

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليدجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Inorganique

**Par :
BEKKAIR Sana**

THEME

**Effet des additifs organiques sur l'électrodéposition
de couches minces Co-Fe**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>Présidente</i>	<i>Mme. Noureddine Asmaa</i>	<i>MCB</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. Ferhat Mahmoud</i>	<i>Pr</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. Sebiane Sofiane</i>	<i>MAA</i>
<i>Promotrice</i>	<i>Mme. Hamdi Fatima Zohra Karima</i>	<i>MCB</i>

Année Universitaire 2022/2023



Remerciements

D'abord nous remercions Dieu de nous avoir venu en aide pour que Nous puissions aboutir à la réussite.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe du laboratoire et toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je voudrais exprimer un grand remerciement du fond de mon cœur à M^{me} HAMDIF. Z. Karima, pour m'avoir encadré et pour toutes les compétences scientifiques, pour le guide et l'encouragement pour réaliser ce travail

Je tiens remercier à M^{me} NOUREDDINE Asmaa d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance

J'exprime également ma gratitude à Mr. FERHATE Mahmoud et Mr. SEBIANE Sofiane d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mille mercis à tous mes enseignants depuis l'école primaire jusqu'à l'université

Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.





Dédicace

Je dédie ce 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

A 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.

A mes frères et sœurs Rokaia ; Salah ; Mohamed et Djemaa Ritadj

A toute ma grande famille

A tous mes amis surtout Hanane, Hadjer, Djihade, Fatima et Aya, Wafa

A tous ceux qui me sont chères

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

Sana BEKKAIR



Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure II.1	Montage électrochimique	12
Figure II.2	Cellule électrochimique	13
Figure II.3	Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques	16
Figure II.4	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle	18
Figure II.5	Voltampérogramme du substrat de Cu plongé dans l'électrolyte support avec 0.1M FeSO ₄ . pH ≈ 4 et à température ambiante	19
Figure II.6	Voltampérogramme du substrat de Cu plongé dans l'électrolyte support avec 0.1M CoSO ₄ . PH≈4 et à température ambiante	20
Figure II.7	Voltampérogramme du substrat de Cu plongé dans l'électrolytesupport avec 0.1 M FeSO ₄ et 0.1M CoSO ₄ . pH≈4 et à température ambiante	21
Figure II.8	Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Co-Fe sur le cuivre à différents temps de déposition. E=-1100mV	22
Figure II.9	Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Fe-Co sur le cuivre à différents temps de déposition	23
Figure II.10	a) Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Co-Fe sur un substrat en cuivre pour différentes concentrations de citrate de sodium (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇).b) Partie cathodique	24
Figure II.11	Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Fe-Co sur le cuivre à différentes concentrations de citrate de sodium. Condition opératoire : t=5min, E= -1100 mV	25
Figure II.12	a)Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Co-Fe sur un substrat en cuivre pour différentes concentrations d'EDTA. b) Partie cathodique	27
Figure II.13	Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Co-Fe sur le cuivre à différentes concentrations d'EDTA. Condition opératoire : t=5min, E= -1100 mV	28

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Propriétés physiques et chimiques du fer et du cobalt	8
Tableau II.1	Les produits chimiques utilisés	14
Tableau II.2	Les différents bains utilisés pour l'élaboration des couches minces Co, Fe et Co-Fe sur un substrat de cuivre	15

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Liste de figure

Liste de tableaux

Liste d'abréviation

Introduction1

Références bibliographiques.....2

Partie I Revue bibliographique

I.1. Electrodeposition4

I.2. Principe4

I.3. Mécanisme de l'électrodeposition5

 I.3.1. Transport de masse5

Migration : 5

Convection : 5

Diffusion : 5

 I.3.2. Transfert de charge5

 I.3.3. Cristallisation5

I.4. Les paramètres d'électrolyse.....6

 I.4.1. La densité de courant ou potentiel de déposition6

 I.4.2. La température6

 I.4.3. Le pH6

 I.4.4. La concentration de l'électrolyte.....7

 I.4.5. L'agitation.....7

 I.4.6. Les additifs.....7

Additifs organiques..... 7

Additifs inorganiques..... 8

I.5. Les couches minces Co-Fe8

 I.5.1. Propriétés physiques et chimiques du cobalt et du fer8

 I.5.2. Travaux antérieurs sur les films minces de CoFe9

 Références bibliographiques10

Partie II Partie expérimentale

II.1. Dispositif expérimental11

 II.1.1. Cellule électrochimique..... 11

 II.1.2. Electrodes 12

II.1.2.1. Electrode de référence	12
II.1.2.2. La contre électrode.....	12
II.1.2.3. Electrode de travail	12
II.1.3 Les produits chimiques utilisés.....	12
II.1.4. Bains d'électrodéposition	13
II.1.5. Préparation de la surface de l'échantillon	14
II.2. Méthodes de caractérisations électrochimiques.....	15
II.2.1 Voltampérométrie cyclique	15
II.2.2 Chronoampérométrie.....	16
II.3. Résultats et discussion.....	17
II.3.1. Etude par voltampérométrie cyclique	17
II.3.1.1. Voltamogramme cyclique de dépôt de fer	17
II.3.1.2. Voltamogramme cyclique de dépôt de cobalt.....	18
II.3.1.3. Voltamogramme cyclique de la couche mince Co-Fe.....	19
II.3.2. Etude par chronoampérométrie.....	20
II.3.2.1. Effet de temps de déposition.....	20
II.3.2.2. Effet de potentiel de déposition	21
II.3.3. Effet des additifs sur l'électrodéposition de couche mince Co-Fe	22
II.3.3.1. Effet de citrate de sodium	22
II.3.3.2. Effet d'EDTA	25
Références bibliographiques	28
Conclusion générale	29

Liste d'abréviation

C : concentration.

D : coefficient de diffusion.

ECS : Electrode au calomel saturé.

EDTA : Acide éthylène-diamine-tétraacétique.

ENH : volt électrode naturel hydrogène.

E_{pa} : Potentiel de pic anodique.

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique.

E_{pa/2} : Le potentiel à mi-hauteur de pic anodique.

E_{pc/2} : Le potentiel à mi-hauteur de pic cathodique.

F : constante de Faraday.

I_{pa} : Courant de pic anodique.

I_{pc} : Courant de pic cathodique.

i : Densité de courant (A/cm^2).

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

I : Courant de l'électrolyse imposé pour déposer le métal M(A).

M : Métal.

n : nombre d'électrons échangés.

t : temps (durée du dépôt) (s).

t_{max} : temps maximum (s).

V : La vitesse d'électrodéposition (mV/s)

Introduction

Un traitement de surface est une opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données. Les traitements de surface peuvent apporter : une amélioration de l'aspect décoratif, une tenue à la corrosion, à l'usure, la conductibilité électrique, modifier les propriétés optiques, ou encore de préparer et favoriser l'application d'un autre traitement de surface [1]. Ils représentent un apport d'épaisseur relativement faible dépassant rarement le millimètre, et pouvant être de quelques nanomètres.

Les nanostructures à base d'alliages Co-Fe ont été largement étudiées pour leurs comportements magnétiques, mécanique et leur résistance à la corrosion. L'emploi de ces matériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. L'électrodéposition électrolytique est parmi les plus simples techniques à faible coût employée depuis des décennies pour le dépôt des couches minces sur des divers substrats [2,3].

L'électrodéposition de couche mince Co-Fe est affecté par différents paramètres tels que le potentiel de déposition, le temps de déposition, la température, le pH, ajout des additifs et la composition du bain. Les additifs sont souvent ajoutés dans les bains d'électrodéposition afin d'améliorer les propriétés des dépôts. L'action générale des additifs est exprimée à travers la brillance des surfaces des électrodépôts, l'amélioration de la structure cristalline, le raffinement de la taille des grains et la réduction des contraintes résiduelle [4].

L'objectif de ce travail est la détermination des paramètres optimaux d'électrodéposition des couches minces Co-Fe et l'étude de l'effet des additifs organiques.

La thèse est subdivisée en deux parties :

- Dans la première partie nous est consacré à une synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et des alliages
- La deuxième partie contient les méthodes et les différentes techniques utilisées pour la réalisation de ce travail et aux les résultats obtenues et leurs discussions.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale résumant des principaux résultats obtenus avec des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] G. Béranger, H. Mazille, Approche scientifique des surfaces et de leurs traitements : Introduction, technique de l'ingénieur M1424 (2005).
- [2] V.V. Kuznetsov, M.R. Pavlov, D.I. Zimakov, S.A. Chepeleva, V.N. Kudryavtsev, Russ. J. Electrochem. 40 711-715 (2004).
- [3] J. Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson, Inorg. Chem. 3 735-746 (1964).
- [4] A. Bai, C. Hu, Electrochim Acta 50 (2005).

Partie I
Revue
bibliographique

Introduction

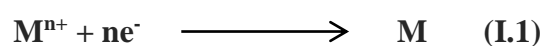
Nous allons au cours de cette partie présenter un aperçu sur les différentes définitions et le mécanisme de l'électrodéposition des métaux et des alliages et une synthèse bibliographique sur les couches minces Co-Fe.

I.1. Electrodeposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité du courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Durant ces dernières années, cette technique de synthèse a été souvent utilisée pour l'élaboration des nanostructures. Cette large utilisation de la voie électrochimique est due aux faibles coûts, facilité et rapidité de mise en œuvre de cette dernière technique. L'électrodéposition permet d'obtenir des structures de très bonne qualité cristalline, comparable aux techniques sophistiquées travaillant sous ultravide. Il est aussi possible d'obtenir des revêtements présentant une texture plus ou moins marquée. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans le revêtement des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt [1].

I.2. Principe

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 (oxydoréduction), 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 contient des ions métalliques M^{n+} 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 (I.1) [2].



I.3. Mécanisme de l'électrodéposition

I.3.1. Transport de masse

Le transport de masse se fait par trois modes :

- **Migration** : C'est le déplacement des particules chargées sous l'influence d'une différence de potentiel, appliquée entre deux électrodes placées à une certaine distance, chaque ion est soumis à un champ électrique.
- **Convection** : La convection peut être forcée, par agitation, ou naturelle en raison des différences de densités et de température qui engendrent le mouvement de l'électrolyte le long de l'électrode. L'agitation de la solution peut être réalisée soit par l'électrode elle-même : cas d'une électrode à disque tournant ou par un barreau magnétique.
- **Diffusion** : La diffusion est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison de passage du courant. Lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique, la substance électro active est consommée au fur et à mesure, il en résulte une limitation de l'intensité [3].

I.3.2. Transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode- électrolyte sont alors adsorbés. On parle alors d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [1]. Cette théorie explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se dissolvent et se déchargent, ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin.

I.3.3. Cristallisation

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de nucléation (germination), le dépôt sera constitué de petits cristaux [4].

I.4. Les paramètres d'électrolyse

I.4.1. La densité de courant ou potentiel de déposition

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveau centre de cristallisation. La structure cristalline fine du dépôt apparaisse lors de l'augmentation de la densité de courant. Cependant au-delà de la valeur que possède cette augmentation on atteint le courant limite de diffusion et le dépôt obtenu est sous forme de poudre ou dendrite car il y a croissance accélérée sur les sites bien déterminés, sur lesquels le courant se répartit d'une façon non uniforme. Par conséquent le rendement de courant chute puisque le potentiel se déplace vers les valeurs de dégagement d'hydrogène et apparition d'hydroxyde par suite d'appauvrissement en ions d'hydrogène [4].

I.4.2. La température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi ; cela accélère le processus de micro cristallisation. Cependant, dans le même temps, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux. Si la température augmente, la vitesse de diffusion augmente, les rendements cathodiques et anodiques augmentent ainsi que la solubilité des sels, des métaux et la conductivité, les tensions internes peuvent diminuer [5].

I.4.3. Le pH

La stabilité du pH dans le bain électrolytique joue un rôle très important, alors que sa diminution ou son augmentation se répercute sur la qualité du dépôt. La diminution du pH entraîne une diminution de l'efficacité du courant tandis que son augmentation conduit à un dépôt mat ou un dépôt de sels d'hydroxyde sur la cathode [6].

I.4.4. La concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [5].

I.4.5. L'agitation

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [5].

I.4.6. Les additifs

Lors de l'électrodéposition, il est admis que l'ajout de faibles quantités des additifs conduit à des modifications importantes sur les propriétés des dépôts. Ces additifs vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à une diminution de la taille de grain. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est nécessaire afin d'améliorer les propriétés du revêtement telles que la microstructure, la morphologie, les propriétés mécaniques (la microdureté, la rugosité, les contraintes internes...) et électrochimiques (la résistance à la corrosion).

Les additifs peuvent être classés selon leurs natures en additifs organiques ou inorganiques.

➤ Additifs organiques

Les effets des additifs organiques sur les dépôts électrolytiques sont très forts et très variables. Ils exercent un effet inhibiteur fort si elles sont adsorbées sur le métal et si elles ne montrent pas d'affinité avec l'eau. Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique. Souvent, les additifs organiques ont plusieurs rôles et leur classification est une indication de son effet principale.

➤ Additifs inorganiques

Les additifs inorganiques peuvent être des espèces cationiques ou anioniques :

- Espèces cationiques tel que : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} etc. Ils ne sont pas réductibles à la cathode et présentent des effets très faibles.
- Espèces anioniques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant (Cl^- , Br^- , I^-) ou en l'inhibant (BF_4^- , NH_2SO_2^- , ClO_4^-) [7].

I.5. Les couches minces Co-Fe

I.5.1. Propriétés physiques et chimiques du cobalt et du fer

Quelques propriétés physiques et chimiques du cobalt et du fer sont présentées dans le tableau I.1 [8].

Tableau I.1 : Propriétés physiques et chimiques du fer et du cobalt.

Elément	Fe	Co
Propriétés		
Numéro atomique (Z)	26	27
Masse atomique (g/mol)	55,845	58,933
Structure électronique	[Ar] $3d^64s^2$	[Ar] $3d^74s^2$
Masse volumique (g/cm ³)	7,874	8,9
Système cristallin	Cubique centré	Hexagonal compact
Rayon métallique (Å)	1.27	1.67
Température de fusion (°C)	1535	1495
Résistivité (à 20 °C)	10	5.6

I.5.2. Travaux antérieurs sur les films minces de CoFe

Plusieurs travaux de recherche sur les alliages à base de fer et de cobalt ont été effectués ces deux dernières décennies [8-9].

En 2007, Zarpellon et ses collègues ont élaboré des couches minces de CoFe déposées sur Si(111) par électrodéposition avec de faibles proportions de cobalt et ont étudié leurs propriétés structurales, morphologiques et magnétiques. Les films montrent également une texture cristalline avec une phase bcc [10].

En 2011, Ch. LIN et al. ont fabriqué des couches de Co et de CoFe déposés sur Si(100), par pulvérisation cathodique et ont étudié leurs propriétés structurales, morphologiques et magnétiques [11].

En 2016, Derang Cao et collaborateurs ont élaboré des couches minces de CoFe par électrodéposition et ils ont étudié leurs propriétés magnétiques en fonction de l'épaisseur. Les valeurs des épaisseurs varient entre 82 et 1756 nm [12].

Références bibliographiques

- [1] H. Faid, « Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni», Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1(2018).
- [2] B. Bouzidi, « Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces», Thèse Magistère, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1(2018).
- [3] L. Lacourcelle, revêtements métalliques par voie électrolytique, m1591, technique de L'ingénieur, (2000).
- [4] F. Azizi, « Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Co.», Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1(2016).
- [5] I. Abacha, « Influence des traitements thermiques sur les couches électrodéposés de Ni-Cu-Zn.», Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1(2020).
- [6] N. Makhloufi, « Etude électrochimique des dépôts de cobalt préparé par électrodéposition.», Thèse Doctorat, Université de Université 8 mai 1945- Guelma (2020).
- [7] I. Djaghout, « Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel », Thèse Doctorat, Université de 8 Mai 1945 –Guelma (2016).
- [8] A. Kharmouche, I. Djouada, Structural studies of evaporated $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{Si}$ (100) and $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{glass}$ thin films, *Applied Surface Science* 254, 5732–5735 (2008).
- [9] N. Guechi, A. Bourzami, A. Guittoum, A. Kharmouche, S. Colis, N. Meni, Structural, magnetic and electrical properties of $\text{Fe}_x\text{Ni}_{100-x}/\text{Si}(100)$ films, *Physica B.* 441, 47–53 (2014).
- [10] J. Zarpellon, H.F. Jurca, N. Mattoso, J.J. Klein, W.H. Schreiner, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, D.H. Mosca, *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 510–516 (2007).
- [11] C.H. Lin, W.H. Chen, J.S. Tsay, I.T. Hong, C.H. Chiu, H.S. Huang, Structures and magnetic properties of Co and CoFe films prepared by magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 519, 8379–8383, (2011).
- [12] D.Cao, X. Cheng, H. Feng, C. Jin, Z. Zhu, L. Pan, Z. Wang, J. Wang, Q. Liu, *Journal of Alloys and Compounds* 688, 917-922 (2016)

Partie II
Partie
expérimentale

Introduction

Cette partie comporte une description brève et générale de toutes les méthodes et les techniques utilisées dans l'étude expérimentale suivie pour l'élaboration des couches minces Co-Fe et les résultats obtenus.

II.1. Dispositif expérimental

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat/galvanostat de type Voltalab 40 (PGZ 402) piloté par un ordinateur en utilisant le logiciel Volta Master 4 qui permet de choisir la technique électrochimique désirée et de suivre les résultats obtenus. La cellule et les électrodes sont reliées directement au potentiostat (Figure II.1).

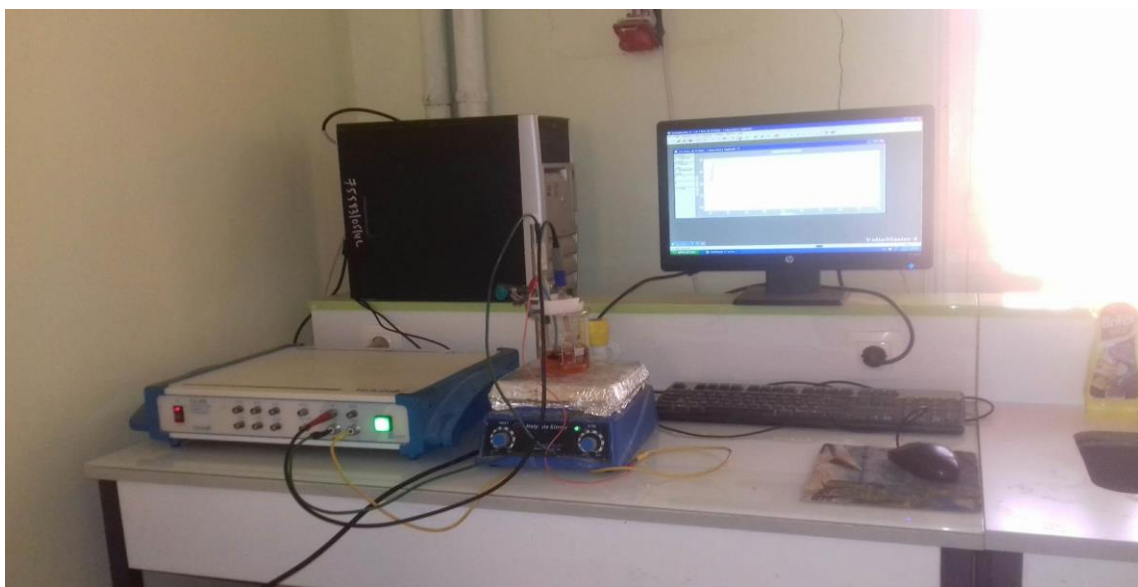


Figure II.1 : Montage électrochimique

II.1.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'un bocal en verre PYREX d'une capacité de 250 ml contenant un électrolyte, dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence (Figure II.2).



Figure II.2 : Cellule électrochimique.

II.1.2. Electrodes

On a utilisé trois électrodes :

II.1.2.1. Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode au calomel saturé ECS ($\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$). Le potentiel standard de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH .

II.1.2.2. La contre électrode

Généralement elle est un métal inerte comme le platine et le graphite. Dans notre expérience on a utilisé le platine de surface d'environ 1cm^2

II.1.2.3. Electrode de travail

Les réactions électrochimiques se produisent à l'interface de l'électrode de travail. Pour toutes les manipulations réalisées, l'électrode de travail sont des plaques en cuivre d'une surface immergée de 0.8 cm^2 .

II.1.3 Les produits chimiques utilisés

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : produits chimiques utilisés.

Produits	Masse Molaire (g/mol)	Pureté (%)
Na ₂ SO ₄	142.04	99.9
H ₃ BO ₃	61.84	96.5
FeSO ₄ .1.5H ₂ O	151.91	99.98
CoSO ₄	154.996	
Citrate de sodium Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	258.06	98
Acide éthylène-diamine- tétraacétique EDTA (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈)	292.25	99.5

II.1.4. Bains d'électrodéposition

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux. Les compositions des bains sont représentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : différents bains utilisés pour l'élaboration des couches minces Co, Fe et Co-Fe sur un substrat de cuivre.

Bains / Produits chimiques	Electrolyte support	Dépôt de Fe	Dépôt de Co	Dépôt de Co-Fe)	Dépôt de Co-Fe avec citrate	Dépôt de Co-Fe avec EDTA	Condition opératoire
Na ₂ SO ₄	0.25M	0.25M	0.25M	0.25M	0.25M	0.25M	*Température ambiante *Avec agitation *pH≈ 4
H ₃ BO ₃	0. 25M	0. 25M	0. 25M	0. 25M	0.25M	0.25M	
FeSO ₄ .1,5 H ₂ O	0	0.1M	0	0.1M	0.1M	0.1M	
CoSO ₄	0	0	0.1M	0.1M	0.1M	0.1M	
citrate de sodium	0	0	0	0	0.01M 0.05M 0.1M	0	
EDTA	0	0	0	0	0	0.01M 0.025M 0.05M	

II.1.5. Préparation de la surface de l'échantillon

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, la surface de l'électrode est polie avant chaque dépôt en respectant les étapes suivantes :

- Polissage de la surface aux papiers abrasifs P 800 jusqu'à P 2000.
- Lavage à l'acétone.
- Lavage à l'eau distillée.
- Séchage de la surface

II.2. Méthodes de caractérisations électrochimiques

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Les méthodes principalement utilisées sont la voltammétrie cyclique et le chronoampérométrie.

II.2.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos des réactions électrochimiques. La puissance de cette technique provient du fait qu'elle permet, par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus rédox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction d'un composé.

Sur la figure II.3, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation i_{pa} . Au potentiel du pic de réduction E_{pc} , $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques ; on mesure le courant faradique cathodique de réduction i_{pc} . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée [1].

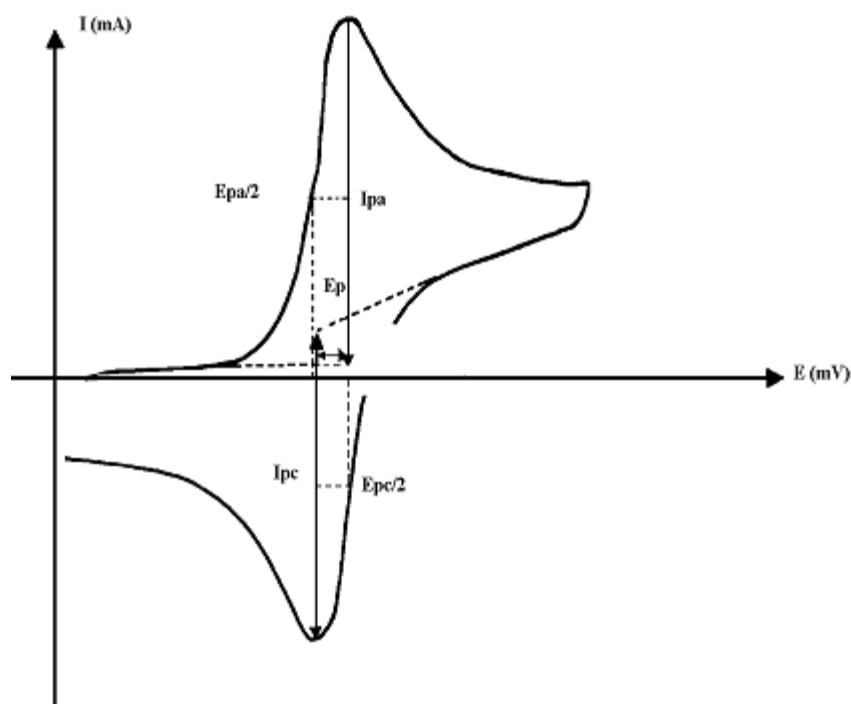


Figure II.3 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

II.2.2 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 [2]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

i : densité du courant,

n : nombre d'électrons échangés,

F : constante de Faraday,

D : coefficient de diffusion,

C : concentration,

t : temps.

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

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

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

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

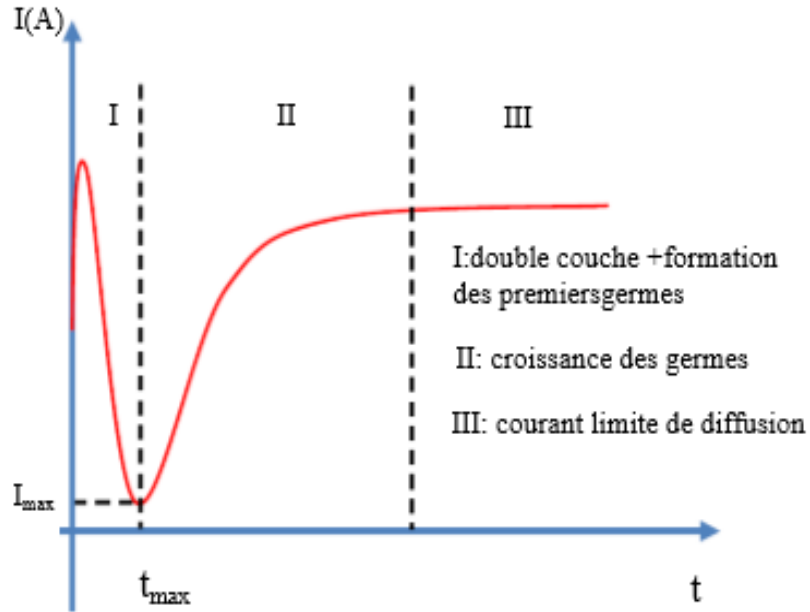


Figure II.4 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.3. Résultats et discussion

II.3.1. Etude par voltampérométrie cyclique

II.3.1.1. Voltamogramme cyclique de dépôt de fer

La figure II.5 montre un voltampérogramme cyclique obtenu à une vitesse de balayage de 10 mV/s pour un substrat de cuivre plongé dans une solution contenant (0.25M de Na_2SO_4 + 0.25M de H_3BO_3 +0.1M de FeSO_4). Le potentiostat est réglé pour effectuer un balayage aller de -1.5 V/ECS, puis un balayage retour de 0.3 V/ECS. Au cours du balayage aller, on observe l'apparition d'un pic de réduction des ions Fe^{2+} centré à - 1.20 V, suivi par une augmentation du courant correspondant à la réduction des protons.

Au balayage retour, un pic anodique est observé au potentiel -0.39V indiquant la dissolution de la couche de fer déposée précédemment.

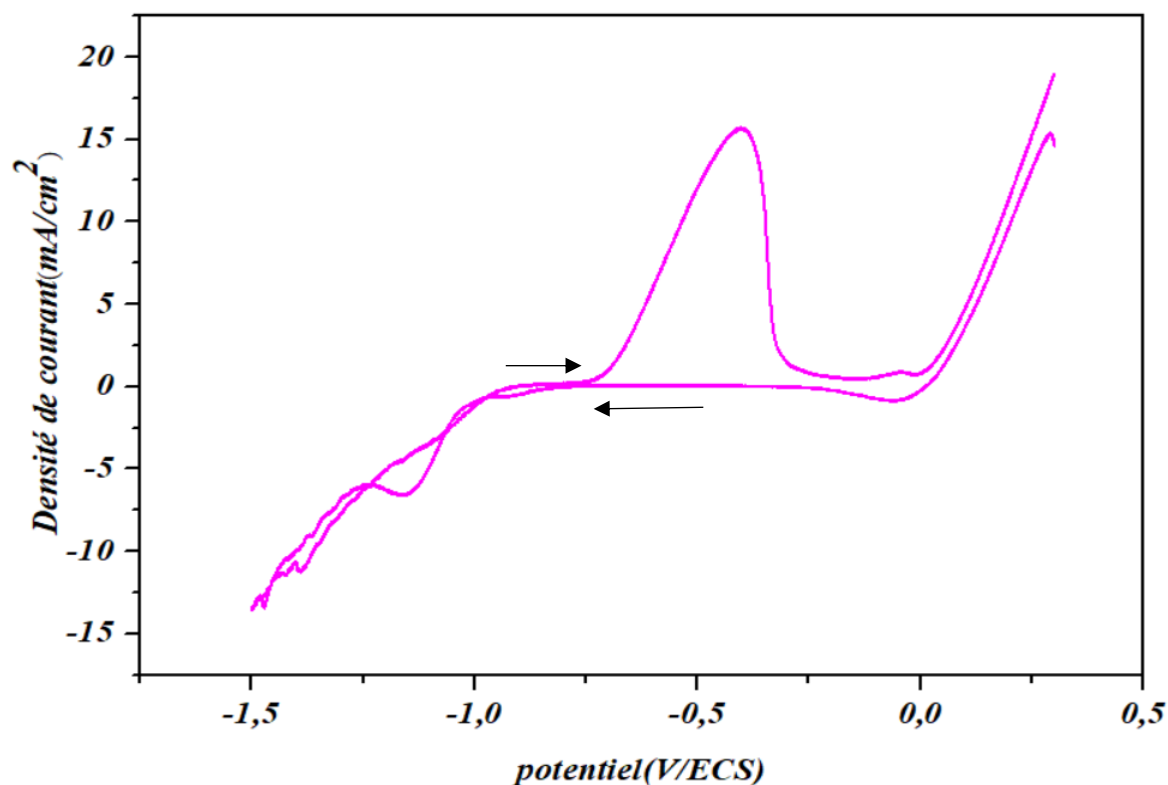
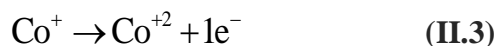


Figure II.5 : Voltampérométrie du substrat de Cu plongé dans l'électrolyte support avec 0.1M FeSO₄. pH ≈ 4 et à température ambiante.

II.3.1.2. Voltamogramme cyclique de dépôt de cobalt

La figure II.6 montre un voltampérométrie cyclique obtenus à une vitesse de balayage de 10 mV/s, dans le domaine allant de - 1,5 V/ECS à +0,3V/ECS pour un substrat de cuivre plongé dans une solution contenant (0.25M de Na₂SO₄+ 0.25M de H₃BO₃+0.1M de CoSO₄). Lors du balayage aller, la réduction des ions Co²⁺ commence au voisinage de -0.88 V, ensuite vers les valeurs plus cathodiques le courant augmente, indiquant la présence de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène.

Lorsque le balayage retour, on observe deux pics anodiques (a) et (b) situés à -0.28V et 0.073 V respectivement. Le pic (a) due à la premier dissolution des ions cobalt (Co⁺) et la deuxième dissolution des ions cobalt (Co²⁺).



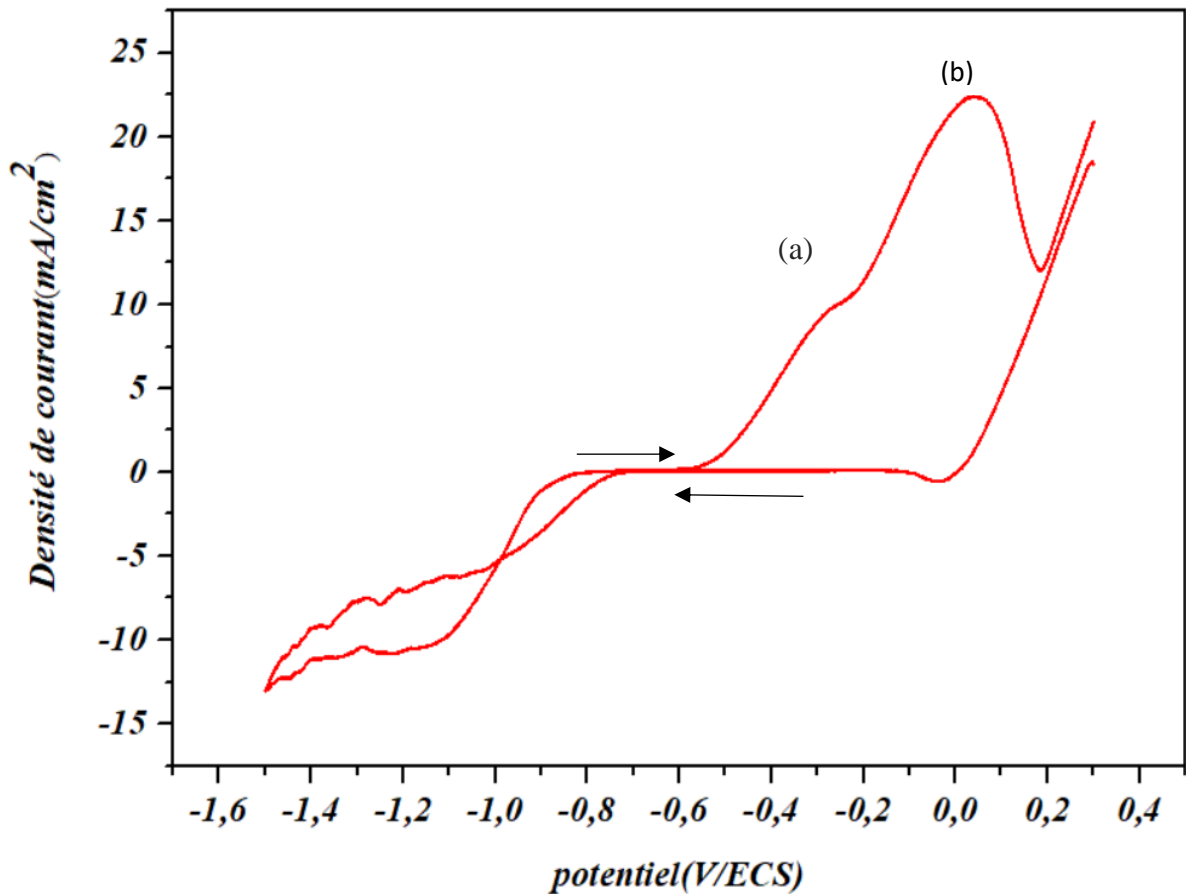


Figure II.6 : Voltampérométrie du substrat de Cu plongé dans l'électrolyte support avec 0.1M CoSO₄. PH₄ et à température ambiante.

II.3.1.3. Voltamogramme cyclique de la couche mince Co-Fe

La figure II.7 montre un voltampérométrie cyclique obtenus à une vitesse de balayage de 10 mV/s pour un substrat de cuivre plongé dans une solution contenant (0.25M de Na₂SO₄+ 0.25M de H₃BO₃+0.1M de CoSO₄ +0.1M FeSO₄) . Le potentiostat est réglé pour effectuer un balayage aller de -1.5 V/ECS, puis un balayage retour de 0.3 V/ECS.

Au balayage cathodique, on observe une augmentation du courant cathodique à partir d'un potentiel -1.1 V ce qui indique la formation du dépôt Fe-Co sur le substrat de Cu . Au balayage inverse, les pics anodiques situés à -0.15 et 0.075 V sont attribués à la dissolution des phases Co-Fe . On remarque aussi, la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique, ceci est dû aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline et la formation d'une nouvelle phase [4].

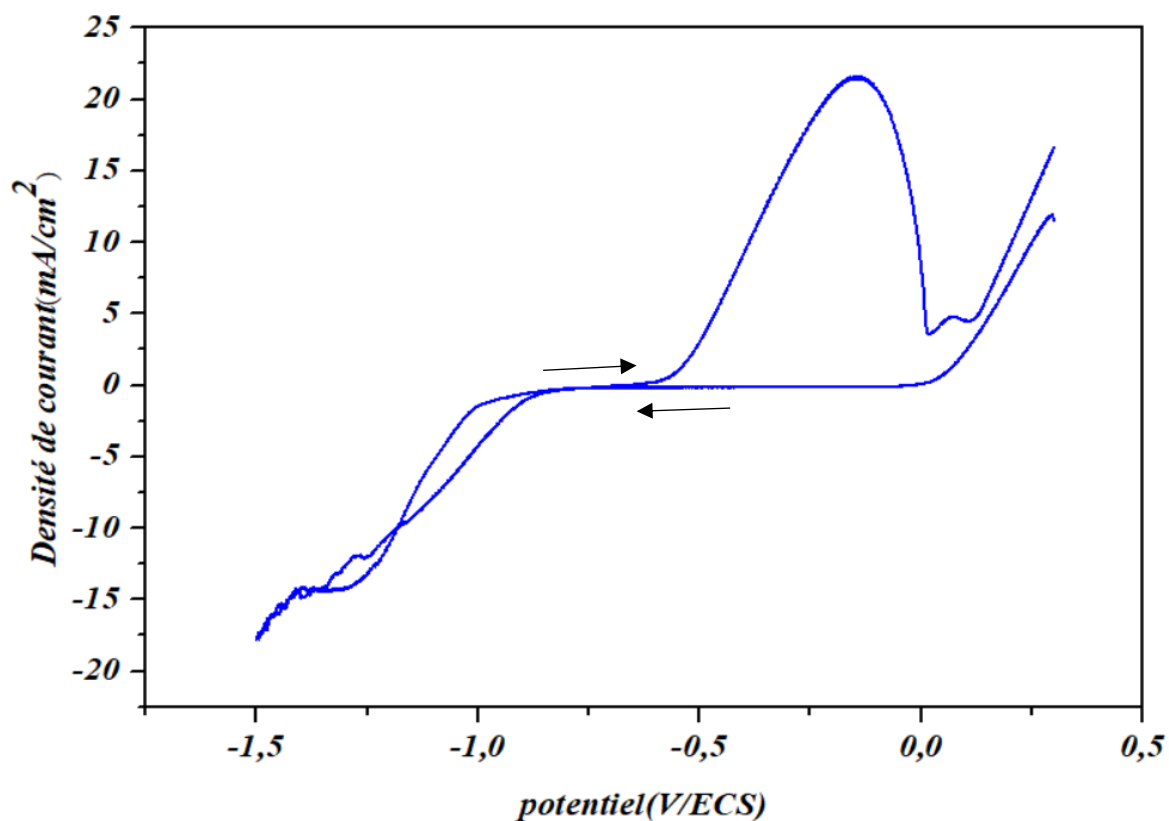


Figure II.7 : Voltampérométrie du substrat de Cu plongé dans l'électrolyte support avec 0.1 M FeSO_4 et 0.1M CoSO_4 . $\text{PH}\approx 4$ et à température ambiante.

II.3.2. Etude par chronoampérométrie

II.3.2.1. Effet de temps de déposition

La figure II.8 présente une série des transitoires $i = f(t)$ obtenus à différentes valeurs du temps de déposition (5, 10 et 15 min). Ces transitoires, présentant un comportement similaire, Au début de chaque courbe transitoire, il y a 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 jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.

On observe que le dépôt d'alliage Co-Fe déposé à un temps égal à 5 min a une très bonne adhérence au substrat et ce dernier est entièrement couvert.

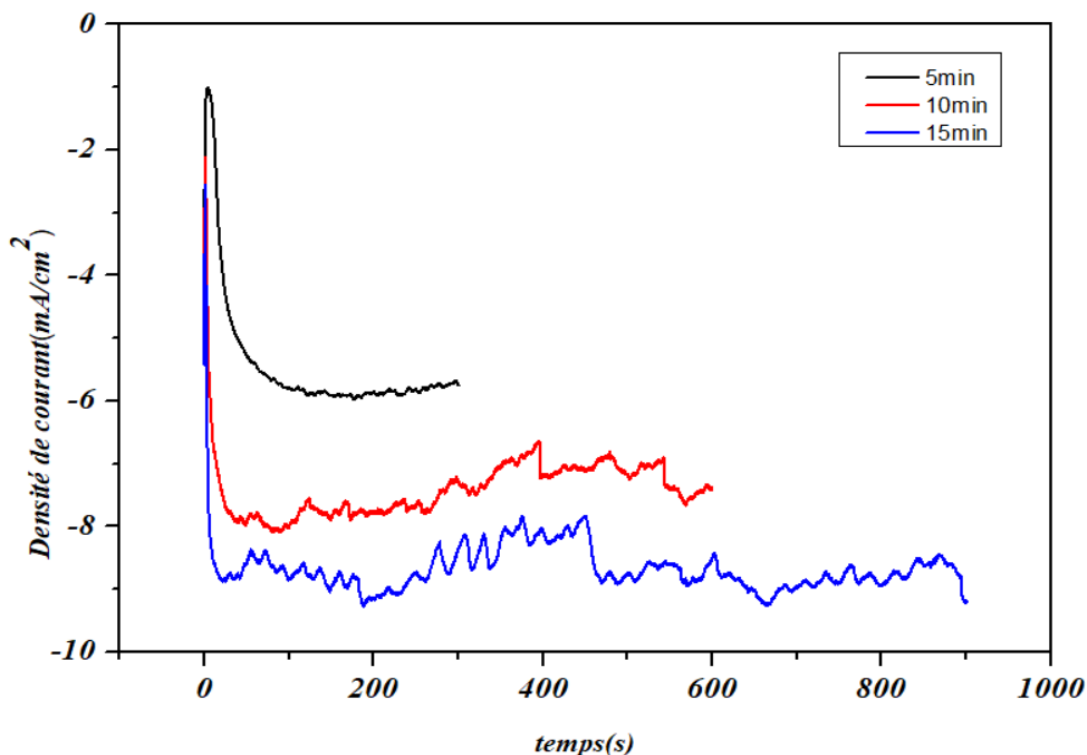


Figure II.8 : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Co-Fe sur le cuivre à différents temps de déposition. $E = -1100\text{mV}$.

II.3.2.2. Effet de potentiel de déposition

La figure II.9 présente une série des transitoires $i = f(t)$ obtenus à différentes valeurs du potentiel appliqué (-1000 ; -1100 ; -1200 et -1300mV). 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. 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.

On observe que le dépôt d'alliage Co-Fe obtenu à $-1,1 \text{ V/ECS}$ a une très bonne adhérence au substrat et ce dernier est entièrement couvert.

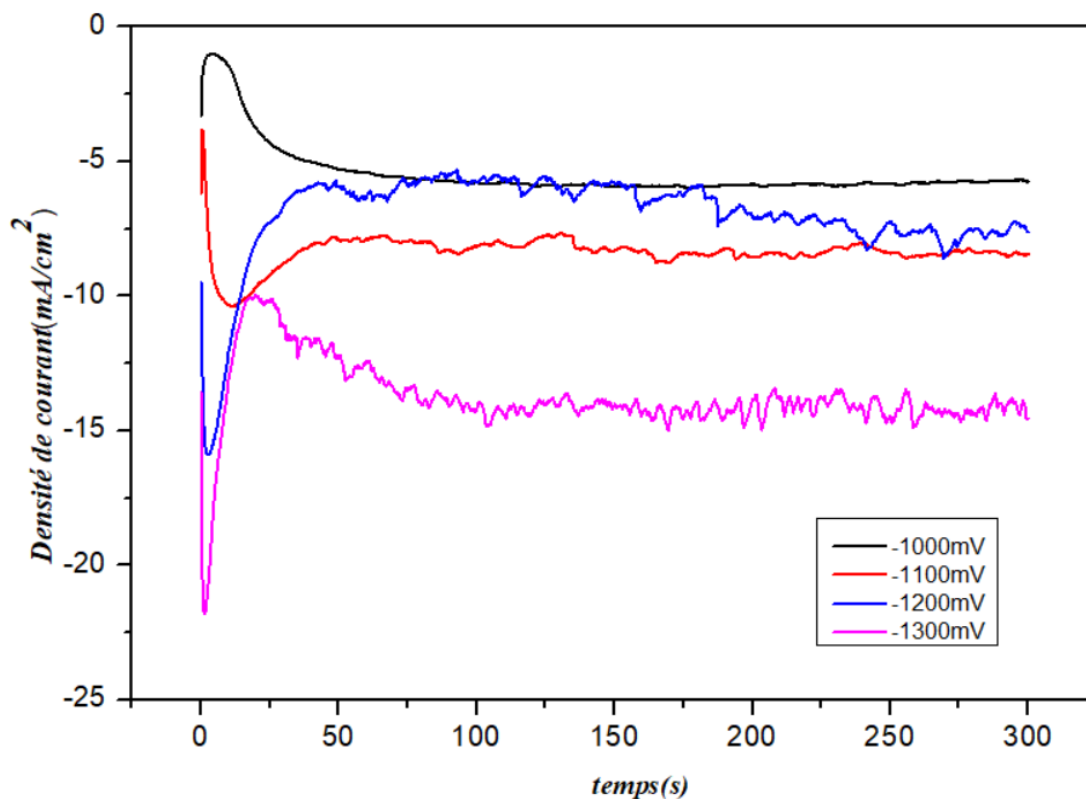


Figure II.9 : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Co-Fe sur le cuivre à différents potentiels de dépôt. $t=5\text{min}$.

II.3.3. Effet des additifs sur l'électrodéposition de couche mince Co-Fe

II.3.3.1. Effet de citrate de sodium

- ✓ Etude par voltampérométrie cyclique

Dans le but d'étudier l'effet de citrate de sodium sur la cinétique de déposition de couche mince Co-Fe, nous avons effectué quatre voltammogrammes avec une vitesse de balayage de 10 mV/s entre 0.3 et -1.5 V; le premier sans additif et les autres avec trois concentrations différentes de citrate de sodium (0.01, 0.05 et 0.1 M). La figure II.10 montre les voltammogrammes cycliques obtenues. On remarque que la cinétique des réactions de réduction et d'oxydation est influencée par la concentration de citrate de sodium dans l'électrolyte. En effet, la présence de citrate de sodium entraîne une diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques indiquant que le processus de déposition est devenu plus lent que celui du dépôt sans additif. Cet effet peut être expliqué par l'adsorption des molécules de citrate de sodium à la surface de l'électrode, bloquant ainsi les sites de nucléations et de croissance et rendant le processus de déposition plus difficile et plus lent.

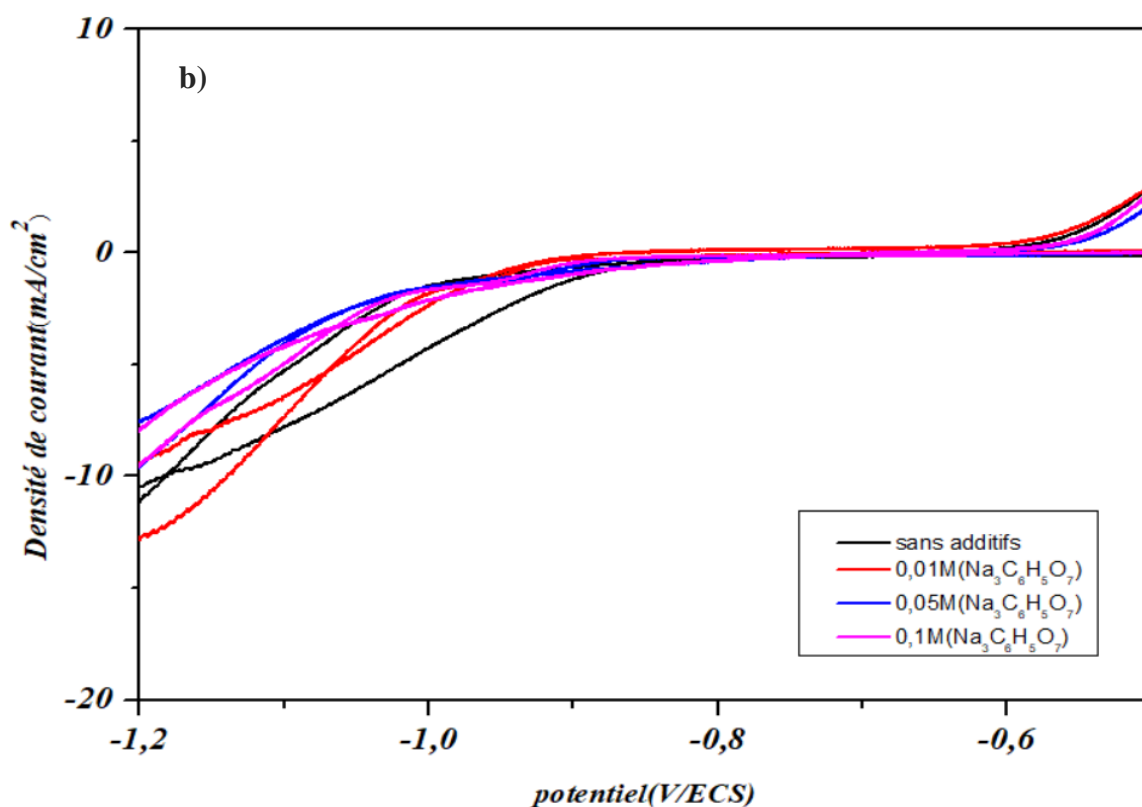
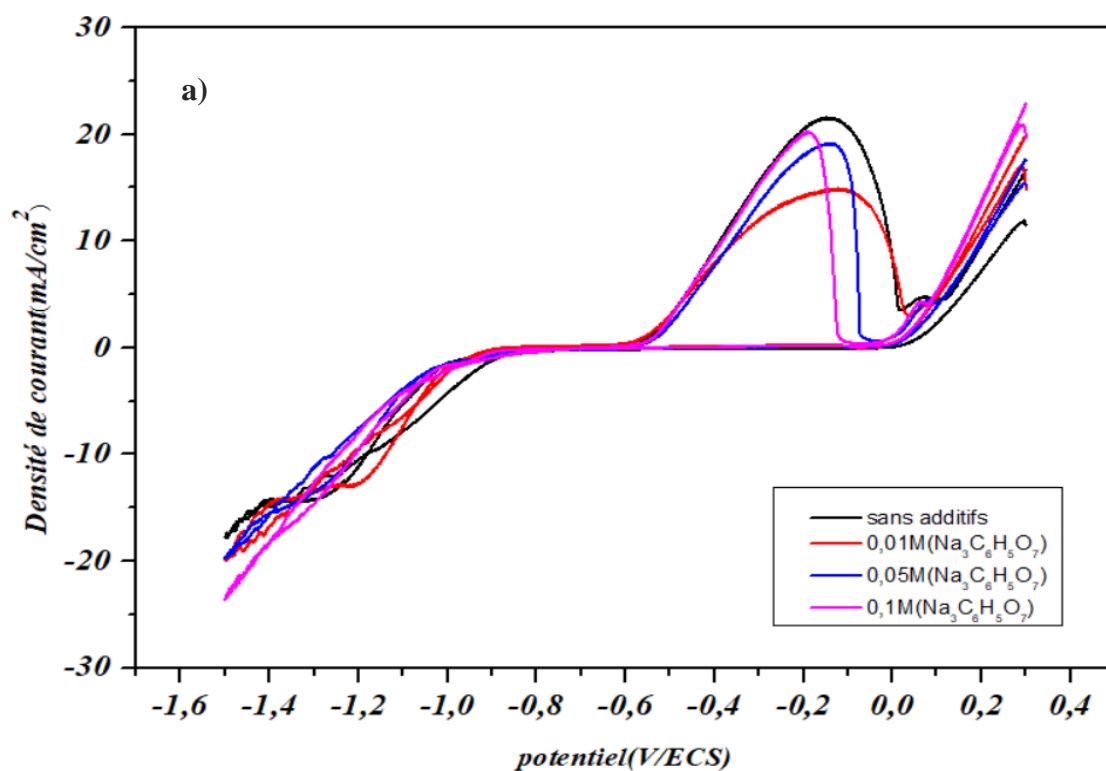


Figure II.10 : a) Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Co-Fe sur un substrat en cuivre pour différentes concentrations de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). b) Partie cathodique.

✓ Etude par chronoampérométrie

La figure II.11 présente l'ensemble des transitoires $i = f(t)$ obtenus en absence et en présence de l'additif citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Les courbes obtenues montrent des allures similaires ; Au début de chaque courbe, 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, 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.

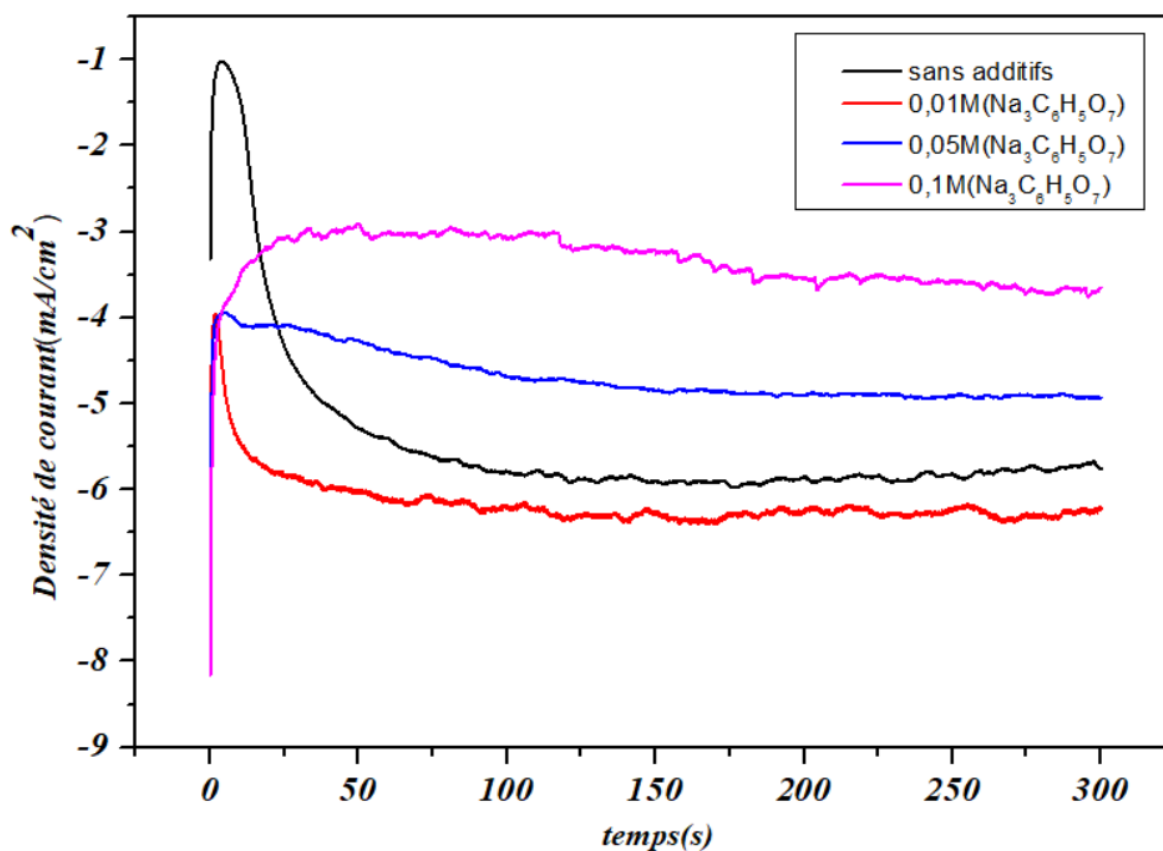


Figure II.11 : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Co-Fe sur le cuivre à différentes concentrations de citrate de sodium. Condition opératoire : $t=5\text{min}$, $E= -1100\text{ mV}$.

II.3.3.2. Effet d'EDTA

- ✓ Etude par voltampérométrie cyclique

Pour mettre en évidence l'effet de l'EDTA sur la cinétique de déposition de l'alliage Co- Fe, on a effectué quatre voltammogrammes avec une vitesse de balayage de 10 mV/s entre 0.3 et -1.5 V ; le premier sans additif et les autres avec trois concentrations différentes d'EDTA (0.01, 0.025 et 0.05 M). La figure II.12 montre les voltammogrammes cycliques obtenues. Il est clair que l'allure des cycles est influencée par la présence de l'EDTA. La présence de l'EDTA dans la solution électrolytique fait augmenter la densité du courant dans les deux parties ; cathodique et anodique. Cela veut dire que la cinétique des réactions de réduction et d'oxydation est fortement influencée par l'ajout de l'EDTA dans l'électrolyte.

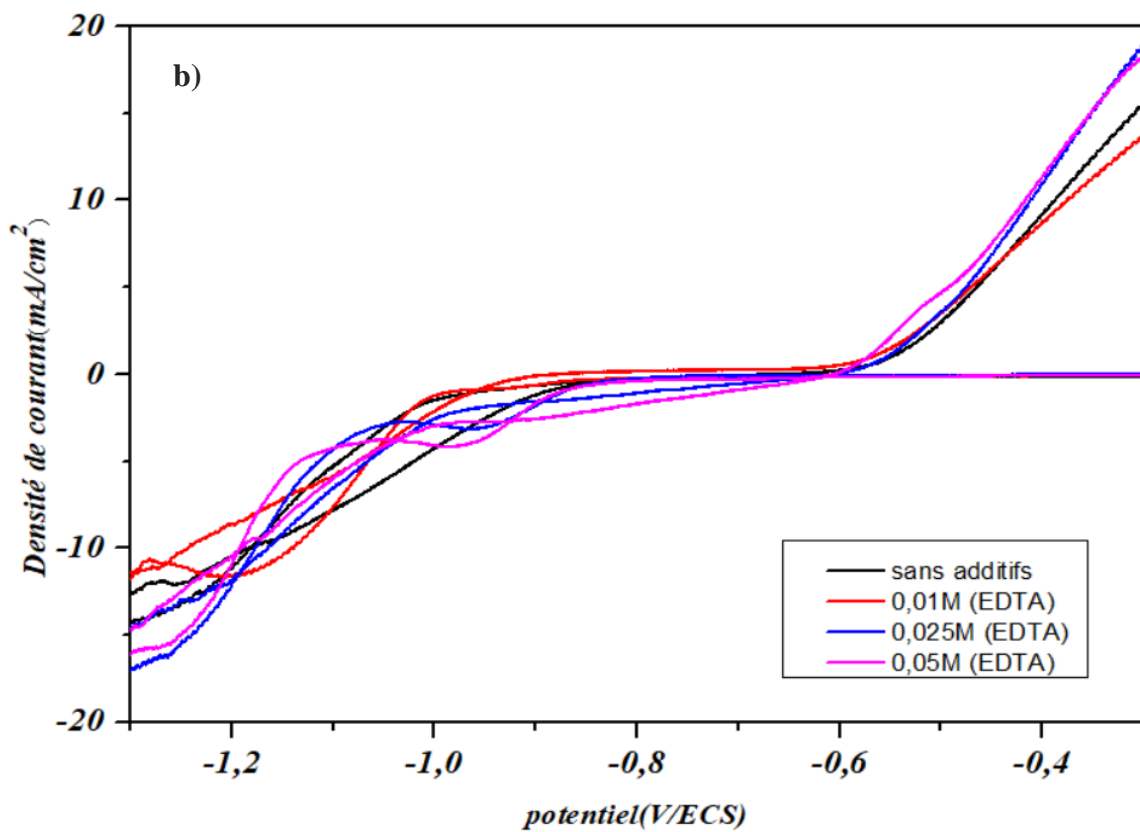
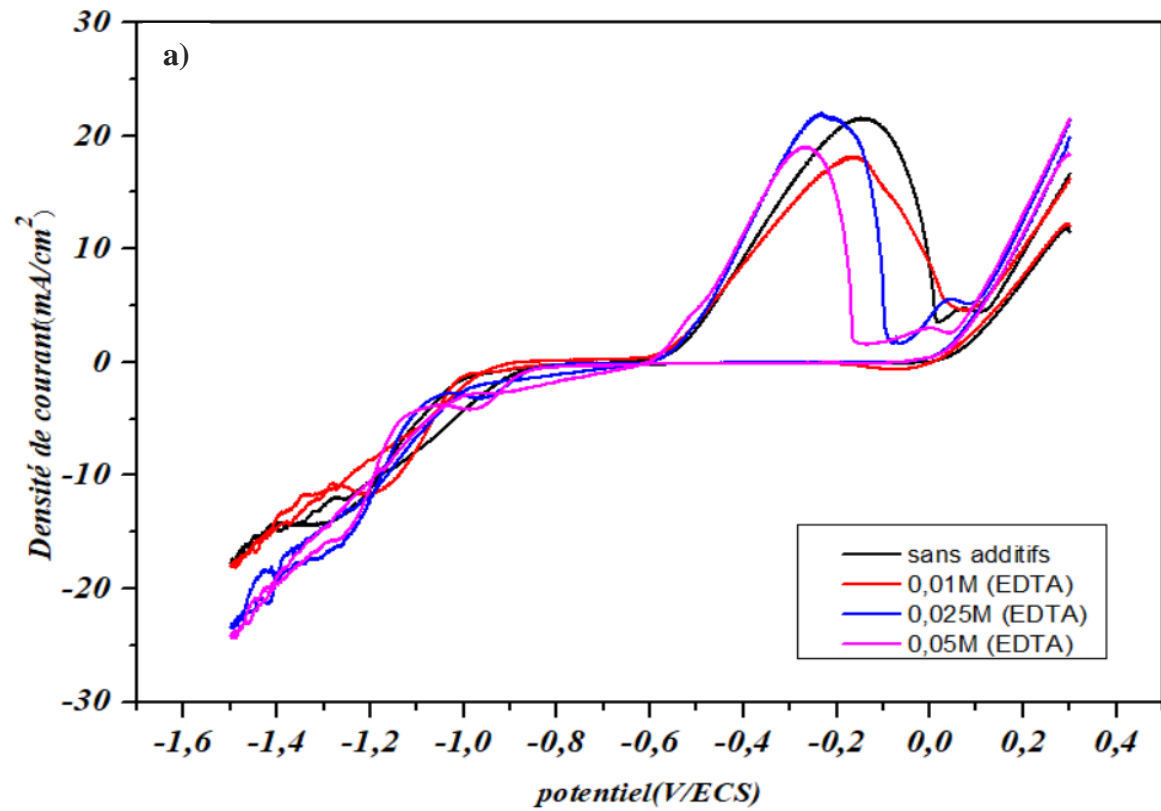


Figure II.12 : Courbes de voltammétrie cyclique lors de l'électrodéposition d'alliage Co-Fe sur un substrat en cuivre pour différentes concentrations d'EDTA. **b)** Partie cathodique.

✓ Etude par chronoampérométrie

La figure II.13 montre la dépendance de l'intensité du courant en fonction du temps obtenus en absence et en présence de l'additif l'EDTA. Les courbes obtenues montrent des allures similaires ; 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} ; correspond à la croissance des germes et leurs recouvrement. Ensuite, le courant diminue jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode.

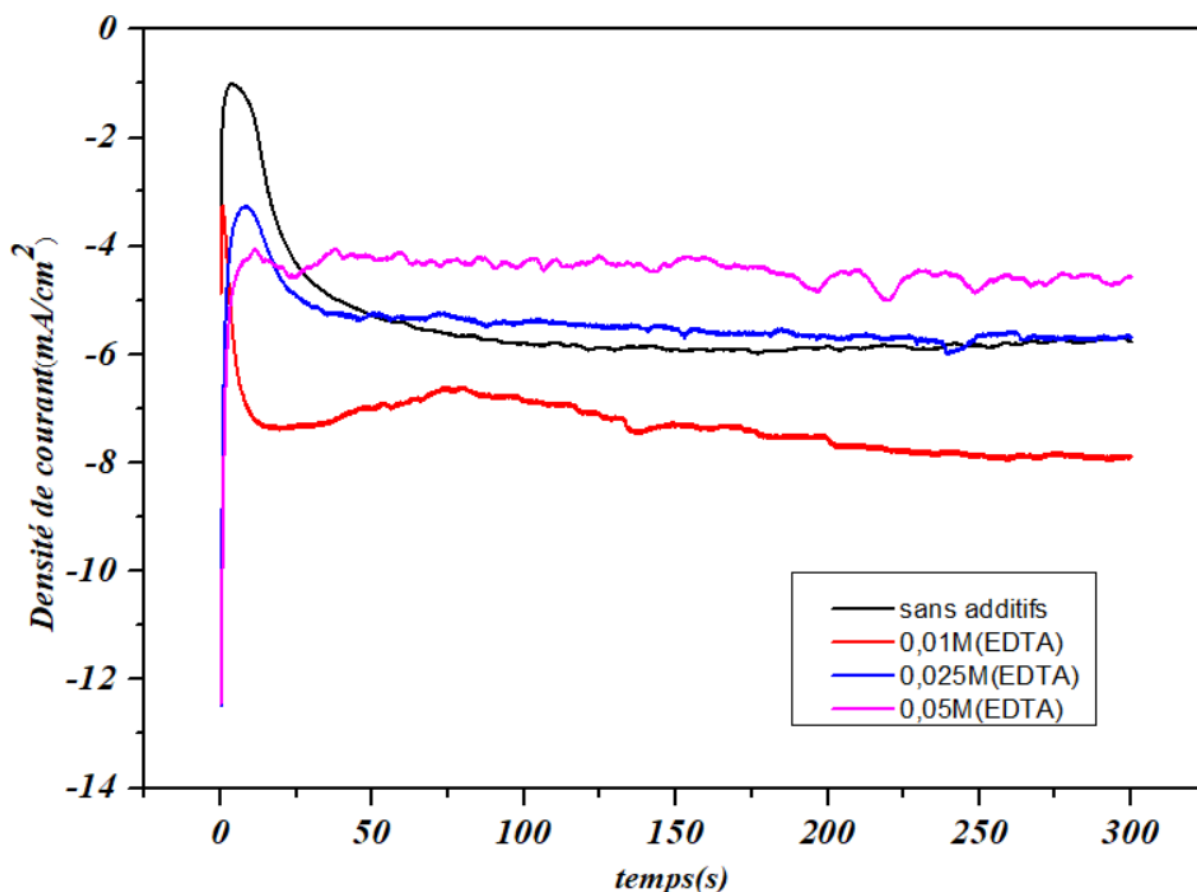


Figure II.13 : Courbes courant-temps lors de l'électrodéposition de Co-Fe sur le cuivre à différentes concentrations d'EDTA. Condition opératoire : $t=5\text{min}$, $E= -1100\text{ mV}$.

Références bibliographiques

- [1] F. Touri, «Elaboration par voie électrochimique et caractérisation structurale et morphologique des films minces à base d'oxydes et d'alliages de zinc. », Thèse Doctorat, Université de Ferhat Abbas - Sétif 1 (2018).
- [2] J.A. Harrison, H.R. Thirsk, "The Fundamentals of Metal Deposition", Dans "Electroanalytical Chemistry", A.J. Bard, V5. Marcel Dekker, USA (1971).
- [3] M. Paunovic, M. Schlesinger, "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Wiley Interscience publication, New York, USA (1998).
- [4] Southampton Electrochemistry Group, T.J. Kemp (Ed.) in, "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK Chapter 9 (1985).

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire, nous sommes intéressés à l'électrodéposition de dépôts d'alliage Co-Fe sur un substrat de cuivre à partir d'un bain de sulfate contenant 0,1 M de CoSO_4 , 0,1 M FeSO_4 , 0,25M Na_2SO_4 , 0,25M H_3BO_3 et différentes concentrations des additifs organiques (citrate de sodium et l'EDTA).

Les études que nous avons fait ont été réalisées par les techniques de voltammétrie cyclique et de chronoampérométrie.

Les principales conclusions tirées de cette étude sont :

- Sans additifs :
 - Etude cinétique d'électrodéposition de Co et Fe et d'alliage Co-Fe a permis de déterminer le domaine du potentiel de dépôt et de dissolution de chacun des deux éléments et l'alliage Co-Fe sur un substrat de cuivre .
 - L'étude électrochimique que nous avons effectuée nous a permis de déterminer les conditions optimales suivantes : le temps de déposition $t = 5 \text{ min}$ et le potentiel de déposition $E = -1100 \text{ mV/ECS}$.
- Etude avec les additifs :

L'ajout des additifs dans l'électrolyte a causé des changements remarquables sur le processus de déposition de l'alliage Co-Fe en fonction de la nature et de la concentration de l'additif ajouté.

- Citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) :

L'électrodéposition des films de Co-Fe est caractérisée par une diminution des densités du courant des pics cathodiques et anodiques lors de l'ajout de citrate de sodium, ce que indique que le citrate a réduit la cinétique de déposition de la couche mince.

- Acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) :

La présence d'EDTA dans le bain entraîne une augmentation de densités du courant des pics cathodiques à chaque augmentation de concentration dans la solution.

En perspectives, il serait intéressant d'approfondir cette étude par d'autres moyens de caractérisation (DRX, EDX et MEB) et l'étude de quelques paramètres d'électrodéposition tel que le pH, la température et le substrat.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude d'effet des additifs organique sur des films minces d'un alliage Co-Fe, obtenus par électrodéposition sur un substrat de cuivre dans un bain sulfate. L'étude cinétique a permis l'optimisation des conditions d'électrodéposition des alliages Co-Fe. Les films minces sont obtenus à partir d'un électrolyte contenant du sulfate de sodium (0.25M), acide borique (0.25M), sulfate de cobalt (0.1M) et sulfate de fer hydrate (0.1M). Les résultats ont montré que la cinétique de l'électrodéposition des alliages Co-Fe a été considérablement influencée par l'ajout des additifs

Mots clés : Alliages métalliques, électrodéposition, additifs

Abstract:

In this work, we are interested in the study of the effect of organic additives on the Co-Fe thin films, obtained by electrodeposition on a copper substrate in a sulphate bath. The kinetic study allowed the optimization of the electrodeposition conditions of the Co-Fe alloys. The thin films are obtained from an electrolyte containing sodium sulphate (0.25M), boric acid (0.25M), cobalt sulphate (0.1M) and iron sulphate hydrate (0.1M). The results showed that the kinetics of the electroplating of the Co-Fe alloys was considerably influenced by the addition of the additives.

Key words: Metallic alloys, Electrodeposition, additives.

ملخص

في هذا العمل نهتم بدراسة تأثير المضافات العضوية على الطبقات الرقيقة من سبيكة *Co-Fe*، تم الحصول عليها عن طريق الترسيب الكهربائي على ركيزة نحاسية في حمام كبريتات. سمحت الدراسة الحركية بتحسين ظروف الترسيب الكهربائي لسبائك *Co-Fe*. يتم الحصول على الطبقات الرقيقة من إلكتروليت يحتوي على كبريتات الصوديوم (0.25 مولاري) وحمض البوريك (0.25 مولاري) وكبريتات الكوبالت (0.1 مولاري) بالإضافة إلى هيدرات كبريتات الحديد (0.1 مولاري). أظهرت النتائج أن حركية التوضع الكهربائي لسبائك *Co-Fe* تأثرت بشكل كبير بإضافة المواد المضافة.

كلمات مفتاحية: السبائك المعدنية، الترسيب الكهروكيميائي، المواد المضافة