'autre pour la réduction de l'eau.

$$i_T = \sum_i i(M_i) + i_H \quad (\text{I.7})$$

Avec

$$\sum_i i(M_i) = i_{M_1} + i_{M_2} \quad (\text{I.8})$$

Où i_{M_1} et i_{M_2} sont les densités de courant partielle de réduction des espèces M_1 et M_2 et i_H la densité du courant partielle correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce M_1 et M_2 au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces densités de courants partiels :

$$X_{M_1} = \frac{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}}\right)}{\left(\frac{i_{M_1}}{n_{M_1}}\right) + \left(\frac{i_{M_2}}{n_{M_2}}\right)} \quad (\text{I.9})$$

Où n_{M_1} et n_{M_2} les nombres d'oxydation des espèces M_1 et M_2 respectivement.

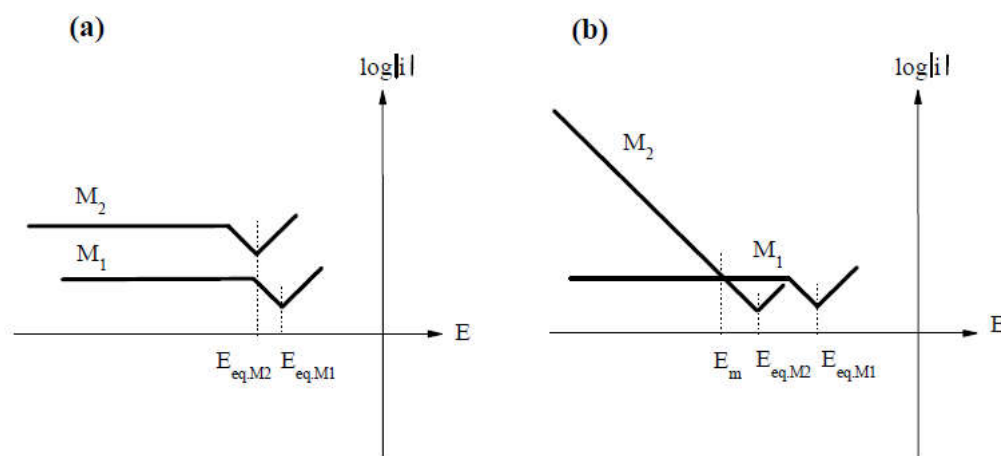


Figure I.8: Courbes $\log i = f(E)$ de deux métaux M_1 et M_2 , où M_1 est plus noble que M_2 , (a) la déposition des deux métaux est régie par la diffusion, (b) la déposition de M_1 est régie par la diffusion, celle de M_2 par le transfert de charge.

La figure I.8 représente deux cas particuliers d'électrodéposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée par simplicité :

- ✓ Dans le cas (a) : la déposition des deux métaux est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion.
- ✓ Dans le cas (b) : la déposition de l'espèce M_1 est régie par la diffusion, alors que celle de M_2 est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre $E_{eq.M1}$ et E_m (potentiel imposé), l'alliage est majoritairement composé de l'élément M_1 , puis majoritairement composé de l'élément M_2 pour des potentiels inférieurs.

Landolt a classé la déposition des alliages en trois groupes [47]. Sa classification est basée sur la cinétique de processus de déposition, c'est-à-dire à la fois le transfert de charge et le transport de matière:

➤ **Codépositon non interactive**

Les densités de courant partielles de dépôts de chacun des métaux sont indépendantes les unes des autres : elles sont les mêmes que si les éléments étaient déchargés séparément. C'est un cas assez rare, observé pour les dépositions de Cu-Ni dans certaines conditions particulières.

➤ **Codéposition couplés par le transfert de charge**

C'est le système le plus fréquent. La vitesse du transfert de charge de l'espèce M_1 dépend de celle de l'espèce M_2 . La codécharge de M_2 peut conduire à une diminution ou à une accélération de la décharge de M_1 :

a) Codéposition inhibée: le transfert du métal M_1 est ralenti par celui de M_2 . C'est le cas du dépôt d'alliage Zn-Ni ou la décharge du nickel est considérablement inhibée par celle du zinc.

b) Codéposition catalysée : le transfert du métal M_1 est accéléré par celui de M_2 . C'est le cas du dépôt des alliages de métaux du groupe de fer. Pour les alliages Fe-Ni, la décharge du fer est catalysée par celle du nickel.

➤ **Codéposition couplée par le transport de matière**

La densité de courant partielle de dépôt du métal M_1 dépend du transport de l'espèce X. Par exemple, la réduction d'une espèce complexée peut relâcher des ligands à la surface de la cathode qui modifient les conditions d'équilibre de complexation et par conséquent, influent sur la vitesse de réduction du métal codéposé.

1.4.3 Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt engendré (propriétés physico-chimiques et mécaniques) dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tels que :

- Nature du métal à déposer.
- Nature du substrat.
- La nature et la composition du bain,
- Composition d'électrolyte.
- Le pH de la solution.
- Densité de courant ou potentiel appliqué.
- La température.
- Agitation.

I.5 Survol de la littérature

I.5.1 Propriétés et applications du Cobalt [52]

Situé entre le fer et le nickel dans le tableau périodique, le cobalt a de nombreuses propriétés similaires à ces deux autres métaux de transition plus familiers. Sa température de fusion (1493 °C), densité (8,85 g/cm³), coefficient de dilatation thermique (13,8 / K), la conductivité thermique (69,0 W/m·K), et le module élasticité (210 GPa) sont tous assez similaires aux valeurs de fer et de nickel. Toutes les trois sont ferromagnétique, mais la température de Curie de cobalt, 1123 °C est considérablement plus élevée que celle du fer (770 °C) ou de nickel (358 °C). Le cobalt peut se présenter en deux structure cristalline, l'hexagonal compacte (hcp) et cubique à face centré (cfc). Cette structure est largement influencée par les principaux éléments d'alliage de cobalt où le chrome, le tungstène et le molybdène stabilisent la phase hcp, tandis que le fer et le nickel stabilisent la structure cfc.

L'utilisation du cobalt peut être classé comme métallurgiques et non métallurgiques. Les utilisations non métallurgiques incluent l'utilisation de composés de cobalt dans les produits chimiques (par exemple, les catalyseurs et les adhésifs...). Les utilisations métallurgique incluent la résistance à la chaleur, l'usure et la corrosion, l'utilisation du cobalt dans les alliages à base de nickel (le plus grand secteur d'utilisation du cobalt), alliages à base de fer, matériaux magnétiques... etc.

I.5.2 Propriétés du cuivre [53]

Le cuivre est le plus vieux métal au monde, c'est le deuxième métal non-ferreux employé industriellement, derrière l'aluminium, pour ses propriétés remarquables .Il est un

excellent conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est peu oxydable à froid. Il est utilisé sous forme de dépôt, dans l'application électrique, comme une couche protectrice à cause de sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique. Le cuivre a des degrés d'oxydation égaux à 1, 2 et 3. Le chlorure de cuivre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se présente sous forme de cristaux bleu solubles dans l'eau et l'éthanol. Les principaux alliages de cuivre sont le laiton (alliage de cuivre et de zinc) et le bronze (alliage de cuivre et d'étain).

Numéro atomique	29
Masse Molaire	63.5 g.mol^{-1}
Densité	8.9 g.cm^{-3}
Point d'ébullition (K)	2856
Point de fusion (K)	1356
Conductivité électrique	$59.6 \cdot 10^5 \text{ S.m}^{-1}$
Conductivité thermique	$401 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Valences	+1, +2
structure	Cubique à face centré
$E^\circ \text{ M}_n/\text{M}$ (V/ENH)	+0.34

Tableau 1.5 : *Propriétés physico-chimique du cuivre.*

I.5.3 Electrodeposition du système granulaire Co-Cu

Ce système de codéposition est dit <régulier> puisque le cuivre, élément le plus noble, se dépose de façon préférentielle. Ces deux éléments ont des potentiels normaux très éloignés $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.34 \text{ V/ENH}$ et $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0.28 \text{ V/ENH}$ [54] et l'utilisation d'agents complexant s'avère indispensable pour rapprocher leurs potentiels de décharge. Le citrate trisodique est le complexe le plus utilisé en littératures qui permet la déposition de ces métaux [34.35]. Par ailleurs, on peut aussi déposer des alliages en l'absence d'agents complexants, dans des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés [37-38]. De ce paragraphe, une revue bibliographique détaillée sur ce système sera présentée.

Pattanaik et al. [55] ont préparé des films d'alliage Co-Cu de bonne qualité par une électrodeposition directe sur deux substrats différents ; le premier est le semi-conducteur n-Si (100) et le deuxième substrat est une couche de Cu sur Al_2O_3 . Ces films Cu-Co déposés sur ce dernier substrat présentent une magnétorésistance (MR) relativement plus élevée par rapport

aux films déposés sur n-Si (100) obtenus dans les mêmes conditions. L'augmentation observée dans la MR pourrait être attribué à l'effet du substrat et à la séparation des deux phases (cfc et hcp) dans la structure granulaire. La diffraction des rayons X a révélée aussi la formation de siliciure de cuivre (Cu_4Si et Cu_3Si) dans ces échantillons, ce qui a conduit à des faibles valeurs du MRG.

Egalement, Pattanaik et al. [56] se sont intéressés aux effets des paramètres de déposition sur la morphologie, la structure et les propriétés magnétiques des couches granulaires de Co-Cu. Ils ont démontré que l'augmentation de la température du dépôt fait augmenter la taille des grains et par conséquent la rugosité de surface.

Gomez et al. [57] ont étudié l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur un substrat d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) évaporé sur une lame de verre pour des mesures de magnétorésistance. Ils ont remarqué que le pourcentage de Co dans l'alliage dépend de certaines conditions expérimentales, surtout de la concentration des ions Co^{2+} dans la solution, ce qui est obtenu à des potentiels plus négatifs. Il est à noter aussi qu'à ces potentiels, la réaction de dégagement d'hydrogène est présente et par conséquent elle provoque une dégradation de dépôt.

Péter et al. [36] ont fait une étude électrochimique détaillée sur l'électrodéposition des multicouche Co-Cu/Cu dans trois bains différents (sulfate, citrate et chlorure). Les courbes voltampérométriques obtenues pour le dépôt dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux comme la concentration en ion dans l'électrolyte, la présence d'additif ou d'agents complexant (acide borique et le citrate), effet de la limite cathodique et le pH de la solution. Ils ont démontré par la voltammétrie, que l'augmentation de la concentration du cuivre dans la solution électrolytique a pour conséquence d'augmenter le pourcentage de cuivre dans les films. Egalement, la diminution du taux de déposition avec le déplacement des pics de dissolution du Co est attribuée à la grande surtension de dégagement d'hydrogène (effet de la diminution du pH).

Liu et al. [58] sont penchés sur l'effet du pH de la solution électrolytique sur la composition des films minces de Co-Cu. Ils ont démontré que la morphologie des films dépend de l'augmentation du pH, la rugosité des surfaces des films diminue contrairement à des pH faibles.

Récemment, Errahman et al. [59, 60] ont préparés des films granulaires ($\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$) par la méthode de pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) sur des substrats de verre. Les résultats montrent que ces échantillons sont composés de particules magnétiques du Co dispersées dans une matrice non magnétique du Cu. La structure cristalline est composée des deux phases de Co (cfc+hcp) et une phase cfc du Cu. Les valeurs de magnétorésistance géante (MRG) dépendent de la sensibilité de la taille des particules du Co. Ce comportement a été attribué à la distribution non homogène des particules du Co sur la surface des films.

Min et al. [61] ont déposé des films minces d'alliage Co-Cu sur un substrat (FeCuNbBSi). Ils ont démontré que la concentration de Co dans l'alliage dépend de la densité du courant et des valeurs de pH d'électrolyte de la solution. A un pH donné entre 2.5 et 5.0, la concentration de Co augmente avec l'augmentation de la densité du courant. Dans le cas d'une densité du courant constante, la concentration diminue avec l'augmentation des valeurs du pH. L'analyse par DRX montre que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la densité du courant, ce qui explique la diminution de la force coercitive des dépôts. Les propriétés magnétiques des films ont été étudiée pour un pH=3 et à différentes densités du courant : 1, 1.5, 2 et 10 mA/cm². Dans le cas d'une densité de 1 mA/cm², le film montre un faible comportement paramagnétique. Les hystérésis des films déposés à des densités du courant de 1.5, 2 et 10 mA/cm², indiquent des comportements ferromagnétiques avec un champ coercitif (h_c) correspondant à 120, 100, et 80 Oe, respectivement. Le fait que le H_c diminue avec l'augmentation de la densité du courant peut être due à la réduction de la taille des grains avec la densité du courant.

Gu [62] a mené une étude sur l'électrodéposition d'un alliage Co-Cu (riche en Co) sur une électrode de carbone vitreux, en jouant sur le rapport de la concentration de $[Co^{2+}]/[Cu^{2+}]$ dans la solution électrolytique. Il a remarqué que l'analyse des courbes chronoampérométrie couplé avec les observations microscopiques indique que le mécanisme de l'électrodéposition de l'alliage Co - Cu se produit par une nucléation instantané suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) limitée par la diffusion.

Karaagac et al. [63] ont observé que la structure cristalline des films produits par l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu est fonction du potentiel cathodique utilisé pour la déposition. La plupart des films Co-Cu avaient deux structures mixtes cubiques à face centré (cfc) et hexagonal compact (hcp). L'orientation dense (111) correspondant à une structure cfc est décomposée de deux pics : Co (111) et Cu (111), respectivement. Les intensités des pics cfc (111) varient avec la variation du potentiel de dépôt. La morphologie de la surface des films indique une croissance dendritique pour des potentiels plus positifs (-1.0 V), alors ils ont une morphologie différente, lorsqu'ils ont déposé à un potentiel plus négatifs (-1.6 V). En outre, les propriétés magnétiques ont été manifestement influencées par le potentiel de dépôt. Une diminution des potentiels implique une augmentation de composition du Cu dans le film, d'où une augmentation de la coercitivité et une réduction de l'aimantation de saturation se produit. La direction de l'axe facile d'aimantation est toujours parallèle au plan du film.

Références bibliographiques

- [1] Jonathan Szymczak «Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage», Thèse de doctorat, Université de Lorraine (2013)
- [2] Walden, P «Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts». Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg). (1914)
- [3] Wier, T.P.; Hurley, F. US Pat. 4, 446,349. (1948)
- [4] Wier, T.P.; Hurley, F., «The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature». J. Electrochem. Soc. 98(1951)
- [5] Wilkes, J.; Zaworotko, M., «Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids». Chem. Commun. 13, 965–967, (1992)
- [6] Wasserscheid, P.; Welton, T., Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. (2008)
- [7] Welton, T., «Ionic liquids in catalysis». Coord. Chem. Rev. 248, 21-24, 2459–2477(2004)
- [8] Welton, T., «Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis». Chem. Rev. 99, 8, 2071–2083(1999)
- [9] Abbott, A.; Ryder, K.; König, U., «Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids». Trans. Inst. Met. Finish. 86, 4, 196–204(2008)
- [10] Maguy Nahra «Dépôts électrochimiques de tantale à partir d'un électrolyte liquide ionique : étude physico-chimique de l'électrolyte et analyse des étapes du dépôt», Thèse de doctorat, Université de grenoble (2014)
- [11] Bonhôte, P.; Dias, A.P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., «Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts». Inorg. Chem. 35, 5, 1168–1178(1996)
- [12] Huddleston, J.; Visser, A.; Reichert, W.; Willauer, H.; Broker, G.; Rogers, R. «Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation». Green Chem. 3, 4, 156–164. (2001)
- [13] Seddon, K.; Stark, A.; Torres, M.J., «Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids». Pure Appl. Chem. 72, 12, 2275–2287(2000)
- [14] Greaves, T.; Drummond, C., «Protic ionic liquids: Properties and applications». Chem. Rev. 108, 1, 206–237(2008)
- [15] Marsh, K.; Boxall, J.; Lichtenthaler, R., «Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review». Fluid Phase Equilib. 219, 1, 93–98. (2004)
- [16] MacFarlane, D.; Forsyth, S.; Golding, J.; Deacon, G., «Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion». Green Chem. 4, 5, 444–448. (2002)

- [17] Cammarata, L.; Kazarian, S.; Salter, P.; Welton, T., «Molecular states of water in room temperature ionic liquids». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 23, 5192–5200. (2001)
- [18] M. Pagliaro, M. Rossi, « The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material», ISBN: 9780854041244, (2008)
- [19] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 2472. (1988)
- [20] H. Benamrani, Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif, p15. (2012)
- [21] J. Mallet, Thèse de doctorat, L'Université de Reims Champagne-Ardenne, p26. (2004)
- [22] M. Paunovic, M. Schlesinger. «Fundamentals of Electrochemical Deposition», John Wiley & Sons Inc. second edition (2006)
- [23] W. Schmickler, «Interfacial Electrochemistry» Oxford University Press (1996)
- [24] BOUAOUD Moufida. «Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable», Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1(2014)
- [25] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, Ed.L. T. Romankiw, D.R. Turner (Pennington, NJ :Electrochemical Society)p13(1988)
- [26] M. Paunovic, M. Schlesinger. *Fundamentals of Electrochemical Deposition, Second Edition*, John Wiley a Sons Inc. USA(2006)
- [27] W. J. Lorenz, G. Staikov, *Surf. Sci.* 335, 32. (1995)
- [28] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers. (2002)
- [29] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 ,2559. (2000)
- [30] C. Ji, G. Oskam, P. C. Searson, *Surf. Sci.* 492 ,115. (2001)
- [31] W. Obretenov, U. Schmidt, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, D. Carnal, U. Muller, H. Siegentaler, E. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* 140 ,692. (1993)
- [32] C.L. Aravinda, B. Burger, W. Freyland, *Chem. Phys. Lett.* 434 ,271. (2007)
- [33] A. Brenner, «Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic», Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963)
- [34] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 ,19. (2000)
- [35] M. Safak, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 ,784. (2006)
- [36] L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta.* 49 ,1513. (2004)
- [37] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 ,1752. (2006)
- [38] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, *J. Alloys. Compd.* 453 ,15. (2008)
- [39] J. Zarpellon, H. F. Jurca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, D. H. Mosca, *J. Colloid. Interf. Sci.* 316 ,510. (2007)
- [40] J-Y. Fei, G. D. Wilcox, *Electrochim. Acta.* 50 ,2693. (2005)

- [41]M.G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, Surf. Coat. Technol. 202 ,2897. (2008)
- [42] E. Gomez, E. Pelaez, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 469 ,139. (1999)
- [43] A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrochim. Acta. 45 ,1733. (2000)
- [44] M. Svensson, U. Wahlstrom, G. holmbom, Surf. Coat. Technol. 105 ,218. (1998)
- [45] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 ,137. (2003)
- [46] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 568 ,29. (2004)
- [47] D. Landolt, Electrochim. Acta. 39 ,1075. (1994)
- [48]F.HAFAIDIA,«Electrodeposition D'alliages Zn-Ni En Milieu Alcalin Et Leur Propriete Electro-Catalytique », Mémoire de Magister, Université Badji MokhtarAnnaba, (2010)
- [49]D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, V. 12, (1997)
- [50]R. H. Rousselot, « Réparation du Potentiel et du Courant dans les Electrolytes », DUNOD, (1959)
- [51]E. GUETTAF TEMAM, « Elaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel et des ses Composite Ni/Mo Elaboré par voie Electrolytiques en Présence d'un Inhibiteur de Corrosion », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, (2015)
- [52]J.R. Davis, Alloying : understanding the basics, ASM International USA (2011)
- [53]DERBAL Sabrine, « Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn», Mémoire de Magister, Université Ferhat ABBAS- Setif1,p8. (2014)
- [54]Yu. A. Ivanova, D. K. Ivanou, A. K. Fedotov, E. A. Streltsov, S. E. Demyanov, A.V. Petrov, E. Yu. Kaniukov, D. Fink, J. Mater. Sci. 42 ,9169. (2007)
- [55]G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, J. Magn. Magn. Mater. 234 ,294. (2001)
- [56]G. R. Pattanaik, D. K. Pandya, S. C. Kashyap, J. Electrochem. Soc. 149 ,C363. (2002)
- [57]E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 517 ,63. (2001)
- [58]Q. Liu, J. H. Min, J. U. Cho, Y. K. Kim, IEEE. Trans. Magn. 41,2. (2005)
- [59]H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, Mater. Lett. 51,48. (2001)
- [60] H. Errahmani, A. Berrada, G. Schmerber, A. Dinia, J. Magn. Magn. Mater. 238 ,145. (2002)
- [61] J. H. Min, J. W. Wu, J. U. Cho, Q. X. Liu, J. H. Lee, Y. D. Ko, J. S. Chung, J. H. Lee, Y. K. Kim, J. Magn. Magn. Mater. 304 ,100. (2006)
- [62] M. Gu, Electrochim. Acta. 52 ,4443. (2007)
- [63]O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, J. Magn. Magn. Mater. 322 ,1098. (2010)

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce chapitre passe en revue les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Les techniques électrochimiques classiques à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie pour la fabrication de couches minces de Co-Cu. Pour l'étude des propriétés morphologiques et structurales de ces couches minces, nous avons utilisé la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX).

II. 1 Dispositif expérimental

II.1.1 Cellule électrochimique

Le dispositif expérimental est formé d'une cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus tard) dans lequel plongent les trois électrodes utilisées (travail, auxiliaire et référence) comme illustré dans la figure II.1. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes. Ce dernier est connecté à un potentiostat/galvanostat de type Voltalab PGZ 301 piloté par un microordinateur qui enregistre et contrôle les données en fonction de la technique choisie à l'aide d'un logiciel Volta-Master 4.

Le bain thermostat a été utilisé pour maintenir la température à 75 °C pendant les expériences.

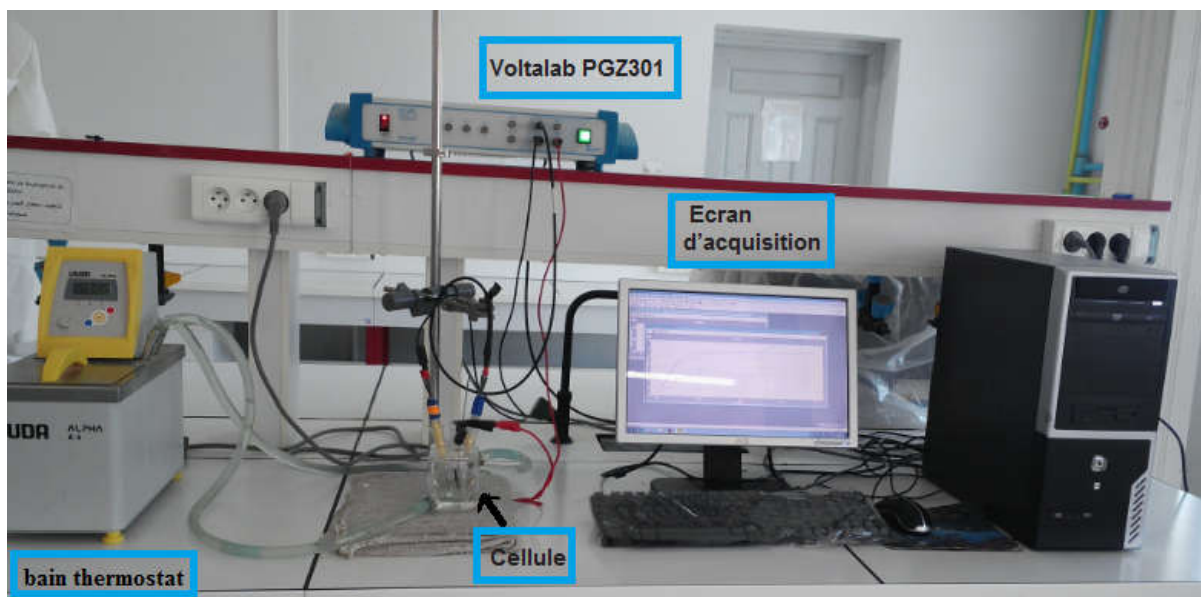


Figure II.1 : Représentation schématique du dispositif expérimental

II.1.2 Electrodes

-L'électrode de référence(ER) toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent (Ag / AgCl sat ; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199 \text{ V} / \text{ENH}$ à 25°C).

-L'électrode auxiliaire (EA) (anode ou contre électrode) est une lame de platine (Pt). En raison de

la formation d'oxyde sur la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées car elles sont inertes.

-L'électrode de travail : un substrat constitué d'une couche d'oxyde d'étain (SnO_2) dopé au fluor (F) noté FTO. Les couches de FTO sont déposées industriellement par pulvérisation cathodique sur un support en verre. Le FTO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur le verre dans divers dispositifs optoélectroniques comme électrode transparente, couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique... La surface active de ce dernier est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance qui varie entre 10 et 20 W/cm^2 .

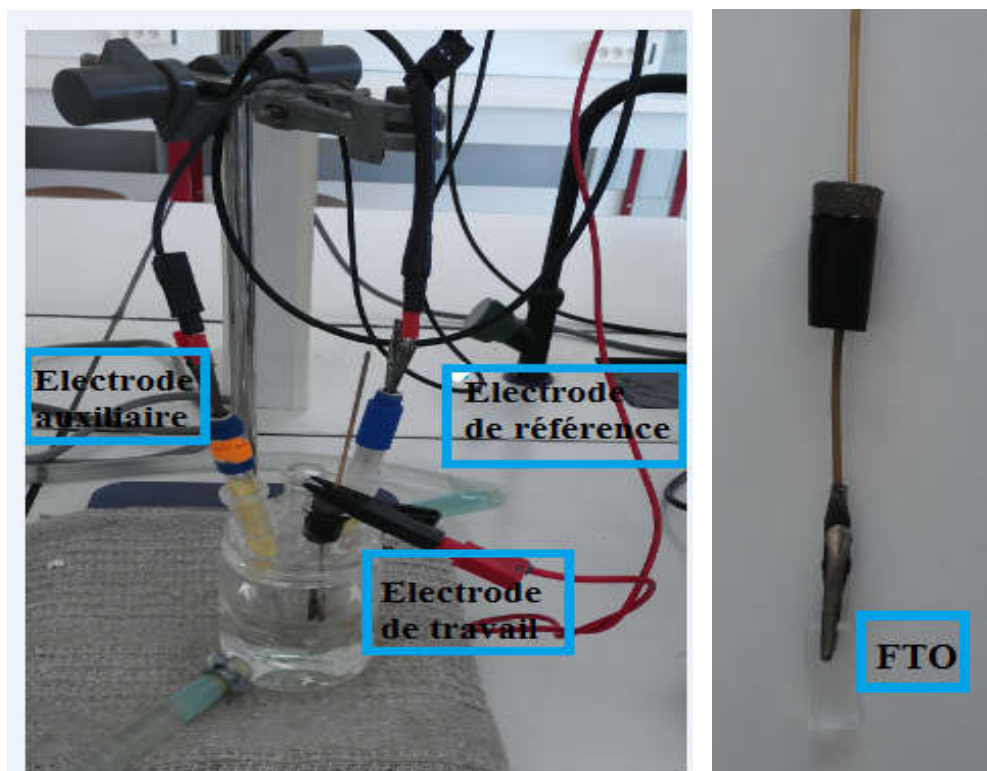


Figure II.2: Schéma du montage expérimental utilisé pour l'élaboration des films minces de Co-Cu ainsi que l'électrode de travail constituée de FTO.

II.1.3 Bain d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition (électrolytique) est dans tous les cas composé comme suivant :

1) Les solutions aqueuses

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température (c°)
-------	--------------	------------------------	----	------------------

Chlorure de cuivre (CuCl₂)	CuCl ₂ +KCl+H ₃ BO ₃	10 ⁻²	4.2	24.5
Chlorure de cobalt(CoCl₂)	CoCl ₂ + KCl+H ₃ BO ₃	10 ⁻²	4.17	25.4
Alliage Co-Cu	CuCl ₂ +CoCl ₂ + KCl+H ₃ BO ₃	10 ⁻²	3.23	24.6

Tableau II.1 : Composition des électrolytes pour le cuivre, le cobalt et l'alliage Cu-Co.

2) Solutions non aqueuses

Bains	Electrolytes	Concentrations (mol/l)	pH	Température (c°)
Chlorure de cuivre (CuCl₂)	CuCl ₂ + KCl + glycérine	10 ⁻²	4	25.1
Chlorure de cobalt(CoCl₂)	CoCl ₂ + KCl + glycérine	10 ⁻²	3.58	25
Alliage Co-Cu	CuCl ₂ +CoCl ₂ + KCl+glycérine	10 ⁻²	2.98	24.9
Glycérine +KCl	/	/	3.7	25.9
Glycérine	/	/	4	25.1

Tableau II.2 : Composition des électrolytes pour le cuivre, le cobalt et l'alliage Co-Cu.

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la formation de l'hydroxyde de cobalt Co(OH)₂ si on ne maintient pas le pH de la solution au-dessous de 5 [1]. Pour éviter ce phénomène qui influe sur la qualité des dépôts, on contrôle le pH de la solution par l'addition de l'acide borique (H₃BO₃) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose comme il est indiqué dans la réaction suivante :



D'après la littérature, l'acide borique agit comme tampon dans les électrolyses de cobalt. Son action fait régulariser le pH dans le film cathodique et évite la précipitation de cobalt ; son effet est maximal autour de pH 3 et 5[1].

II.1.4 Préparation de surface des substrats

Avant chaque mesure, les substrats FTO sont dégraissés dans l'acétone par ultrason durant une période d'environ 15 minutes et enfin bien rincé par l'eau distillée. Après chaque mesure, Le substrat de FTO à été immergé dans l'acide nitrique (HNO₃) dilué ou l'acétone quelques secondes, puis rincé avec l'eau distillée.

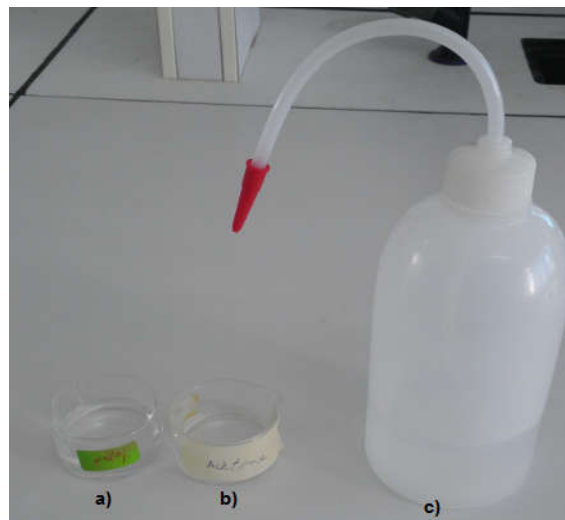


Figure II.3 :a)acide nitrique, b) acétone,c)l'eau distillée.

II.2 Méthodes expérimentales

II.2.1Méthodes d'élaboration

II.2.1.1Voltampérométrie cyclique (VC) [2]

Le principe de cette technique électrochimique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage aller d'un potentiel (régime de diffusion pure), et d'un balayage retour au potentiel afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe de retour est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_1 , soit pour un potentiel d'inversion E_1 . Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface d'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, I_f , et le courant capacitif, I_C :

$$I = I_f + I_C \quad (\text{II.2})$$

Le courant faradique résulte des réactions d'oxydoréduction des espèces chimiques à analyser à l'interface électrolyte-solution. Ainsi, le courant faradique peut être influencé par des différentes vitesses (vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée, vitesse de transfert d'électrons et vitesse des réactions chimiques). Les courbes $I = f(E)$ (voltampérogrammes) sont des courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. L'allure

générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques sont données par la figure II.4.

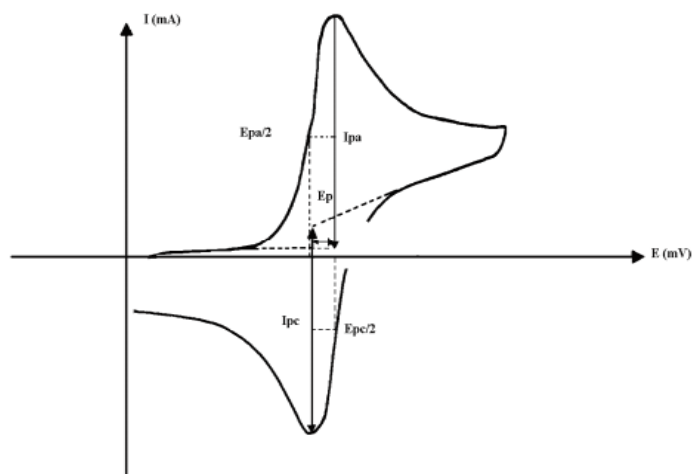


Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

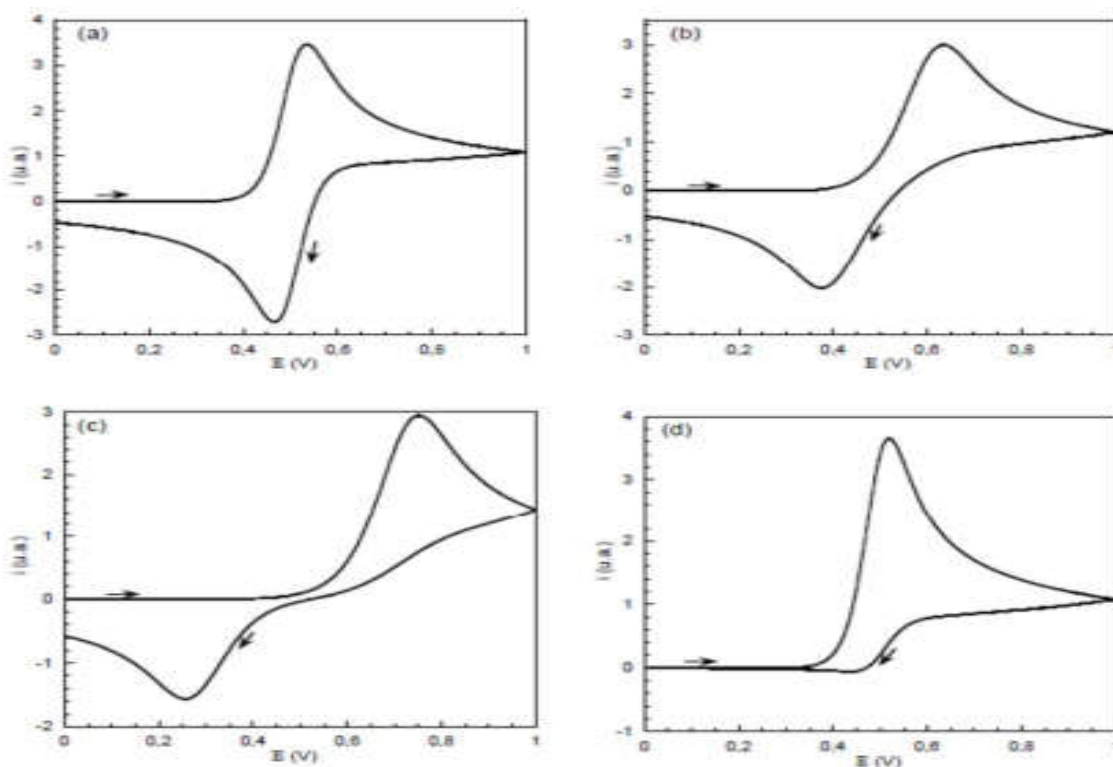


Figure II.5 : Différents aspects des voltamérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique

De l'observation des courbes de la figure II.5, il est possible de constater que pour un système rapide l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents. Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subi

une transformation rapide par réaction chimique, on remarque que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produite durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut-être 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.

II.2.1.2 Rendement en courant (RC)

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [3,4] :

$$R_c = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (II.3)$$

Avec Q_{anod} quantité d'électricité anodique (dissolution) et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale de la surface (Figure II.6).

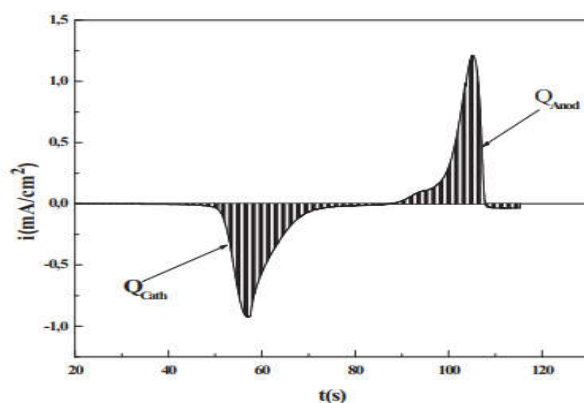


Figure II.6 : Voltamogramme $i = f(E)$ convertit en $i = f(t)$

II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure 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 [5]. 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) [6].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$).

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration (mol/cm^3).

t : Temps (s).

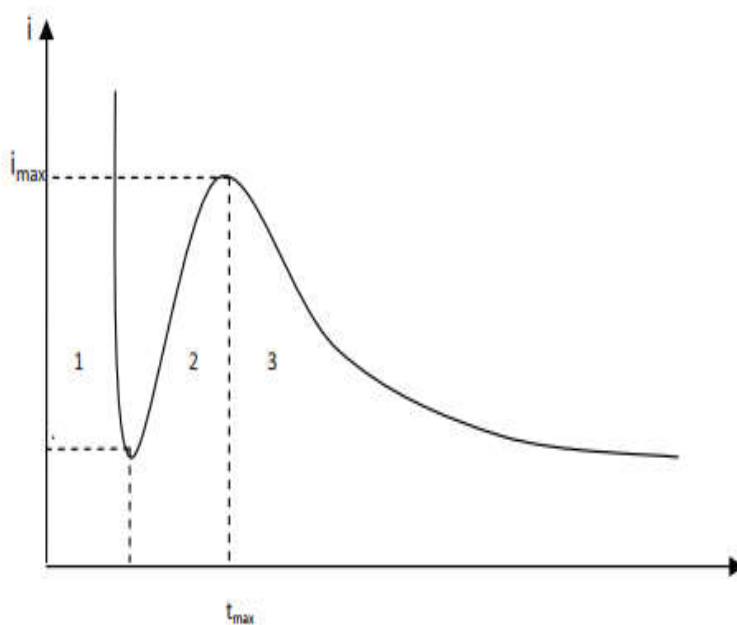


Figure II.7 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.7) comprend trois zones distinctes [7, 8] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

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

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 ainsi que sur le dépôt métallique.

II.2.2 Caractérisation morphologique par AFM

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM) appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques à balayage de sonde (ou scanning probe microscopies ; SPM). Il est admis que la plupart de ces techniques sont issues de l'invention du microscope électronique à effet tunnel (STM) en 1982 [9].

Quatre ans plus tard, Binnig et al. [10], accédaient, grâce à l'adaptation de l'un de ces microscopes, au premier microscope à force atomique.

Le mode de fonctionnement de l'AFM repose essentiellement sur le balayage de la surface de l'échantillon par pointe fixée sur le bras d'un levier flexible. Le système pointe-levier peut être déplacé suivant les directions X, Y et Z. Sous l'action de forces de types Van der Waals, électrostatique, magnétique, chimique ...etc., le levier peut être défléchi.

Afin de mesurer la déflexion du levier, une diode laser est utilisée. Le faisceau laser émergeant de la focalisé sur l'extrémité du levier puis il est réfléchi vers le photo- détecteur. De ce fait, la déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi [11].

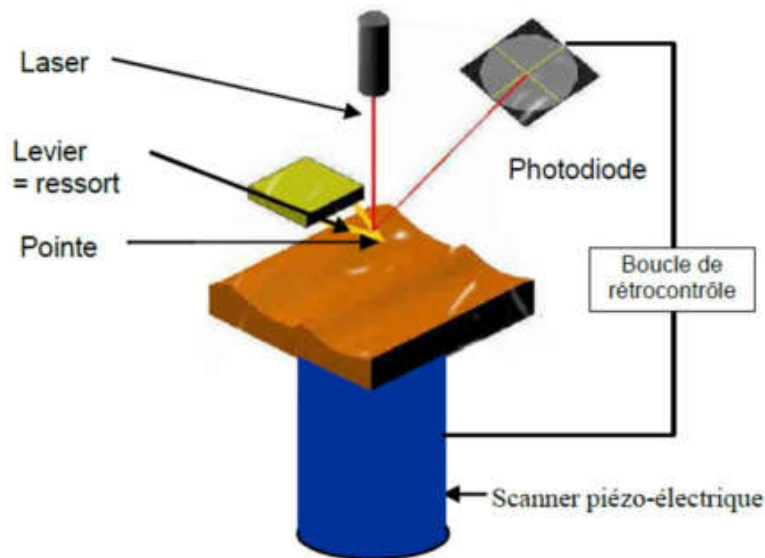


Figure II.8: Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

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

a) 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.

b) 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.

c) Mode contact intermittent ou 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.



Figure II.9 : Illustration des modes de fonctionnement de l'AFM, a) Mode contact, b) Modes non contact, c) mode tapping.

II.2.3 Caractérisation structurale par DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [12]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.10). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [13] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.5})$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (h).

θ : Angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

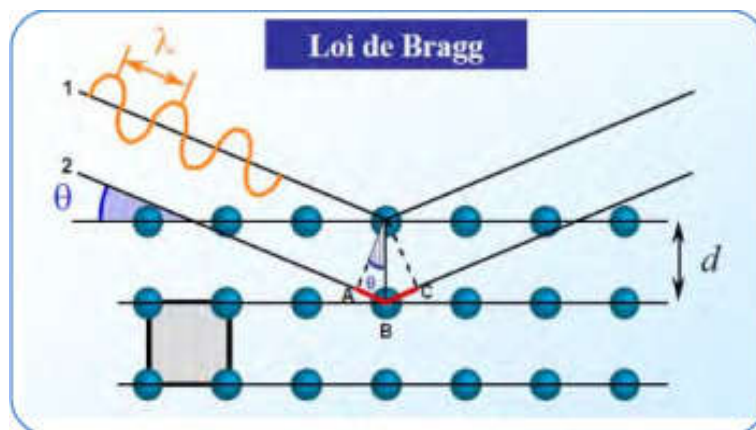


Figure II.10 : Loi de Bragg donnant des directions où les interférences sont constructives.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [14] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.6})$$

Où :

D: taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

0,9: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.

λ : longueur d'onde des rayons X.

θ : Angle de diffraction.

La distance interréticulaire des plans (hkl) est reliée à la position y de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique du cristal va se traduire par une variation de cette distance d_{hkl} , les plans (hkl) ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de u et par la suite en fonction de 2θ (Figure II.11), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte. Dans cet état, la distance interréticulaire des plans (hkl) est d_0 qui est fonction des paramètres du matériau sans contrainte [15].

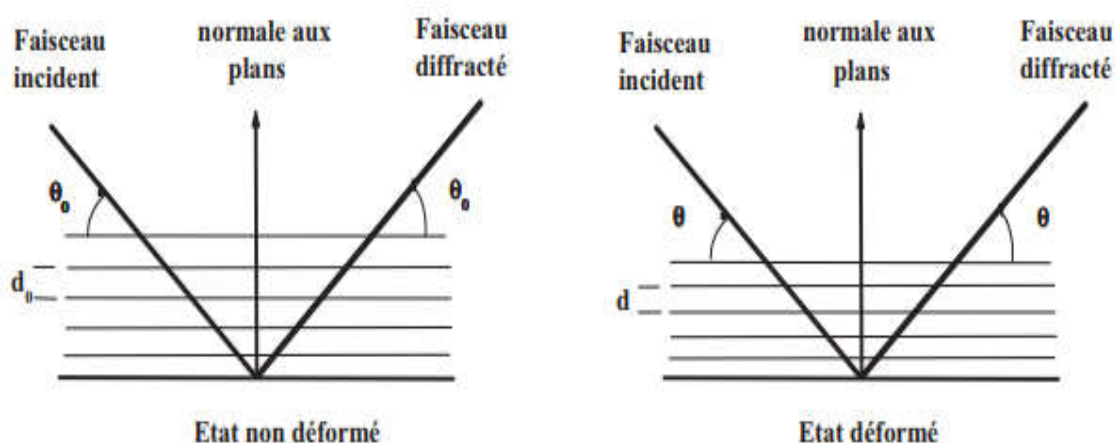


Figure II.11 : Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation du réseau cristallin.

Les mesures du spectre de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre Philips X'PERTMPD, en utilisant la géométrie Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$). Les rayons

X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}_{\alpha 1}$, ayant une longueur d'onde de $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$.

Références bibliographiques

- [1] Y. Radé, Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique, 10 (1983)
- [2] L. Nzoghe Mendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007)

- [3] S. M. S. I. Dulal, H. J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, *Electrochim. Acta* 53 , 934 (2007)
- [4] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 37 , 669. (2007)
- [5] B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)
- [6] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994)
- [7] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 50 ,2047. (2005)
- [8] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 51 ,1941. (2005)
- [9] D. R. Browning, *Méthodes Spectroscopiques*, Masson, Paris, (1974)
- [10] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 ,930. (1986)
- [11] S. Decossas, *Thèse de Doctorat*, Université Grenoble-1 (Joseph Fourier), France (2001)
- [12] A. Michel, *Thèse de Doctorat*, ULP de Strasbourg, France (1995)
- [13] P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. *Chimie des Solutions*, Québec (1985)
- [14] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978)
- [15] J. Peng, *Thèse de Doctorat*, ENSAM de Paris, France (2006)

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des dépôts de Cu-Co sur un substrat de FTO par voie électrochimique. La caractérisation de nos dépôts a été menée par différentes méthodes électrochimiques à savoir la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie. Après cette étude, nous allons voir l'effet du potentiel appliqué sur la morphologie, la structure cristalline de Cu-Co en utilisant la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons X (DRX).

III.1 Etude électrochimique

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films de l'alliage Cu-Co est composé d'une cellule à trois électrodes avec une électrode auxiliaire de platine et une électrode de référence saturée en chlorure d'argent Ag/AgCl.

Le substrat de FTO présente l'électrode de travail d'une surface totale égale à 1 cm².

Comme on a vu dans le chapitre II, la voltamétrie consiste étudier la variation de la densité de courant en fonction de potentiel, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme de potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

III.1.1 Etude par voltampérométrie cyclique (VC)

La figure III.1 montre les voltampérogrammes cycliques de la déposition des métaux individuels Cu, Co et celle d'alliage Co-Cu pour les solutions aqueuses et non aqueuses avec une vitesse de balayage égale à 20 mV/s.

Pour la solution du Cu Figure III.1.a présente le voltampérogramme de chlorure de cuivre (CuCl₂), dans domaine potentiel entre -1.5 V et 0.4V.

Au balayage aller de 0 V à -1.5 V/Ag/AgCl, un pic cathodique est apparu vers -0.32 V, de densité de courant égale à -1.11 mA/cm². Ce pic correspond à la réaction de réduction des ions de cuivre Cu²⁺ en cuivre métallique Cu suivant la réaction suivante:



Ensuite une augmentation du courant cathodique est enregistrée comme conséquence de la réaction de dégagement d'hydrogène. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres travaux de recherche [1-3].

Au retour, la courbe de polarisation présente un pic anodique vers -0.075V et de densité de courant égale à 0.82mA/cm², correspond à l'oxydation du cuivre selon la réaction suivante :



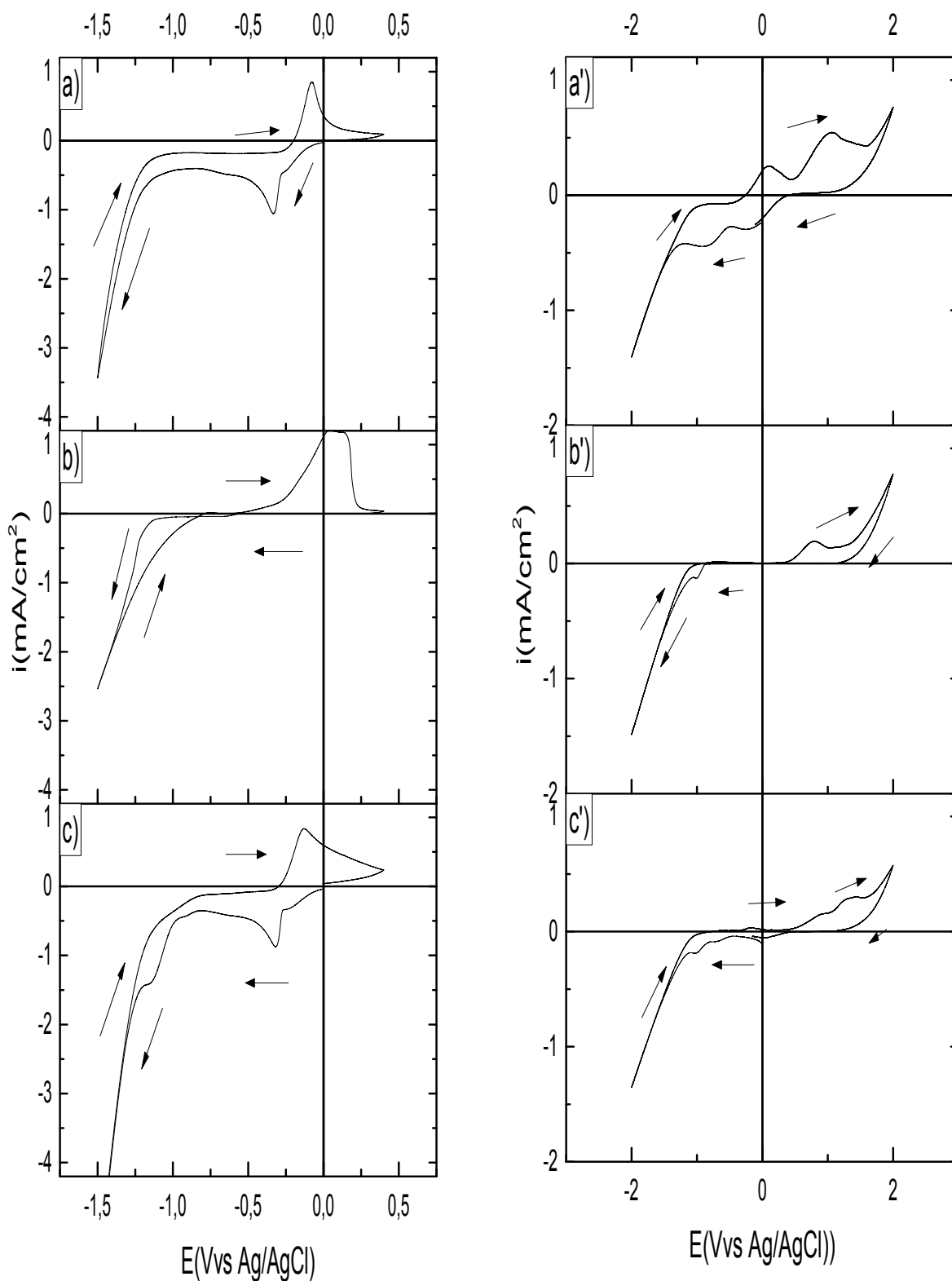


Figure III.1 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode de FTO plongé dans une solution aqueuse et non aqueuse respectivement contenant : a) a') $10^{-2}M$ $CuCl_2$, b) b') $10^{-2}M$ $CoCl_2$ et c) c') $10^{-2}M$ $CuCl_2$ et $CuCl_2$ avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et pH=4.

Par ailleurs le voltampérogramme de chlorure de cuivre ($CuCl_2$) dissous dans la glycérine (solution non aqueuse figure III.1.a') présente au balayage aller de 0 V à -2 V/Ag/AgCl, deux pics

cathodique apparaissent vers -0.24 V/Ag/AgCl et -0.87V/Ag/AgCl et de densité de courant égale à -0.31, -0.44 mA/cm² respectivement. Ces 2 pics indiquent bien que le processus de réduction des ions Cu²⁺ est affecté par le changement du solvant ou la formation du Cu dans ce cas se fait en 2 étapes. la première est la réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ qui se réduit en suite en Cu. Ce phénomène peut être expliqué par la stabilisation des ions Cu⁺ par la présence des Cl⁻ [4].

Au retour, deux pic anodique apparaissent vers 0.08 et 1.05V/Ag/AgCl, de densité de courant égale à 0.24 et 0.54 mA/cm² respectivement. Correspond à l'oxydation du dépôt de Cu en Cu (I) puis en Cu (II) respectivement.

La figure III.1.b présente le voltampérogramme d'une solution aqueuse contenant 10⁻² M de chlorure de cobalt (CoCl₂), durant le balayage aller, on observe l'apparition d'un pic de réduction des ions Co²⁺ centré à - 1.21 V/Ag/AgCl à densité de courant égale à -0.33 mA/cm² suivi par une augmentation du courant correspondant à la réduction des protons.



En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à 0.06V/Ag/AgCl à densité de courant égale à 1.19 mA/cm² apparait dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Co déjà formé dans le balayage aller.

Tandis que pour la solution non aqueuse figure III.1.b' qui présente le voltampérogramme de chlorure de cobalt (CoCl₂) dissous dans le glycérine, un pic cathodique est apparu vers -1.01 V/Ag/AgCl, de densité de courant égale à -0.15 mA/cm². Ce pic correspond à la réaction de réduction de Co²⁺ en cobalt métallique Co.

En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à 0,785V/Ag/AgCl à densité de courant égale à 0.16 mA/cm² apparait dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Co déjà formé dans le balayage aller.

Pour système Cu-Co Figure III.1.c Au balayage cathodique, deux pics de réductions apparaissent à - 0.31 et - 1.13 V/Ag/AgCl correspondent à la réduction des ions Cu²⁺ et du Co²⁺ respectivement.

Lors du balayage retour, il ya apparition d'un pic large vers -0.1 V/Ag/AgCl correspondant aux réactions de dissolution d'alliage Cu-Co.

Tandis que la solution non aqueuse figure III.1.c' qui présente le voltampérogramme d'alliage Cu-Co, lors du balayage aller de 0 V à -2 V, deux pics cathodique sont apparu vers -0.68 et - 1.01V/Ag/AgCl de densité de courant égale à -0.08 et -0.20 mA/cm² respectivement. Par comparaison avec les courbes précédentes (a') et (b'), il est clair que ces deux pics correspondent respectivement à la réduction du Cu et du Co. pour le balayage retour, il y a apparition de deux pics de dissolution correspondant aux réactions d'oxydation du Cu et Co.

Il est noter aussi que les courbes enregistrées présentent une différence remarquable en densité de courant des pics anodiques et cathodique des deux solutions où on constate que les densité de courant enregistrées dans le cas de solution non aqueuse sont faibles par rapport à celle des solution aqueuse, ce qui indique que la nature du solvant influe notablement sur la cinétique des réactions électrochimique à cause des différences des propriétés des solvants telles que la densité et la viscosité.

III.1.2 Rendement en courant

Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution Q_{anod} et la charge du pic de déposition Q_{cath} lors de la déposition de Cu-Co à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant (RC) est calculé suivant la relation [5,6]:

$$R_c = \frac{Q_a}{Q_c} * 100 \quad (III.4)$$

Les valeurs du rendement calculées à partir des voltampérogrammes de la figure III.1 sont représentées dans le tableau ci-dessous :

	Solution de Cu		Solution de Co		Solution de Cu-Co	
	Aq	nn aq	aq	nn aq	aq	nn aq
$Q_{anod} (mC/cm^2)$	7.86	8.69	2.79	30.88	17.51	26.76
$Q_{cath} (mC/cm^2)$	58.35	11.32	7.73	63.67	129.4	63.46
Rc (%)	13.47	76.76	36.09	48.50	13.53	42.16

Tableau III.1 : Valeurs du rendement en courant pour les différentes limites cathodiques appliquées.

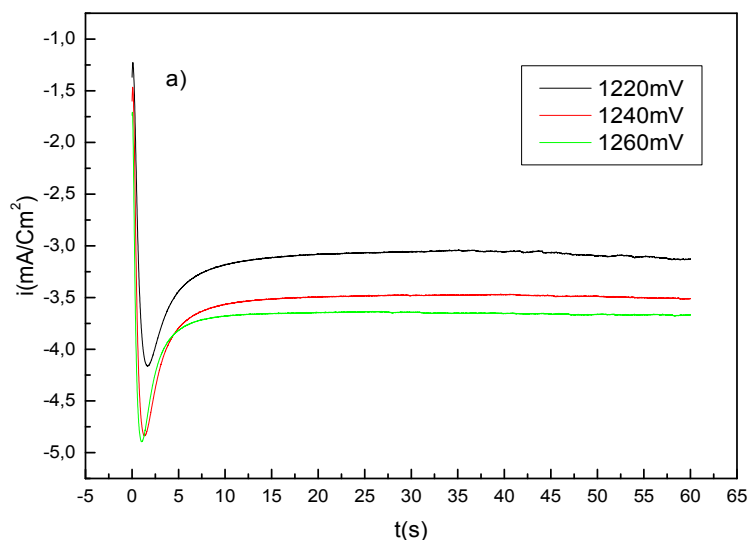
On remarque que le rendement en courant de la solution non aqueuse est supérieur au le rendement de la solution aqueuse.

Généralement, la diminution du rendement en courant dans les solutions aqueuses pourrait être expliquée par la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne le processus de l'électrodéposition. [6,7]

III.1.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants de dépôt du Cu, Co et l'alliage Co-Cu sur le substrat de FTO, une série de transitoires du courant en fonction du temps à différents potentiels de déposition pour le Cu, Co et l'alliage Co-Cu en milieu aqueuse et en milieu non aqueuse est présentée sur la Figure (III.2 a, b et c), la Figure (III.3 a', b' et c') respectivement. Ces différents potentiels correspondent aux potentiels de déposition de Cu, Co et Co-Cu, respectivement. Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface. En suite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum (i_{Max} et t_{Max}), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire. Au cours de l'étape de croissance de l'électrodéposition du Cu, Co et de l'alliage Co-Cu, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs de surface se fait à travers des zones de diffusions hémisphériques développées autour des germes; étant donné que ces zones se recouvrent, le transfert de masse hémisphérique conduit à la formation d'une surface plane. Cette situation de la décroissance du courant transitoire correspondant à la diffusion linéaire. Ce comportement a été observé en Cu, Co et l'alliage Co-Cu dans lequel la limite des courants de dépôts est indépendante des potentiels finaux. On peut noter que chaque fois i_{Max} augmente, t_{Max} diminue. Ceci est caractéristique d'une croissance d'une nouvelle phase contrôlée par la diffusion [8,9].

Ces courbes donnent aussi des informations sur le phénomène de nucléation et croissance [8-10]. On note que à des temps supérieurs on observe que le courant devient stable pour tous les potentiels appliqués, ceci est t'expliqué par le recouvrement totale du substrat de l'FTO par le dépôt.



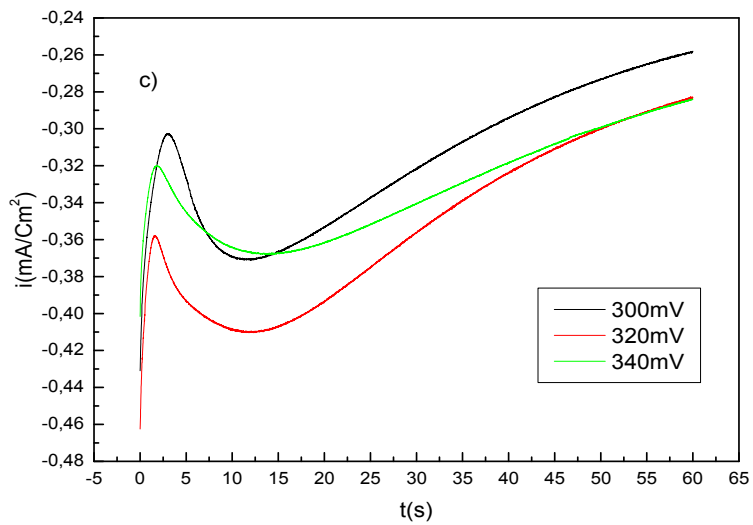
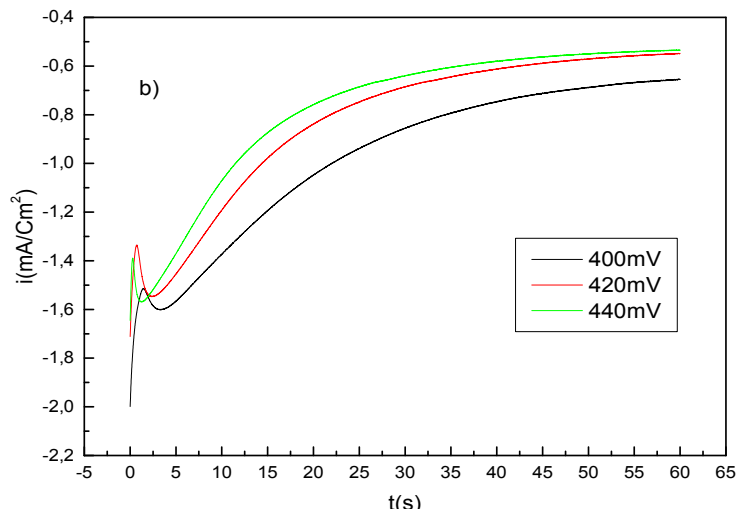
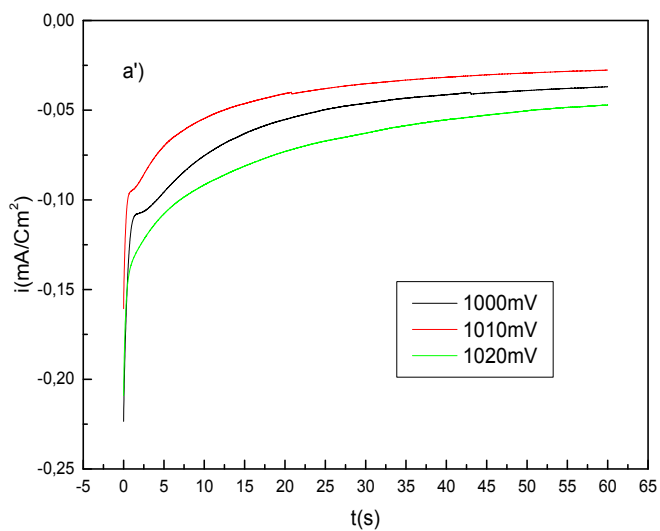


Figure III. 2 : Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a) Cu, b) Co et c) alliage Co-Cu sur la surface de FTO à différents potentiels pour les solutions aqueuses.



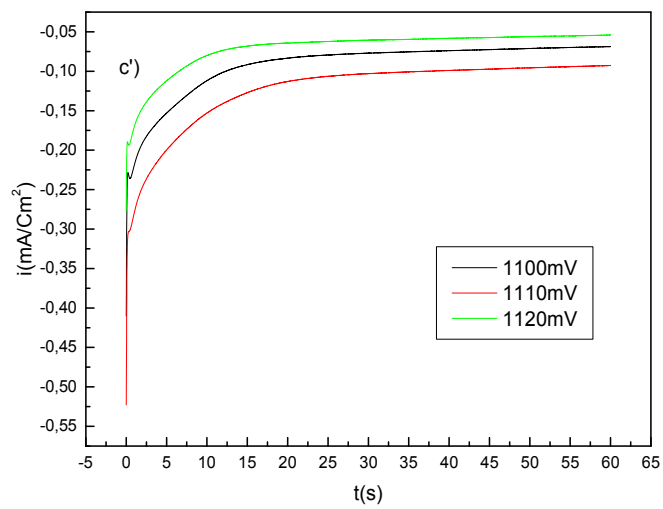
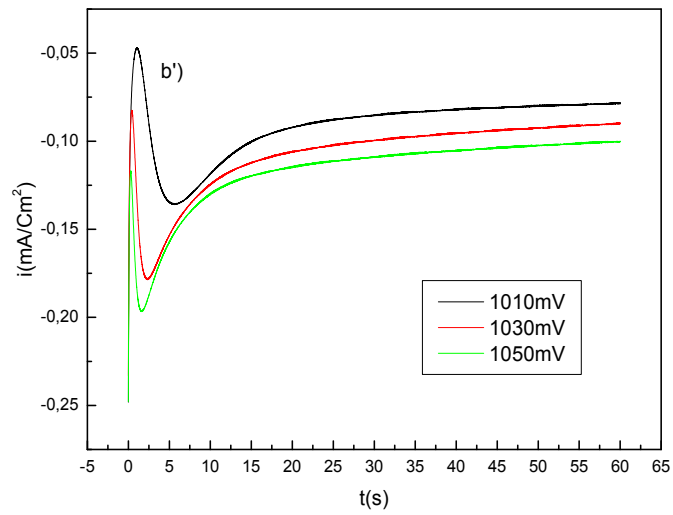


Figure III. 3 : Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a') Cu, b') Co et c') alliage Co-Cu sur la surface de FTO à différents potentiels pour les solutions non aqueuses.

III.1.4 Effet de vitesse de balayage

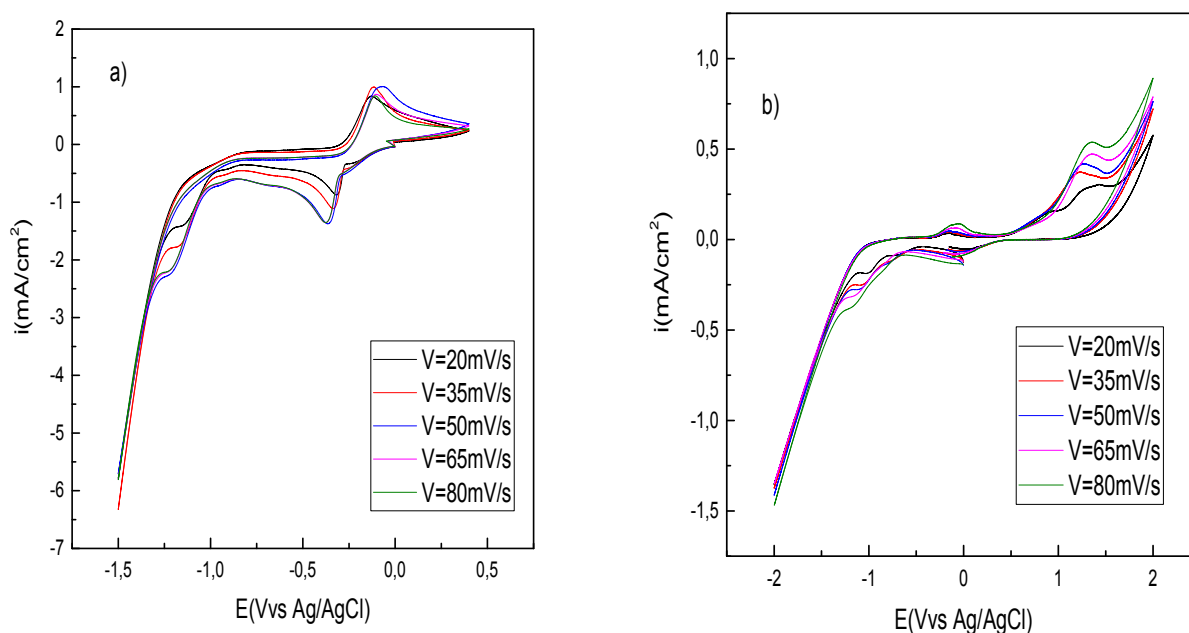


Figure III.4 : Voltampérométries cycliques d'une électrode de FTO plongé dans : a) solutions aqueuses et b) solutions non aqueuses contenant des ions Cu^{2+} et Co^{2+} à différentes vitesses de balayage.

La figure III.4 présente les voltampérométries cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Cu sur FTO. Il est clair que la vitesse de balayage influe sur la cinétique à l'électrode, de fait que les pics de réductions sont déplacés vers des valeurs de potentiel plus négatives en faisant augmenter la vitesse de balayage. De même pour la partie anodique ou les pics d'oxydations sont décalés vers les potentiels les plus positifs. Par ailleurs, on constate que plus la vitesse de balayage imposée est importante, plus la densité du courant de réduction des ions Cu^{2+} et Co^{2+} est importante aussi. Oskam et al. [11], et Huizar et al. [12] ont également observé ce phénomène dans le cas de l'électrodéposition du Cu sur n-Si/TiN et du Co sur Au, respectivement.

Il a été déterminé que le courant du pic cathodique (i_{pc}) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) avec des pentes positives. Ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de dépôt est contrôlée par la diffusion [13,14].

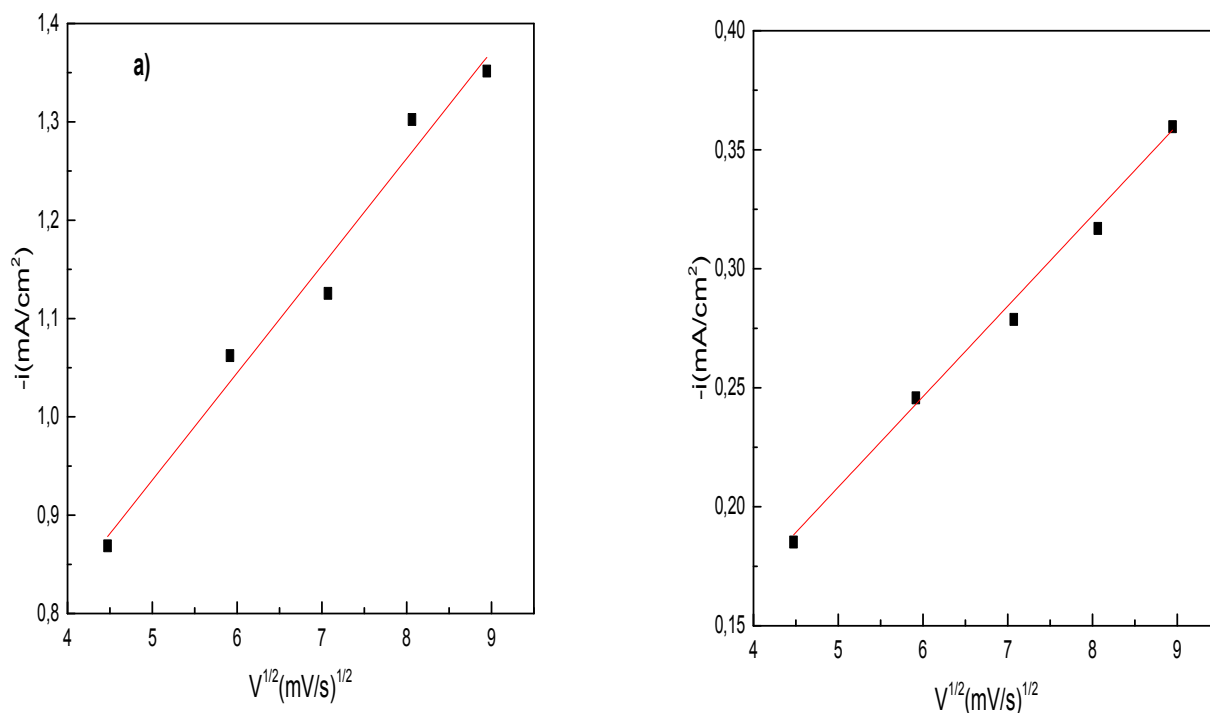


Figure III.5: Variation de l'intensité du pic cathodique i_{pc} en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ($v^{1/2}$) d'alliage Cu-Co pour : a) une solution aqueuse, b) une solution non aqueuse.

III.1.4.1 Détermination de quelque paramètre cinétique

a) coefficient de transfert :

Le coefficient de transfert de la solution aqueuse et non aqueuse peut être calculé par l'équation suivante [15] :

$$|E_p - E_{p/2}| = 1,857 \left(\frac{RT}{\alpha zF} \right) \quad (III.5)$$

On peut écrire donc:

$$\alpha = \frac{1,857 RT}{zF |E_p - E_{p/2}|} \quad (III.6)$$

Où E_p est le potentiel cathodique en V, $E_{p/2}$ est la moitié du potentiel cathodique en V, R est la constante de gaz qui égal 8.314 J/K•mol, T est la température en K, α est le coefficient de transfert, z est le nombre d'électrons échangés, et F est la constante de Faraday, 96500 C / mol.

V (mV/s)	$ E_p - E_{p/2} $	α	α_{moy}
----------	-------------------	----------	----------------

Solution aqueuse	20	0.02565	0.9293	0.6476
	35	0.03534	0.6745	
	50	0.04047	0.5890	
	65	0.0456	0.5227	
	80	0.0456	0.5227	
Solution non aqueuse	20	0.0912	0.3040	0.2205
	35	0.1117	0.2482	
	50	0.1117	0.2482	
	65	0.1618	0.1714	
	80	0.2120	0.1308	

Tableau III.2 : Valeurs du coefficient de transfert d'alliage Cu-Co à différentes vitesses pour les solutions aqueuses et les solutions non aqueuses.

On remarque que le coefficient de transfert de la solution non aqueuse est supérieur que le coefficient de transfert de la solution aqueuse, ces valeurs calculées seront utilisé dans la partie suivant :

b) coefficient de diffusion [16]:

$$i_p = 0.4958 zFAc_i \left(\frac{\alpha zF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2} \quad \text{(III.7)}$$

Où i_p est la densité de courant, A la surface de l'électrode en cm^2 , c_i est la concentration initiale en mol/cm^3 , α est le coefficient de transfert, D est le coefficient de diffusion en cm^2/s , et V est la vitesse de balayage en V/s.

➤ **Pour l'alliage Cu-Co aqueuses**

Selon la Figure (III.5.a) on a :

$$Y = 0.39081 x + 0,10899 \quad \text{(III.8)}$$

Et
$$0.39081 = 0.4958 zAFc_i \left(\frac{\alpha zF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2} \quad \text{(III.9)}$$

Et
$$0.39081 = 0.4958 zAFc_i \left(\frac{\alpha zF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} V^{1/2} \quad \text{(III.9)}$$

Donc
$$D = \sqrt{\frac{0.39081}{0.4958 zAFc_i \left(\frac{\alpha zF}{RT} \right)^{1/2} V^{1/2}}} \quad \text{(III.10)}$$

Avec : $n=2$, $T = 298 \text{ k}$, $C=10^{-2} \text{ mol/l}$, $A=1 \text{ cm}^2$.

➤ **Pour l'alliage Cu-Co non aqueuses**

Selon la Figure (III.5.b) on a :

$$Y = 0.01808 x + 0,03804 \quad \text{(III.11)}$$

$$0.01808 = 0,4958 z F A C_i \left(\frac{\alpha z F}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{(III.12)}$$

Donc

$$D = \sqrt{\frac{0.01808}{0.4958 z F A C_i \left(\frac{\alpha z F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2}}} \quad \text{(III.13)}$$

Avec : $n=2$, $T = 348 \text{ k}$, $C=10^{-2} \text{ mol/l}$, $A=1 \text{ cm}^2$

	V (mV/s)	D (cm ² /s)	D _{moy} (cm ² /s)
Solution aqueuse	20	3.27*10 ⁻³	1.80*10 ⁻³
	35	3.086*10 ⁻³	
	50	2.92*10 ⁻³	
	65	2.81*10 ⁻³	
	80	2.67*10 ⁻³	
Solution non aqueuse	20	9.68*10 ⁻⁴	8.68*10 ⁻⁴
	35	8.85*10 ⁻⁴	
	50	8.10*10 ⁻⁴	
	65	8.32*10 ⁻⁴	
	80	8.45*10 ⁻⁴	

Tableau III.3 : Valeurs du coefficient de diffusion d'alliage Cu-Co à différentes vitesse pour les solutions aqueuses et les solutions non aqueuses.

On comparant les deux valeurs du coefficient de diffusion, on trouve que dans la solution aqueuse les ions Cu²⁺ et Co²⁺ diffusent plus vers la surface de l'électrode, tandis que pour la solution non aqueuse est beaucoup plus faible que la premier ce qui indique que dans la solution aqueuse une grande diminution de concentration des espèces électroactifs a eu lieu à la surface de l'électrode durant la déposition à cause de la vitesse élevée des réactions électrochimique ce qui n'est pas le cas dans la solution non aqueuse et qui c'est traduit par la faible valeur de D.

III.2 Caractérisation des dépôts de Cu-Co

III.2.1 Conditions d'élaboration

Pour procéder à la caractérisation des dépôts de Cu, en jouant sur la nature de solvant et sur le potentiel appliqué, une série d'échantillon à été réalisée à fin d'effectué des caractérisations morphologiques et structurales. Le tableau III.4 résume les conditions de déposition des films minces de Cu sur le ITO.

Echantillon	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Potentiel appliqué	-1	-1.25	-1	-1.25

Tableau III.4: Les conditions de déposition des films minces Cu-Co sur un substrat de FTO.

III.2.2 Caractérisation structurale par DRX

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'PERTMPD à l'université de Boumerdés. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Les dépôts sont réalisés en mode potentiostatique à différents potentiels (-1V,-1.25V) pendant 15 minutes sur un substrat de FTO.

La figure III.6 présente les diffractogrammes correspondants aux échantillons S₁-S₄ qui ont été préparés à partir de: solution aqueuse (S₁, S₂) et solution non aqueuse (S₃, S₄) à différentes potentiels (-1V, 1.25) respectivement.

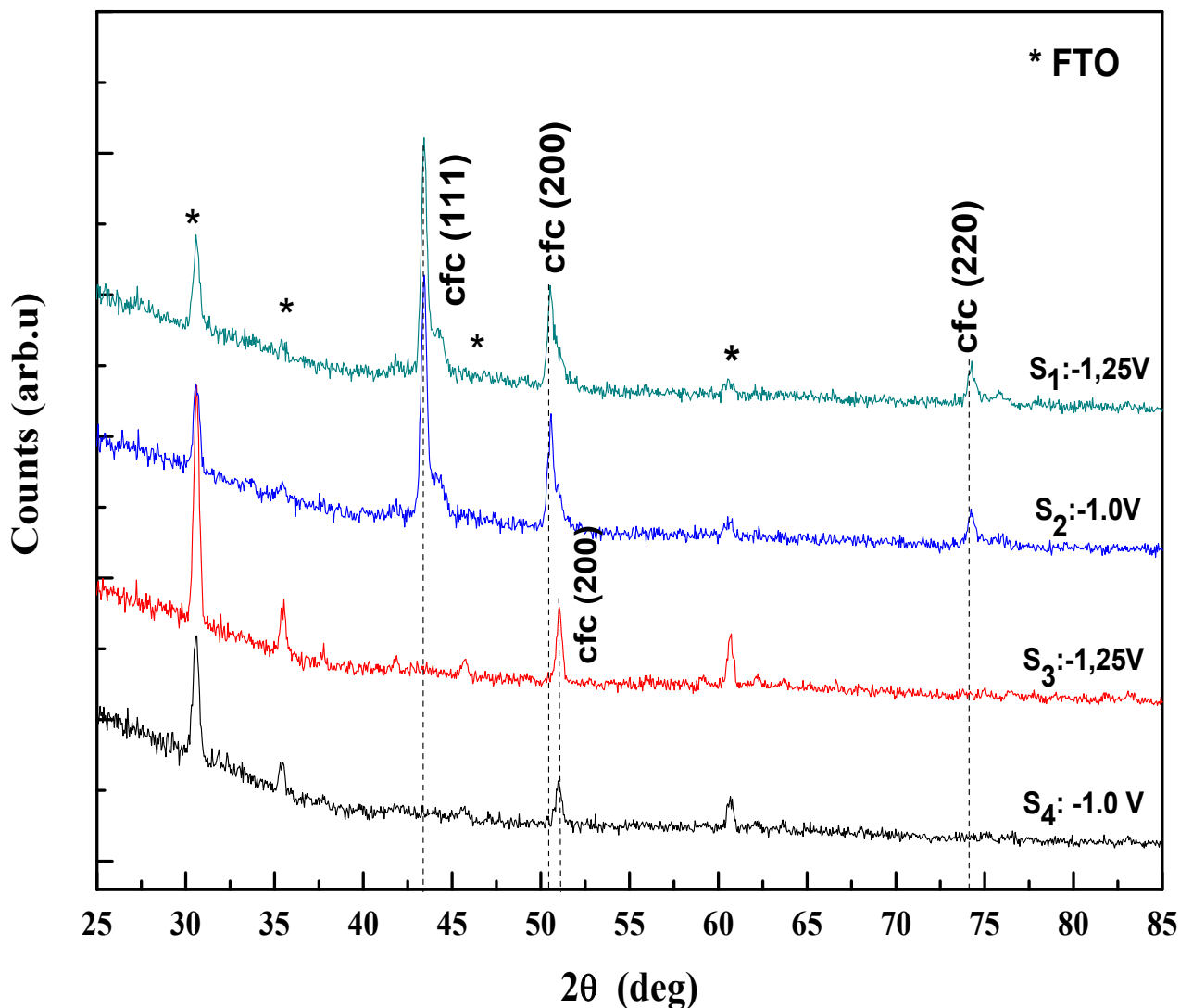


Figure III.6: Diffractogrammes de rayons X des échantillons S_1 - S_4

Les spectres obtenus indiquent que les films de l'alliage Co-Cu ont une structure cristalline marquée par la présence de la phase cfc.

D'autre part, les spectres enregistrent un changement d'orientation préférentielle provoqué par le changement de solvant. En effet, pour les dépôts élaborés en solution aqueuse, leurs spectres présentent un pic principal situé vers $2\theta = 43,42^\circ$ correspondant à la phase cfc (111), par contre les dépôts S_3 , S_4 présentent une orientation préférentielle situé à $2\theta = 51,00^\circ$ correspondant à la phase cfc (200).

Par ailleurs, la taille moyenne des cristallites D des films est évaluée à partir de la détermination de la largeur à mi-hauteur (β). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [17] ;

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.14})$$

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), β est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, λ est longueur d'onde de la radiation $CuK_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ Cu) et θ est la position du pic. Concernant le paramètre de maille (a) pour la structure cfc donné par l'équation suivante [16] :

$$a = d\sqrt{h^2 + K^2 + l^2} \quad (\text{III.15})$$

Avec :

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{III.16})$$

Où d est la distance interréticulaire, (h, k, l) sont les plans interréticulaires, a est l'arête du cube (cfc). Avec n=1.

Bain	E (V/Ag /AgCl)	Orientations	2θ (°)	β (nm)	D (nm)	a (Å)
S₁	-1	cfc (111)	43.42	0.383	44.651	3.606
S₂	-1.25	cfc (111)	43.43	0.398	42.969	3.606
S₃	-1	cfc(200)	51.00	0.406	43.357	3.578
S₄	-1.25	cfc(200)	51.04	0.379	46.454	3.574

Tableau III.5 : Evolution des paramètres microstructuraux de l'alliage Co-Mo déterminés à partir des diffractogrammes DRX des échantillons S₁ – S₄

La comparaison des paramètres de maille tirés à partir des résultats DRX avec les valeurs du Cuivre et l'alliage Cu-Co massif ($a_{Cu} = 3.61500 \text{ \AA}$ et $a_{CuCo} = 3.58000 \text{ \AA}$) montrent des valeurs très proches.

III.2.3 Caractérisation morphologique par AFM

Après l'analyse des échantillons par DRX, nous les avons analysé par microscope à force atomique (AFM) de marque Asylum Research type MFP3D, cette caractérisation a été réalisée au laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN) à l'université *Ferhat Abbas Sétif 1*.

Cette technique de mesure permet également de visualiser la surface des couches d'alliage Cu-Co, mais de manière quantitative. C'est-à-dire qu'on peut obtenir la valeur moyenne RMS (Root Mean Square) de la rugosité de surface de ces couches. Cette valeur RMS est en fait la moyenne géométrique des hauteurs de tous les points de la surface balayée par le microscope.

La figure III.7 montre des images AFM en 2D et 3D les mesures de la rugosité des couches d'alliage Cu-Co déposées sur des substrats de FTO à différent potentiel (-1 et 1.25 V/Ag/AgCl) pour une solution aqueuse et solution non aqueuse à $T=75^{\circ}\text{C}$.

Pour la solution aqueuse (S_1 et S_2) : Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes avec une structure triangulaire (S_1) et granulaire (S_2). On voit clairement une différence entre les deux structures lorsque le potentiel augmente.

Pour la solution non aqueuse (S_3 et S_4) : Les images obtenues par microscope à force atomique révèlent que les couches élaborées sont homogènes aussi comme les deux images précédentes (solution aqueuse) avec une structure granulaire. On voit clairement une distribution du dépôt sur la surface du substrat avec une diminution de la taille des grains pour (S_4).

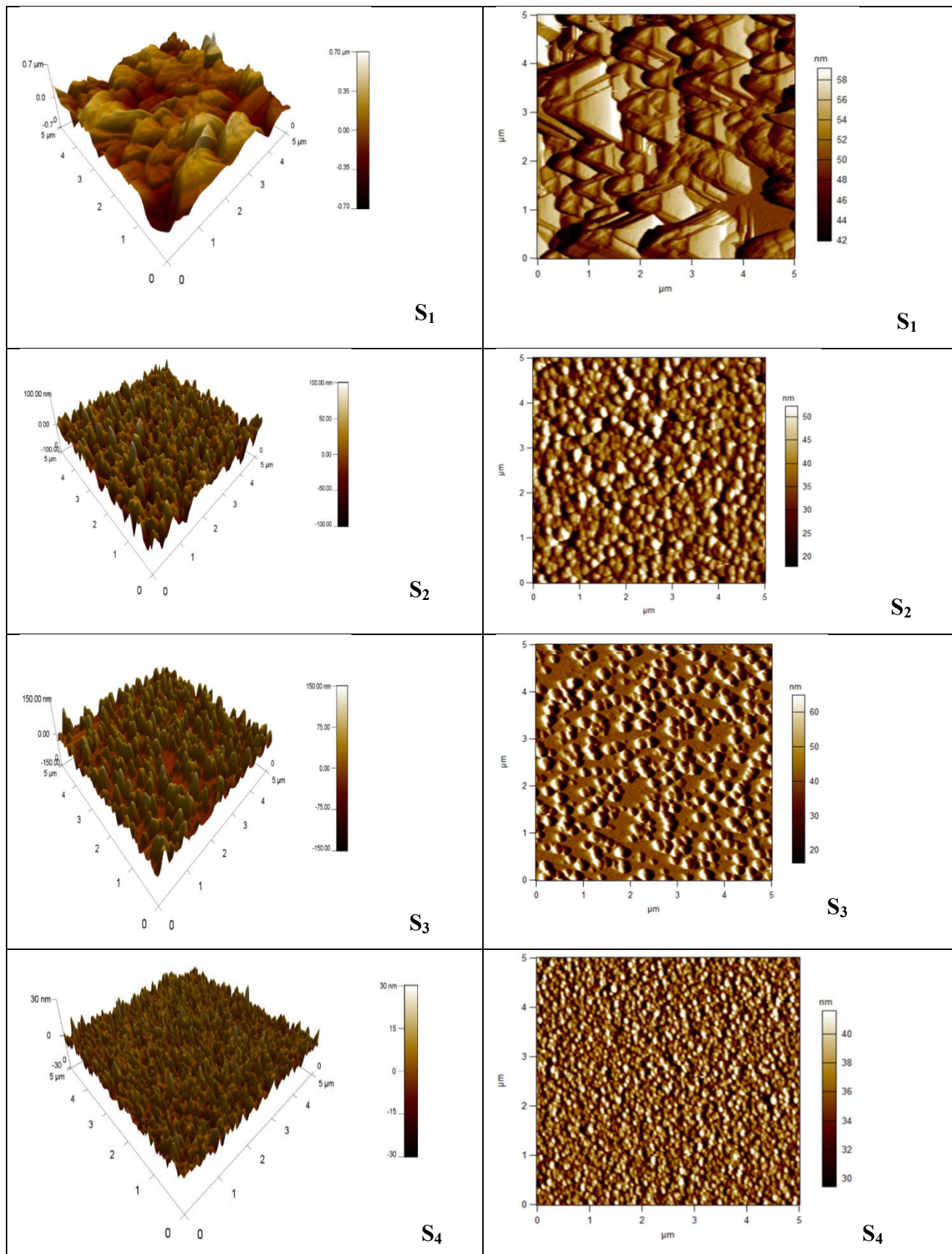


Figure III.7 : Images AFM 2D et 3D des échantillons S₁-S₄

Les valeurs de RMS obtenus à différents potentiel ont été rassemblées dans le tableau III.6

Ces valeurs indiquent que le potentiel augmente cathodiquement on remarque une diminution de valeur de rugosité de surface (RMS).

Les valeurs de RMS obtenus à solution aqueuse indiquent que la surface de dépôt d'alliage Cu-Co elle est rugueuse par contre dans les solutions non aqueuse elle est peu rugueuse.

Echantillon	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
RMS (nm)	141.372	19.743	24.836	4.320

Tableau III.6 : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons S₁-S₄.

D'après les valeurs obtenues, il est clair que la rugosité de la surface des échantillons d'alliage Cu-Co est affectée par la variation des paramètres étudiés (potentiel et solvant) [18.19]

En effet, l'utilisation de la glycérine comme solvant a donné une surface peu rugueuse aux échantillons par rapport à la solution aqueuse, d'autre par l'augmentation du potentiel dans le sens cathodique diminué cette rugosité.

Références bibliographiques

[1] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, J.Phys. D: Appl. Phys. 31 ,1927.(1998)

- [2] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639 ,95. (2010)
- [3] Y. A. Ivanova, D. K. Ivanova, A. K. Fedotov, E. A. Streltsov, S. E. Demyanov, A. V. Petrov, E. Y. Kaniukov, D. Fink, *J. Mater. Sci.* 42 ,9163. (2007)
- [4] A.A. Shaikh, M. Badrunessa, J. Firdaws, M.S. Rahman, N.A. Pasha, P.K. Bakshi, A cyclic voltammetric study of the influence of supporting electrolytes on the redox behaviour of Cu(II) in aqueous medium, *J. Bangl. Chem. Soc.* 24 (2) 158–164. (2011)
- [5] K. Y. Sasaki, J. B. Talbot, *J. Electrochim. Soc.* 147 ,189. (2000)
- [6] O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 37 ,669. (2007)
- [7] P. Fricoteaux, C. Rouse, *J. Electroanal. Chem.* 612 ,9. (2008)
- [8] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 28 ,879. (1983)
- [9] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montengro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 ,225. (1982)
- [10] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 29 ,505. (1999)
- [11] G. Oskam, P. M. Vereecken, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* 146 ,1436. (1999)
- [12] L. H. M. Huizar, J. Robles, M. P. Padavé, *J. Electroanal. Chem.* 521 ,95. (2002)
- [13] A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [14] D. Pletcher, R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, PP.283-316, Horwood Publishing, Limited, England, (1985)
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*. New York, John Wiley & Sons (1980)
- [16] F. Golgovici, T. Visan, « Electrodeposition behavior of cadmium telluride from chlorine chloride urea ionic liquids » *Chalcogenide Letters* 9 pp. 165-174. (2012)
- [17] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978)
- [18] R. Albata, E. Gómez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, *J. Appl. Electrochem.* 21 ,709. (1991)
- [19] E. Gómez, R. Pollina, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 397 ,111. (1995)

Conclusion

Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier l'effet du solvant et le potentiel appliqué sur les propriétés des électrodépôts de Cu-Co.

La première partie de ce travail concerne l'étude de la cinétique d'électrodéposition de Cu-Co, elle montre particulier que :

- ✓ L'utilisation de la glycérine à permet d'élargir la gamme de potentiel de déposition ainsi de réduire la vitesse de déposition par diminution des densités de courant cathodique.
- ✓ D'autre par le rendement en courant était notablement amélioré dans le cas de solution non aqueuse par rapport à la solution aqueuse.

La seconde partie est consacrée à la caractérisation morphologique, structurale :

- ✓ L'étude par Chronoampérométrie a révélé que la cinétique de déposition a été affectée par le changement du solvant où on a enregistré une diminution notable de i_{max} , cela confirme que l'utilisation de la glycérine réduit la vitesse de déposition. Ce qui permet de mieux contrôlé la déposition de l'alliage Cu-Co. Et par conséquence contrôlée la qualité des dépôts.
- ✓ L'analyse morphologique à indiquer que l'utilisation de la glycérine a permet de réduit la rugosité de surface. Et la surface de substrat a été complètement recouverte de dépôt.
- ✓ En fin l'analyse par DRX révélé que les dépôts présentaient une structure cristalline cubique à face centré et l'utilisation de la glycérine a provoqué un changement d'orientation préférentiel.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la nature de solvants sur les propriétés électrochimiques, morphologiques et structurales des films minces d'alliage de Co-Cu, obtenus par électrodéposition sur un substrat de FTO.

Tout d'abord, nous avons étudié les mécanismes de l'électrodéposition en utilisant la technique de la voltamétrie cyclique qui révèle que l'utilisation de la glycérine réduit remarquablement la vitesse de déposition de cuivre et cobalt métallique. Cette réduction de la vitesse à provoquer un changement notable sur la structure cristalline qui s'est manifesté par le changement d'orientation préférentielle. L'analyse morphologique menée par AFM révèle que l'utilisation de la glycérine réduit notablement la rugosité des dépôts ainsi que la réaction de dégagement d'hydrogène.

Mots clés : Alliage Co-Cu, FTO, électrodéposition, glycérine, DRX, AFM.

Abstract

In this work, we are interested in studying the effect of the nature of solvents on the electrochemical, morphological and structural properties of Co-Cu alloy thin films, obtained by electrodeposition on an FTO substrate.

First, we investigated the mechanisms of electrodeposition using the cyclic voltammetry technique which reveals that the use of glycerol remarkably reduces the deposition rate of copper and cobalt metal. This reduction in velocity caused a noticeable change in the crystal structure that was manifested by the preferential orientation change. The morphological analysis conducted by AFM reveals that the use of glycerol significantly reduces the roughness of the deposits as well as the hydrogen evolution reaction.

Keyword: Co-Cu alloy, FTO, Electrodeposition, glycerin, XRD, AFM.

ملخص

في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة تأثير طبيعة المذيبات على الخصائص الكهروكيميائية والمورفولوجية والهيكلية للأغشية الرقيقة المصنوعة من سبائك النحاس Co-Cu ، والتي تم الحصول عليها عن طريق الطلاء الكهربائي على ركيزة FTO. أولاً ، قمنا بفحص آليات الطلاء الكهربائي باستخدام تقنية فولتمترية دورية التي تكشف أن استخدام الجلوسرين يقلل بشكل ملحوظ من معدل ترسيب النحاس ومعدن الكوبالت. هذا الانخفاض في السرعة تسبب في تغيير ملحوظ في البنية البلورية الذي تجلى بالتغير في التوجه التفضيلي. يكشف التحليل المورفولوجي الذي أجراه AFM أن استخدام الجلوسرين يقلل بشكل كبير من خشونة الترسبات بالإضافة إلى تفاعل تحرير الهيدروجين.

الكلمات المفتاحية: مزيج ، التوضع الكهروكيميائي ، غليسرين ، مورفولوجي ، بنية.