

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



# Mémoire de fin d'étude

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLOME DE : MASTER

Filière : Chimie  
Option : Chimie des matériaux

## THÈME : Déposition des couches minces d'alliage Fe-Cu par voie électrochimique

Préparé par :  
Kettafa khaoula

Soutenu le : 01/07/2017

Devant le jury :

Président :	F. TENNAH	MAA Université MEBE-BBA
Rapporteur 1 :	Y. MESAUDI	MAB Université MEBE-BBA
Rapporteur 2 :	M. R. KHELLADI	MCA Université MEBE-BBA
Examineur:	D. E. HAMZA	MAA Université FA-Sétif 1

Année Universitaire 2016-2017

# Remerciement

*Je remercie beaucoup dieu de m'avoir aidée pour atteindre ce but, de m'avoir donnée la force et patience pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, département de sciences de la matière, Faculté des Sciences et technologies, sous la direction de Docteur Messaoudi Yazid.*

*Mes remerciements les plus sincères vont bien à Monsieur Messaoudi Yazid qui a dirigé ce travail. Tout au long de cette année, il a su être toujours à m'écouter et m'orienter dans la bonne direction. Pour tout cela, sa confiance, le grand sérieux qu'il m'a témoigné et son soutien enfin de mémoire, je le remercie vivement.*

*J'adresse mon sincère remerciement à Monsieur Khalledi Mohammed Ridha , pour tout son aide scientifique qu'il a porté à ce travail, et pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur Tennah Farid et Monsieur Hamza Djamel Eddine d'accepter de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier mes amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de ma formation.*

*J'espère pouvoir continuer à collaborer avec eux, merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régné durant ces dernières années dans notre laboratoire.*

*En fin, et sans oublier ma famille, mes parents, mes frères et mes sœurs, qui m'a toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement.*

*Merci à vous tous.*

## Table des matières

---

<b>Abréviations.....</b>	<b>I</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>III</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>VI</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

### *Chapitre I : Revue bibliographique*

I.1 Généralité sur les couches minces.....	3
I.1.1 Notion des couches minces.....	3
I.1.2 Fabrication d'une couche mince.....	3
I.1.3 Les techniques d'élaboration des couches minces.....	4
I.2 L'électrodéposition.....	4
I.2.1 Généralité.....	4
I.2.2 Cinétique et mécanisme d'électrodéposition.....	5
I.2.3 l'électrocristallisation.....	8
I.2.3.1 Nucléation et croissance.....	8
a- Nucléation.....	9
b- Croissance.....	10
I.2.4 Electrodeposition des alliages.....	11
I.2.4.1 Thermodynamique de l'électrodéposition des alliages.....	11
I.2.4.2 Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages.....	13
I.3 Avantages de l'électrodéposition.....	14
I.4 Synthèse bibliographique.....	14
I.4.1 Magnéto-résistance géante (MRG).....	14

## Table des matières

---

I.4.2 Propriétés de cuivre et de fer.....	15
I.4.3 l'alliage Fe-Cu.....	16

### *Chapitre II : Techniques expérimentales*

II .1 Dispositif expérimental.....	17
II.1.1 Cellule électrochimique.....	17
II .1.2 Electrodes.....	17
II.1.3 Bain d'électrodéposition.....	18
II .1.4 Appareillage et montage électrochimique.....	19
II.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques .....	19
II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC).....	19
II.2.2 Rendement en courant (RC).....	20
II.2.3 La chronoampérométrie.....	21
II.3 Méthodes de caractérisation .....	22
II .3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	22
II.3.2 Microscope à force atomique (AFM).....	24

### *Chapitre III : Résultats et discussion*

III.1 Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition.....	26
III.2 Caractérisation électrochimique des dépôts Fe-Cu.....	26
III.2.1 Voltamétriecyclique (VC).....	26
III.2.2 Influence de la vitesse de balayage.....	29
III.2.3 Influence de potentiel cathodique.....	31
III.2.4 Influence de la composition de bain.....	31

## Table des matières

---

III.2.5 Rendement en courant .....	32
III.2.6 Mécanisme de nucléation et de croissance de codépôt Fe-Cu.....	33
III.2.6.1 Courbes courants-temps.....	33
III.2.6.2 Nucléation et croissance de Fe-Cu.....	35
III.3 Caractérisations des codépôts.....	37
III.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X .....	37
III.3.2 Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM).....	40
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>44</b>
<b>Références.....</b>	<b>45</b>

## Abréviations

---

### Abréviations

2D : Croissance bidimensionnelle

3D : Croissance tridimensionnelle

C.V.D : Chemical Vopour Déposition

cc : cubique centrée

cfc : Cubique à face centre

CE : Contre électrode

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

ECS : Electrode au calomel saturé

GMR : magnétorésistance géant

a : activités des ions métalliques

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

C : la concentration des ions métalliques

D : Le coefficient de diffusion d'ions métalliques

$d_{hkl}$  : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

D : taille moyenne des cristallites (nm).

$E_d$  : le potentiel de déposition de l'espèce métallique

$E_d^{\text{alliage}}$  : le potentiel de déposition de l'alliage

$E^0$  : le potentiel standard

$E_{pa}$  : potentiels de pic anodique

$E_{pc}$  : potentiels de pic cathodique

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

## Abréviations

---

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

$\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

F : la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>)

i : Densité du courant (A.cm<sup>-2</sup>)

$i_{max}$  : Densité du courant maximum (A.cm<sup>-2</sup>)

I : le courant d'électrolyse

$I_{pa}$  : courants de pic anodique

$I_{pc}$  : courants de pic cathodique

$I_f$  : Le courant faradique

$I_C$  : Le courant capacitif

KHz : kilohertz

M : Espèce métallique

Q : Quantité de charge

Rc : Rendements en courant (%)

R : la constante des gaz parfaits

$V_b$  : vitesse de balayage

$\eta$  : surtension d'électrode

$\alpha$  : coefficient de transfert

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic de Bragg (radian)

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X (Å)

$\theta$  : Position du pic (°)

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Les trois étapes de fabrication d'une couche mince.....	3
<b>Figure I.2 :</b> Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.....	5
<b>Figure I.3 :</b> Schéma des régimes surtension et sous-tension.....	6
<b>Figure I.4 :</b> Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse.....	7
<b>Figure I.5 :</b> Courbes sans dimensions ( $i/i_{\max}$ ) <sup>2</sup> en fonction de $t/t_{\max}$ obtenues pour une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillé).....	10
<b>Figure I.6 :</b> Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski-Krastanov). .....	11
<b>Figure I.7:</b> Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants $M_1$ et $M_2$ .....	12
<b>Figure II.1 :</b> La Cellule électrochimique à trois électrodes.....	17
<b>Figure II.2 :</b> Electrode de travail (substrat).....	18
<b>Figure II.3 :</b> Le montage expérimental du système électrochimique.....	19
<b>Figure II.4 :</b> L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	20
<b>Figure II.5 :</b> Voltamogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$ .....	21
<b>Figure II.6 :</b> Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	22
<b>Figure II.7:</b> Schéma de principe de spectroscopie d'absorption atomique.....	23
<b>Figure II.8:</b> Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.....	24

## Liste des figures

---

<b>Figure II.9</b> : Illustration du mode contact.....	25
<b>Figure II.10</b> : Illustration du mode tapping.....	25
<b>Figure II.11</b> : Illustration du mode non contact.....	25
<b>Figure III.1</b> : Voltampérogramme du substrat de Ru plongé dans l'électrolyte support (1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), v <sub>b</sub> = 20 mV/s et pH = 4.....	27
<b>Figure III.2</b> : Voltampérogrammes du substrat de Ru plongé dans : a) 0.1 M FeSO <sub>4</sub> et b) 0.1M CuSO <sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), pH = 4 et v <sub>b</sub> = 20 mV/s.....	28
<b>Figure III.3</b> : Voltampérogrammes du substrat de Ru plongé dans : 0.1 M FeSO <sub>4</sub> et 0.1M CuSO <sub>4</sub> avec l'électrolyte support (1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), pH = 4 et v <sub>b</sub> =20mV/s.....	29
<b>Figure III.4</b> : Voltampérogrammes du substrat de Ru plongé dans une solution contenant 0.1 M CuSO <sub>4</sub> +0.1 M FeSO <sub>4</sub> + 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> à différentes vitesse de balayage, pH=4.....	30
<b>Figure III.5</b> : Variation de l'intensité du pic cathodique (i <sub>pc</sub> ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (v <sup>1/2</sup> ).....	30
<b>Figure III.6</b> : Voltampérogrammes obtenus à partir de 0.1M FeSO <sub>4</sub> + 0.1 CuSO <sub>4</sub> en Présence de 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et 0.5 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> à différents potentiels limites.....	31
<b>Figure III.7</b> : Voltampérogrammes obtenus à partir de différents rapports de concentration.....	32
<b>Figure III.8</b> : la variation du rendement en courant (R <sub>C</sub> ) en fonction du potentiel de déposition de l'alliage Fe-Cu.....	33
<b>Figure III.9</b> : Réponse courant-temps de la déposition de a)Fe b) Cu c) l'alliage Fe –Cu pour différents potentiels.....	34

## Liste des figures

---

<b>Figure III.10 :</b> Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hillspour la déposition de a)Fe b) Cu c)l'alliage Fe-Cu .....	36
<b>Figure III.11 :</b> Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Fe-Célectrodéposé sur des substrats de Ru à partir de plusieurs bains avec différentes potentiel.....	38
<b>Figure III.12 :</b> Image AFM en 2D de la topographie des surfaces des dépôts C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> déposés à -1,2 V et-1.1V à partir de différents bains.....	41
<b>Figure III.13 :</b> Image AFM en 3D de la topographie des surfaces des dépôts C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> déposésà – 1,2 V et-1.1V à partir de différents bains.....	42

### Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : propriétés physico-chimique du cuivre.....	15
<b>Tableau I.2</b> : propriétés physico-chimique du fer .....	16
<b>Tableau II.1</b> : Composition des électrolytes pour notre couche .....	18
<b>Tableau III.1</b> : les conditions de déposition des films minces Fe-Cu sur un substrat de Ru.....	37
<b>Tableau III.2</b> : Evolution des paramètres microstructuraux de l'alliage Fe-Cu déterminés à partir des diffractogrammes DRX des échantillons $C_1 - C_6$ .....	39
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons $C_1 - C_5$ .....	43

# Introduction

# Introduction générale

Les systèmes de faibles dimensions comme les nanostructures ou les couches minces nanostructures présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leur taille réduite. Ils offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique. Le magnétisme de ces systèmes de basse dimensionnalité est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, comme le sont les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité.

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 étudié pour leur comportement magnétique en particulier le phénomène de magnétorésistance géante 1988 [Geant Magnetoresistance (GMR): une variation notable de la résistivité électrique lorsque un champ magnétique est appliqué [1].

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 sophistiquées comme les techniques de la croissance épitaxiale sous ultravide ou épitaxie par jets moléculaires (MBE) ont déjà fait leurs épreuves. Néanmoins, elles sont trop chers, 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.

La déposition électrochimique joue un rôle prépondérant dans l'élaboration des nanostructures à cause de leur intérêt considérable par rapport aux autres méthodes d'élaboration physiques PVD ou chimiques CVD, par exemple : l'évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, sol gel ...etc. Notamment l'électrodéposition des métaux sur différents substrats s'évertuer plus adéquate et moins onéreux que les autres méthodes.

Le mémoire est subdivisé en trois chapitres

Dans le premier chapitre, nous rappelons des concepts de base sur les mécanismes de l'électrodéposition, les phénomènes de la nucléation et de la croissance puis une étude bibliographique sur l'électrodéposition de l'alliage Fe-Cu.

## **Introduction générale**

---

Le deuxième chapitre a été consacré essentiellement aux différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la synthèse des différents dépôts. Aussi tout au long de ce chapitre, les méthodes d'analyse et techniques de caractérisation morphologique, structurale ont été présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique des métaux individuels (Cu et Fe) et de l'alliage Fe-Cu. Ensuite, une caractérisation structurale par diffraction de rayon X aux grands angles suivie par une analyse morphologique des surfaces de dépôt de l'alliage par Microscope à force atomique (AFM).

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale, ou un bilan de l'étude est donné.

# Chapitre I

**Revue bibliographique**

Ce chapitre a pour objet de définir les notions et les mécanismes de l'électrodéposition, les phénomènes de la nucléation et de la croissance puis une étude bibliographique sur l'électrodéposition de l'alliage Fe-Cu.

## I.1 Généralité sur les couches minces

### I.1.1 Notion des couches minces

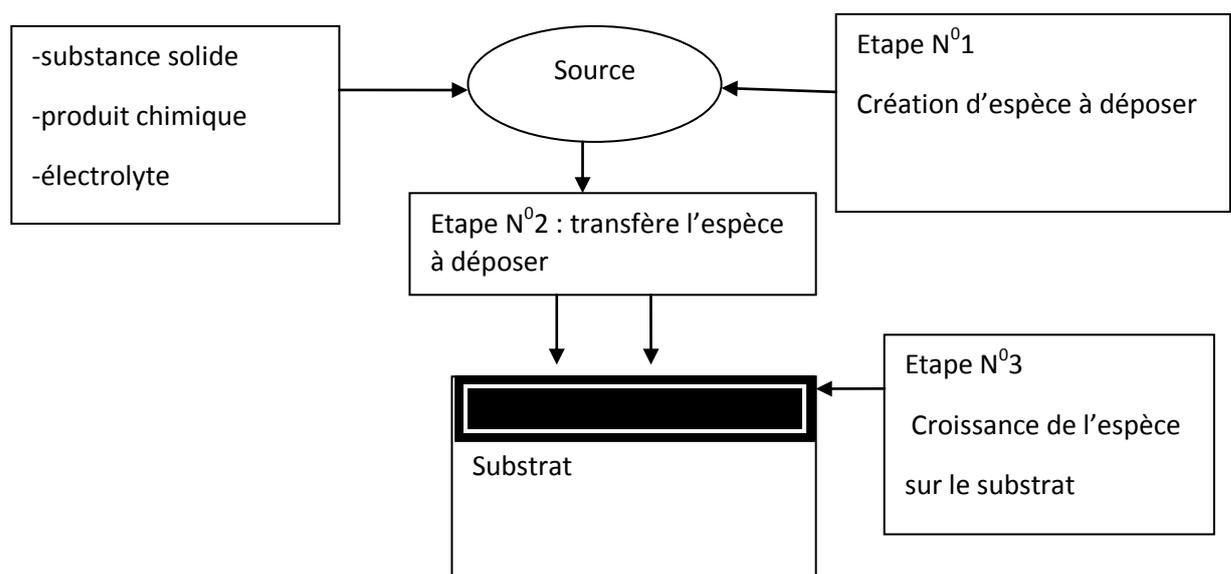
Une couche mince d'un matériau donnée est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) a été fortement réduite. Cette épaisseur (en nanomètres) correspond à la distance entre deux surfaces limites (quasi bi dimensionnalité) [2].

Quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (parfois à la suite de son élaboration, le film mince est séparé du support). Le support (ou substrat) influence fortement sur les propriétés structurales de la couche mince déposée. Ce substrat peut être amorphe comme le verre ou un substrat monocristallin comme un monocristal de silicium [2].

### I.1.2 Fabrication d'une couche mince

Il y a trois étapes dans la fabrication d'un dépôt en couche mince

Ces trois étapes sont résumées dans la figure I.1 [3].



**Figure I.1 :** Les trois étapes de fabrication d'une couche mince

### **I.1.3 Les techniques d'élaboration des couches minces**

Il existe plusieurs techniques d'élaboration des couches minces comme

- Dépôt par C.V.D « Chemical Vopour Déposition »
- Le dépôt en bain chimique
- Spray pyrolyse
- Sol-gel
- La pulvérisation cathodique
- L'électrodéposition

Dans notre étude nous nous limitons à la déposition des couches minces par voie électrochimique. (La déposition des couches minces d'alliage Fe Cu)

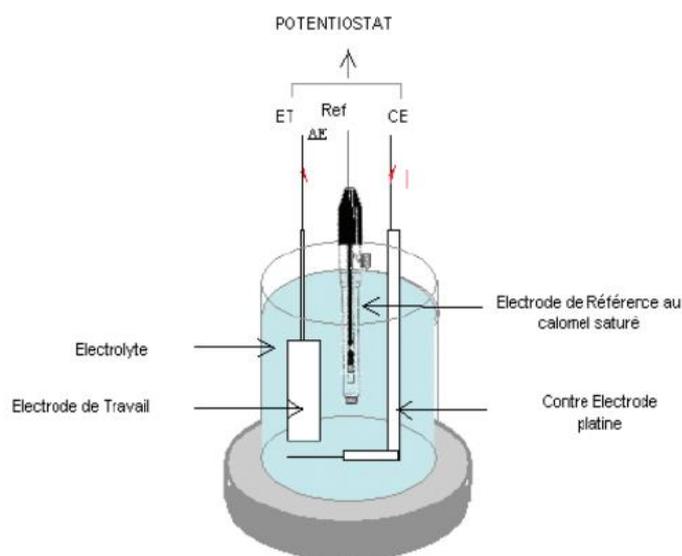
## **I.2 L'électrodéposition**

### **I.2.1 Généralité**

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 [4]. Et c'est seulement dans les 75 dernières années, avec l'apparition de microscopie électronique [5], que l'électrodéposition s'est étendue dans l'étude de micro et les propriétés nano-structurales des dépôts [6,8].

La déposition des films métalliques sur des substrats étrangers joue un rôle très important dans beaucoup de technologies modernes, telles que la microélectronique [9,10], l'enregistrement magnétique à haute densité, les microsystèmes pour la fabrication des sondes et les dispositifs de conversion d'énergie. Afin de progresser dans le processus de la miniaturisation, l'élaboration des films minces avec une microstructure contrôlée et précise, une orientation cristalline, et des propriétés aux échelles très faibles sont exigées. Par exemple l'épaisseur de film devrait être moins de 1 nanomètre dans les multicouches présentant un phénomène de magnétorésistance géant (GMR) pour la fabrication des sondes de champ magnétique [11,12].

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (figure I.2) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (l'électrode de travail ET et la contre électrode CE) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre[13].



**Figure I.2 :** Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.

### I.2.2 Cinétique et mécanisme d'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions métallique d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels  $M^{n+}$ , il s'établit un équilibre du a un transfert à l'interface métal-électrolyte.



L'électrode prend un potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $M^{n+}/M$  et de l'activité des espèces  $M^{n+}$  dans l'électrolyte.

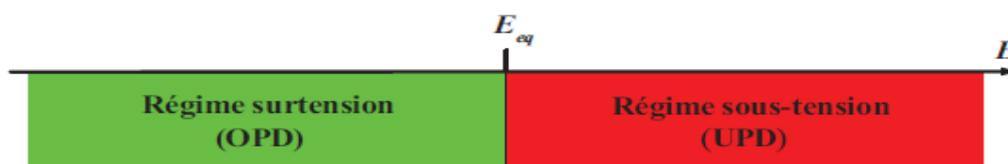
$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + RT/zF \ln [a_{M^{n+}}/a_M] \quad (I.2)$$

Où  $E_{M^{n+}/M}^0$  est le potentiel standard de couple redox  $F$  est la constante de Faraday (96500 C.mol<sup>-1</sup>),  $z$  est le nombre d'électrons échangés,  $R$  est la constante des gaz parfait (8.315 J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>),  $T$  est la température et  $a_{M^{n+}}$  est l'activité des ions  $M^{n+}$  dans l'électrolyte.

Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel  $\Delta E$  entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée.

L'équation de Nernst citée précédemment, nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (figure I.3) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel appliqué ( $E$ ) à une électrode, est inférieur à  $E_{eq}$ , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel appliqué ( $E$ ) est supérieur à  $E_{eq}$ , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD) [1].



**Figure I.3 :** Schéma des régimes surtension et sous-tension

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série. C'est ce que montre la figure I.4.

#### ➤ Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

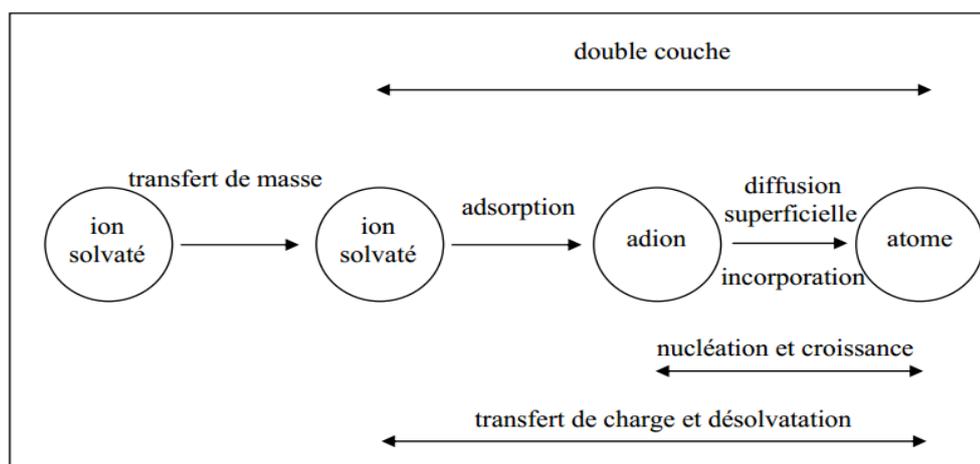
1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

### ➤ Le transfert de charge

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50 [14]. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. L'adotome ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [15,16]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adotome, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.



**Figure I.4 :** Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [17].

### ➤ La cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature état de surface, contaminations, additifs, température, surtension). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres) [18].

### I.2.3 l'électrocristallisation

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [19], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale au substrat.

#### I.2.3.1 Nucléation et croissance

La nucléation et la croissance est le stade le plus important dans le processus de l'électrodéposition des métaux.

Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine la granulométrie du métal déposé. L'apparence générale et la structure du dépôt est déterminée par la forme de croissance du cristal [20].

Le premier stade de la formation d'une nouvelle phase sur un substrat différent est admis généralement par le processus de nucléation et croissance tridimensionnelle (3D) et généralement

par les réactions d'adsorption et la formation des systèmes à faible dimensionnalité: localisée préférentiellement à des surfaces inhomogènes des substrats [21].

### a- Nucléation

La loi de vitesse de la croissance tridimensionnelle (3D) durant la déposition électrochimique dépend du mécanisme de nucléation et de croissance. Les modèles pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques [22] et le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types:

#### ➤ Nucléation instantanée

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

#### ➤ Nucléation progressive

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps; la nucléation est dite progressive. L'analyse électrochimique de la nucléation des métaux peut être déterminée expérimentalement par chronoampérométrie (analyse des densités des courants) [23].

Pour une nucléation progressive (figure I.5)

$$(i/i_{\max})^2 = 1.2254 (t_{\max}/t) [1 - \exp(-2.3367 t/t_{\max})]^2 \quad (I.3)$$

Pour une nucléation instantanée (figure I.4)

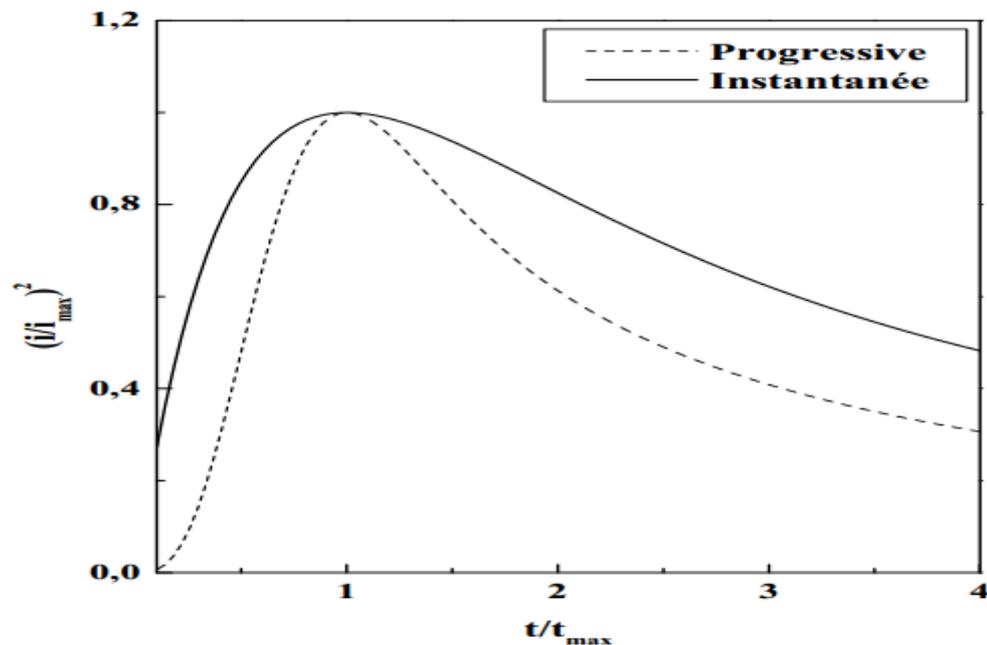
$$(i/i_{\max})^2 = 1.9542 (t_{\max}/t) [1 - \exp(-1.2564 t/t_{\max})]^2 \quad (I.4)$$

Cependant, le coefficient de diffusion d'ion métallique  $D$  peut être obtenu par le produit  $i_{\max}^2 t_{\max}$  [23,24]. Pour une nucléation progressive :

$$D = i_{\max}^2 t_{\max} / 0.2598 (zF_C)^2 \quad (I.5)$$

Pour une nucléation instantanée

$$D = i_{\max}^2 t_{\max} / 0.1629 (zF_C)^2 \quad (I.6)$$



**Figure I.5 :** Courbes sans dimensions  $(i/i_{max})^2$  en fonction de  $t/t_{max}$  obtenues pour une nucléation instantanée (trait plein), et dans le cas d'une nucléation progressive (trait pointillé).

## b-Croissance

Les modes de croissance ont été divisés en trois catégories

### ➤ Mode de croissance 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve)

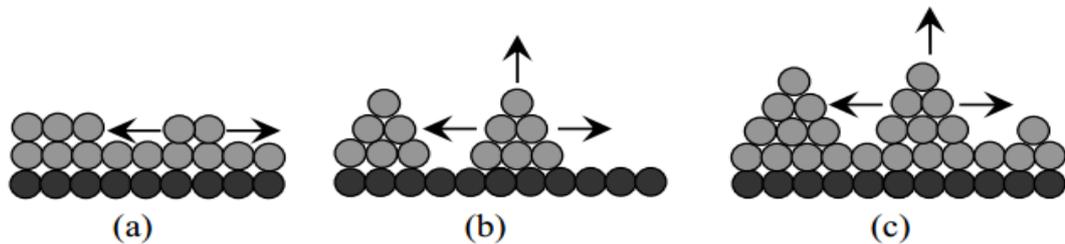
Ou couche par couche. Dans ce mode de croissance, le dépôt s'étalera sur toute la surface du substrat, chaque couche est entièrement complétée avant que la couche suivante commence à se former. Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie d'adsorption du métal sur le substrat est supérieure à l'énergie de cohésion du métal [24]. Ce type de croissance se rencontre généralement dans le cas où le métal et le substrat sont de même nature chimique, figure. (I. 6. a).

### ➤ Mode de croissance 3D (mécanisme de Volmer-Weber)

Dans ce cas, le dépôt ne s'étalera pas sur toute la surface du substrat et une croissance tridimensionnelle se développera. La couverture complète de la surface du substrat nécessite le dépôt de plusieurs plants atomiques. Ceci a lieu lorsque l'énergie de surface (d'adsorption) des atomes métalliques sur le substrat inférieure à l'énergie de surface (de cohésion) du métal. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures figure. (I. 6. b).

➤ **Mode de croissance 2D suivie d'une croissance 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)**

Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, la croissance des couches suivante se poursuit sous forme d'îlots [24] figure. (I. 6. c).



**Figure I.6 :** Modes de croissance, (a) 2D (mécanisme de Frank-Van der Merve), (b) 3D (mécanisme de Volmer-Weber) et (c) 2D suivi par 3D (mécanisme de Stranski- Krastanov)

## I.2.4 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 complexant (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales)

### I.2.4.1 Thermodynamique de l'électrodeposition des alliages

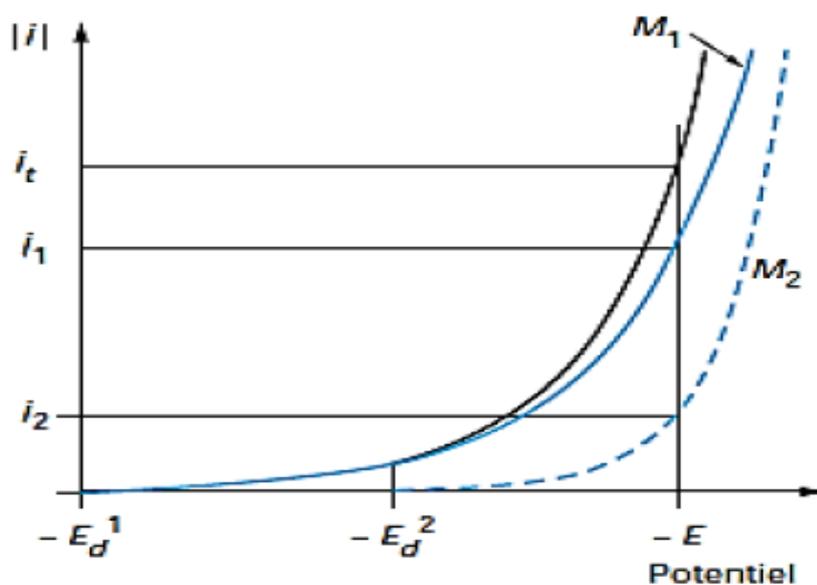
Soient deux métaux  $M_1$  et  $M_2$ , l'électrodeposition de ces deux métaux est possible s'il existe un potentiel  $E$  où les densités du courant partiel de chacun des deux métaux,  $i_1$  et  $i_2$ , ne sont pas nulles. Lorsque les deux métaux ne forment pas des composés ni de solutions solides entre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

$$E_d^{\text{alliage}} = E_d^1 = E_d^2 \quad (\text{I.7})$$

$$E_d^{\text{alliage}} = E_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (\text{I.8})$$

Où  $E_d^1$ ,  $E_d^2$  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  $\eta_1$  et  $\eta_2$  surtensions de déposition

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 apparaît 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  $i_1/i_T$  sert à déposer le métal  $M_1$  et la fraction du courant  $i_2/i_T$  sert à déposer le métal  $M_2$ .



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

Brenner [25] a classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs de potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition :

#### ➤ 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 complexant [26,34]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibre éloignés, la codéposition régulière est également possible [35,37].

➤ **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.

➤ **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).

➤ **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 [38], Fe-Co [39] Zn-Co [40], Zn-Ni [41], Zn-Fe [42], et Ni-Co [43].

➤ **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 [44]. 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.2.4.2 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 :

- Le potentiel ou la densité du courant imposé à la cathode,
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse,
- La nature et la composition du bain,

- Les conditions hydrodynamiques (agitation de la solution),
- La nature du métal à déposer,
- La nature du substrat et son état de surface,
- La température d'électrolyse,
- Le pH de la solution,
- Les additifs organiques ou minéraux

L'effet de chaque paramètre peut être prédit, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire.

### **I.3 Avantages de l'électrodéposition [45,47].**

La technique de dépôt électrolytique offre plusieurs avantages en comparaison à d'autres techniques de dépôt :

- La texture du matériel électrodéposé dépend de la composition de l'électrolyte.
- La composition, la morphologie et la bonne adhérence entre le film déposé et le substrat, la température, la tension de l'électrode, la simplicité, le bas coût, un état doux de croissance du film et de sa capacité intrinsèque de contrôler le taux de croissance du film en régulant les quantités électriques telles que la densité de courant, la charge, ou le potentiel de dépôt.
- Le rendement élevé, l'amortissement de l'équipement électrochimique, et la bonne reproductibilité des résultats

### **I.4 Synthèse bibliographique**

#### **I.4.1 Magnétorésistance géante (MRG)**

En 1992, l'effet de magnétorésistance géante (MRG) [une diminution notable de la résistivité électrique lorsque un champ magnétique est appliqué] à été observé par Xiao et Berkowitz dans des alliages granulaires de type Co-Cu et Co-Ag [48,49]. Ces alliages sont constitués d'une matrice non magnétique (ex : Cu et Ag) dans laquelle sont dispersés des particules magnétiques (ex : Co, Ni et Fe) de tailles nanométriques.

Lorsque la matrice non magnétique est conductrice, ces matériaux présentent un effet de magnétorésistance géante dont le mécanisme est le même que celui de la magnétorésistance observée dans les multicouches. En effet la magnétorésistance des alliages granulaires est due à la diffusion dépendante du spin des électrons de conduction, à la fois aux interfaces des phases non magnétiques et magnétiques mais également à l'intérieur des particules magnétiques [50,51].

Lorsque la matrice est isolante (ex :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un effet de magnétorésistance tunnel peut être observé [52].

#### I.4.2 Propriétés de cuivre et de fer

##### ➤ Propriétés de Cuivre

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.

**Tableau I.1 : propriétés physico-chimique du cuivre**

	<b>Cu</b>
Numéro atomique	29
Configuration électronique externe	$3d^9 4s^2$
Energie d'ionisation (kcal)	178
Rayon atomique (nm)	0,128
Point de fusion (K)	1356
Point d'ébullition (K)	2856
Structure	Cubique à face centré
Valences	+1, +2
Masse atomique	63.55

##### ➤ Propriétés de fer

Le fer, comme de nombreux métaux, est un excellent conducteur thermique et électrique. Son arrangement électronique le rend également très intéressant vis à vis du magnétisme. Son point faible réside dans sa très faible résistance à l'oxydation à l'état massif, le fer est un matériau ferromagnétique, cependant lorsqu'il atteint la taille de nano-grains (typiquement  $\leq 20\text{nm}$ ) il devient super paramagnétique [53].

**Tableau I.2** : propriétés physico-chimique du fer.

	<b>Fe</b>
Numéro atomique	26
Configuration électronique externe	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Energie de première ionisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	761
Rayon atomique (nm)	0,126
Point de fusion (°C)	1536
Point d'ébullition (°C)	2750
Masse volumique g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	7,8
Masse atomique	55,85
Potentiel standard	- 0,44 V (Fe <sup>2+</sup> / Fe ) ; 0,77 V ( Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup> )

### I.4.3 l'alliage Fe-Cu

Le cuivre pur et les alliages de cuivre sont largement utilisés dans de nombreux environnements et applications, parce qu'ils ont une bonne contraction et peuvent atteindre une conductivité électrique et thermique élevée, ils peuvent également être facilement assemblés par des méthodes mécaniques courantes telles que le soudage et brasage [54].

Des recherches antérieures ont révélé que les études de développement sur les alliages de cuivre-fer moulés pour optimiser la combinaison de conductivité et de résistance électriques élevées ont été réalisées depuis les années 1930[55].

Les alliages de cuivre et de fer sont particulièrement intéressants car le fer a un coût inférieur à celui d'autres métaux possibles qui empêchent les applications à grande échelle [56].

Les alliages Fe-Cu présentent de nombreuses propriétés excellentes telles qu'une grande ductilité, une dureté améliorée et une excellente performance magnétique douce, qui ont reçu une attention considérable [57].

Les alliages de Fe-Cu sont utilisés à des fins très spéciales. Ils ont des applications dans l'industrie électronique en tant que matériaux Pour les composants des appareils électriques tels que les semi-conducteurs, connecteurs électriques et fusibles électriques [58].

# Chapitre II

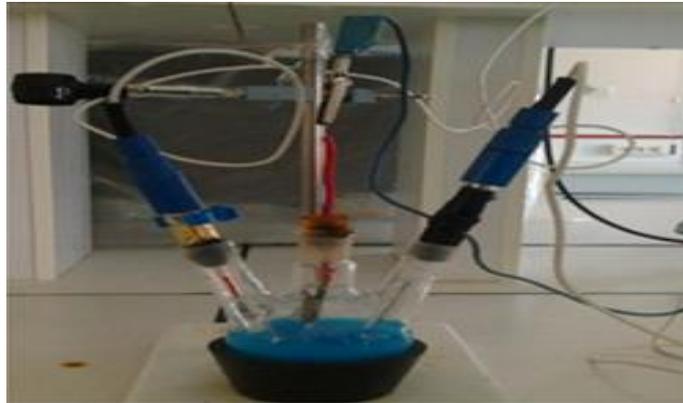
**Techniques expérimentales**

45 Dans cette partie, nous décrivons les principales techniques expérimentales utilisées dans le cadre de notre travail.

## II.1 Dispositif expérimental

### II.1.1 Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml à trois électrodes. Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée l'azote.

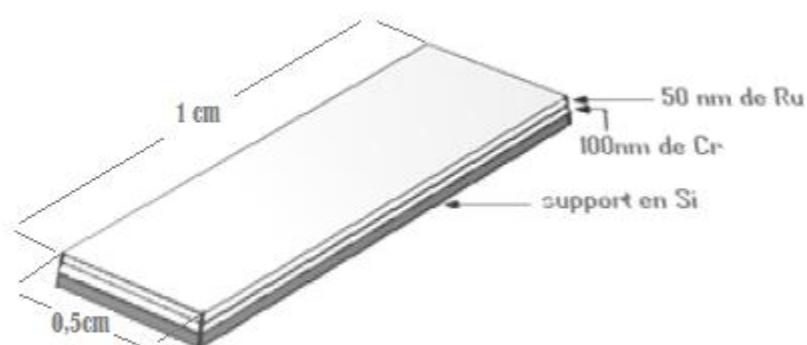


**Figure II.1 :** La Cellule électrochimique à trois électrodes.

### II.1.2 Electrodes

Le montage à trois électrodes utilisé est constitué de :

- L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCL}$ ). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température  $25^\circ\text{C}$  est égal à  $0.244 \text{ V/ENH}$ .
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99% et d'une surface de  $1 \text{ cm}^2$ .
- l'électrode de travail est le substrat de dépôt, il est constitué d'un wafer de silicium d'orientation (100) sur laquelle ont été déposés par évaporation sous vide (sputtering) successivement  $100 \text{ nm}$  de chrome (Cr) qui joue le rôle d'une couche d'accrochage et  $50 \text{ nm}$  de ruthénium (Ru) une couche tampon.



**Figure II.2 :** *Electrode de travail (substrat).*

### II.1.3 Bain d'électrodéposition

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

**Tableau II.1 :** *Composition des électrolytes pour notre couche.*

Composition Bains	Sulfate de sodium Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide borique H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Sulfate de cuivre CuSO <sub>4</sub>	Sulfate de fer FeSO <sub>4</sub>
Bain 1	1M	0.5 M	0.1 M	0.1 M
Bain 2	1 M	0.5 M	0.1 M	0.2 M
Bain 3	1 M	0.5 M	0.2 M	0.1 M

L'acide borique agit comme tampon dans les électrolytes de cuivre et de fer. Son action fait réguler le pH dans le film cathodique et y évite la précipitation d'hydroxyde, son effet est maximal autour de pH = 4±1



### II.1.4 Appareillage et montage électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab.



**Figure II.3 :** *Le montage expérimental du système électrochimique.*

## II.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques

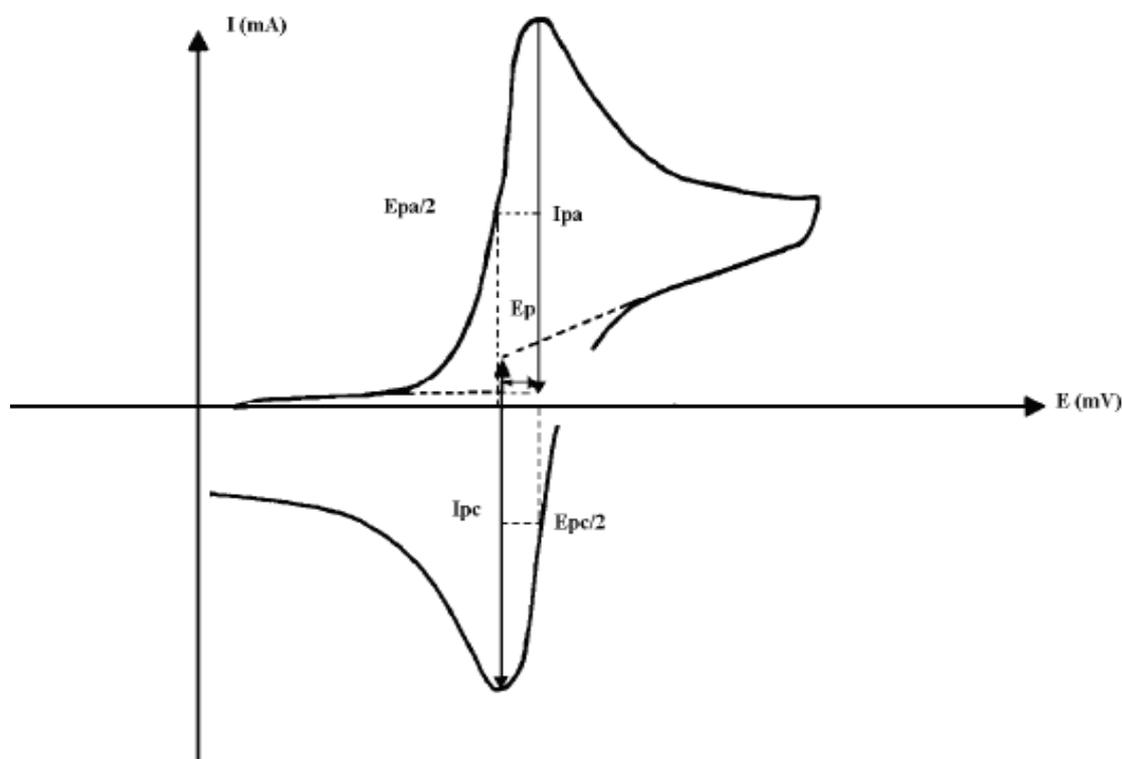
### II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC) [59]

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  $I_c$

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

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.

### II.2.2 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 [60,61] :

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

Avec :  $Q_{anod}$  la quantité d'électricité anodique (dissolution).

$Q_{cath}$  la quantité d'électricité cathodique (déposition).

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel imposé sont mesurées par l'intégrale du courant à ce potentiel, c'est-à-dire par la surface hachurée

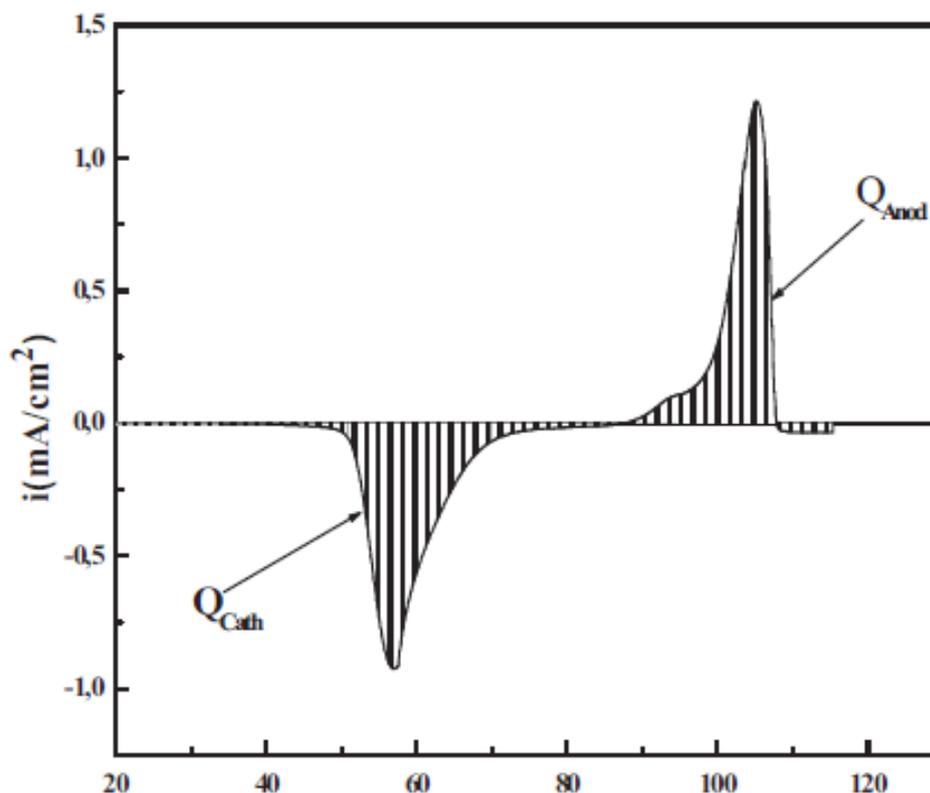


Figure II.5 : Voltamogramme  $i=f(E)$  convertit en  $i=f(t)$ .

### II.2.3 La chronoampérométrie

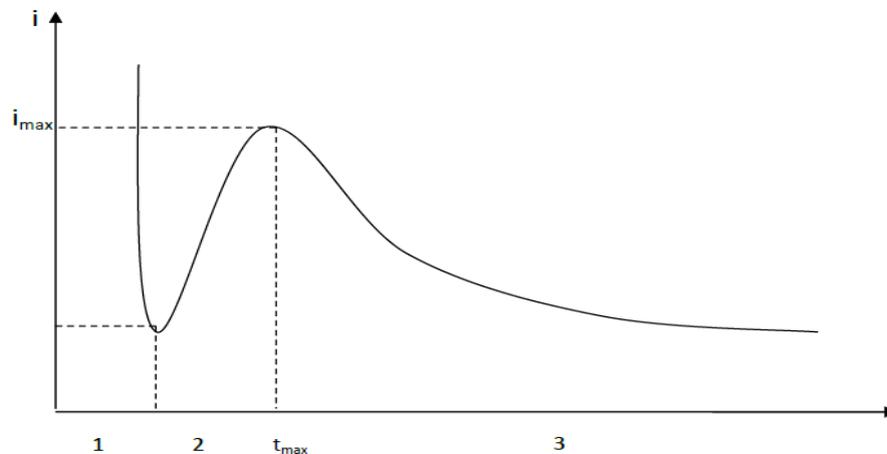
La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [62]. 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) [63].

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

Avec :

- $i$  : densité du courant appliquée (A/cm<sup>2</sup>)
- $n$  : nombre d'électrons échangés
- $F$  : constante de Faraday (96500 C/mol)
- $D$  : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)

- $C$  : concentration ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
- $t$  : temps (s)



**Figure II.6 :** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La figure II.6 comprend trois zones distinctes

**Zone 1 :** correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des 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.3 Méthodes de caractérisation

### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique consiste à placer l'échantillon à étudier dans un faisceau de RX monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , qui converge du tube à RX sous un angle de  $6^\circ$

( figure II.7).

Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scintillations capable de mesurer des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 0.05 et 0.3 nm [64]. Pour balayer la plage d'angle nécessaire à la mesure, l'échantillon tourne à une vitesse angulaire constante  $\theta'$  alors que le compteur est en rotation à la vitesse double de  $2\theta'$ . La distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  caractéristique de l'échantillon est déduite de la valeur  $2\theta$  (angle de diffraction) par la loi de Bragg [65]

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

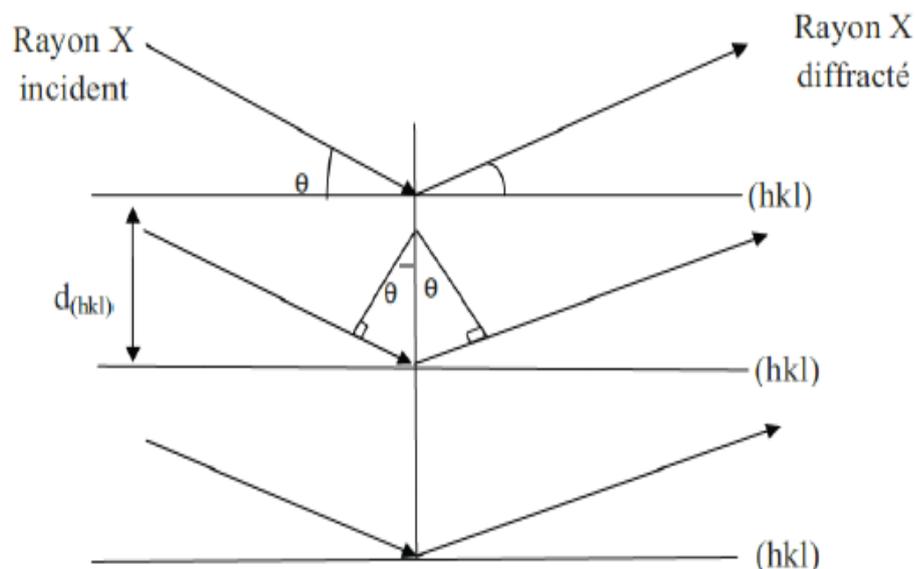
Où :

$n$  : Nombre entier qui est l'ordre de diffraction,

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident,

$D_{hkl}$  : Distance inter réticulaire,

$\theta$  : Angle de faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

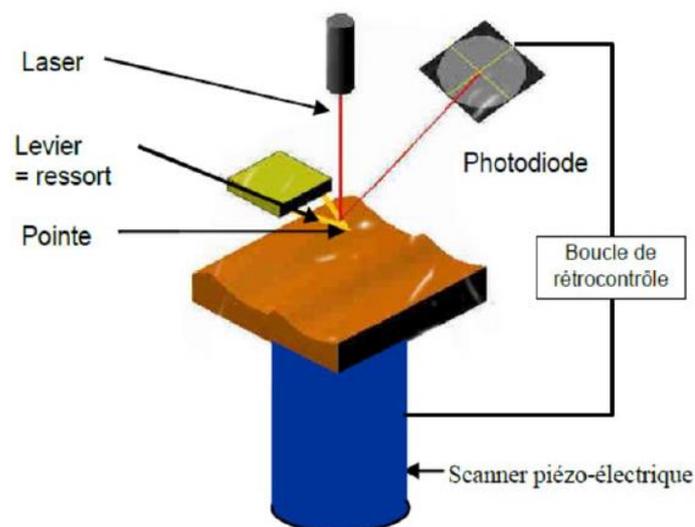


**Figure II.7 :** Schéma représentant le principe de la diffraction de rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$  d'un cristal.

### II.3.2 Microscope à force atomique (AFM) [66]

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

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

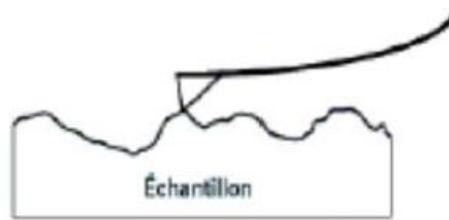


**Figure II.8 :** Schéma du principe de fonctionnement de l'AFM.

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

#### ➤ Mode contact

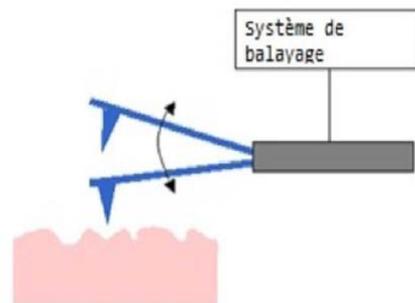
Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est maintenue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



**Figure II.9 :** *Illustration du mode contact.*

➤ **Mode contact intermittent ou tapping**

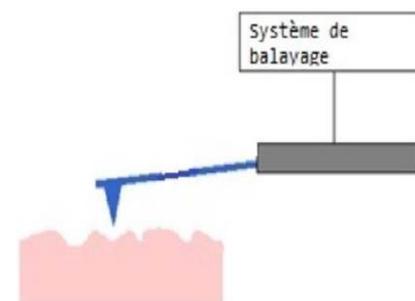
Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (Type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue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



**Figure II.10 :** *Illustration du mode tapping*

➤ **Mode non-contact**

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



**Figure II.11 :** *Illustration du mode non contact*

# Chapitre III

**Résultats et discussion**

Dans ce troisième chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'électrodéposition de Cu, Fe et de l'alliage Fe-Cu.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique où les différents voltampérogrammes obtenus seront exposés, puis le courbe chrono ampérométrique qui sera comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills. Ensuite La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation morphologique et structurale de nos dépôts.

### **III.1 Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition**

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que la nature des différents substrats qui constituent les électrodes de travail, le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, l'agitation mécanique, le pH du milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé.

Afin de déterminer ces paramètres nous avons d'abord procédé à étudier le comportement électrochimique de notre substrat de ruthénium par voltammétrie cyclique en le faisant en premier temps avec une solution d'électrolyte support, puis avec des solutions contenant seulement des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Ensuite la composition du bain utilisé pour la préparation de l'alliage Fe-Cu a été inspirée de la littérature à partir de l'étude de l'effet de la composition de bains électrolytique en jouant sur le rapport de concentration  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ .

D'autre part, le pH de la solution a été fixé à 4, il est ajusté par l'addition de l'acide sulfurique ou du NaOH. Les électrodépôts ont été réalisés sous contrôle potentiostatique et les potentiels appliqués ont été déduits à partir de l'étude de l'effet de la borne cathodique.

Avant chaque expérience, les électrodes substrats de  $0.25 \text{ cm}^2$  de surface subissent un décapage par l'acide nitrique dilué 5-10 %, après le rinçage par l'eau distillé, un nettoyage de 10 min dans l'acétone, l'éthanol et puis dans l'eau distillée.

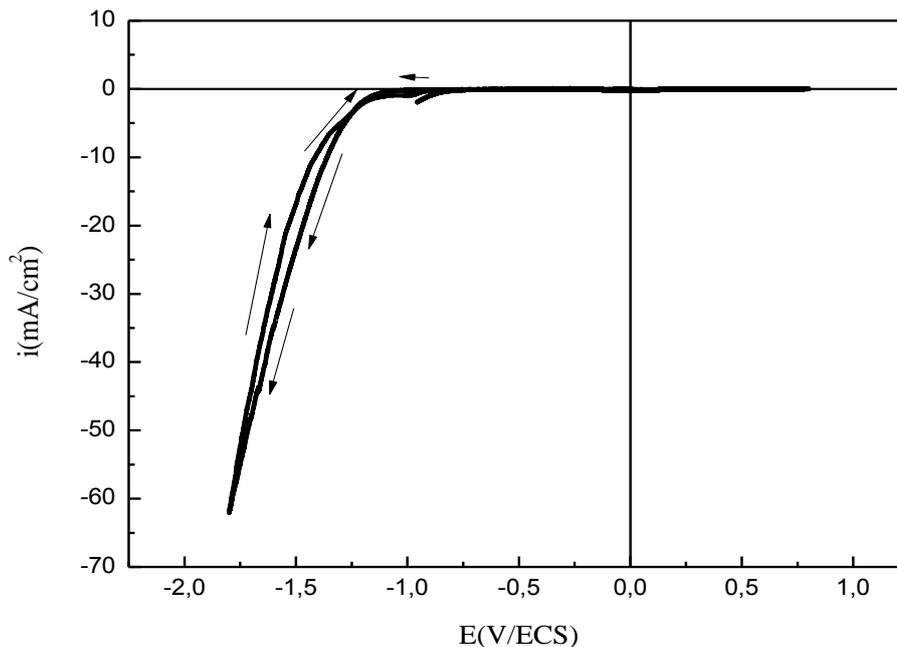
### **III.2 Caractérisation électrochimique des dépôts Fe-Cu**

#### **III.2.1 Voltamétrie cyclique (VC)**

Nos premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre substrat de ruthénium et de déterminer son domaine de stabilité.

La figure III.1 présente le Voltampérogramme de notre substrat plongé dans une solution contenant seulement l'électrolyte support (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

On voit sur la figure III.1 que notre substrat est stable dans la gamme de potentiel, entre 0.8 et -1.8 V/ECS. En l'absence des ions métalliques dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses et elle commence à partir de -1V/ECS [67].



**Figure III.1 :** Voltampérogramme du substrat de Ru plongé dans l'électrolyte support (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),  $v_b= 20$  mV/s et  $\text{pH} = 4$

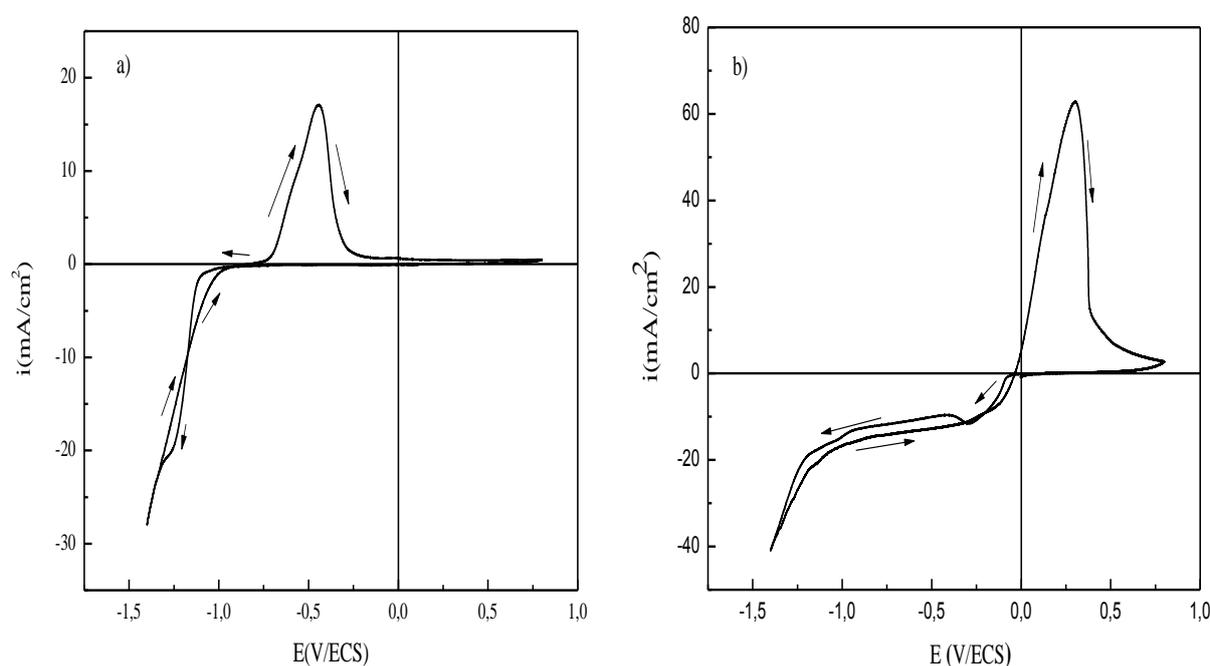
Avant de passer à l'étude de l'alliage Cu-Fe, une étude par voltammétrie cyclique de notre substrat dans des bains contenant respectivement des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . $\text{Cu}^{2+}$  réalisée pour un domaine de balayage de 0.8 à -1.4 V/ECS et avec une vitesse de balayage de 20 mV/s lors du La figure III.2 présente les voltammogrammes de notre substrat plongé dans deux solutions différentes :

- a) Electrolyte support + 0.1 M  $\text{FeSO}_4$ .
- b) Electrolyte support + 0.1 M  $\text{CuSO}_4$

Lors du balayage allé, pour la solution contenant que les ions Fe, on observe, l'apparition d'un pic de réduction des ions  $\text{Fe}^{2+}$  situé à -1.23 V, suivi par une augmentation du courant correspondant à la réduction des protons (figure III.2a). En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à -0,5 V apparaît dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Fe déjà

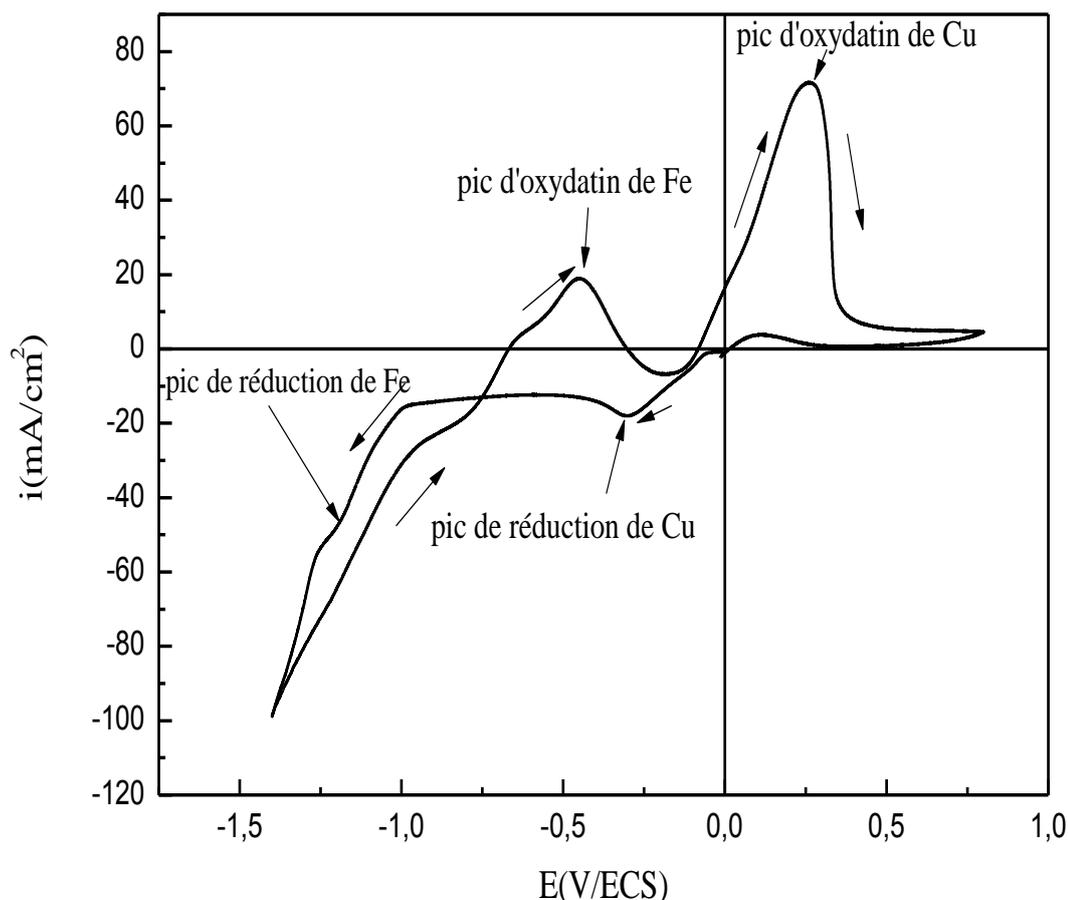
formé dans le balayage aller. Tandis que pour la solution de Cu, la branche cathodique est constituée d'un pic situé à  $-0.35\text{ V}$  qui correspond à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  suivi par une augmentation de densité du courant comme conséquence de la réaction d'évolution d'hydrogène. Lorsque le sens de balayage est inversé, un pic anodique apparaît à  $0.25\text{ V}$ .

On remarque aussi dans les deux voltampérogrammes de Fe et Cu la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à  $-0.9\text{ V}$  pour le fer et  $-0.06\text{ V}$  pour le cuivre, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline d'une nouvelle phase [68].



**Figure III.2 :** Voltampérogrammes du substrat de Ru plongé dans : a)  $0.1\text{ M FeSO}_4$  et b)  $0.1\text{ M CuSO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$ ),  $\text{pH} = 4$  et  $v_b = 20\text{ mV/s}$

Enfin, l'électrode de travail est plongée dans le bain contenant  $0.1\text{ M FeSO}_4$ ,  $1\text{ M CuSO}_4$  avec l'électrolyte support ( $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$ ),  $\text{pH} = 4$  le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure III.3. Le voltamogramme est réalisé pour un domaine de balayage de  $0.8$  à  $-1.4\text{ V/ECS}$  et avec une vitesse de balayage de  $20\text{ mV/s}$  lors du balayage allé on observe deux pic situé à  $-0.35\text{ V}$  et  $-1.23\text{ V}$  qui correspond à la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Lorsque le sens de balayage est inversé, deux pic anodique a été observé correspondant au pic de dissolution de Fe et Cu déjà formé dans le balayage aller

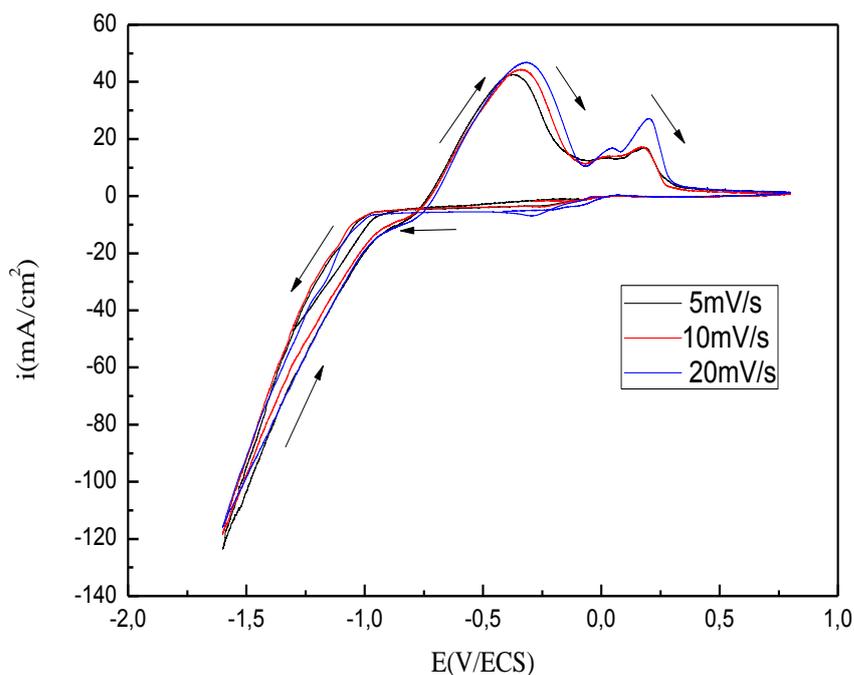


**Figure III.3** : Voltampérogrammes du substrat de Ru plongé dans : 0.1 M  $\text{FeSO}_4$  et 0.1M  $\text{CuSO}_4$  avec l'électrolyte support (1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.5 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ),  $\text{pH} = 4$  et  $v_b = 20$  mV/s

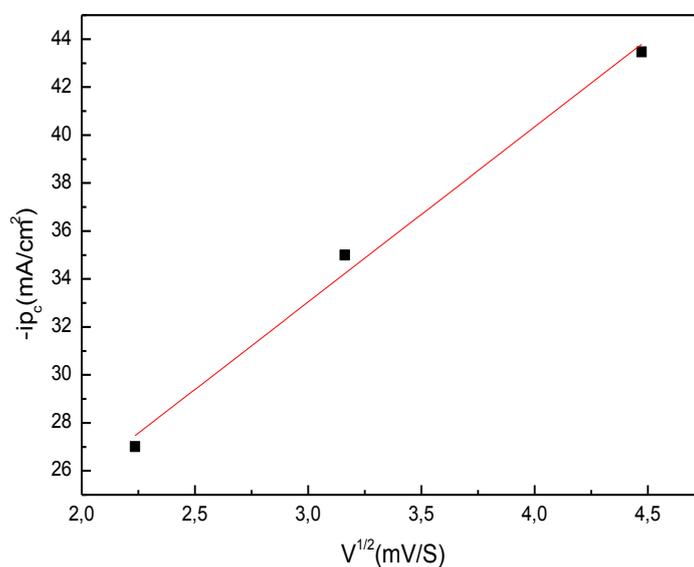
### III.2.2 Influence de la vitesse de balayage

Afin de comprendre la cinétique du pic cathodique (pic de déposition) dans la figure III.4, des expériences ont été réalisées avec la voltammétrie cyclique pour des différentes vitesses de balayage de 5 à 20 mV/s. La solution électrolytique utilisée est composée de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ +0.1M  $\text{FeSO}_4$ + 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + 0.5M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

On constate que l'intensité des pics cathodiques et anodiques croît avec l'accroissement de la vitesse de balayage, avec un léger déplacement du potentiel des pics cathodiques vers les valeurs plus négatives et le potentiel des pics anodiques vers les valeurs positives, indiquant ainsi que le système n'est pas réversible.



**Figure III.4 :** Voltampérogrammes du substrat de Ru plongé dans une solution contenant  $0.1\text{ M CuSO}_4 + 0.1\text{ M FeSO}_4 + 1\text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$  à différentes vitesses de balayage,  $\text{pH}=4$ .

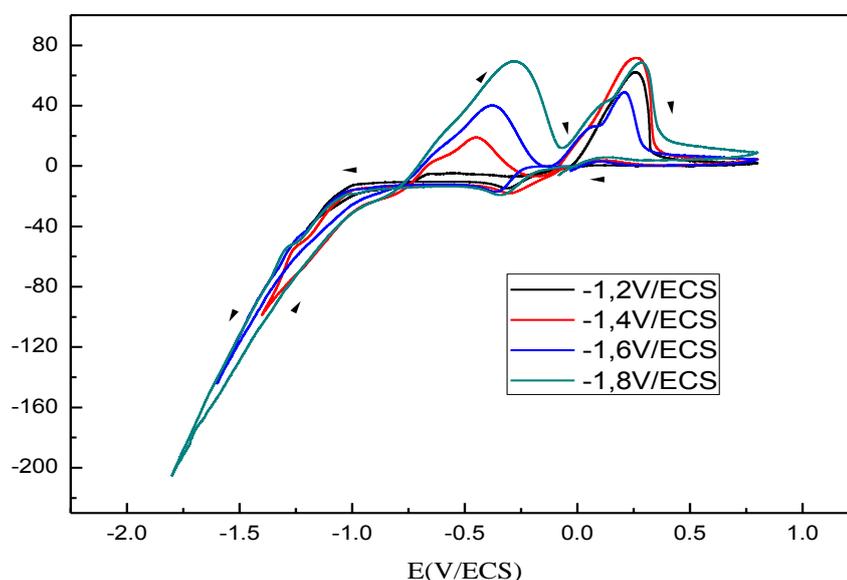


**Figure III.5 :** Variation de l'intensité du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ )

Par ailleurs la courant du pic cathodique ( $i_{pc}$ ) varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage ( $v^{1/2}$ ), ceci indique clairement que la cinétique de la réaction de dépôt est contrôlée par la diffusion (figure III.5).

### III.2.3 Influence de potentiel cathodique

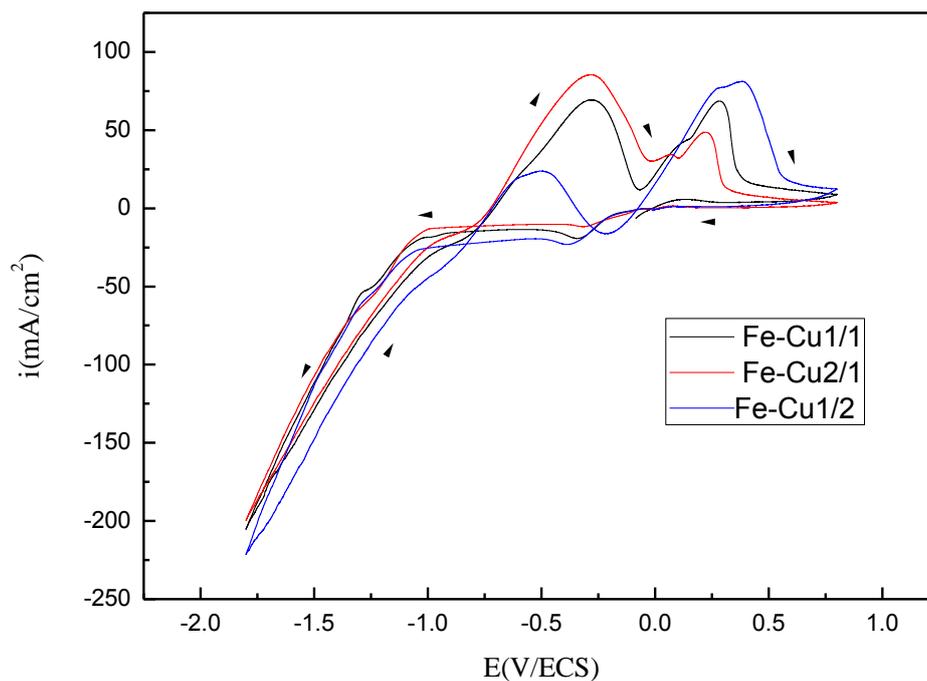
Pour étudier l'effet de potentiel appliqué sur la déposition de l'alliage Fe-Cu, plusieurs voltampérogrammes ont été enregistrés en faisant varier le potentiel de la limite cathodique. Les courbes correspondantes sont présentées sur la figure III.6. En fonction du potentiel limite, on voit que les pics cathodiques se déplacent vers les potentiels les plus négatifs lorsque le potentiel limite augmente dans le sens cathodique. Lors de balayage retour, on observe deux pics d'oxydation large avec un décalage vers les potentiels les plus positifs. Lorsqu'on varie le potentiel limite de -1.2 V jusqu'à -1.8 V, la densité du courant cathodique augmente



**Figure III.6 :** Voltampérogrammes obtenus à partir de  $0.1M FeSO_4 + 0.1 CuSO_4$  en présence de  $1 M Na_2SO_4$  et  $0.5 M H_3BO_3$ ,  $V_b=20mV/s$  à différents potentiels limites.

### III.2.4 Influence de la composition de bain

Les voltampérogrammes correspondants à ces différentes concentrations sont représentés sur la figure III.7. Ces voltammogrammes ont été réalisés pour un domaine de balayage de 0.8 à -1.4 V/ECS avec une vitesse de balayage de 20mV/s. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de la déposition de l'alliage Fe-Cu est influencée par la composition des bains électrolytiques. En effet, on remarque que l'intensité des pics anodiques et cathodiques varie en fonction des concentrations des ions  $Fe^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , où l'intensité des pics est proportionnelle à la concentration des ions.



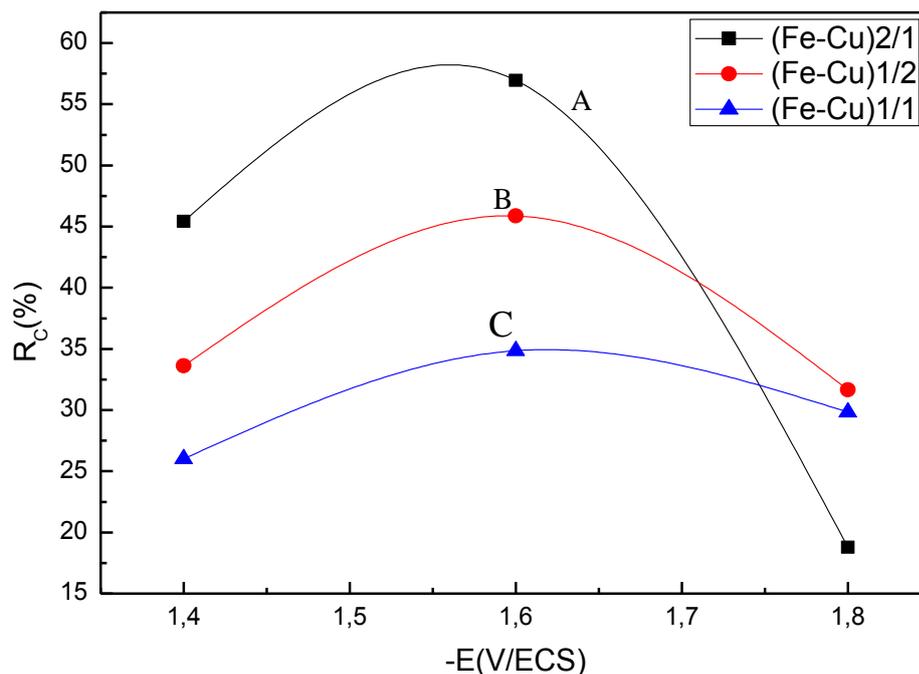
**Figure III.7 :** Voltampérogrammes obtenus à partir de différents rapports de concentration.

### III.2.5 Rendement en courant

Le rendement en courant de la réaction de dépôt est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution ( $Q_{\text{anod}}$ ) et la charge du pic de dépôt ( $Q_{\text{cath}}$ ) lors de la déposition de Fe- Cu à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant ( $R_C$ ) est calculé suivant la relation [69,70]

$$R_C = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

D'après la figure III.8 Les rendements des dépôts s'élèvent à un maximum avec une augmentation en valeur absolue du potentiel appliqué, puis diminuent considérablement pour atteindre des minimums à des potentiels appliqués plus négatifs. Ce résultat est attribué à la réaction de dégagement d'hydrogène. Le rendement en courant maximum est enregistré pour un potentiel appliqué égal à -1.6V/ECS. D'autre part, on remarque bien que le  $R_C$  dans le bain augmente avec l'augmentation des concentrations des espèces électroactives dans les bains de dépositions.



**Figure III.8 :** la variation du rendement en courant ( $R_c$ ) en fonction du potentiel de dépôt de l'alliage Fe-Cu.

Généralement, la diminution du rendement en courant pourrait être expliquée par la présence des réactions concurrentes (parasites) tel que la réaction de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses [71,73].

### III.2.6 Mécanisme de nucléation et de croissance de codépôt Fe-Cu

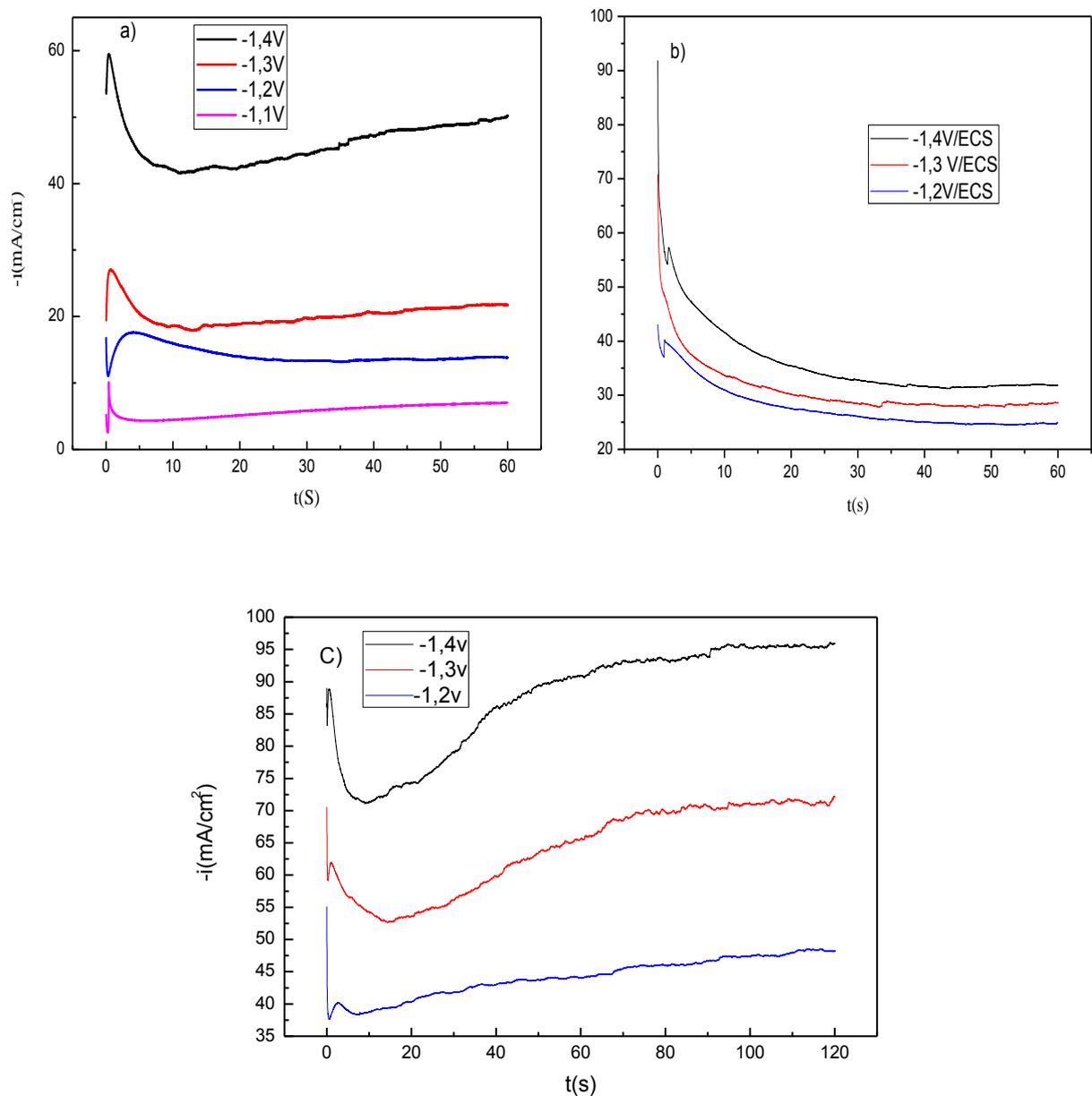
Dans cette partie, la détermination du mécanisme de nucléation et de croissance a été étudiée à l'aide du modèle théorique de Scharifker-Hills, ce dernier est basé sur l'exploitation des courbes chronoampérométriques.

#### III.2.6.1 Courbes courants-temps

En se basant sur l'étude voltammétrique précédente, les dépôts ont été préparés à partir des solutions contenant a) 0.1 M  $FeSO_4$  b) 0.1M  $CuSO_4$  c) 0.1M  $CuSO_4 + 0.1$  M  $FeSO_4$  avec l'électrolyte support (1 M  $Na_2SO_4 + 0.5$  M  $H_3BO_3$ ) à  $pH \approx 4$ .

Les courbes commencent par un saut du courant qui correspond à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation, puis le courant croît pour atteindre un maximum  $i_{max}$  pendant un  $t$  égale à  $t_{max}$ , cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement[74].

Ensuite, le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.



**Figure III.9 :** Réponse courant-temps de la déposition de a)Fe b) Cu c) l'alliage Fe –Cu pour différents potentiels

### III.2.6.2 Nucléation et croissance de Fe-Cu

Comme il a été mentionné précédemment, le modèle de Scharifker-Hills repose sur l'exploit des courbe transitoire courant-temps, pour cela, il est nécessaire de mettre les équations des transitoire sous forme adimensionnelles selon les équations suivantes [75].

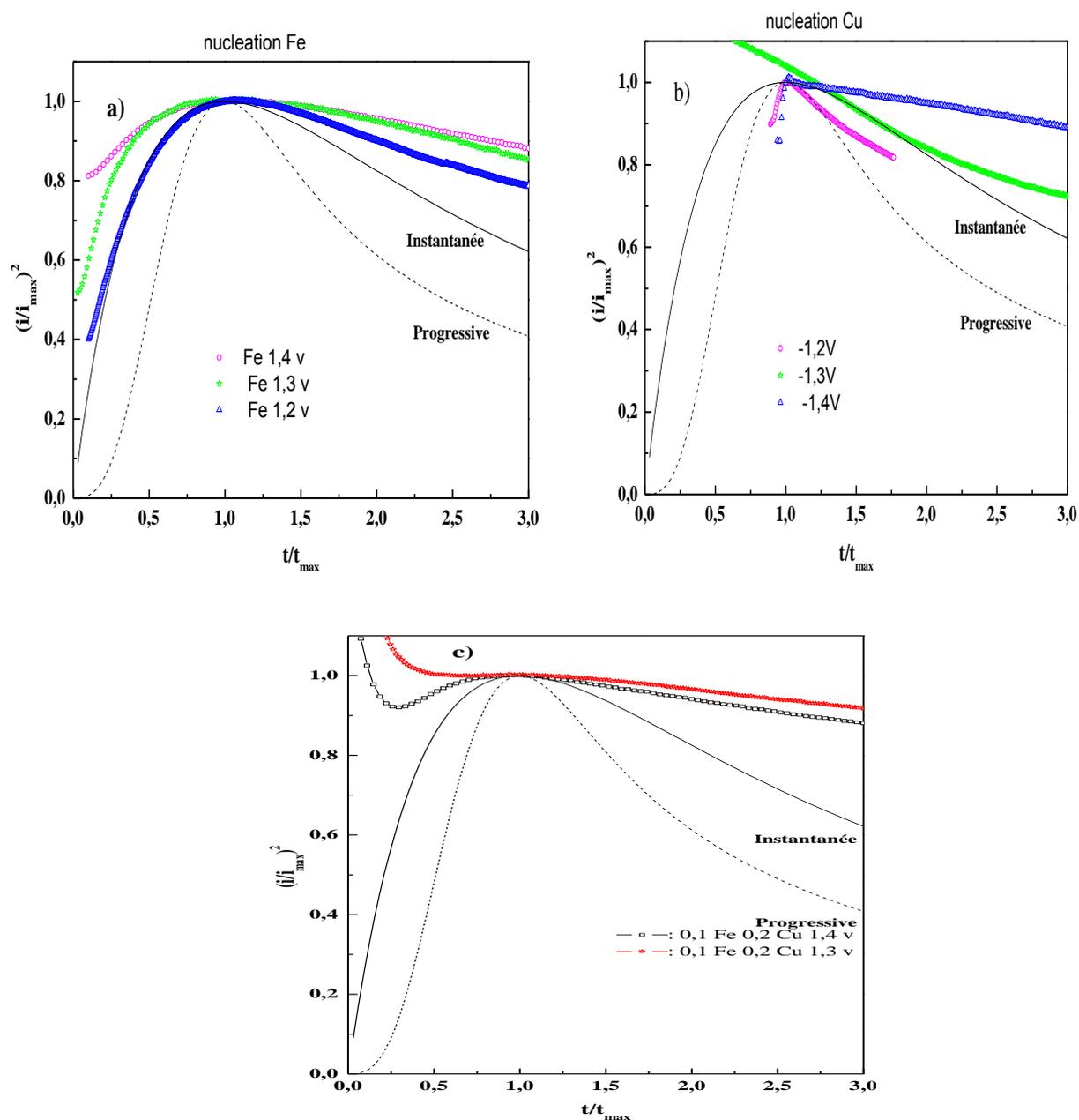
- Pour une nucléation instantanée

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

- Et pour une nucléation progressive

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,2254 \left(\frac{t_{\max}}{t}\right) \left\{1 - \exp\left[-2,3367 \frac{t}{t_{\max}}\right]\right\}^2 \quad (\text{III.3})$$

La figure III.10 montre des exemples caractéristiques de transitoires normalisées de courbes expérimentales et des courbes théoriques correspondantes à des nucléations instantanée et progressive pour la déposition de Fe, Cu et l'alliage Fe-Cu. En comparant les différentes courbes, il est clair que le Fe adoptent une nucléation instantanée ; par contre pour la déposition de l'alliage Fe-Cu, les données expérimentales ne correspondent ni au modèle progressive ni au modèle instantanée. On peut dire que le modèle théorique de Scharifker-Hills ne s'applique pas dans le cas du Cu et ce dernier modifie bien le mode de nucléation de Fe dans l'alliage.



**Figure III.10 :** Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills pour la déposition de a)Fe b) Cu c)l'alliage Fe-Cu

### III.3 Caractérisations des codépôts

#### III.3.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Pour procéder à la caractérisation des dépôts de l'alliage Fe-Cu, en jouant sur le rapport de concentration  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$  et sur le changement de potentiel, ces derniers ont été étudiés par les techniques de caractérisation morphologiques et structurales. Le tableau III.1 résume les conditions de déposition des films minces Fe-Cu sur le Ru.

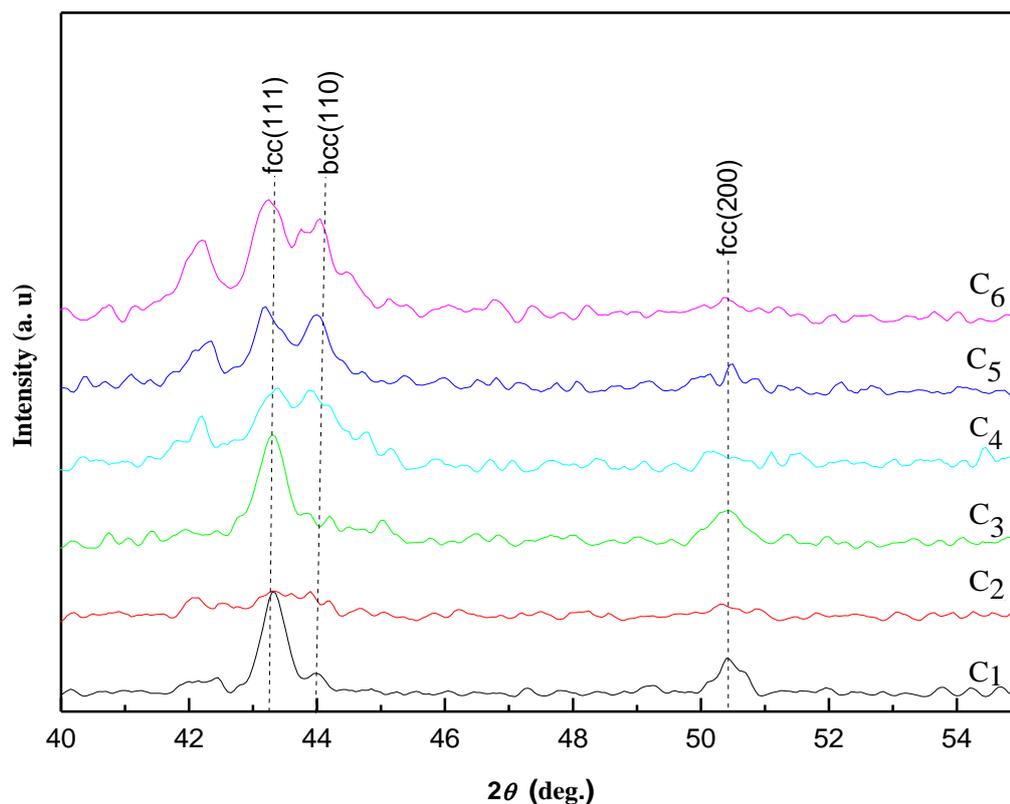
**Tableau III.1** : les conditions de déposition des films minces Fe-Cu sur un substrat de Ru

Rapport $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$	(1/2)		(2/1)		(1/1)	
Potentiel	-1,1	-1,2	-1,1	-1,2	-1,1	-1,2
Echantillons	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>

Les différents des échantillons ont été caractérisés par la technique de la diffraction des rayons X (DRX) les expériences de diffraction ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'PERTMPD, le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ).

La figure III.11 présente les diffractogrammes correspondants aux échantillons C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> qui ont été préparés à partir de plusieurs bains à deux potentiels différents : -1.1 et -1.2V/ECS.

En général, l'ensemble des diagrammes indique la présence de trois pics situés à  $2\theta = 43,25^\circ$ ,  $44,12^\circ$  et  $50,48^\circ$ . Le cuivre de structure cubique à face centrée (cfc) et le fer de structure cubique centrée (cc). Ces 3 pics correspondent aux orientations (111) (110) et (200).



**Figure III.11** : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de l'alliage Fe-Cu électrodéposé sur des substrats de Ru à partir de plusieurs bains avec différentes potentiels

Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites ( $D$ ). Cette dernière est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.4})$$

**Ou :**

$D$  : taille moyenne des cristallites (nm).

$\beta$  : 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.

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : Angle de diffraction.

**Tableau III.2 :** Evolution des paramètres microstructuraux de l'alliage Fe-Cu déterminés à partir des diffractogrammes DRX des échantillons C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub>

Echantillon	$2\theta(^{\circ})$	$\beta$ (nm)	D(nm)
C <sub>1</sub>	43.25	0.44	38.85
	44.12	0.31	55.27
	50.48	0.47	37.36
C <sub>2</sub>	43.25	0.23	47.36
	44.12	1.16	14.74
	50.48	0.83	21.15
C <sub>3</sub>	43.25	0.50	34.18
	44.12	1.45	11.86
	50.48	0.60	29.26
C <sub>4</sub>	43.25	0.36	46.17
	44.12	2.07	8.31
	50.48	1.02	17.20
C <sub>5</sub>	43.25	0.18	94.60
	44.12	1.75	9.78
	50.48	0.44	39.36
C <sub>6</sub>	42.17	0.60	28.37
	43.55	1.74	9.83
	50.37	0.5	35.11

L'effet de la surtension bien marqué à partir de tableau III.2, il est à noter que la taille des grains augmente pour le premier pic  $2\theta = 43.25$  cfc (111) pour des dépôts obtenu à partir de même bain à deux potentiels différant et un effet inverse est enregistré pour les deux autres orientations.

Nous observons aussi que la taille des grains pour un dépôt de l'alliage Fe -Cu obtenu à partir d'un bain de rapport (2/1) est inférieure à la taille des grains de deux autres bains (1/1) et (1/2).

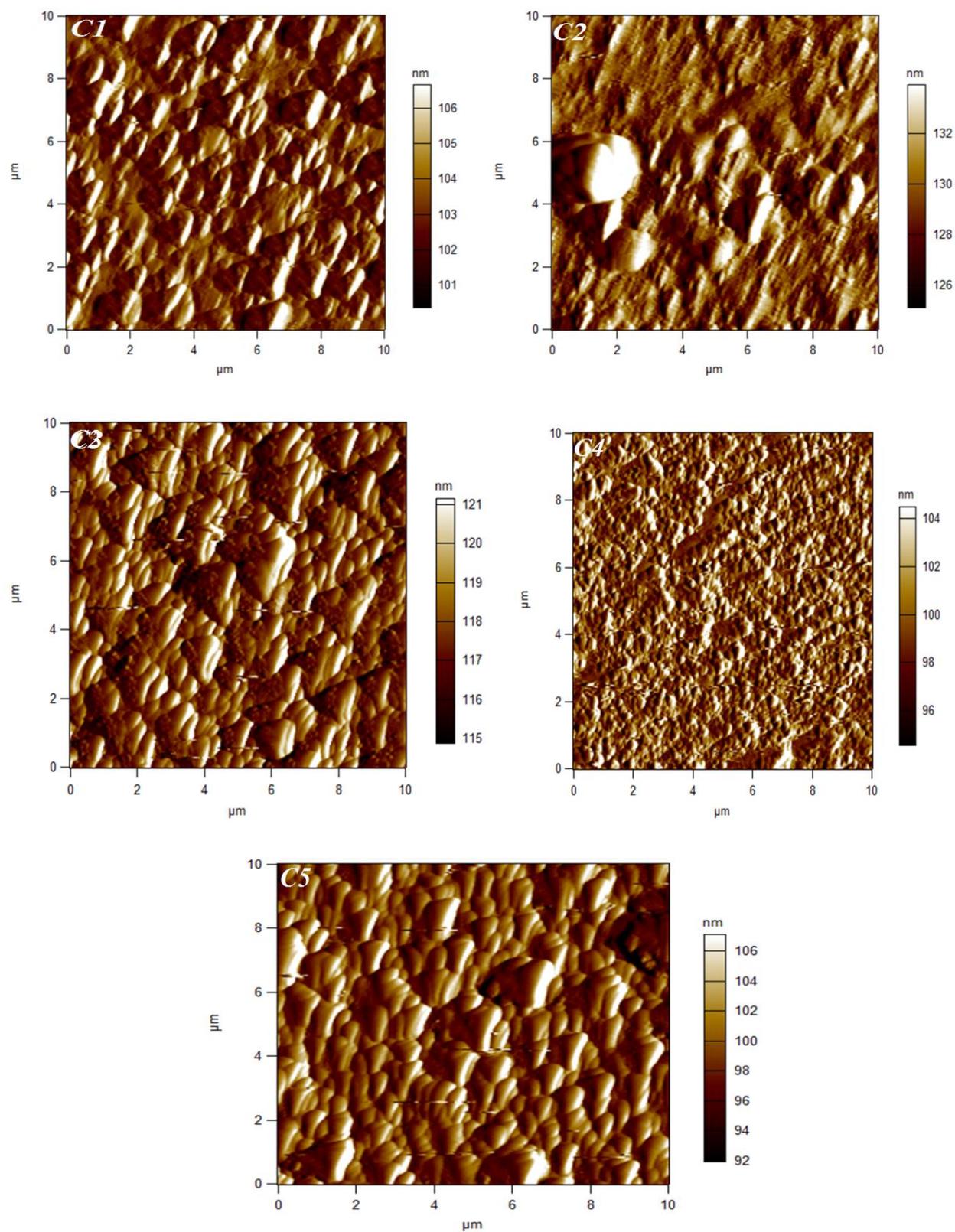
### III.3.2 Caractérisation morphologique par la microscopie à force atomique (AFM)

La rugosité de surface est l'une des paramètres topographiques le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des informations obtenues à partir des images AFM. Les résultats sont exprimés sous forme de rugosité moyenne ( $R_m$ ) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface [76]. La variation de ces paramètres, exprimés en nm, donne une description générale sur l'influence du potentiel appliqué et de la composition du bain sur la rugosité de surface.

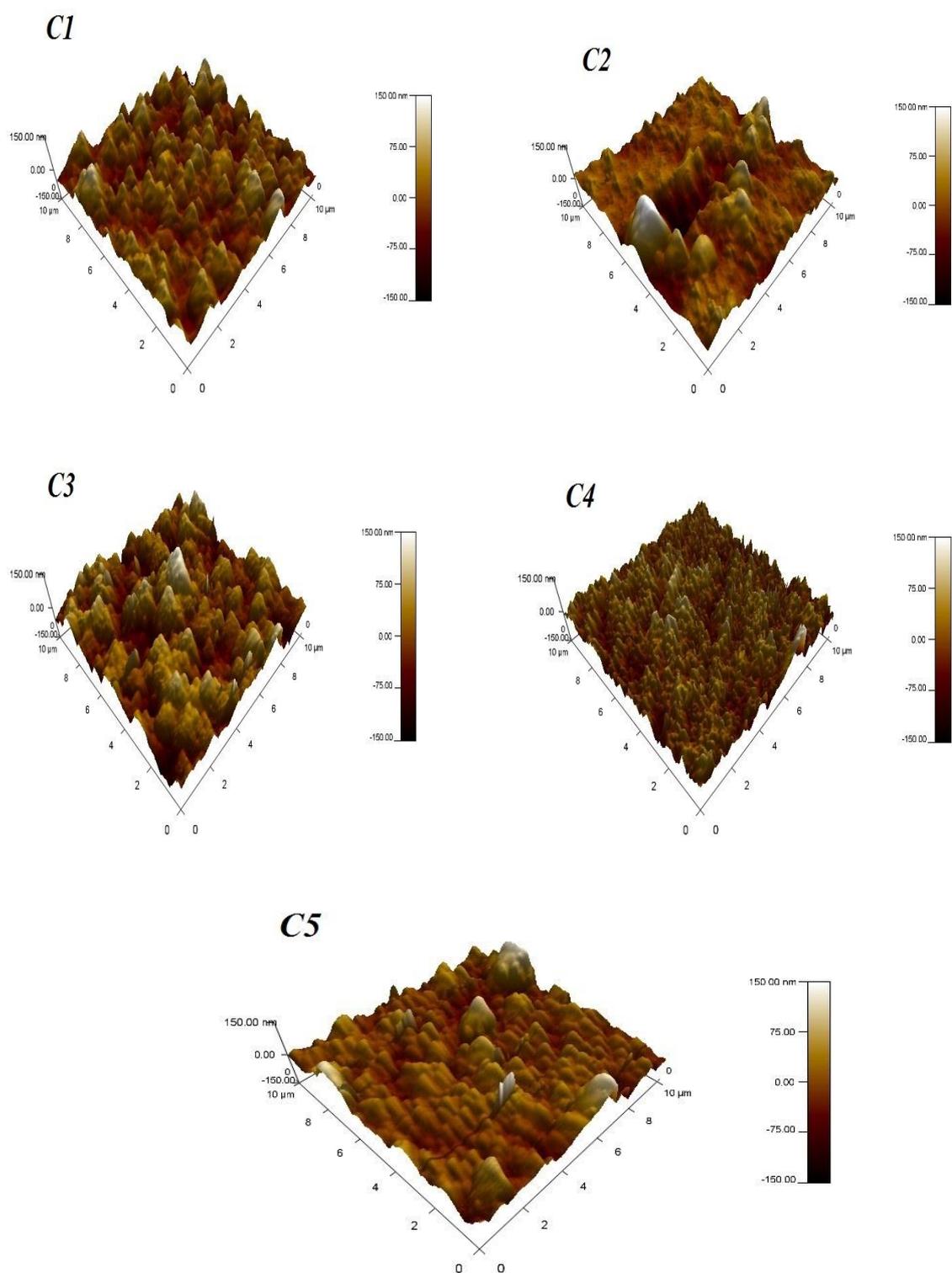
Les images des films de nos électrodépôts ont été réalisées par un microscope à force atomique de type MFP 3D AsylumResearch. Cette caractérisation a été réalisée au laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN)-Université Ferhat Abbas Sétif-1.

Les figures III.12 et III.13 présentent des images à deux dimensions (2D) et à trois dimensions (3D) obtenues par la microscopie à force atomique (AFM) correspondants aux échantillons C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> qui ont été préparés à partir de plusieurs bains avec deux potentiels différents -1.1 et -1.2V/ECS.

L'ensemble des images indiquent une morphologie similaire avec des grains homogènes, et d'ordre nanométriques, distribués uniformément sur la surface du substrat. La surface de dépôt est caractérisée par une structure granulaire et recouvre presque la totalité de la surface de substrat. Également, les dépôts obtenus deviennent de plus en plus fins en diminuant le potentiel.



**Figure III.12 :** Image AFM en 2D de la topographie des surfaces des dépôts  $C_1$ - $C_5$  déposés à  $-1,2 V$  et  $-1,1V$  à partir de différents bains



**Figure III.13 :** Image AFM en 3D de la topographie des surfaces des dépôts C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> déposés à -1,2 V et -1.1V à partir de différents bains

**Tableau III.3** : Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des échantillons  $C_1 - C_5$ 

Echantillon	$R_m$ (nm)	RMS (nm)
$C_1$	30.51	24.55
$C_2$	34.50	23.82
$C_3$	37.14	29.83
$C_4$	28.54	22.57
$C_5$	27.28	20.11

D'après les valeurs obtenues, on remarque que la valeur de la rugosité est maximale pour l'échantillon  $C_3$ , dans le cas où la quantité de fer présenté est majoritaire par rapport à la quantité de cuivre.

# Conclusion

### Conclusion générale

Au cours de cette étude, des couches minces de Fe-Cu ont été synthétisées par voie électrochimique à partir des milieux sulfates en absence des additifs. L'ensemble des films a été caractérisé d'un point de vue morphologique, structural par les techniques usuelles en science des matériaux.

Avant de procéder à l'élaboration des dépôts, une étude préliminaire a été conduite pour définir les conditions opératoires optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes en composition et en épaisseur.

L'étude par voltammétrie cyclique a révélé que le processus d'électrodéposition de l'alliage Fe-Cu est accompagné par une réaction concurrente, c'est la réaction de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses. Ainsi que la déposition de l'alliage Fe-Cu est influencée par la composition des bains électrolytiques. L'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills par la normalisation des courants transitoires a démontré que le mécanisme de nucléation-croissance ne correspondent ni au modèle progressive ni au modèle instantanée.

La caractérisation morphologique des dépôts Fe-Cu par un microscope à force atomique montre que l'ensemble des images indiquent une morphologie similaire avec des grains homogènes, et d'ordre nanométriques, distribués uniformément sur la surface du substrat et les dépôts obtenus deviennent de plus en plus fins en diminuant le potentiel.

Les résultats relatifs à l'étude structurale des codépôts Fe-Cu montrent que les films ont une structure cristalline composée de deux phases cubique à face centrée et cubique centré.

## Références bibliographique

---

- [1] M.R. Khelladi, « étude de l'électrodéposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi – conducteur », Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas Sétif 1 (2012).
- [2] M.A. Pinault. « Technique de dépôt ». Cours Master MATEC-CEDER, (2006).
- [3] H. Litiem , « Caractérisation avec Rayonnement X des Revêtements Durs Sur des Substrats en Acier », Mémoire Master Université Kasdi Merbah Ouargla, (2012).
- [4] L. Nzoghe Mendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [5] C. Fernandez-Sanchez ; CJ. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. Trends in Analytical Chemistry", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [6] C. Gabrielli; M Kaddam; H Takenouti; VU Quang kinh; F. Bourelier, "The relationship
- [7] M. R. Boudchicha, Thèse de Magister., Université de Constantine, (1999).
- [8] J. Barraud, "Principes de Radiocristallographie". Masson et Cie, Paris, (1960).
- [9] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France (2005).
- [10] L. JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon–France (2004).
- [11] M. TOUIKER, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [12] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Renne I, France (2009).
- [13] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [14] W. Lorenz, Z. Naturforsch, **9a** (1954) p716.
- [15] J. Bockris, G.A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [16] J. Bockris, B.E. Conway, Electrochim. Acta, **3** (1961) p340.
- [17] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de "Métaux, Corrosion, Industrie", **557/558** (1972).

## Références bibliographique

---

- [18] J.W. Dini, "Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat", Noyes Publications (1992) p195.
- [19] R. L. Sproull, *Eléments de Physique Moderne*, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris (1967).
- [20] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim Acta*, 45, 2559 (2000).
- [21] Lorentz et all. *J. Electrochem. Soc*, 149, k47, (2002)
- [22] L.T. Romankiw, T.A. Palumbo, *Electrodeposition Technology. Theory and Practice*, Ed.
- [23] L.T. Romankiw, D.R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [24] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 441 (1998) 13.
- [25] Lény NZOGHE MENDOME, « Surfaces nanostructurees de nickel electrodepose sur divers substrats de depot : étude de la croissance d'interface et des caractéristiquesmagnétiques», l'université de Reims Champagne-Ardenne, 2007
- [26] A. Brenner, "*Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic*", Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [27] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [28] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63.
- [29] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 261.
- [30] L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 1513.
- [31] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C731.
- [32] R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, *Electrochem. Commu.* 10 (2008) 1909
- [33] I. Danaee, M, Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M. G. Mahjani, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 33 (2008) 4367.
- [34] S. K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bahattacharya, G. K. Dey, *J. Alloys. Compd.* 475 (2009) 676.
- [35] M. Safak, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Mater.* 304 (2006) e784.
- [36] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [37] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.

## Références bibliographique

---

- [38] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, J. Alloys. Compd. 453 (2008) 15. .
- [39] J-Y. Fei, G. D. Wilcox, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2693.
- [40] M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2897.
- [41] E. Gomez, E. Pelaez, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 469 (1999) 139.
- [42] A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrochim. Acta. 45 (2000) 1733.
- [43] M. Svensson, U. Wahlstrom, G. holmbom, Surf. Coat. Technol. 105 (1998) 218.
- [44] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.
- [45] Cristiane Vargas Pecequiloa, ZehbourPanossian, ElectrochimicaActa 55 (2010) 3870.
- [46] A. C. Sonavane, A. I. Inamdar, P.S. Shinde, H. P. Deshmukh, R. S. Patil, P. S. Patil, Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 667.
- [47] W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, Surf. Coatin. Techno, 201 (2007) 7100
- [48] D. Landolt, Electrochim. Acta. 39 (1994) 1075.
- [49] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carrey, A. P. Young, S. Shang. Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3745
- [50] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3749.
- [51] E. F. Ferrari, F. C. S. d. Silva, M. Knobel, Phys. Rev. B59 (1999) 8412.
- [52] S. Zhang, P. M. Levy, J. Appl. Phys. 73 (10) (1993) 5315.
- [53] Kenneth S. Suslick, Mingming Fang, and TaeghwanHyeon. Sonochemical synthesis of iron colloids. Journal of the American Chemical Society, 118(47) :11960–11961, 1996.
- [54] H. Rajo, s. Tae Kim .Effect of silicon on microstructure and mechanical properties of Cu-Fe 17(2016)
- [55] Q. Dong M. Wang L.ShenYanlin. s. Zhou Li Diffraction analysis of  $\alpha$ -Fe precipitates in a polycrystalline Cu–Fe alloy, 47(5) (2015).

## Références bibliographique

---

- [56] S. ZHOU, J.-bo LEI j Zheng, J.bo GUO1, Zhen, H-bo PAN Effect of Fe content on microstructure and mechanical properties of Cu–Fe-based composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding 26(2016) 3196–3204.
- [57] M.K. Roy, V.S. Subrahmanyam, H.C. Verma Defect studies in Fe–Cu alloys prepared by electrodeposition 328 (2004) 375–379.
- [58] Y. Ueda, S.Ikeda, Y. Mori, H. Zaman , Magneto-resistance and magnetism in Fe-Cu alloys produced by electrodeposition and mechanical alloying methods A217/218 (1996)371-37.
- [59] L. NzogheMendome, Thèse de Doctorat, Université de Champagne-Ardenne, France (2007).
- [60] C. Fernandez-Sanchez; CJ. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedancespectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development.Trends in Analytical Chemistry", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [61] C. Gabrielli ; M Kaddam ; H Takenouti ; VU Quang kinh ; F. Bourelier, "The Relationship
- [62] M. R. Bou chicha, mémoire de Magister., Université de Constantine, (1999).
- [63] J. Barraud, "Principes de Radiocristallographie"., Masson et Cie, Paris, (1960).
- [64] P. Bommersbach, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France (2005).
- [65] L.I JAUBERT, Thèse de doctorat, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Univ. Lyon–France (2004).
- [66] M. TOUIKER, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002).
- [67] C. Moysan, Thèse de Doctorat, Université de Renne I, France (2009).
- [68] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan,"*Surface Electrochemistry*", Plenum Press, New York (1993) 833.

## Références bibliographique

---

- [69] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.
- [70] C. Fernandez-Sanchez; C.J. McNeil and K. Rawson, "Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. Trends in Analytical Chemistry", 2005. 24(1): p. 37-48.
- [71] C. Gabrielli; M Kaddam; H Takenouti; VU Quangkinh; F. Bourelier, "The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique". *Electrochimica Acta*, 1979 vol. 24, p. 61-65.
- [72] B. Moufida ; « Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable » ; Mémoire de Magister ; Université Ferhat ABBAS - Sétif 1 ; 2014.
- [73] B. R. Scharifker, G. J. Hills, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 879.
- [74] Y. Messaoudi « Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique », Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas Sétif 1(2014)
- [75] N. Pewnim, S. Roy; *ElectrochimicaActa* 90 (2013) 498– 506.
- [76] F. Liu, Y. Deng, X. Han, W. Hu, C. Zhong, *Journal of Alloys and Compounds* 654 (2016) 163-170.

## **Résumé**

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude des caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales des films minces de l'alliage Fe-Cu, obtenus par électrodéposition sur un substrat de Ru dans un bain sulfate. L'étude cinétique de dépôt du Fe-Cu et de l'optimisation des conditions d'électrodéposition des couches d'alliages Fe-Cu. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation de modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation - croissance de l'alliage ne correspondent ni au modèle progressive ni au modèle instantanée. La caractérisation des échantillons a été déterminée par un microscope à force atomique (AFM) diffraction de rayons X (DRX), La morphologie des dépôts obtenus devient de plus en plus fins en diminuant le potentiel. La diffraction X indique que les films d'alliage sont constitués de plusieurs phases un mélange de Cu fcc et Fe bcc structures.

**Mots clés :** Films Fe-Cu, Electrodeposition, Nucléation-Croissance, Morphologie, Structure.

## **Abstract**

In this work we are interested in the study of the electrochemical, morphological and structural characteristics of thin films of the Fe-Cu alloy, obtained by electrodeposition on a ruthenium substrate from a sulfate bath. The kinetic study of Fe-Cu deposition and the optimization of the electrodeposition conditions of the Fe-Cu alloys. The analysis of transient currents using the theoretical model of Scharifker-Hills indicates that the alloy's nucleation-growth mechanism does not correspond to the progressive model or the instantaneous model. The characterization of the samples was determined by an atomic force microscopy (AFM) X-ray diffraction (XRD); the morphology of the deposits obtained becomes increasingly fine by diminishing the potential. X-ray diffraction analysis showed that the films crystallize in varieties –of phase: a mixture of Cu fcc and Fe bcc structures.

**Key words:** Fe-Cu films, Electrodeposition, Nucleation-Growth, Structure.Morphology,