



UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU

**Unité de Formation et de Recherche
Sciences Exactes et Appliquées**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
docteur d'état es-sciences physiques

par

Lucien D. BONOU
Docteur de 3^{ème} Cycle

**ETUDE DE L'INFLUENCE D' ADDITIFS SUR LE MECANISME
DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU CUIVRE EN
MILIEU ACIDE**

Soutenue le 26 avril 2001 devant la commission d'examen :

M. Harouna TRAORE
M. Momar DIENG
M. Yvan MASSIANI
Mme Marielle EYRAUD
M. Guy V. OUEDRAOGO
M. Jean B. LEGMA

Professeur UO Président
Professeur UCAD-Dakar Rapporteur
Professeur UP (Aix-Marseille I) Rapporteur
Maître de Conférences UP (Aix-Marseille I)
Professeur UO
Maître de Conférences UO

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe de recherche "Corrosion-Conduction Ionique" de l'Université de Provence (UP) : Aix-Marseille I. Cette équipe fait partie du laboratoire des Matériaux Divisés et Revêtements Electrocéramiques (MADIREL). C'est aussi dans le cadre de la convention interuniversitaire établie avec le Laboratoire de Chimie –Physique et d'Electrochimie (LCPE) de l'UFR en Sciences Exactes et Appliquées de l'Université de Ouagadougou que ce travail de recherche en alternance a été possible.

J'adresse toute ma reconnaissance à Madame le Professeur J. CROUSIER qui a initié ce travail de recherche et assuré sa direction. Qu'elle soit infiniment remerciée pour le soutien, l'aide et les conseils qu'elle n'a jamais manqués de me prodiguer durant ma formation.

A Monsieur le Professeur J. P. CROUSIER, que j'ai vu aller à la retraite alors qu'il dirigeait ce laboratoire, j'exprime mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire parce qu'il en était le Directeur.

Sa gentillesse, sa disponibilité et son goût à la recherche font du Professeur Y. MASSIANI un homme d'une qualité exceptionnelle. Malgré ses nouvelles fonctions de responsable de l'équipe de recherche et de directeur de l'Unité Mixte de Recherche (CNRS & UP) nommé MADIREL, il s'est toujours intéressé avec passion à mon travail.

Je tiens aussi à exprimer au Professeur H. TRAORE, qui a permis mon épanouissement à travers ce travail de recherche et qui me fait honneur de présider mon jury de thèse, mon sincère attachement et ma profonde reconnaissance. Il a fait valoir ses droits à la retraite le 31/12/2000.

Que Monsieur Jean B. LEGMA (Maître de conférences) veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

Cette thèse est aussi le fruit de la collaboration franche d'un groupe de chercheurs constitué de personnes dynamiques ayant fait preuve de beaucoup de

sympathie et sans laquelle elle n'aurait pu aboutir. Pour cela, je suis très heureux de trouver ici l'occasion d'exprimer ma profonde reconnaissance.

Je remercie sincèrement Madame Marielle EYRAUD (Maître de conférences) et Monsieur A. GARNIER (Ingénieur d'étude) avec lesquels j'ai eu des discussions fructueuses au cours de mon travail, ainsi que pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Que les responsables de la convention interuniversitaire : Messieurs les Professeurs J. P. AYCARD et G. V. OUEDRAOGO soient assurés de ma sincère gratitude pour leur soutien moral.

Mes pensées vont aussi vers mes parents et mes amis qui, au cours de ce travail, m'ont encouragé pendant cette épreuve où j'ai été très souvent séparé d'eux...

Je pense enfin à toutes les personnes qui, non concernées directement par ma thèse Florence VACANDIO, Marilyne BARBAROUX, Boubié GUEL et Zaki OUSMANE en m'entourant de leur sympathie, ont grandement facilité ma tâche.

A toutes et à tous, pour l'amitié qu'ils m'auraient témoignée, je leurs dis sincèrement merci.

PLAN GENERAL

<i>TITRE</i>	<i>PAGES</i>
INTRODUCTION.....	1
I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1 - THEORIE DE L'ELECTROCRISTALLISATION.....	5
I.1.1 – Généralités.....	5
I.1.2 - Cinétique de nucléation.....	10
I.2 - ROLE DES ADDITIFS.....	12
I.3 - MECANISMES D’ACTION DES ADDITIFS.....	14
I.4 - CONCLUSION.....	22
II – DISPOSITIF ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	23
II.1 - INTRODUCTION.....	24
II.2 - DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE EXPERIMENTAL.....	24
II.3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	26
II.3.1 - Les solutions.....	26
II.3.2 – L’électrode de travail	27
II.3.3 – Choix du substrat.....	28
II.4 - METHODES EXPERIMENTALES EN COURANT CONTINU.....	28
II.4.1 – Voltamétrie cyclique.....	28
II.4.2 – Les méthodes potentiostatiques.....	30
II.4.3 – Les méthodes galvanostatiques.....	32
II.5 - METHODES DE MESURE EN COURANT VARIABLE.....	32
II.6 - METHODES NON ELECTROCHIMIQUES.....	36
II.6.1 – Diffraction des rayons X.....	36
II.6.2 – Mesure de la texture d’un dépôt métallique.....	37
II.6.3 – Microscopie à force atomique (AFM).....	38
II.6.4 – Spectroscopie par reflectance.....	40

III - ETUDE EN COURANT CONTINU.....	43
III.1 - ETUDE PRELIMINAIRE : DECHARGE DU PROTON	
SOUS L'INFLUENCE DU PEG ET DE Cl^-	44
III.1.1 - Influence du polyéthylène glycol (PEG).....	45
III.1.2 - Effet simultané du PEG et de l'ion chlorure.....	48
III.1.3 – Conclusion.....	49
III.2 - ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU CUIVRE	
EN ABSENCE D'ADDITIF.....	50
III.2.1 - Etude voltamétrique.....	51
III.2.2 - Transitoires potentiostatiques.....	54
III.2.3 - Transitoires galvanostatiques.....	56
III.3 - ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU CUIVRE	
EN PRESENCE D'ADDITIFS.....	57
III.3.1 - Influence du PEG.....	57
III.3.1.1 - Etude voltamétrique.....	57
III.3.1.2 - Transitoires potentiostatiques.....	63
III.3.1.3 - Transitoires galvanostatiques.....	65
III.3.2 - Influence de Cl^- seul.....	67
III.3.3 - Influence des deux additifs.....	68
III.3.3.1 - Etude voltamétrique.....	68
III.3.3.2 - Transitoires potentiostatiques.....	76
III.3.3.3 - Transitoires galvanostatiques.....	77
III.4 - CONCLUSION.....	78
IV - ETUDE EN COURANT ALTERNATIF.....	81
IV.1 – INTRODUCTION.....	82
IV2 - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE AU POTENTIEL DE	
CORROSION.....	84
IV.2.1 - Mesure d'impédance au potentiel de corrosion.....	84
IV.2.2 - Mesure de capacité au potentiel de corrosion.....	85

IV.2.3 – Analyse ellipsométrique.....	87
IV.3 - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A POTENTIEL IMPOSE	90
IV.3.1 - Mesure de capacité à potentiel imposé.....	90
IV.3.2 – Mesure de capacité à potentiel imposé pendant le dépôt de cuivre.....	91
IV.3.3 - Mesure d'impédance à potentiel imposé.....	93
IV.4 – CONCLUSION.....	102
V - ELABORATION ET CARACTERISATIONS DES DEPOTS EPAIS.....	104
V.1 - ELABORATION DES DEPOTS EPAIS.....	105
V.2 - CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ET AFM.....	107
V.3 - CARACTERISATION PAR RX.....	116
CONCLUSION GENERALE.....	119
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	122

GLOSSAIRE

symbole	signification
1D	unidimensionnel
2D	bidimensionnel
3D	tridimensionnel
AFM	Atomic Force Microscopy
C_d	capacité de double couche
ϵ	constante diélectrique
ϵ°	permittivité du vide
E_{cor}	potentiel de corrosion
ECS	électrode à calomel saturée en KCl
E_{eq}	potentiel d'équilibre
F	faraday
η	surtension
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standard
PEG	polyéthylène glycol
Q	élément à phase constant
R_e	résistance de l'électrolyte
rms	root mean squared
R_t	résistance de transfert

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les revêtements métalliques d'une façon générale, connaissent des applications dans l'industrie qui sont liés aux processus superficiels tels que la catalyse et la corrosion. Le domaine d'application des revêtements s'étend aussi bien aux propriétés protectrices qu'optiques, électriques et mécaniques.

Le cuivre, avec un potentiel normal de 0,34 V/ENH, figure parmi les métaux nobles. Ainsi il a trouvé bon nombre d'application comme revêtement protecteur des métaux usuels vis à vis de la corrosion. Son aspect décoratif en fait un métal attractif, employé pour cela depuis l'antiquité. Néanmoins c'est pour son exceptionnelle conductivité électrique et conductibilité de la chaleur qu'il est le plus utilisé. En particulier le dépôt de cuivre en couche mince et homogène tient une place importante dans la manufacture des circuits imprimés. Les dépôts de cuivre habituels sont soit poreux soit dendritiques ou peu adhérents. Ces défauts causent de nombreux problèmes dans les applications pratiques utilisant ce type de revêtement.

Le procédé électrolytique sur lequel repose les premières lois d'électrolyse, énoncées par Faraday en 1834, a connu un développement tant du point de vue technique que du point de vue de la synthèse de nouveaux matériaux. Cette évolution au cours des dernières décennies a été possible grâce aux perfectionnements des méthodes et de l'appareillage électrochimique. La possibilité de contrôler et de modifier aisément les différents paramètres d'électrolyse mène à la création de nouveaux types de dépôts. De nombreuses solutions électrolytiques ont été expérimentées dans le but d'améliorer la qualité des revêtements du point de vue de leur aspect et de leur propriété. Il est entre autre connu que l'addition à l'électrolyte de petites quantités de substances organiques, communément appelées additifs, a une influence considérable sur la germination et la croissance du cristal qui se forme en modifiant la cinétique de déposition et donc la structure et la morphologie des revêtements.

De nombreux travaux [1 - 6] ont été consacrés à l'étude des dépôts du cuivre avec ou sans additifs ; cependant la littérature consacrée aux mécanismes d'action et l'éventuelle synergie entre additifs est peu abondante. Il y a une dizaine d'années, les additifs utilisés dans l'électrodéposition étaient considérés comme des substances

mystérieuses dont les effets constatés n'étaient pas expliqués. Depuis, bien que des études de l'action des additifs aient été commencées, elles restent insuffisantes et même contradictoires. Si on admet en général que l'adsorption des molécules organiques diminue la capacité de la double couche électrique, on ne trouve que très peu de renseignements sur la manière dont les molécules adsorbées modifient la vitesse de réaction de décharge de l'espèce à déposer à travers la double couche.

D'après la littérature, il s'est avéré que le polyéthylène glycol, en abrégé PEG était souvent utilisé comme additif en présence d'ions chlorures lors de l'électrodéposition du cuivre en milieu acide, ces deux additifs sont aussi présents dans les bains industriels. Le PEG, substance organique, possède des fonctions assez stables qui semblent améliorer l'aspect des dépôts mais les mécanismes d'action restent toutefois assez obscurs. Il nous a ainsi paru pertinent d'apporter notre contribution à l'étude de l'influence du PEG en présence de Cl^- sur le mécanisme de réduction de l'ion cuivrique en milieu acide sulfurique.

C'est ainsi que la première partie de ce travail, consacrée à la bibliographie, donne un aperçu théorique des différents modèles de germination et de croissance servant à déterminer les mécanismes de déposition et d'autre part fait le point sur les mécanismes généraux d'action des additifs.

Le chapitre II de notre étude est consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées pour effectuer cette étude.

Le chapitre III décrit les études en courant continu lors de la déposition du cuivre avec ou sans additifs.

Le chapitre IV, consacré à l'étude en courant alternatif, aborde les phénomènes d'adsorption et nous permet de proposer un mécanisme d'action de l'additif sur l'électrocristallisation du cuivre

Enfin, dans le chapitre V, une étude de la texture et de la morphologie des dépôts complète les résultats de notre étude.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 - THEORIE DE L'ELECTROCRISTALLISATION

I.1.1 - Généralités

La première étape de la formation d'un dépôt concerne le moyen par lequel les cations en solution se déplacent vers l'électrode et se déchargent pour former des adatoms. La seconde étape concerne la phase de cristallisation, il s'agit de la formation d'agrégat et de leur croissance. Les autres ions ou molécules présents dans le bain, susceptibles de former des complexes ou de s'adsorber sur le substrat, font de l'électrocrystallisation un phénomène complexe.

Transport de masse

Le transport des ions métalliques, solvatés ou complexés, du sein de l'électrolyte jusqu'à l'interface se fait par migration, diffusion et convection :

- La **migration** des espèces électroactives se produit par déplacement des ions vers la cathode sous l'effet du champ électrique. Le champ électrique qui résulte de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode est tel que le potentiel électrochimique de chaque espèce n'est pas le même en tout point du système où elle peut se trouver. Le mouvement migratoire est observé loin de la cathode où les gradients de concentration sont généralement faibles. Ce processus n'intervient pas dans le cas considéré car la concentration des espèces électroactives est importante.
- Le déplacement des espèces par **diffusion** est observé à proximité de la cathode. Ce phénomène est dû au gradient de concentration provoqué par la consommation de matière à la cathode.
- Le transport de matière par **convection** est dû au mouvement hydrodynamique de l'ensemble du fluide, sous l'influence de différences de température, de pression (convection naturelle) ou de l'agitation mécanique de la solution qui est la plus importante.

Transfert de charge

Le transfert des électrons se produit à la surface de l'électrode dans la double couche. Cette étape marque le passage des ions de l'état solvaté ou complexé dans la solution à l'état d'atomes adsorbés ayant perdu totalement ou partiellement leur enveloppe solvatante. La littérature propose deux types de mécanismes susceptibles d'intervenir au cours de la réduction des cations dont le second apparaît à l'heure actuelle le plus probable :

- L'ion solvaté perd ses molécules de solvant et s'adsorbe à la surface du substrat. Puis il se décharge et diffuse superficiellement sous forme d'atome (ion adsorbé ayant subi une décharge et une désolvatation partielle), vers un site du substrat où il s'incorpore.
- L'ion solvaté s'adsorbe à la surface du substrat, diffuse superficiellement sous forme d'atome jusqu'à rencontrer un site où il se fixe, tout en se déchargeant et en perdant progressivement les dernières molécules de solvant.

Ces deux mécanismes montrent la complexité du processus d'électrocristallisation. A cela vient s'ajouter le fait que le transfert de charge peut s'effectuer en une seule étape ou en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires.

Electrocristallisation

Pour comprendre comment le processus d'électrocristallisation est modifié par la présence d'une molécule organique dans le bain, commençons par examiner les étapes suivies par un ion hydraté au sein de la solution et qui parvient au stade d'atome dans un réseau métallique et dans des conditions expérimentales strictement contrôlées. Cet examen permet de confirmer que le processus de l'électrocristallisation implique l'existence d'un certain nombre d'étapes élémentaires [7, 8] illustrées dans la figure I.1 :

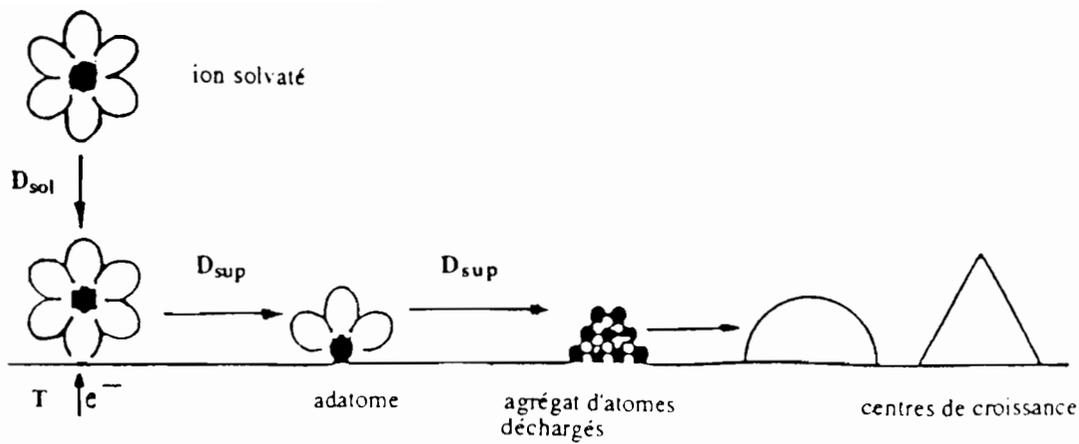


Fig. I.1 : Quelques étapes du processus d'électrocristallisation d'un métal sur un substrat

D_{sol} : diffusion dans la solution ; D_{sup} : diffusion superficielle ; T : transfert de charge

Les cations, plus ou moins solvatés ou complexés diffusent depuis le sein de la solution jusqu'à l'électrode sous l'effet d'un champ électrique. Ils pénètrent d'abord dans la couche de diffusion où ils sont accélérés par le gradient de concentration puis dans la double couche diffuse où l'enveloppe de solvation se déforme sous l'effet du champ électrique. Ils s'adsorbent à l'état plus ou moins désolvatée à la surface de la double couche rigide pour former des adions.

A ce stade il existe deux théories qui essaient de justifier le fait que la répartition des cations à la surface de la double couche est statistique alors que l'entrée dans le réseau métallique n'a lieu qu'en certains points actifs :

1 – les adions se déplacent à la surface de la double couche jusqu'à un site actif où ils franchissent la double couche, se déchargent et s'incorporent au réseau métallique ;

2 – les adions se déchargent en traversant la double couche là où ils sont, formant ainsi des adatoms qui peuvent se déplacer sur la surface de l'électrode jusqu'à un site favorable.

Dans le cas où il n'y a pas de sites favorables, (carbone vitreux) les adatoms vont former des agrégats à condition qu'ils franchissent une barrière d'énergie du point de vue thermodynamique. La variation d'énergie libre correspondant à la création d'un germe est la somme d'une énergie superficielle E_{sup} qui tend à détruire l'agrégat et une énergie volumique E_{vol} qui tend à assurer sa cohésion.

Si $E_{\text{sup}} > E_{\text{vol}}$ les adatoms rediffusent à la surface pour trouver un autre site préférentiel.

Si $E_{\text{sup}} < E_{\text{vol}}$ l'agrégat se développe jusqu'à atteindre une taille critique pour former une cristallite qui va croître.

Sur un substrat métallique il existe des sites d'énergies différentes, figure I.2, sous forme de site de surface, de marche, de coin, de recoin et de trou. La coordination de ces sites par rapport à l'espèce qui se décharge varie respectivement de 0 à 5. Le site le plus favorable pour l'incorporation d'un cation solvaté est le site en surface qui nécessite une désolvatation moins importante. A l'inverse, l'insertion d'un adatome simple se fait préférentiellement sur un défaut de surface.

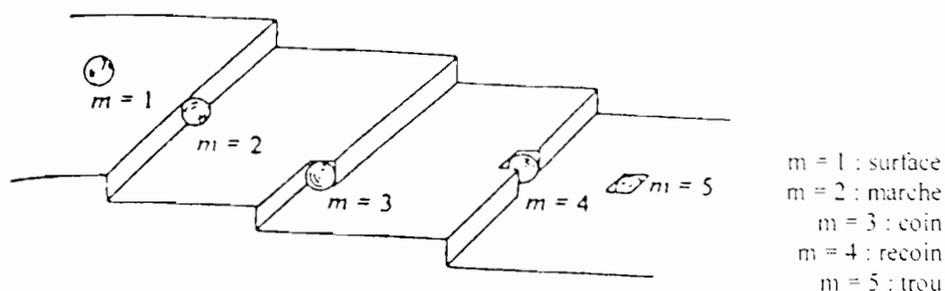


Fig. I.2 : Les sites de croissance dans la théorie de Kossel-Stranski

Une fois que la cristallite est formée, elle va être amenée à croître. La morphologie du dépôt va aussi être influencée par la forme du germe initial (disque, cône, hémisphère) que par des constantes de vitesse k^{\perp} et k^{\parallel} respectivement perpendiculaire à la surface et parallèle à la surface. Quand k^{\parallel} est nettement supérieur à k^{\perp} , on obtient une croissance bidimensionnelle par incorporation des atomes à la périphérie des centres de croissance. Ce type de dépôt est le revêtement idéal, car parfaitement couvrant et uniforme, il présente une faible rugosité. Dans la pratique, ce type de croissance n'a lieu que si le dépôt est effectué sur un support de même nature exempt de défauts. Cependant dans bien des cas k^{\perp} et k^{\parallel} sont du même ordre et la croissance est tridimensionnelle. La formation de germes 3D est très souvent l'étape initiale du dépôt sur un support de nature différente et elle a été étudiée pour de nombreux couples métal/substrat [9]. Quand la coalescence des cristallites est obtenue,

la croissance se fait perpendiculairement à la surface sous contrôle diffusionnel. Le cas limite ou $k^{\perp} \gg k^{\parallel}$, croissance unidirectionnelle, conduit à la formation de dépôt dendritique. Ces dépôts très fragiles d'une rugosité très importante sont peu souhaitables. Ils sont souvent rencontrés dans le cas où le dépôt est réalisé à de fortes densité de courant [10].

Si l'une des étapes spécifiques impose sa vitesse à la réaction globale, on relève l'apparition d'une surtension de cristallisation. En régime de diffusion pur, la constante de vitesse apparente est fonction du coefficient de diffusion de l'adate et de la distance entre les sites de cristallisation. Ce comportement est observé dans le cas des métaux tels que le cuivre, l'argent, le gallium. Lorsque la diffusion n'est pas l'étape limitante, la surtension mesurée est une surtension de transfert pur. Ce type de comportement est observé dans le cas du dépôt des métaux de la triade du fer (Fe, Co, Ni) [9].

Dans la plupart des cas, la croissance du métal incorporé dans un site privilégié ne pourra se faire qu'après une étape préalable de germination [9]. La germination désigne un ensemble de processus conduisant à la formation d'une nouvelle phase solide et stable. Le mécanisme de la croissance des premiers germes formés est entièrement déterminé par les propriétés thermodynamiques et cinétiques de l'électrocristallisation. On conçoit en effet que l'organisation du réseau nécessite une énergie d'activation.

Les théories récentes dont nous disposons dérivent d'hypothèses simplifiées consacrées à la nucléation en phase homogène. L'adaptation au cas de l'électrocristallisation consiste à remplacer le concept de sursaturation par une grandeur physique mesurable qui est la surtension et de considérer son aspect hétérogène. On distingue [11, 12] :

- **La surtension de concentration** qui résulte de l'appauvrissement et donc de l'activité des cations situés au voisinage immédiat de l'électrode. Elle peut résulter de la dissociation lente des cations lorsque ces derniers sont complexés.

- **La surtension ohmique** qui inclut la résistance de la solution et la résistance d'un film susceptible de se former sur la surface de l'électrode et qui n'est pas

perturbée par l'agitation. La surtension ohmique qui a seulement pour origine la résistance de la solution peut être négligée lorsque la solution est très conductrice.

- **La surtension d'activation** qui résulte de la barrière énergétique que doit franchir un cation lors du passage à travers la double couche jusqu'à sa décharge et de son incorporation dans le réseau de la nouvelle phase en formation. Elle comporte aussi la surtension de cristallisation qui se produit lorsque le mécanisme de nucléation intervient dans la cinétique du processus global.

I.1.2 - Cinétique de nucléation

L'étude de la cinétique électrochimique est largement simplifiée lorsqu'on se réfère au concept de l'étape limitante [8, 9, 11, 13]. Dans le cas de l'électrocristallisation chacune des étapes décrites ci-dessus figure I.1, peut déterminer la cinétique du processus. Cependant, il convient de considérer pour le moment que le transfert de charge est rapide et que d'autre part, si la formation d'un germe critique était nécessaire pour que la croissance ait lieu, alors la cinétique d'électrocristallisation pourrait être déterminée par la fréquence d'apparition de nouveaux centres de croissance.

Becker et Doring, en 1935, ont défini la vitesse de nucléation comme la fréquence de passage des germes de l'état critique à l'état supercritique par suite de collisions entre les germes critiques et les nouveaux atomes incidents. Cette fréquence dépend de la densité de germes critiques, de l'aire de ces germes et de la fréquence de collisions.

La nucléation se faisant sur des sites actifs et favorables à la surface du substrat, la vitesse de formation des centres de croissance suit une loi empirique du premier ordre. Le nombre total de germes formés est décrit par la relation suivante [14] :

$$N_t = N_o[1 - \exp(-A t)] \quad (1)$$

avec N_t : nombre total de germes formés à l'instant t

N_o : nombre de sites actifs sur le substrat

A : constante de vitesse de germination

Deux cas limites sont observés :

- pour de grandes valeurs de A , la relation (1) devient :

$$N_t = N_o \quad (2)$$

La nucléation est dite instantanée, tous les sites actifs sont occupés par les germes dès les premiers instants de la réaction. Les cristallites vont avoir la même taille.

- pour de faibles valeurs de A , l'équation (1) devient :

$$N_t = N_o A t \quad (3)$$

La nucléation est dite progressive. La formation des sites de croissance s'effectue progressivement en fonction du temps. Des germes se forment alors que d'autres sont en train de croître donnant ainsi des cristallites de tailles irrégulières.

Le traitement théorique de la germination et de la croissance d'un métal sur un substrat est basé sur des conditions purement géométriques des centres de croissance discrets ne subissant aucune interaction mutuelle. Il a conduit à différentes expressions du courant en fonction du temps ($i = f(t)$) selon le type de croissance (1D, 2D, 3D) et le type de germination (instantanée, progressive). Les centres de croissance sont comme des disques de rayon r et de hauteur h de l'épaisseur d'un atome. L'allure générale des transitoires courant-temps permet de détecter l'existence ou l'absence d'une nucléation ainsi que l'étape qui contrôle la croissance des cristallites. Le tableau I.1 ci-dessous résume les principales lois cinétiques [15].

Lois cinétiques	Type de germination	Type de croissance
$i = At \exp(-A't^2)$	instantanée	bidimensionnelle
$i = Bt^2 \exp(-B't^3)$	progressive	bidimensionnelle
$i = A \exp(-A't)$	instantanée	bidimensionnelle
$i = Bt \exp(-B't^2)$	progressive	bidimensionnelle
$i = AA't^{1/2}$	instantanée	tridimensionnelle
$i = AB't^{3/2}$	progressive	tridimensionnelle
$i = At^2$	instantanée	tridimensionnelle
$i = Bt^3$	progressive	tridimensionnelle

Tableau I.1

Une autre méthode transitoire, la voltamétrie cyclique, permet aussi d'indiquer à partir de la forme des voltamogrammes, la présence éventuelle d'une nucléation au cours de la formation d'un électrodépôt.

I.2 - ROLE DES ADDITIFS

L'addition dans les bains d'électrocristallisation de substances organiques en petites quantités, appelées du terme général d'additifs, a une influence considérable sur la croissance du cristal. En effet, la combinaison de différents éléments tant métalliques que non métalliques mènent à des propriétés particulières de résistance à la corrosion, à l'usure et entraînent surtout la modification de la morphologie, de la rugosité et de la texture des dépôts. La formulation des bains électrolytiques constitue alors un intérêt constant tant de la part des industriels que des chercheurs. Les composés utilisés sont très nombreux et variés si bien que l'élaboration d'un bain performant constitue en soit un enjeu économique et de très nombreux bains font l'objet de brevet [16].

Les premiers dépôts brillants obtenus par addition de composés organiques datent de 1930. On utilisait des additifs tels que la gomme arabique, l'empois d'amidon, la glu, la poix... et on pensait tout simplement que leur rôle était de contrer les effets nocifs des impuretés contenues dans le bain [10]. Le mécanisme de l'action des molécules organiques sur le processus de l'électrocristallisation du métal est difficile à établir. Il est en effet difficile d'établir une relation entre la nature et la

structure des additifs avec celles du métal à déposer. Les corrélations sont applicables seulement dans des cas particuliers, il n'existe donc pas de règles générales, cette technique s'est développée de façon empirique. En conséquence, il est difficile de donner une classification des additifs tenant compte de leur nature et de leur propriété. Cependant, d'un point de vue macroscopique, les additifs peuvent jouer les rôles suivants [17, 18] :

- effet nivelant : ils permettent de diminuer la rugosité des surfaces. Ce sont des inhibiteurs de cristallisation dont l'action est localisée plutôt sur les parties en reliefs que sur les parties en creux, soit qu'ils y parviennent plus vite par diffusion, soit qu'ils y soient plus vite adsorbés. Cette adsorption préférentielle explique le phénomène de mise à niveau qui se manifeste sur une cathode ayant un profil initial donné.

- effet brillant des additifs : ils permettent d'obtenir un dépôt brillant qui peut aller jusqu'au brillant spéculaire. Dans ce cas, le dépôt présente une structure de grains orientés. La taille des grains est inférieure aux longueurs d'onde des radiations dans le visible c'est-à-dire $0,4 \mu\text{m}$. En s'adsorbant, l'additif crée de nouveaux centres d'incorporation en limitant la diffusion en surface des adatoms. La finesse des grains est donc due à la multiplication du nombre de germes de cristallisation.

- effet tensioactif : ces molécules se distribuent aux interfaces et diminuent la tension superficielle. Elles permettent d'éviter la trop longue présence des bulles d'hydrogène et donc les piqûres qui nuisent à la qualité du dépôt.

- effet épurateur : ils permettent dans certains cas une complexation des métaux gênant qui risquent de polluer le bain.

Les additifs utilisés dans l'industrie contiennent généralement un mélange de sels minéraux et de substances organiques. Parmi ces additifs on distingue différents types en fonction de leur nature et de leurs effets. On peut alors les classer en trois catégories [16-20] :

- les cations inorganiques non électroactifs ont un effet assez faible (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+})

- les anions inorganiques qui peuvent diminuer la surtension (Cl^- , Br^- , I^-) ou les inhibants qui élèvent fortement la surtension de cristallisation (BF_4^- , $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$, ClO_4^-)

- Les substances organiques qui sont les constituants de la plupart des additifs.

I.3 - MECANISME D'ACTION DES ADDITIFS

Quand le bain contient des additifs organiques, une revue bibliographique montre que d'une façon générale, les additifs parviennent au voisinage de la cathode par diffusion [21, 22]. Malgré leur faible concentration dans les bains, les additifs permettent de maîtriser le procédé de l'électrocristallisation et donc la qualité du dépôt parce que la croissance de celui-ci n'est plus contrôlée par les paramètres classiques. Bien qu'il existe une grande diversité des additifs, ils interviennent en favorisant ou en bloquant la réduction des espèces électroactives et leur mode d'action au vu de la littérature est un mécanisme par adsorption ou par complexation :

- adsorption bloquante : l'additif s'adsorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge. La quantité des espèces réduites sera fonction du taux de recouvrement θ de l'additif ;

- adsorption réactive : l'additif s'adsorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites. En effet, il peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction ;

- complexation en solution : l'additif, en complexant l'ion métallique à déposer, introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adatom.

Dans le cas de l'adsorption de l'additif à la surface de l'électrode, une surtension cathodique est observée induisant une inhibition de la réaction de dépôt du métal. En effet, la réduction géométrique de la surface active de l'électrode modifie la constante de vitesse de la réaction de transfert. L'augmentation de la concentration des additifs en un lieu donné, peut faciliter la formation d'un germe bidimensionnel du fait que la diffusion sur le substrat soit gênée par les molécules adsorbées. On observe alors une augmentation de la fréquence de nucléation du métal. Les additifs, sans participer à la réaction de décharge elle-même, favorisent la création de nombreux germes et conduisent en général, à une structure de grains fins. Certaines propriétés physiques de dépôts (dureté, tension interne, rugosité, orientation préférentielle...) peuvent être contrôlées.

Notons encore que dans certains cas les espèces adsorbées peuvent s'organiser selon un véritable réseau bidimensionnel cohérent avec le réseau du support étranger ; le dépôt peut avoir lieu initialement à une tension supérieure à la tension thermodynamique du couple dont on dépose le métal. On dit qu'on a un dépôt en sous potentiel UPD (Under Potential Déposition). En présence d'additifs le dépôt en UPD est gêné [9].

L'étude du processus d'électrodéposition en présence d'additif est difficile à élucider si bien que les informations sur leur mode d'action sont rares. Les investigations sont très souvent tournées vers la caractérisation des l'additifs ou de leurs composants et non une étude de la structure des l'additifs sur le processus d'électrocristallisation [20, 23]. D'autre part, les systèmes sont extrêmement sensibles aux impuretés, l'expérience doit se faire avec beaucoup de soins pour avoir des résultats reproductibles. Nous allons néanmoins résumer les effets de quelques substances organiques possédant des fonctions assez stables.

R Wiart and al. [10] ont étudié l'influence de quelques substances organiques sur la cinétique de l'électrocristallisation du nickel dans une solution de type watt (300 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 35 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 40 g de H_3BO_3 quantités suffisantes pour un litre de solution ajustée à $\text{pH} = 4,5$ par de l'ammoniaque dilué et maintenue à 50°C). Ils utilisent une électrode tournante et admettent que les molécules organiques parviennent au voisinage de la cathode essentiellement par diffusion convective et qu'elles s'adsorbent à la surface active de l'électrode.

L'influence du transport des alcools acétyléniques dans l'électrolyte (le butyne 2-diol 1,4 : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ et de l'alcool propargylique : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$) sur le processus de l'électrocristallisation du métal souligne l'importance de la diffusion des molécules organiques sur leur action inhibitrice [10]. La vitesse de transport par diffusion convective des molécules organiques contrôle la diminution de l'amplitude maximale du microprofil du dépôt et limite l'action inhibitrice de ces substances. C'est donc ce processus qui limite la teneur en inhibiteur adsorbé sur l'électrode. L'étude comparative de l'action inhibitrice et de l'effet de certains composés hydroxylés sur l'état de surface du dépôt a montré que la non saturation de

l'additif, qu'il soit acétylénique, éthylénique ou benzénique est la particularité la plus marquante des alcools pourvus d'activités.

Les aryl-sulfonates alcalins (benzosulfonate de sodium : ϕ -SO₃Na) ont un comportement différent des alcools non saturés [10]. Ils sont connus pour améliorer le facteur de réflexion spéculaire du dépôt. En effet, ils modifient le faciès cristallin du métal alors que l'addition des alcools non saturés conserve le faciès des pyramides de la surface du dépôt tout en diminuant leur taille. Ils provoquent donc un effet de nivellement. L'action inhibitrice et la modification du microprofil sont contrôlées par un autre processus que le transfert de diffusion convective. La teneur en inhibiteur adsorbé sur l'électrode pourrait être limité par l'adsorption ou par une transformation chimique ultérieure.

Les études faites sur les additifs tels que les alcools (phénols) les composés soufrés, les éther-oxydes et les aldéhydes (formaldéhyde) s'adsorbent en formant une couche qui inhibe l'approche des molécules d'eau et donc des ions hydratés vers l'électrode. Les groupements hydrophobes qui s'adsorbent sur le substrat donnent des dépôts d'étain compact avec des cristallites de petites tailles [24]. Les additifs hydrophiles tels que les aldéhydes (propionaldéhyde, benzaldéhyde) s'adsorbent moins que les précédents.

Dans le cas des aromatiques, les interactions avec les électrons π , qui ne peuvent être quantifiées, interviennent dans l'orientation de ces molécules à l'interface lors de leur adsorption [25]. Une étude au moyen de radiotraceur sur une électrode de platine a montré que l'adsorption des molécules organiques en milieu aqueux est liée à la fois à la structure de la molécule à sa concentration et à la température du bain. Toute fois à 25 °C et à une concentration inférieure à 10⁻⁴ M, le benzène et le naphthalène adsorbent suivant une orientation parallèle. Pour une concentration en dessous de 10⁻³ M, le benzène, le phénol et la naphthalène sont adsorbés perpendiculairement à la surface de l'électrode [29-32].

Les substances tels que le perfluorinate (C₆F₁₃-C₂H₄ (OC₂H₄)_nOH avec n = 11) ou du composé hydrogéné (C₁₀H₂₁(OC₂H₄)₁₁OH) utilisées comme additifs dans

l'électrodéposition du zinc, sont connues comme agent nivelant en milieu acide et inhibiteur de corrosion en milieu basique [26]. Les expériences menées en utilisant une électrode tournante d'or montre que la capacité de double couche n'est pas sensible au potentiel mais à la vitesse de rotation de l'électrode. Le mode d'adsorption dépend du potentiel et du flux hydrodynamique qui entraîne la création de liaisons particulières entre l'électrode et la molécule adsorbée. Ces liaisons qui ne sont pas rompues par simple agitation donnent une orientation horizontale ou perpendiculaire aux additifs vis à vis du substrat au moment de l'adsorption [26].

Une étude de dépôt de zinc en milieu acide faible (acide carboxylique) a montré une synergie particulière entre trois types d'additifs dans le but d'obtenir un revêtement brillant. Ces additifs sont : L'acétone de benzylidène (BDA), l'acide benzoïque (BZ) et le nonylphénylpolyéthylène glycol (NS) [28].

Le BDA, au bout de dix jours dans l'électrolyte, se transforme en 1-phénylbutanone (FN) ; 1- phénylbutanol (FL) et 1-phénylbutanane (FB) d'après une analyse IR et RMN. Si on ajoute en outre BZ et une substance non ionique NS qui augmente la solubilité de BDA et BZ à cause des interactions hydrophobes alors, il se forme différentes associations que nous nommons (nNS , kBDA) ; (nNS , mBZ) et (nNs, kBDA , mBZ) où n, k, m = 0, 1, 2... Ces espèces associées s'adsorbent à la surface de l'électrode par BDA et/ou BZ comme le montre la figure I.3. Le taux de recouvrement est de ce fait plus important que si les additifs étaient utilisés seuls. Cependant leur action dépend de la durée de vie des entités adsorbées et aussi de la transformation de BDA comme indiquée plus haut.



Fig. I.3 : Représentation schématique de l'adsorption des espèces associées[28]

Il arrive très souvent que l'emploi de molécules isolées conduise à un dépôt de qualité médiocre. Par contre en présence d'autres molécules, l'effet sur le dépôt peut devenir remarquable par effet de synergie entre les additifs. Le modèle de « perforation locale » est utilisé pour expliquer le processus du dépôt de cuivre sur une électrode de platine en présence d'un polyalcool (PEG) et du sulfonate de dithiadécylidinium (SDD) et dans un bain de cuivre en milieu acide sulfurique [28]. Avec le PEG, la formation d'un dépôt devient impossible sans augmenter la surtension cathodique à cause du film formé par adsorption de cette molécule. Si on ajoute une petite quantité de SDD, le processus de réduction peut être activé. Les groupements sulfurés de SDD donnent de fortes liaisons avec le substrat. Ces liaisons empêchent le PEG de recouvrir la totalité de la surface. Il apparaît donc des distorsions dans le film de PEG qui se traduisent par des perforations localisées et qui permettent aux ions du cuivre de pénétrer sous le film et de se réduire. La structure fine du dépôt résulte de ce processus qui augmente le nombre de centre de germination tout en réduisant la taille des cristallites.

W. Plieth [19] a montré que le mécanisme d'action des additifs doit être lié au nombre d'électrons appariés qu'ils possèdent. L'auteur suggère un modèle basé sur la stabilité des complexes entre les acides et bases de Lewis. Il a tenté d'appliquer le concept « d'acide, de base dur et mou » à une interface électrode/solution. Ceci a permis de dégager le caractère ambivalent de l'électrode. En effet, en fonction du potentiel appliqué, il existe des sites « durs et mous » qui sont eux-mêmes fonction de l'orientation cristallographique. Il convient de noter qu'une orientation (111) est considérée comme dure alors qu'une orientation (110) est considérée comme molle. Ce fait entraîne une adsorption compétitive des additifs considérés sur l'électrode.

Une paire d'ions est un clivage hétérolytique d'une liaison. La paire d'ions est maintenue dans une cage de solvant et par conséquent diminue la conductivité de la solution. T. C. Francklin et al. [33-36] ont tenté d'expliquer le mode d'action de certains additifs à partir de la formation de paires d'ions à une interface électrode solution. Les organiciens utilisent les paires d'ions dans la catalyse par transfert de phase et connue sous le nom d'effet de sel. En introduisant dans un bain un sel quaternaire tel que le perchlorate de tétrabutylammonium $((\text{Bu})_4\text{N}^+, \text{ClO}_4^-)$ comme additif, ils ont montré qu'il est possible de modifier la cinétique de déposition de certains métaux ou alliages.

Dans le cas du dépôt d'un alliage Cu-Sn, l'ion quaternaire $((\text{Bu})_4\text{N}^+)$ forme une paire d'ions avec l'anion SnO_2^- et empêche donc la répulsion de l'anion par la cathode chargée négativement. La formation de la paire d'ions abaisse la barrière de potentiel d'adsorption de l'anion et ainsi permet d'accélérer la déposition de l'étain, l'ion quaternaire servira de navette à l'interface. Il est possible de contrôler de la sorte la teneur de l'étain dans l'alliage. Quand au cuivre sa déposition est inhibée par l'adsorption compétitive entre l'ion du cuivre et le cation quaternaire.

Certains auteurs [10] établissent théoriquement que le mécanisme d'inclusion des molécules organiques dans le réseau métallique peut être contrôlé par la diffusion si la vitesse de diffusion des additifs est lente devant la vitesse d'adsorption, ou alors elle peut être régie à la fois par la diffusion et l'adsorption, si la vitesse de diffusion est du même ordre de grandeur que celle de l'adsorption. On constate par exemple que l'inclusion à partir de la thiourée serait contrôlée par la diffusion, tandis qu'elle le serait par la diffusion et l'adsorption avec la saccharine, la coumarine et la paratoluène-sulfonamide. Cette théorie suppose que chaque molécule consommée à la cathode est incorporée dans le dépôt. Ceci est contredit par d'autres auteurs qui montrent que certains composés organiques comme les alcools acétyléniques, la coumarine, l'allyl-sulfonate de sodium, les acides naphthalène-sulfoniques, une fois adsorbés peuvent être réduits en des substances qui se désorbent et qui sont rejetées dans la solution. En particulier, ils ont montré que la coumarine est réduite en acide méliotique (acide benzène hexa carboxilique) et d'autres produits de réduction encore mal connus. Avec des composés de type sulfonate de sodium, on sait que le rapport entre le nombre d'atome de soufre inclus dans le métal est inférieur à la valeur stœchiométrique propre à la molécule organique dissoute dans l'électrolyte. Ceci donne la preuve que la molécule organique n'est incluse que partiellement dans le réseau métallique. La proportion entre les molécules réduites et les molécules incluses, au moins en partie, dans le réseau métallique varie avec les conditions de l'électrolyse, et il semble difficile de déterminer le processus limite de consommation des molécules organiques en mesurant des teneurs en inclusion.

Le dépôt de cuivre en milieu acide ($\text{H}_2\text{SO}_4 : 1 \text{ N}$; $\text{CuSO}_4 : 1 \text{ N}$) est sous contrôle diffusionnel. Il est connu que dans ces conditions les dépôts obtenus sont très

rugueux, pulvérulents et donc de très mauvaise qualité surtout pour un courant imposé correspondant au courant limite de diffusion.

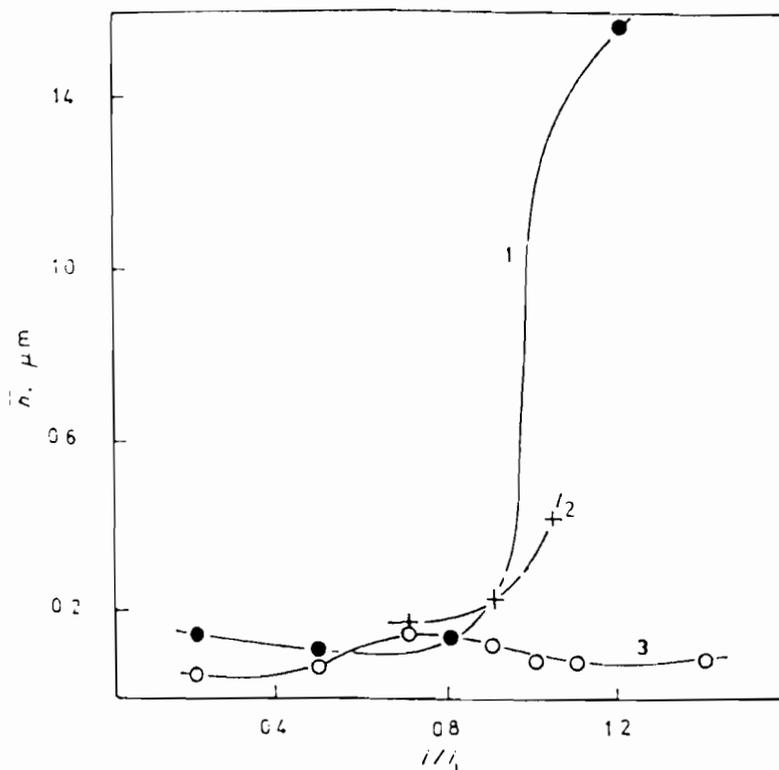


Fig. I.4 : Rugosité moyenne d'un dépôt de cuivre à partir des solutions de $CuSO_4$ 0,1 N + H_2SO_4 3 N avec ou sans thiourée (1) : sans additif ; (2) : 20 mg/l ; (3) : 200 mg/l [27]

C'est ce qu'illustre la figure I.4 qui montre une mesure de la rugosité \bar{h} du cuivre électrodéposé en fonction du courant imposé i . La rugosité \bar{h} est la hauteur moyenne entre les points culminants et les creux sur le profil d'un relief donné. Sans additif en solution, courbe (1), dès que l'intensité du courant devient égale ou supérieure au courant limite, on observe une brusque augmentation de la rugosité. Cependant lorsqu'on ajoute la thiourée ($(NH)_2CS$), courbes (2) et (3), les dépôts obtenus pour un courant supérieur au courant limite ont une rugosité plus faible quel que soit l'état initial de la rugosité du substrat [27]. L'utilisation de la thiourée, à différentes concentrations, comme additif nivelant permet d'atténuer la rugosité des revêtements.

Cependant il y a un doute pour un mécanisme faisant intervenir seulement l'adsorption des additifs. En effet, les additifs possédant les fonctions hydroxyl et thiol, les disulfites et les éther-oxydes forment des complexes avec certains métaux et de ce fait influent sur la cinétique de dépôt. Le passage de l'ion complexé au travers de la double couche dépendra de sa nature hydrophile ou hydrophobe.

Une étude de l'électrocristallisation du cuivre, utilisant le polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 3000 (PEG 3000) comme additif en milieu acide, a montré que ce polymère de grande surface inhibe la réduction du cation à déposer. En effet, plusieurs auteurs [1, 2, 24, 37] ont montré qu'une faible adsorption des additifs suffit pour bloquer les sites actifs de réduction entraînant une augmentation de la surtension de réduction. Dans le cas du PEG les liaisons éther (-CH₂-CH₂-O-) seraient responsables des propriétés de l'additif, l'effet de l'additif étant d'autant plus important que le nombre de chaînons est grand. Le caractère aliphatique du motif du polymère rend possible une interaction spécifique et particulière le long de la chaîne. C'est donc un polymère de grande surface active qui peut former une mince couche sur l'électrode. La présence d'atomes d'oxygène riche en électron dans sa structure, offre un site de coordination et donc la possibilité d'une complexation en surface à cause de l'interaction des paires d'électrons libres de l'oxygène (base) et des cations métalliques qui contiennent des orbitales vacantes (acide). Certains auteurs [1] ont proposé un modèle où le cation Cu²⁺ (acide peu sévère) interagit avec les atomes d'oxygène de six maillons de PEG (-CH₂-CH₂-O-) formant ainsi une pseudo-couronne de charge globale positive. Cette interaction empêche à la fois le transport des cations du sein de la solution et leur passage au travers de la double couche. Dans ce cas les auteurs s'accordent pour dire qu'une action simultanée d'adsorption et de complexation est à considérer. Le complexe formé serait lié au substrat de cuivre par l'intermédiaire de Cl⁻ adsorbé.

Une interaction des ions du chlore peut encore avoir lieu avec le complexe ci-dessus [37]. Cette interaction conduit à la rupture des liaisons entre l'ion du cuivre et les atomes d'oxygène des maillons du PEG. L'ion libéré avant de se réduire a encore la possibilité de former des complexes avec le chlore (CuCl₂; CuCl₃¹⁻; CuCl⁺; CuCl₄²⁻) alors que l'additif est rejeté dans la solution.

Sur la base de ces données, on a de bonnes raisons de supposer que compte tenu de la structure du polyéthylène glycol celui-ci peut s'adsorber sur le substrat de cuivre et aussi se complexer avec les ions du cuivre. La diffusion des complexes formés est empêchée sur la surface du substrat vers des sites privilégiés de croissance. Toutes ces interactions entre les additifs et l'ion métallique, en formant des espèces ioniques dont les constantes diélectriques sont plus importantes que celle du PEG, modifient les propriétés de l'interface.

I.4 – CONCLUSION

Les travaux que l'on trouve dans la littérature ont été effectués souvent dans des conditions expérimentales différentes avec des additifs différents si bien qu'il est difficile de faire une classification des additifs selon leurs propriétés. Quel que soit le mode d'action d'un additif (adsorption ou complexation), il résulte une compétition entre la croissance latérale et la croissance normale au substrat [16, 38, 39]. Ainsi, quand l'inhibition de la réaction de dépôt du métal intervient, elle favorise un dépôt dense et cohérent. Cette approche pragmatique permet d'établir une relation entre les caractéristiques morphologiques des dépôts et certains paramètres physiques mesurables : la surtension, la densité de courant, la concentration des espèces, l'intensité d'inhibition [9].

CHAPITRE II

DISPOSITIF ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II – DISPOSITIF ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 - INTRODUCTION

Les méthodes électrochimiques classiques ont été utilisées. La structure, la composition et les propriétés d'un revêtement électrochimique dépendent des premières cristallites électrodéposées et donc, la maîtrise des différents paramètres qui influencent la germination et la croissance cristalline s'avère primordiale. Les méthodes stationnaires n'étant pas les mieux adaptées à l'étude des processus d'électrocristallisation, nous avons fait appel aux méthodes transitoires. **La voltamétrie cyclique** qui est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique nous a permis de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se manifester lors du dépôt [40, 41]. **Les méthodes potentiostatiques et galvanostatiques** se sont imposées comme méthodes complémentaires pour l'étude du mécanisme de dépôt, de la cinétique de germination et de croissance du dépôt [42]. **Les mesures d'impédance électrochimique** couplées aux observations microscopiques nous ont permis de mieux appréhender le comportement des revêtements en solution de même que leur morphologie [43-45].

Couplés à ces méthodes électrochimiques, nous avons utilisé différents types de microscopes (optique à balayage, à champ proche) pour connaître l'aspect, la morphologie et la rugosité des dépôts épais. Des analyses en diffraction des rayons X nous ont permis de déterminer leur texture.

II.2 - DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE EXPERIMENTAL

Le dispositif utilisé pour l'étude électrochimique est schématisé sur la figure II.1. Cet appareillage comprend :

Pour l'étude en courant continu, **un potentiostat / galvanostat** (EG & G PAR M273) qui permet d'imposer à l'électrode de travail une tension ou un courant. Un de ces paramètres sera suivi en fonction de l'autre ou du temps. Pour l'étude en courant alternatif, un montage Solartron (**analyseur** en fréquence SI 1260 et **potentiostat** SI 1287) a été utilisé pour les mesures d'impédances électrochimiques.

Un micro ordinateur qui pilote le potentiostat et fait une acquisition numérique et un traitement graphique des données expérimentales.

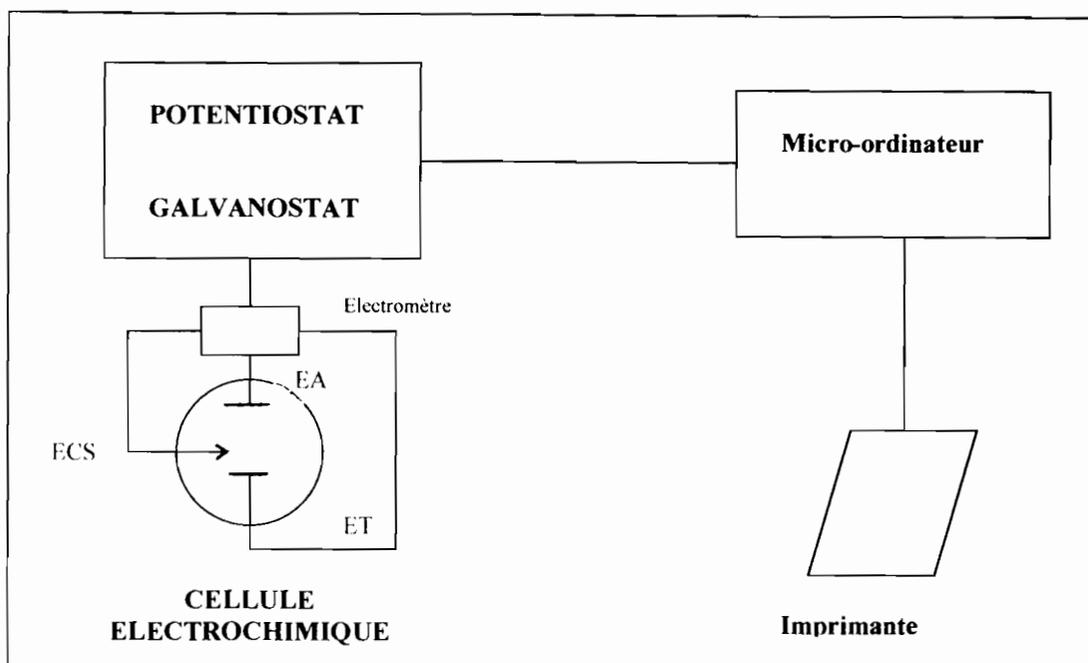


Fig. II.1 : Dispositif expérimental

La cellule de mesure est constituée d'une cuve en pyrex d'un volume utile de 300 ml surmontée d'un couvercle en téflon percé de six orifices permettant le passage des tubes de désaération et des trois électrodes qui sont :

L'électrode de travail (ET), constituée par l'échantillon à étudier c'est-à-dire dans notre cas, le substrat de cuivre pour effectuer les dépôts métalliques.

L'électrode auxiliaire (EA ou contre électrode : CE) qui est constituée d'une matière inerte vis à vis de l'électrolyte. On utilise généralement de l'or ou du platine. Nous avons choisi comme électrode, une grille de platine de grande surface 2,5 cm x 2,5 cm. Elle est disposée parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Elle permet de porter l'électrode de travail hors équilibre.

L'électrode de référence est une électrode à calomel saturé en KCl (ECS). Les tensions appliquées à l'électrode de travail tout au long des expériences sont mesurées par rapport à cette électrode. Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) vaut 0,243 V à 25°C. Sauf indication contraire, tous les potentiels sont mesurés par rapport à cette référence.

II.3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.3.1 - Les solutions

De nombreuses solutions électrolytiques ont été expérimentées depuis 1870 où l'application de l'électrocrystallisation est devenue un procédé industriel. Dans notre cas, l'électrolyte de base est une solution d'acide sulfurique concentrée (H_2SO_4 : 2,2 mol/l). Elle a l'avantage d'avoir une bonne conductivité. Elle nous permet d'abord de négliger la chute ohmique qui pourrait, le cas échéant, induire des erreurs non négligeables sur les courbes de polarisation et d'autre part de supporter de grandes densités de courant et enfin de permettre l'addition de très nombreuses substances organiques. Les solutions de sulfate de cuivre ont une concentration de 0,3 mol/l. La stabilité des bains sulfates est meilleure en milieu acide mais le dégagement d'hydrogène est important et par conséquent le rendement en courant est plus faible. Des additifs ont été rajoutés à l'électrolyte support ou dans la solution contenant Cu^{2+} . Nous avons utilisé des additifs en petite quantité sans contaminer la solution [1, 2, 47]. Il s'agit d'une part du polyéthylène glycol, en abrégé PEG, qui est une macromolécule organique dont la formule est la suivante :



Cette molécule est assez stable et inhibe généralement la réaction cathodique de décharge des ions métalliques. Elle modifie donc les propriétés physico-chimiques du dépôt, en particulier sa structure et son état de surface. Nous utiliserons pour se faire des PEG de longueurs de chaîne variables PEG 10000 ($n \approx 226$), le PEG 4000 ($n \approx 90$) et le PEG 400 ($n \approx 8$) . D'autre part, nous avons ajouté des ions chlorures (Cl^-) en concentration de 50 ppm, car ils sont connus comme brillanters. Cette quantité d'ions chlorures est introduite à partir du chlorure de sodium. Par ailleurs, toutes les solutions sont préparées avec des produits de pureté analytique et de l'eau millipore de conductivité 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$.

II.3.2 - L'électrode de travail

Le substrat servant d'électrode de travail est enrobé dans une résine ne laissant apparaître que la surface utile. Le contact est assuré sur la face arrière par une soudure utilisant de la laque d'argent et un fil électrique protégé par un tube de verre coudé comme le montre la figure II.2. Etant donnée la forte influence de l'état de surface sur la reproductibilité des mesures, il est indispensable de préparer très

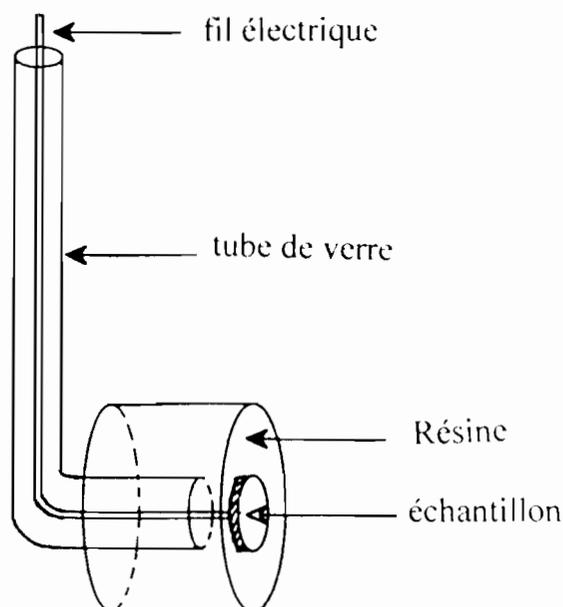


Fig. II.2 : Electrode de travail

soigneusement la surface du substrat. En général, le substrat subit une série de polissages automatiques sur disques abrasifs de plus en plus fins, de granulométrie 240, 600 puis 1200 sous un abondant courant d'eau. L'électrode est ensuite soigneusement polie sur papier feutré très doux enduit de pâte diamantée (6 μm puis 1 μm) avant chaque utilisation de l'échantillon. Elle est rincée avec de l'eau millipore après chaque polissage, et est ensuite placée dans un bain à ultrason pendant cinq minutes environ pour éliminer les particules provenant du polissage. Pour les dépôts épais, les échantillons de cuivre de 1 cm x 1 cm ont été collés sur des tiges supports en laiton. La surface arrière et les cotés de l'échantillon, comme la surface de la tige qui trempent en solution ont été masqués par une peinture isolante pour éviter que le dépôt ne se fasse partout. Les échantillons sont ensuite facilement décollés du support pour les différentes analyses.

II.3.3 - Choix du substrat

L'étude électrochimique du dépôt de cuivre en présence d'additifs organiques est réalisée sur un substrat de cuivre. Avec ce type de dépôt, on observe une tendance à reproduire la base quand l'épitaxie est possible. Ceci simplifie l'étude du processus et on obtient, en général, de bons dépôts cohérents et couvrants mais dont le grain peut être grossier et la surface assez irrégulière en l'absence d'additif.

L'électrode de travail est un barreau de cuivre de pureté 99,999 N et de section circulaire de $0,28 \text{ cm}^2$. Les dépôts épais ont été réalisés sur des plaquettes de 1 cm^2 et de pureté 99,9 N.

II.4. METHODES EXPERIMENTALES A COURANT CONTINU

II.4.1 - Voltamétrie cyclique

Elle consiste à imposer à l'électrode de travail une variation de tension d'électrode E et à mesurer l'évolution temporelle de la densité de courant i qui traverse le système électrochimique. En voltamétrie à balayage linéaire, la tension d'électrode E suit une loi affine de la variable t :

$$E = E_1 - vt - R i$$

E_1 : tension imposée à l'instant initial

v : vitesse de balayage de potentiel

Ri : chute ohmique entre les électrodes de travail et de référence

La bonne conductivité des électrolytes utilisés nous permet de négliger la chute ohmique qui pourrait entraîner une déformation de la courbe intensité-potentiel.

Le balayage cyclique de potentiel va d'un potentiel anodique E_1 relatif au système étudié, vers un potentiel cathodique d'inversion E_2 choisi préalablement puis on revient au potentiel de départ E_1 . Au potentiel E_1 le substrat doit être libre d'espèces électrodéposées. La courbe intensité-potentiel enregistrée est un

voltamogramme. Les voltammogrammes enregistrés qui peuvent être simples ou complexes, donnent des renseignements qualitatifs sur la cinétique de germination et le type de croissance des germes électrodéposés. En effet, il n'existe pas de théorie rendant compte quantitativement de ces courbes. Elles permettent simplement [13, 48] :

- la détermination des potentiels de déposition et de dissolution d'un métal ou de décharge du proton.
- le type de cristallites formées (2D ou 3D).
- le contrôle cinétique de la croissance (diffusion ou activation).

Sur la figure II.3, sont représentés deux voltammogrammes types avec ou sans nucléation. Dans tous les cas, lorsqu'on effectue ces types de balayages cycliques, il se produit à la surface de l'électrode de travail la réduction de l'ion

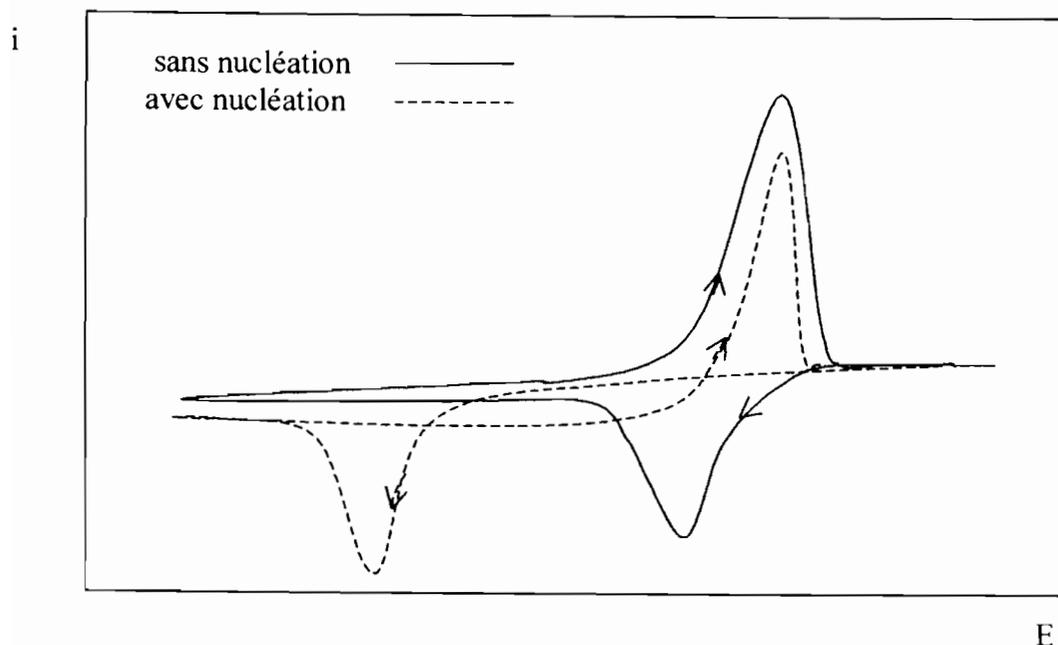


Fig. II.3 : Voltammogrammes avec ou sans nucléation

métallique à étudier et ensuite l'oxydation de l'espèce éventuellement produite lors de cette réduction. Le domaine de potentiel exploré est choisi de sorte qu'aucune réaction électrochimique parasite n'interfère avec celle étudiée.

II.4.2 - Les méthodes potentiostatiques

Les courbes **Intensité-Temps** permettent d'étudier la variation du courant en fonction du temps à potentiel constant, pour différentes valeurs de ce potentiel. Ce type de courbe permet de suivre le dépôt à potentiel imposé. La tension initiale E_1 du signal rectangulaire imposée à l'électrode de travail, est choisie sur le voltamogramme dans une zone de tension où le substrat est libre d'espèces électrodéposées. La tension finale E_2 est choisie de la même manière dans une zone allant des premiers instants du dépôt au dépôt massif. Cette méthode s'impose pour les études de la germination.

Lorsqu'il y a un phénomène de germination et de croissance des germes formés, l'évolution théorique du courant en fonction du temps, en seconde, est donnée par la figure II.4. Pour $t < t_0$, la courbe correspond à la décharge de la double couche électrique et à la formation des germes. L'évolution du phénomène se fait en un temps très court de l'ordre de quelques millisecondes. Pour $t_0 < t < t_m$, la courbe croît et correspond à la croissance des germes isolés. Rappelons que dans le cas où la

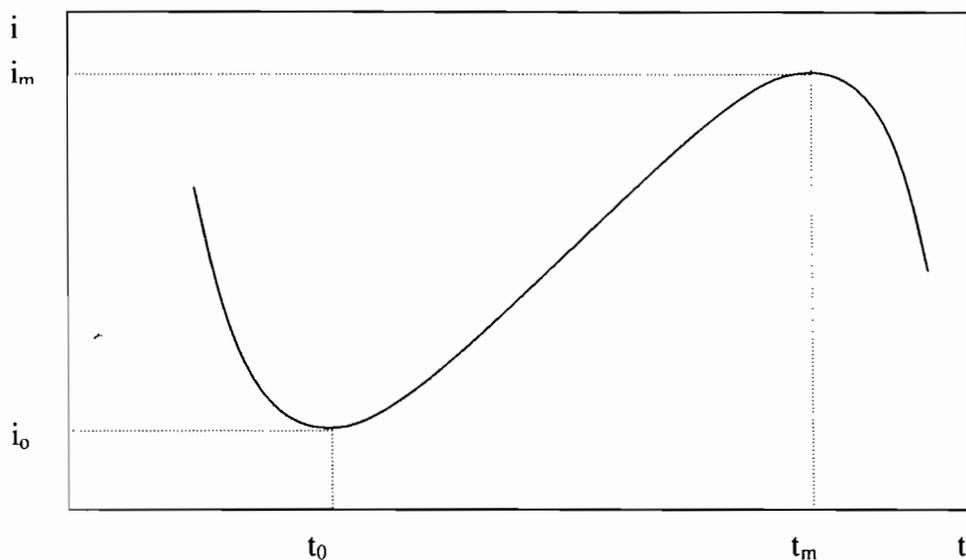


Fig. II.4 : Allure théorique d'un transitoire i-t

formation du dépôt se fait par l'intermédiaire d'une nucléation, le courant passe par un maximum (I_m). Il apparaît que le temps t_m nécessaire pour atteindre I_m , diminue avec la surtension. Initialement, le nombre de centres de croissance est fonction de la

surtension. Plus la surtension est forte, plus leur nombre sera important. L'intensité enregistrée est quant à elle, directement proportionnelle au nombre de centre de croissance. Dans les premiers instants, la croissance des centres se fait par incorporation des nouveaux atomes parallèlement et perpendiculairement à la surface. Le courant augmente rapidement car la surface de ces centres, donc la surface disponible pour le dépôt, augmente vite. Au maximum du transitoire (I_m, t_m) on enregistre une coalescence des centres de croissance. A ce stade, la croissance du dépôt se fait uniquement par incorporation des atomes perpendiculairement à la surface. Si la cinétique de la réaction est sous transfert de charges, on enregistre une stabilisation directe du courant. Si la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert de masse, comme dans le cas du dépôt de cuivre, le courant diminue car il y a appauvrissement interfacial, avant de se stabiliser à sa valeur limite i_l pour $t > t_m$. La partie ascendante d'un transitoire est donc due à la nucléation d'un nombre de germes qui sont encore centres de croissance isolés. L'exploitation de cette partie permet de déterminer les lois cinétiques de germination décrites dans le chapitre précédent.

On constate que lorsqu'il y a croissance dendritique (1D), le courant croît sur des temps longs (cette fois-ci exprimés en minutes) comme le montre la figure II.5.

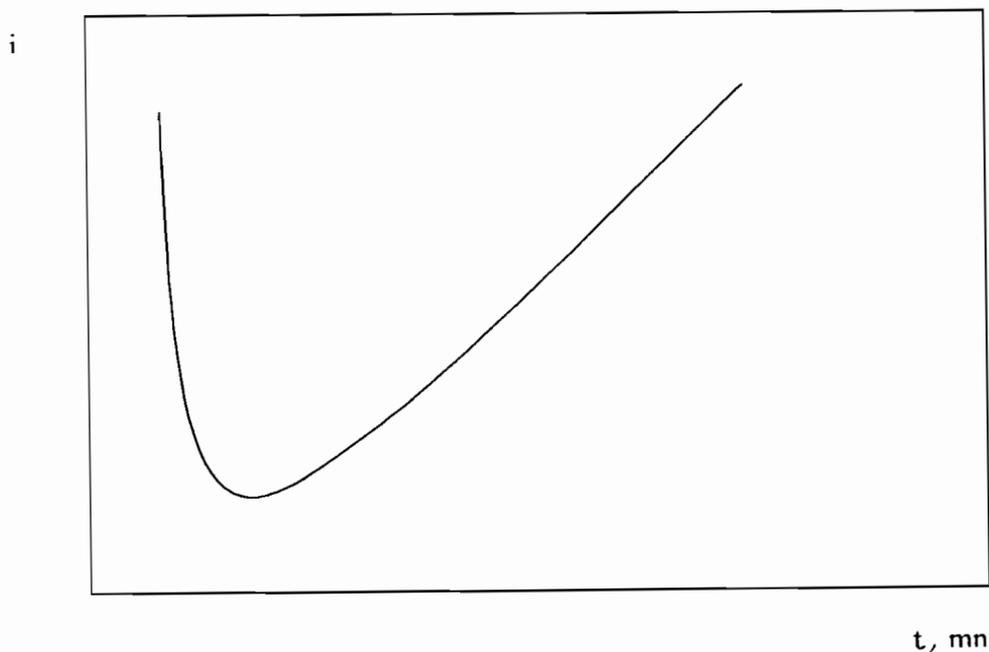


Fig. II.5 : Transitoire correspondant à la formation de dendrites

II.4.3 - Les méthodes galvanostatiques

De même, les **courbes Potentiel-Temps** permettent d'étudier la variation de la tension d'électrode en fonction du temps à intensité imposée. Pour une réaction électrochimique simple dont la cinétique est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives, le nombre d'électrons échangés et le coefficient de diffusion peuvent être déterminés par l'analyse des courbes $E \text{ (Volt)} = f(t, \text{seconde})$ [49].

II.5 - METHODES DE MESURE EN COURANT VARIABLE

En électrochimie, les mesures d'impédances électrochimiques sont très riches de possibilités et donc très utilisées pour l'étude cinétique et les mécanismes des systèmes électrochimiques aussi bien que pour caractériser les diverses interfaces électrodes/solutions. C'est la raison pour laquelle cette technique est utilisée dans des domaines aussi variés que, les phénomènes d'électrodéposition, de corrosion, de dissolution anodique de semi-conducteurs, des accumulateurs, et de la synthèse électrochimique. Nous nous sommes particulièrement référés aux ouvrages J.P. Diard et al. [44], et J.R. Macdonald [45].

Dans la pratique une mesure d'impédance électrochimique peut s'effectuer en divers points (E_0, I_0) stationnaires de la courbe de polarisation. On surimpose alors au potentiel E_0 , une tension alternative de fréquence f ($\omega = 2\pi f$) et de faible amplitude (ΔE), figure II.6. L'étude de la réponse en intensité qui est aussi sinusoïdale et d'amplitude (ΔI) montre que celle-ci est déphasée par rapport au potentiel d'un angle ϕ . En faisant varier la fréquence de mesure, il y a pour chaque fréquence une valeur de l'impédance qui sera définie par son module $|Z| = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ et son déphasage ϕ . L'ensemble de ces valeurs constitue le diagramme d'impédance effectué en un point de la courbe de polarisation.

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$$

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$$

$$|Z|(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad Z(\omega) = \frac{\Delta E \sin(\omega t)}{\Delta I \sin(\omega t + \phi)}$$

$$Z' = Z_{réel}$$

$$Z'' = Z_{imaginaire}$$

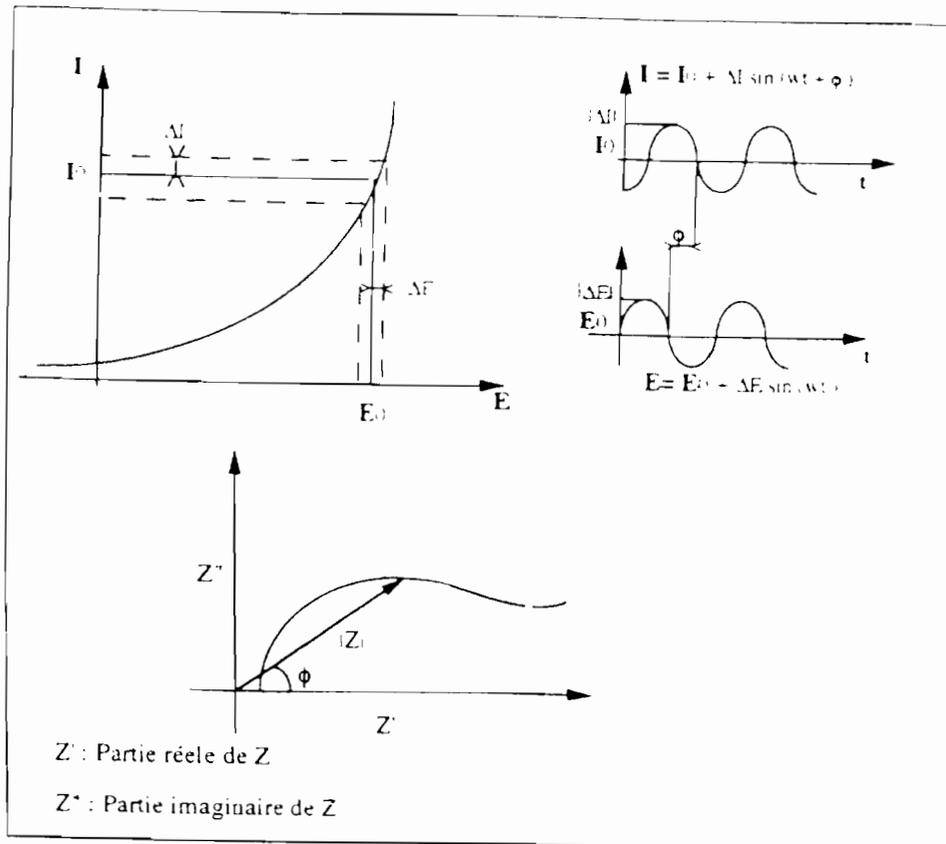


Fig. II.6 : Principe de la mesure d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique, parce qu'elles sont des analyses en fréquence de la réponse à une perturbation, permettent l'identification de processus électrochimiques élémentaires ayant des vitesses différentes. On peut par exemple décomposer le processus électrochimique global et mettre en évidence, selon le domaine de fréquence analysé : la charge de la double couche, le transfert de charge, la limitation de la cinétique par le transfert de matière ou encore des phénomènes de relaxation d'espèces adsorbées à la surface de l'électrode.

Une cellule électrochimique peut être parfois représentée par un modèle construit à partir de dipôles purement électroniques. Dans ce cas, l'interface d'une électrode fonctionne comme un circuit électrique avec des résistances, des capacitances, des inductances. On peut donc essayer de trouver un circuit équivalent au système électrochimique étudié. La validité de ce circuit peut être testée par l'examen de divers diagrammes dont les plus utilisés sont :

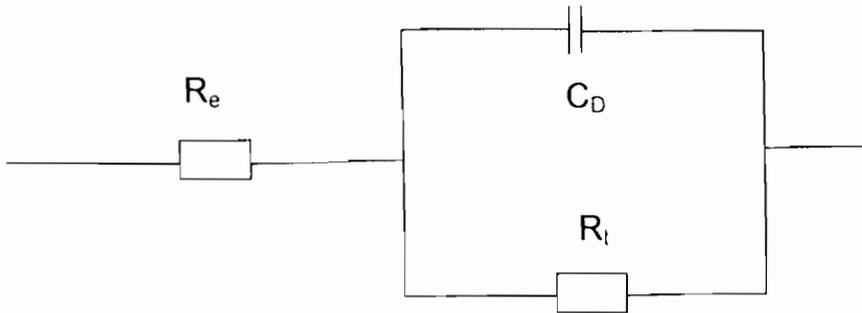
- la représentation de Nyquist, figure II.8 qui consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance ($-Z_{im}$) en fonction de la partie réelle ($Z_{ré}$). Lorsque le circuit électrique équivalent correspond à celui de la figure II.7, la courbe $-Z_{im} = f(Z_{ré})$ est un demi-cercle centré sur l'axe des réels dont le diamètre est limité par les deux points d'abscisses $Z_1 = R_s$ et $Z_2 = R_s + R_t$. La capacité de la double couche est obtenue au maximum de l'arc à partir de la relation $2\pi f R_t C_d = 1$.

- la représentation de Bode (fig.II.9) où l'on distingue d'abord celle de Bode-Module qui montre le tracé du module de l'impédance en fonction de la fréquence : $\log|Z| = f(\log f)$ et puis la représentation de Bode-Phase où l'on trace l'angle de déphasage en fonction de la fréquence : $\phi = f(\log f)$

Ainsi, par ajustement aux données expérimentales, on peut déterminer les valeurs de chaque composante. Ces diagrammes permettent de déterminer les trois grandeurs caractéristiques qui sont :

- R_e : résistance de l'électrolyte
- R_t : résistance de transfert de charges
- C_d : capacité de la double couche

Dans tous les cas on détermine les paramètres R_s , R_t et C_d à l'aide d'un logiciel approprié en utilisant les valeurs expérimentales et en postulant le circuit électrique équivalent. Les calculs en fait, sont effectués non pas avec une capacité pure d'impédance $Z = (Cj\omega)^{-1}$, mais avec un élément à phase constante d'impédance $Z = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n}$. Lorsque $n = 1$, on identifie Q avec une capacité pure C . Les éléments à phase constante sont généralement introduits dans les circuits équivalents lorsque les diagrammes de Nyquist sont excentrés. D'un point de vu physique, ces distorsions sont en relation avec diverses inhomogénéités de la surface.



R_e : Résistance de l'électrolyte
 C_D : Capacité de double couche
 R_t : Résistance de transfert de charge

Fig. II.7 : Circuit électrique équivalent

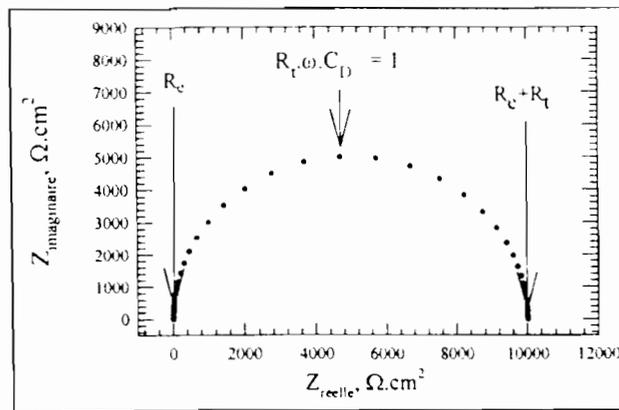


Fig. II.8 : Représentation de Nyquist

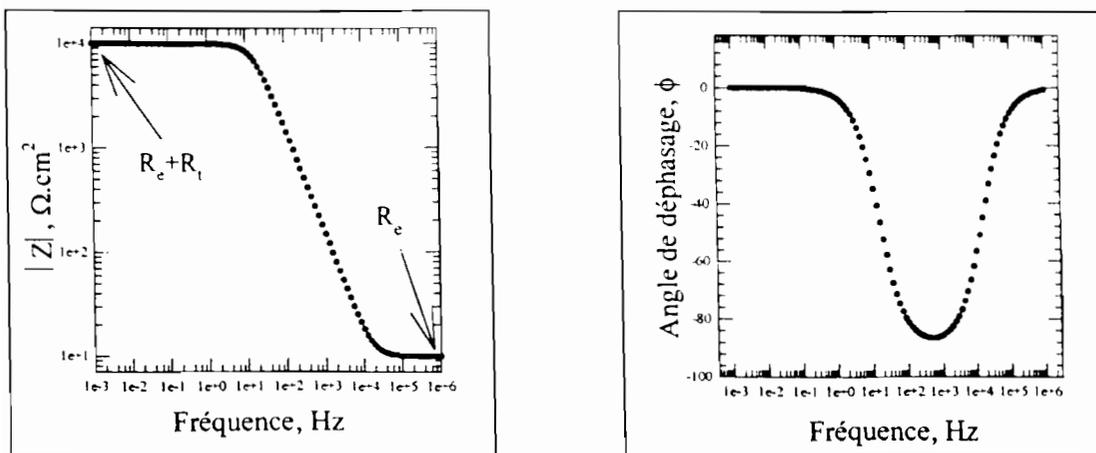


Fig. II.9 : Représentation de Bode

II.6 - LES METHODES NON ELECTROCHIMIQUES

II.6.1 - Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans le dépôt. L'appareil de mesure est un D5000 de SIEMENS [50]. Dans notre cas, l'emploi de la diffraction de rayons X rasants est nécessaire compte tenu de la faible épaisseur des revêtements. De cette façon les rayons X pénètrent moins profondément dans le matériau, et l'on peut caractériser la surface du matériau. On peut donc ainsi étudier des couches minces jusqu'à quelques centaines de couches atomiques. La diffraction en incidence rasante est obtenue en ajoutant au montage conventionnel (θ - 2θ) des fentes de Soller.

Les raies caractéristiques utilisées proviennent des transitions électroniques d'une anticathode de cuivre :

$$\lambda_{k-L_2} = 1,5405 \text{ \AA} \qquad \lambda_{k-L_3} = 1,5443 \text{ \AA} \qquad \lambda_{k-M} = 1,3922 \text{ \AA}$$

La raie k-L₂ est accompagnée des raies k-L₃ et k-M, d'intensité notable. On obtient des raies supplémentaires de diffraction correspondant aux différentes longueurs d'onde des rayons X. La loi de Bragg qui rend compte de cette réflexion, indique que chaque radiation contenue dans le diagramme de diffraction engendre son propre diagramme. Pour obtenir un faisceau monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, on utilise un monochromateur arrière.

Les spectres de diffraction de rayons X représentent le nombre de coups détectés par un compteur à scintillation en fonction de l'angle (θ - 2θ). La position de l'intensité de chaque raie permet de caractériser l'échantillon ou de déterminer les orientations préférentielles des plans de symétrie du réseau cristallin. On peut alors identifier les phases en présence et calculer les paramètres des mailles élémentaires.

Les dépôts de métaux et d'alliages peuvent prendre, pendant leurs formations, une texture, c'est-à-dire une orientation cristallographique préférentielle par rapport à une direction de l'espace. La détermination des orientations préférentielles se fait habituellement par comparaison des intensités relatives des raies de diffraction de rayons X avec celles des fichiers de poudre JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) qui constitue une base de données. Cette méthode donne une idée générale de la texture de l'échantillon.

II.6.2 - Mesure de la texture d'un dépôt métallique

Bérubé et L'Espérance [46] proposent une méthode simple permettant de quantifier cette texture ; cependant, une précaution doit être prise. En effet une orientation préférentielle peut apparaître à cause de la position de l'échantillon par rapport à la source de rayons X. L'appareil utilisé n'est pas équipé du berceau d'Euler qui permet une collecte des résultats en trois dimensions. Il est donc nécessaire de réaliser une comparaison entre au moins deux spectres effectués respectivement en imposant une rotation de 90° à l'échantillon par rapport à l'axe φ . Lorsque les deux spectres sont identiques, la méthode peut être appliquée puisque l'orientation préférentielle ne se situe pas dans le plan mais par rapport au substrat. Cette méthode consiste à calculer, pour chaque raie la diffraction sur le spectre, le rapport (en pourcentage) :

$$R_1(hkl) = \frac{I(hkl)_s}{\sum_i^j I(h_i k_i l_i)_s} * 100$$

Avec $I(hkl)_s$ l'intensité des raies (hkl) et $\sum_i^j I(h_i k_i l_i)_s$, la somme des intensités des « j » raies de diffraction enregistrées.

Le rapport R_1 est ensuite comparé au spectre de référence JCPDS du métal considéré. On obtient ainsi un deuxième rapport R_2 :

$$R_2(hkl) = \frac{I(hkl)_p}{\sum_i^j I(h_i k_i l_i)_p} * 100$$

Avec $I(hkl)_p$, l'intensité d'une raie de diffraction du spectre de référence.

Le « coefficient de texture », TC (hkl) pour la diffraction (hkl) est ainsi défini par le rapport suivant :

$$TC(hkl) = \frac{R_1(hkl)}{R_2(hkl)}$$

Une valeur de TC supérieur à 1 indique une orientation préférentielle du plan (hkl) par rapport à la distribution aléatoire de l'échantillon de référence. Il est possible de définir une texture relative par le «coefficient de texture relative», RTC(hkl). Ce coefficient se définit par le rapport suivant :

$$RTC(hkl) = \frac{TC(hkl)}{\sum_i^j TC(h_i, k_i, l_i)}$$

II.6.3 - Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy) est une technique qui permet d'obtenir une image de la surface des matériaux avec une résolution pouvant atteindre l'échelle atomique. Le microscope utilisé est un microscope Autoprobe CP de Park Scientific Instrument. Les images sont traitées à partir du logiciel Proscan [39, 51, 53].

La méthode est basée sur le déplacement d'une micropointe liée à un bras flexible qui balaie la surface d'un échantillon. Les forces, attractives ou répulsives, générées par l'interaction entre la micropointe et les atomes de la surface provoquent la déflexion de ce bras. Cette déflexion est détectée par un système optique utilisant un faisceau laser. Le faisceau laser vient frapper la face arrière du levier. La réflexion du faisceau est mesurée par une photodiode, sa position étant proportionnelle à la déflexion du levier et donc également à la force appliquée au levier. Une image de la topographie de la surface est ainsi générée et enregistrée sur l'ordinateur qui pilote le microscope. Le principe de fonctionnement de cet appareil est résumé par le schéma ci-dessous de la figure II.10 :

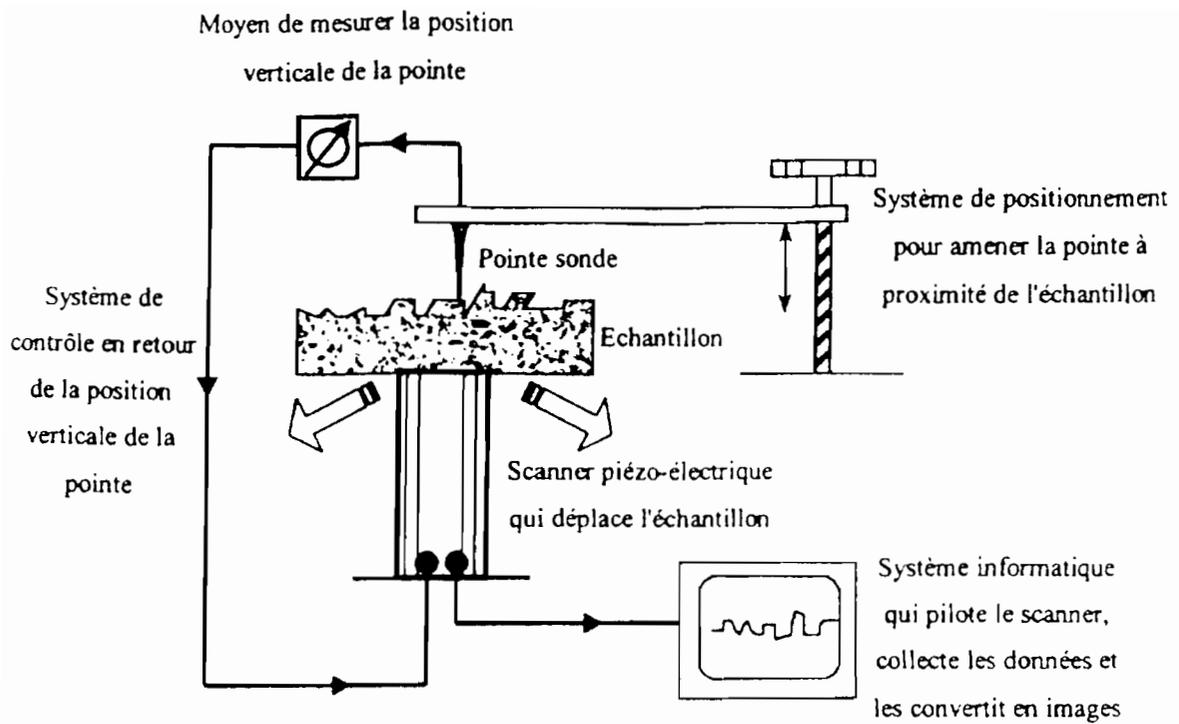


Fig. II.10 : Principe de la microscopie à force atomique

Deux méthodes de travail sont possibles : hauteur constante et force constante. Dans le mode hauteur constante, la pointe balaye rapidement la surface dans un plan horizontal. On mesure la force en chaque point pour reconstituer une image $f(x,y)$. Si la surface à analyser est très tourmentée, la pointe risque de se casser. On enregistre alors les images à force constante. Pendant le balayage dans le plan (x,y) , la force est mesurée et comparée à une force de référence. Une boucle d'asservissement régule les déplacements en Z afin de maintenir la force constante et égale à la référence. On obtient alors une image $Z(x,y)$. Quoi qu'il en soit, on comprend que l'AFM est le microscope de choix pour étudier des métaux composés de particules très petites et donc pour mesurer la rugosité. La rugosité rms (root mean squared) est calculée suivant la formule ci-dessous utilisant le déplacement Z du tube piézo-électrique pour les N points de l'image et en le comparant au déplacement moyen \bar{Z} :

$$\text{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{Z})^2}{N-1}}$$

II.6.4 - Spectroscopie par reflectance

La spectroscopie par reflectance ou l'ellipsométrie est une méthode d'analyse qui permet de mesurer des constantes optiques des métaux et la cinétique de croissance d'autres substances sous forme de films dont les propriétés optiques sont différentes du matériau compact [54, 58]. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière polarisée après réflexion en incidence oblique sur la surface à étudier. En effet, la réflexion d'une lumière polarisée linéairement donne une lumière polarisée elliptiquement parce que les composantes // et \perp sont réfléchies avec des amplitudes et des angles de phase différents. Cette méthode non électrochimique permet cependant d'étudier des phénomènes d'adsorption en milieu liquide. La détermination des changements ci-dessus permet d'obtenir :

- les paramètres optiques de la surface réfléchissante si celle-ci n'est recouverte d'aucun film superficiel,
- l'épaisseur et l'indice de réfraction du film transparent recouvrant éventuellement cette surface.

Pour se faire les conditions suivantes doivent être respectées :

- éviter que les propriétés optiques de la solution soient perturbées
- il ne faut pas de réaction mettant en jeu des espèces adsorbées

En cas d'adsorption d'espèce sur la surface, une modification des paramètres optiques est alors enregistrée. C'est dans le but de déterminer si l'adsorption des espèces organiques sur l'électrode était à l'origine de leur influence sur le dépôt que nous avons utilisé cette méthode en faisant des mesures au cours du temps, au potentiel de repos, dans la solution avec ou sans additif. Signalons toutefois que les mesures ont été effectuées en solution désaérée, pour éviter une oxydation de l'électrode avec l'oxygène dissous et donc une modification des paramètres au cours du temps.

L'appareil représenté sur la figure II.11 est un ellipsomètre de zéro dans la configuration suivante : source lumineuse, polariseur, compensateur, échantillon, analyseur, filtre 6328 Å et photodétecteur. Le compensateur introduit une différence de phase entre les composantes parallèle (//) et perpendiculaire (\perp) de la lumière, et

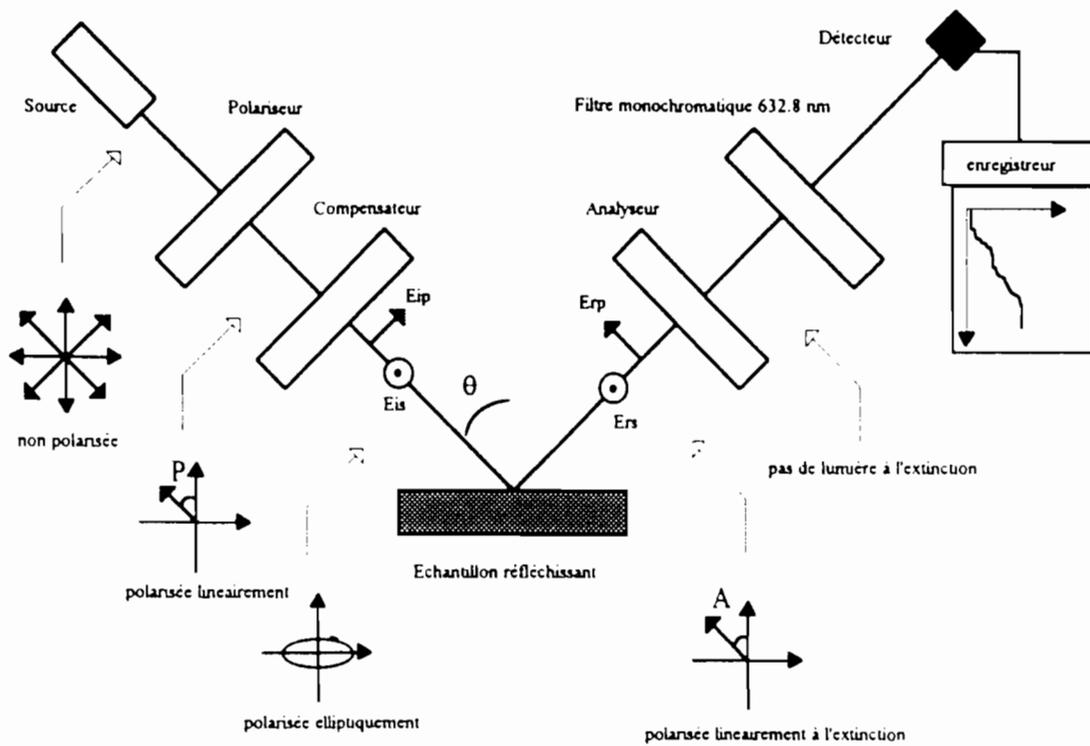


Fig. II.11 : Schéma d'un ellipsomètre de zéro

donc transforme une lumière polarisée linéairement en une lumière polarisée elliptiquement. La figure II. 12 montre la cellule d'analyse et le système d'injection de l'additif.

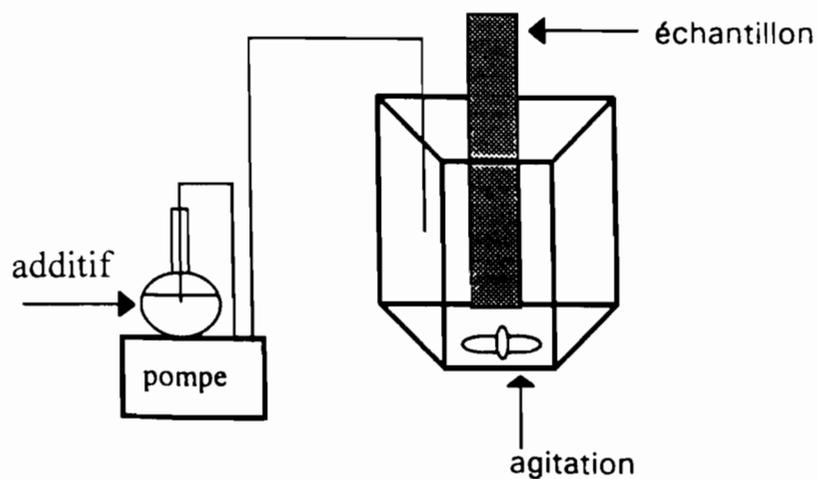


Fig. II.12 : Cellule d'analyse et système d'injection

L'ajustement simultané des angles P du polariseur et A de l'analyseur, pour un angle du compensateur fixé de manière à annuler l'intensité lumineuse réfléchie (principe de l'ellipsomètre de zéro), permet d'atteindre les deux paramètres ellipsométriques : Δ (différence de phase) et Ψ (différence d'amplitude).

CHAPITRE III

ETUDE EN COURANT CONTINU

III – ETUDE EN COURANT CONTINU

III.1 - ETUDE PRELIMINAIRE : DECHARGE DU PROTON SOUS L'INFLUENCE DU PEG ET DE Cl^-

L'étude des mécanismes d'électrocristallisation d'un métal à partir de son sel métallique est souvent complexe, les mécanismes pouvant être entre autre influencés par la concentration en sel métallique, le pH de la solution, l'électrolyte support, les conditions électrochimiques (potentiel ou courant imposé...). Les rôles joués par le substrat et son état de surface sont également prépondérants car ils interviennent sur les premiers instants de l'électrocristallisation et vont influencer l'adhérence substrat/dépôt ainsi que sur la morphologie de ce dernier. Notons enfin que l'ajout d'additif dans la solution, même en quantité faible, ne fait qu'augmenter la complexité de l'étude car comme nous l'avons vu, ces espèces peuvent intervenir sur le transfert de charge et/ou le transfert de masse du cation à réduire. En effet, les additifs peuvent aussi bien s'adsorber sur la surface de la cathode et donc modifier le transfert de charge ou complexer les cations en solution et intervenir ainsi sur leur transfert de masse.

La complexité des mécanismes d'électrodéposition nécessite souvent une étude préliminaire sur le substrat dans l'électrolyte support. Cette étude doit permettre en premier lieu de vérifier que la solution ne contient pas d'espèces électroactives autre que l'oxygène dissous et le proton. Il faut à ce stade signaler que :

- La réduction de l'oxygène apparaît bien souvent comme peu gênante car cette espèce est en faible concentration dans la solution et sa réduction est contrôlée par la diffusion sous faible courant.

- La réduction du proton en H_2 est une réaction concurrente qui produit des courants importants. Elle intervient souvent lors de la formation des dépôts métalliques. En effet H^+ étant plus oxydant que la plupart des cations des métaux, va se réduire dans la même zone de potentiel que ces derniers, voire dans une zone plus anodique. C'est une réaction parasite gênante sur bien des plans :

- elle engendre une compétition pour les sites en surface entre H^+ et les cations métalliques à réduire,

- la consommation de H^+ provoque une augmentation locale du pH à l'interface ce qui peut modifier le mécanisme de réduction du cation,
- l'incorporation de bulles d'hydrogène dans le dépôt métallique lors de sa formation, provoque la fragilisation du dépôt,
- une baisse importante du rendement de courant est aussi enregistrée (rapport du courant efficace sur le courant total).

Ce chapitre présente également l'étude de différents additifs dans l'électrolyte support en absence de cations métalliques, dans le but :

- de vérifier si ces additifs ne sont pas électroactifs,
- de voir s'ils ont une influence sur la formation du dépôt métallique par suite de leur adsorption à la surface du substrat. Dans ce cas, lors de la réduction du proton une modification du transfert de charge devrait également intervenir et entraîner un déplacement de la courbe cathodique liée à cette réduction.

III.1.1 - Influence du polyéthylène glycol (PEG)

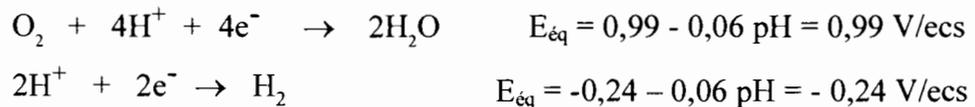
Ces études ont été menées sur un substrat de cuivre dans l'électrolyte support (solution S_0), c'est-à-dire la solution d'acide sulfurique concentré 2,2 M. Les voltammogrammes ont été enregistrés à une vitesse de 20 mV/s, le balayage en potentiel s'effectuant à partir du potentiel à courant nul vers -1 V. Des ajouts de 1 g/l de PEG 400 ; 4000 et 10000 ont été effectués dans la solution S_0 , les nouvelles solutions obtenues étant repérées successivement par : S_{400} , S_{4000} et S_{10000} . Ces faibles ajouts de PEG n'ont pas modifié le pH de la solution.

Les potentiels d'abandon du cuivre immergé dans les différentes solutions sont regroupés dans le tableau III.1 ci-dessous. Ces potentiels sont fortement liés à l'état de surface de l'électrode et de ce fait, peuvent varier d'une mesure à l'autre. Néanmoins la variation maximale enregistrée est négligeable puisqu'elle s'élève à 30 mV. L'ajout du PEG en solution ne modifie pas ces potentiels (E_{cor}).

Solutions	S ₀	S ₁₀₀₀₀	S ₄₀₀₀	S ₄₀₀
E _{cor} (mV)	- 71	- 100	- 72	- 94

Tableau III.1 : Variation du potentiel de corrosion du cuivre dans différentes solutions

La courbe (S₀) de la figure III.1 montre un voltamogramme sur cuivre à partir de la solution S₀ ne contenant pas l'additif. Le courant mesuré est quasiment nul jusqu'à -700 mV, potentiel pour lequel le courant de réduction augmente. Un dégagement gazeux intense se produit pour des potentiels plus cathodiques. Comme nous l'avons signalé auparavant, les espèces électroactives dans l'électrolyte support sont l'oxygène dissous et le proton avec les mécanismes globaux de réduction suivant :



La réduction de l'oxygène intervient théoriquement avant celle du proton et devrait se produire dès 990 mV. Cependant, la courbe expérimentale ne présente aucun courant important avant -700 mV. Un agrandissement en échelle logarithmique de cette courbe montre néanmoins un courant stable, faible quel que soit la valeur du potentiel. Il est de l'ordre de 10⁻⁵ A cm⁻². Ce courant peut être attribué à la réduction de l'oxygène dissous. Le potentiel de -700 mV à partir duquel sur la courbe expérimentale une réduction importante est obtenue, correspond au potentiel de réduction de H⁺ sur le cuivre. Une surtension de réduction de - 460 mV est obtenue, indiquant que la réaction de réduction a une cinétique plutôt lente.

Des expériences réalisées en solutions désaérées ont donné des courbes similaires si ce n'est une valeur plus faible (6.10⁻⁷ A cm⁻²) du courant de réduction précédemment attribué. Le courant est devenu très faible en milieu désaéré et indique

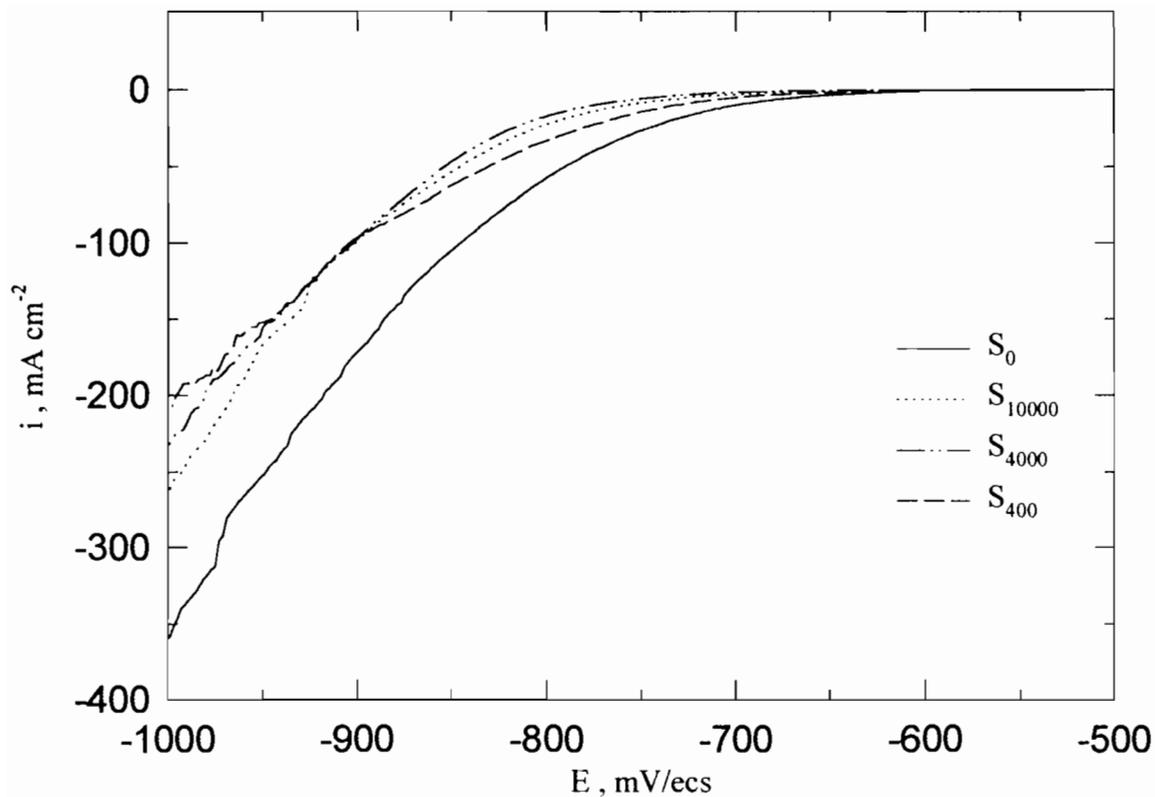


Fig. III.1 : Effet des additifs sur l'évolution de l'hydrogène

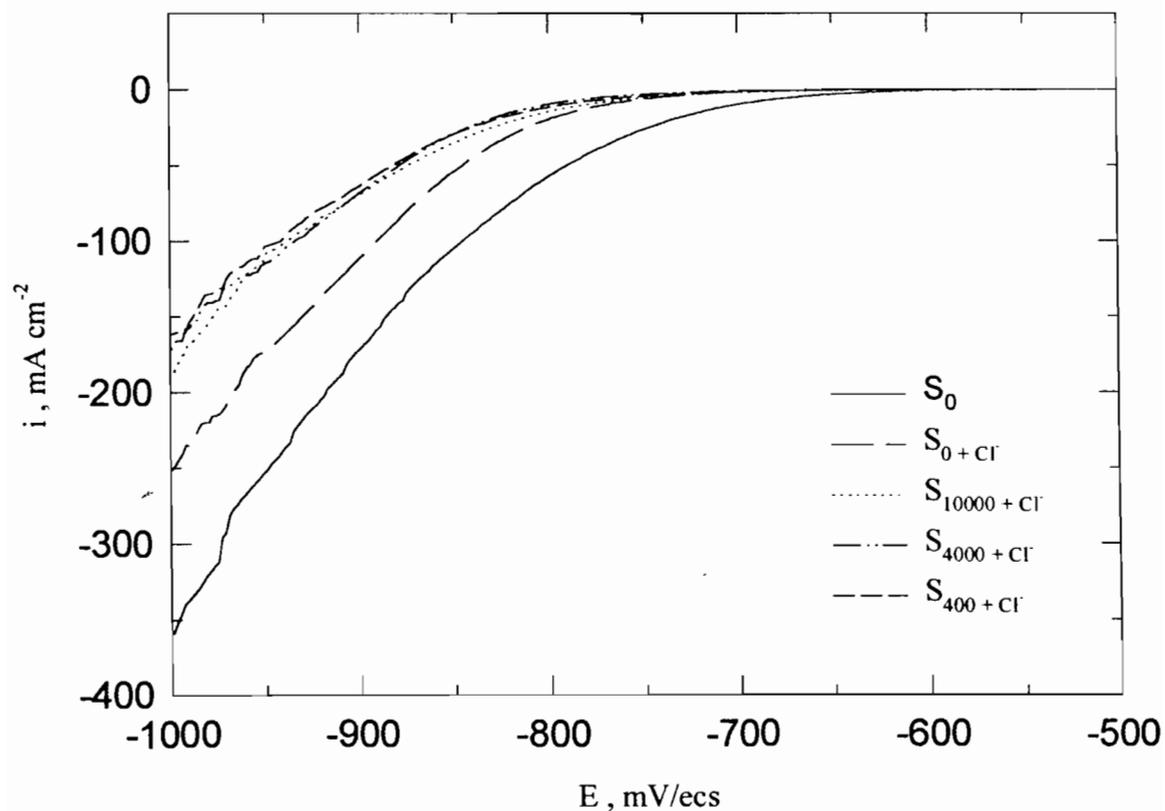


Fig. III.2 : Effet des additifs en présence des ions chlorures sur l'évolution de l'hydrogène

la réduction de traces d'oxygène et d'impuretés de la solution. L'oxygène dissous ne modifiant pas les résultats, nous avons choisi de continuer les expériences en milieu aéré ce qui correspond mieux à la réalité des bains industriels.

En présence d'additif (courbes : (S₁₀₀₀₀), (S₄₀₀₀) et (S₄₀₀) de la figure III.1) aucun courant cathodique supplémentaire n'est enregistré avant environ -800 mV, ce qui indique que le PEG n'est pas électroactif dans cette zone de potentiel. Néanmoins, les additifs présents dans la solution ont une influence puisque la réduction du proton est **déplacée vers une zone de potentiel plus cathodique**. On remarque également une **modification de la pente cathodique** de ces trois courbes par rapport à celle enregistrée sans additif. L'action de l'additif sur la réduction du proton ne pouvant intervenir par l'intermédiaire d'une complexation de celui-ci, **l'influence du PEG** doit être envisagée par son adsorption sur l'électrode. Néanmoins la modification de la pente cathodique en présence d'additif semble montrer que l'adsorption de ce dernier sur l'électrode n'est pas purement bloquante (type peinture) [44]. On doit à ce stade envisager une **adsorption active** de l'additif c'est à dire une intervention de l'additif dans le mécanisme de réduction quand la réaction devient possible.

III.1.2 - Effet simultané du PEG et de l'ion chlorure

L'ion chlorure est souvent ajouté comme brillanteur dans les bains d'électrolyse du cuivre. Nous avons donc étudié dans un premier temps l'effet de l'ion chlorure seul en milieu acide, puis son effet couplé à celui du PEG.

La figure III.2 montre les voltamogrammes enregistrés dans les mêmes conditions que la figure III.1 avec un ajout d'ions chlorures dans l'électrolyte support (courbe S_{0 + Cl⁻}) et les solutions contenant du PEG (courbes S_{10000 + Cl⁻}, S_{4000 + Cl⁻} et S_{400 + Cl⁻}). La courbe (S_{0 + Cl⁻}) obtenue en présence d'ions Cl⁻ seuls a la même allure que celle enregistrée avec l'électrolyte support sans additif (S₀), si ce n'est l'apparition d'une **surtension de réduction** du proton de 60 mV **plus importante** qu'en absence d'ion Cl⁻. La réaction d'évolution de l'hydrogène sur cuivre est donc inhibée en présence de Cl⁻. Par ailleurs **aucune modification de la pente** n'a été observée. Sachant qu'il n'y a pas modification du pH de la solution, on peut penser

que l'action de Cl^- a lieu seulement par son adsorption sur la surface de l'électrode et que celle-ci est purement **bloquante**. Dans ce cas le taux de recouvrement θ de la surface occupé par Cl^- peut être calculé par le déplacement des courbes de polarisations cathodiques [2, 8, 23, 50] :

$$\theta = 1 - \frac{j_{\text{add}}}{j}$$

où : j_{add} et j sont respectivement les densités de courant enregistrées avec et sans additif.

Expérimentalement on détermine un taux d'occupation θ relativement faible de l'ordre de 34%. Bien que l'adsorption d'une espèce soit fortement liée à la nature du substrat, il est intéressant de noter que des résultats similaires ont été déterminés dans le même milieu (H_2SO_4 0,5 M + 0,5 M de Cl^-), mais sur acier [86]. Les auteurs ont montré que l'adsorption de Cl^- était lente sur ce substrat et que le taux d'occupation θ des sites en surface variait de 15 à 60 % au bout de 20 min, pour se stabiliser aux environs de 80% après 1 h en solution.

Quand il y a ajout simultané de PEG et de Cl^- (courbes $S_{10000} + \text{Cl}^-$, $S_{4000} + \text{Cl}^-$ et $S_{400} + \text{Cl}^-$), une **nouvelle inhibition** du courant de réduction du proton est observée. Cette inhibition est du même ordre de grandeur, quelle que soit la longueur de la chaîne du polyéthylène. Néanmoins cette inhibition est plus importante que celle obtenue avec PEG seul (cf. fig.III.1 : S_{10000} , S_{4000} et S_{400}) ou Cl^- est seul. Par ailleurs, et à l'inverse de l'effet du PEG **seul** en solution, les courbes cathodiques ont dans ce cas toutes des **pentés parallèles**. Il y a donc un effet de **synergie** important entre le PEG et l'ion chlorure, mais il semble néanmoins que **l'ion chlorure orchestre la réaction et impose son mécanisme**.

III.1.3 - Conclusion

Le tableau III.2 ci-dessous, issu des figures III.1 et III.2, résume l'influence des différents additifs sur le substrat de cuivre, par comparaison entre les réactions de réduction du proton avec et sans additif. En effet, à pH égal, le proton ne

pouvant pas être complexé en solution, si une action de l'additif sur cette réaction a lieu, elle ne peut être envisagée qu'à cause de l'adsorption de l'additif sur la surface de l'électrode de cuivre. Dans ce tableau on trouve en colonne 1 les différentes solutions étudiées, en colonne 2 les valeurs du courant pour un potentiel de -900 mV, en colonne 3 les surtensions de réduction de H^+ supplémentaires induites par l'additif par rapport à la solution support S_0 , en colonne 4 la modification éventuelle de la pente de la réaction d'évolution de H_2 par rapport à S_0 et enfin en dernière colonne le mécanisme proposé d'action de l'additif.

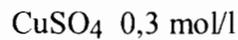
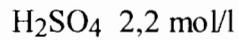
solutions	$-j$ ($mA\ cm^{-2}$) à $-900mV$	Surtension	Modification de pente	mécanisme
S_0	175			
S_{400}	93	-82 mV	oui	Adsorption active de PEG
S_{4000}	93	-82 mV		
S_{10000}	93	-82 mV		
S_{Cl^-}	115	-60 mV	non	Adsorption bloquante de Cl^-
S_{400+Cl^-}	65	-110 mV	non	Synergie PEG et Cl^- , mais Cl^- impose son mécanisme
$S_{4000+Cl^-}$	70	-105 mV		
$S_{10000+Cl^-}$	70	-105 mV		

Tableau III.2 : Comparaison des résultats obtenus à partir des différentes solutions

III.2 - ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU CUIVRE EN ABSENCE D'ADDITIF

L'étude des mécanismes de réduction du cuivre sans additif a été réalisée dans un premier temps. Les résultats obtenus seront comparés, dans le paragraphe suivant, à ceux en présence d'additif afin de déterminer l'action spécifique de ces additifs sur l'électrocrystallisation du cuivre.

En milieu sulfurique sans additifs, le bain de dépôt est constitué comme suit :



Cette solution offre des conditions favorables pour l'électrolyse et correspond au bain actuellement utilisé dans l'industrie pour l'électrocrystallisation du cuivre [1]. Par ailleurs, la solution est suffisamment concentrée pour rendre utile une correction de chute ohmique.

III.2.1 - Etude voltamétrique

Afin d'éviter une oxydation trop importante du substrat de cuivre, les voltamogrammes sont réalisés à partir du potentiel à courant nul de l'électrode dans la solution, vers des valeurs cathodiques du potentiel (-500 mV). De même, le balayage retour est effectué jusqu'au potentiel à courant nul. La vitesse de balayage en potentiel est une vitesse standard fixée à 20 mV/s.

La figure III.3 présente un voltamogramme réalisé à partir du bain de dépôt sur une électrode de cuivre. La partie cathodique montre une traînée du courant avant d'atteindre un potentiel de réduction noté $E_r = -100 \text{ mV}$ pour lequel le courant cathodique augmente. A partir de ce potentiel, qui correspond à la réduction du cuivre, le courant cathodique augmente avec la surtension jusqu'à -225 mV où il diminue formant ainsi un pic. La densité de courant i_p atteint au sommet du pic sa valeur maximale de -40 mA cm^{-2} , puis ce pic est suivi par un palier en courant $i_L = -2 \text{ mA cm}^{-2}$. Cette courbe a une forme classique qui est obtenue quand la cinétique de la réaction est rapidement limitée par la diffusion des ions en solution. Dans ce cas, pour de faibles surtensions de réduction, les espèces présentes à l'interface sont réduites et la réaction est, dans un premier temps, contrôlée par le transfert de charge. Le tracé de la courbe suit une loi de type Butler-Volmer qui pour des surtensions suffisamment cathodiques est de la forme [13] :

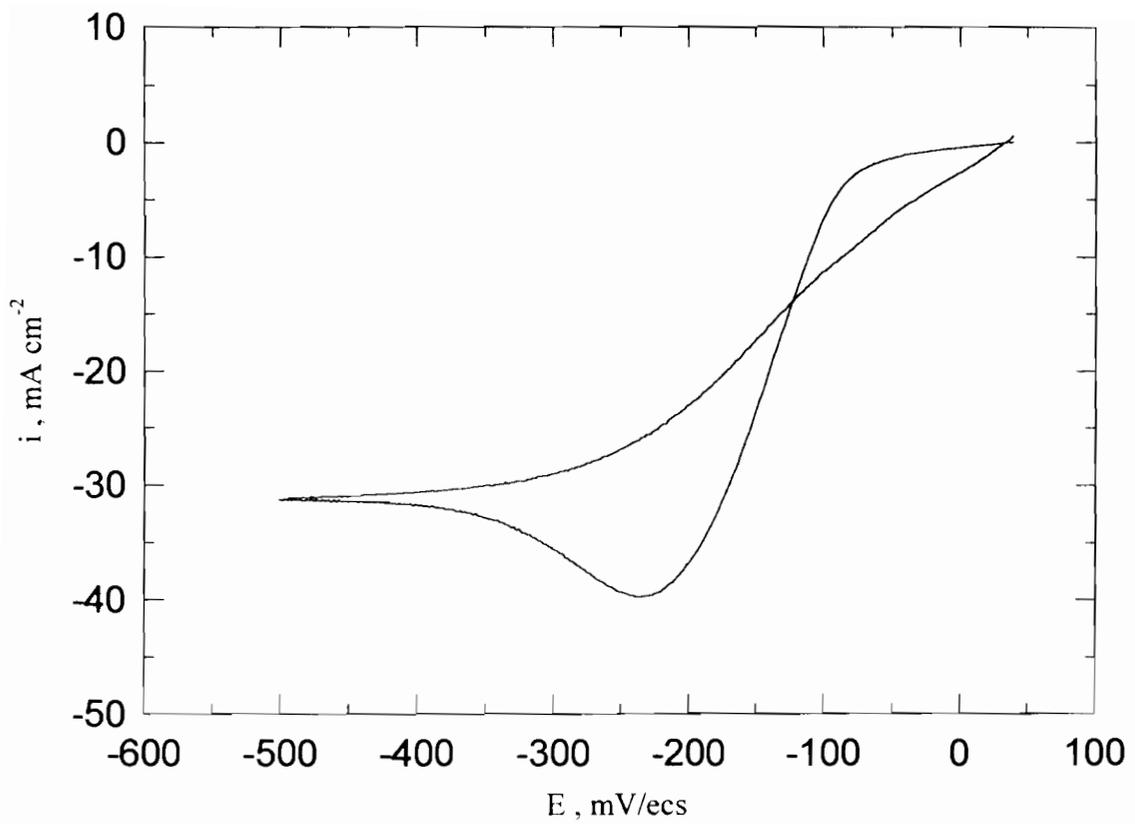
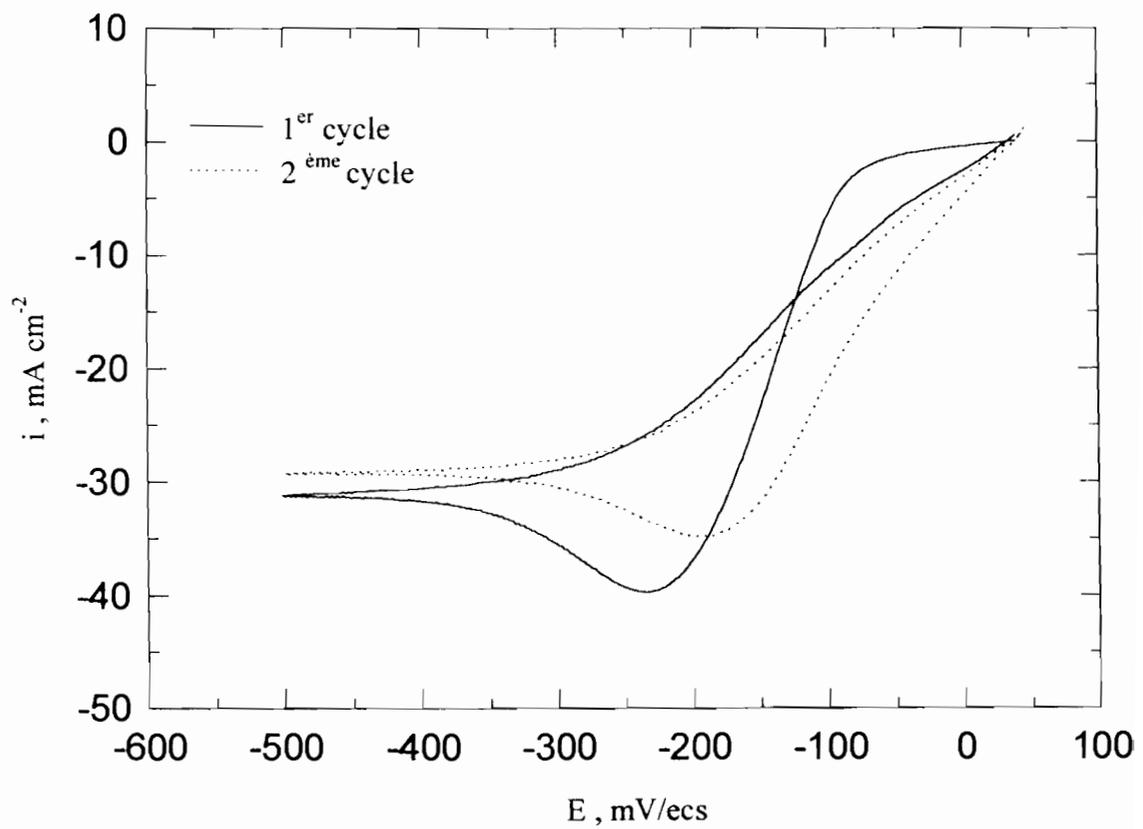


Fig. III.3 : Voltamogramme sur cuivre en milieu acide sulfurique



**Fig. III.4 : Voltamogrammes sur cuivre en milieu acide sulfurique
deux cycles successifs**

$$i = -i_0 \exp \frac{-\beta n F \eta}{RT}$$

avec i_0 : courant d'échange

n : nombre d'électrons échangés

T : Température en K

F : constante de Faraday

R : constante des gaz parfaits

β : coefficient de transfert de l'électron.

η : surtension de réduction = $E_{imp} - E_{eq}$

Cependant, si la vitesse balayage est grande, les espèces à l'interface susceptibles de se réduire, vont être rapidement consommées et le courant de réduction diminue. Un pic se forme alors sur la courbe car le système n'est pas à l'état stationnaire, la vitesse de transfert de charge est significativement plus grande que la vitesse de transfert de masse (c'est-à-dire que la cinétique est régie par la diffusion des cations du sein de la solution vers l'électrode) ; il y a appauvrissement interfacial dont le pic est la signature. En poursuivant le balayage vers des valeurs de potentiel encore plus cathodiques le courant prend une valeur limite, noté i_l quelle que soit la valeur du potentiel. i_l a pour expression [13] :

$$i_l = -\frac{nDFC_0}{\delta}$$

avec n : nombre d'électrons échangés

D : coefficient de diffusion de l'espèce en solution

F : constante de Faraday

C_0 : concentration de l'espèce au sein de la solution

δ : épaisseur de la couche de diffusion.

Pour des potentiels plus cathodiques, une nouvelle augmentation du courant de réduction peut cependant être enregistrée, due au début de la réduction d'une autre espèce telle que le proton. Dans notre cas, au potentiel d'inversion de -500 mV, la réaction d'évolution de l'hydrogène n'est toujours pas atteinte, ce qui est en accord avec les résultats du paragraphe précédent.

Près du potentiel à courant nul, on remarque que le courant retour est supérieur au courant aller, ce qui indique l'apparition d'une surtension de

crystallisation $\eta = E_r - E_{i=0}$. Ce phénomène est connu sous le nom de boucle de nucléation ; et ce croisement est caractéristique de l'énergie initiale supplémentaire à fournir pour que les cations qui se réduisent, forment leur propre réseau cristallin. Ce mécanisme est par exemple à opposer aux mécanismes d'adsorption-désorption, réduction d'espèces organiques, croissance épitaxiale ; mécanismes pour lesquels les voltammogrammes ne présentent pas de boucle de nucléation (cf. chapitre II figure II.4). En effet, dans les deux premiers cas, il n'y a pas formation de dépôt, alors que dans le troisième cas le cation qui se réduit s'incorpore directement dans le réseau cristallin du substrat. Une étude cinétique conduite en milieu sulfurique mais sur carbone vitreux, avait précédemment montré que le mécanisme de réduction du cuivre s'effectuait par nucléation avec une croissance des germes tridimensionnelles (3D) [59].

On aurait pu penser que l'électrodéposition du cuivre sur un substrat de cuivre induisait une croissance épitaxiale et non un phénomène de nucléation. En fait, l'état de surface, la pureté de l'électrode, les traitements thermiques qu'elle a préalablement subi, sont des facteurs primordiaux qui peuvent modifier complètement les mécanismes de formation du dépôt. La figure III.4 illustre ce phénomène. Elle présente deux voltammogrammes enregistrés successivement, sans polissage intermédiaire de l'électrode. Le premier a), identique à celui de la figure III.3, est enregistré sur substrat poli, alors que l'électrodépôt formé en a) constitue la surface de l'électrode du voltammogramme b). Sur la courbe b), on remarque l'absence de croisement entre les courants aller et retour. Cette disparition de la boucle indique une croissance immédiate du dépôt sur la surface sans étape de nucléation préalable, montrant que le mécanisme de formation du dépôt de cuivre sur un électrodépôt de cuivre est une croissance épitaxiale.

III.2.2 - Transitoires potentiostatiques

La figure III.5 montre une série de transitoires sur une électrode de cuivre à partir de la solution d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre. Les surtensions imposées sont comprises entre -100 et -250 mV. Elles se situent donc sur le voltammogramme de la figure III.3 dans la partie où la cinétique de la réaction est

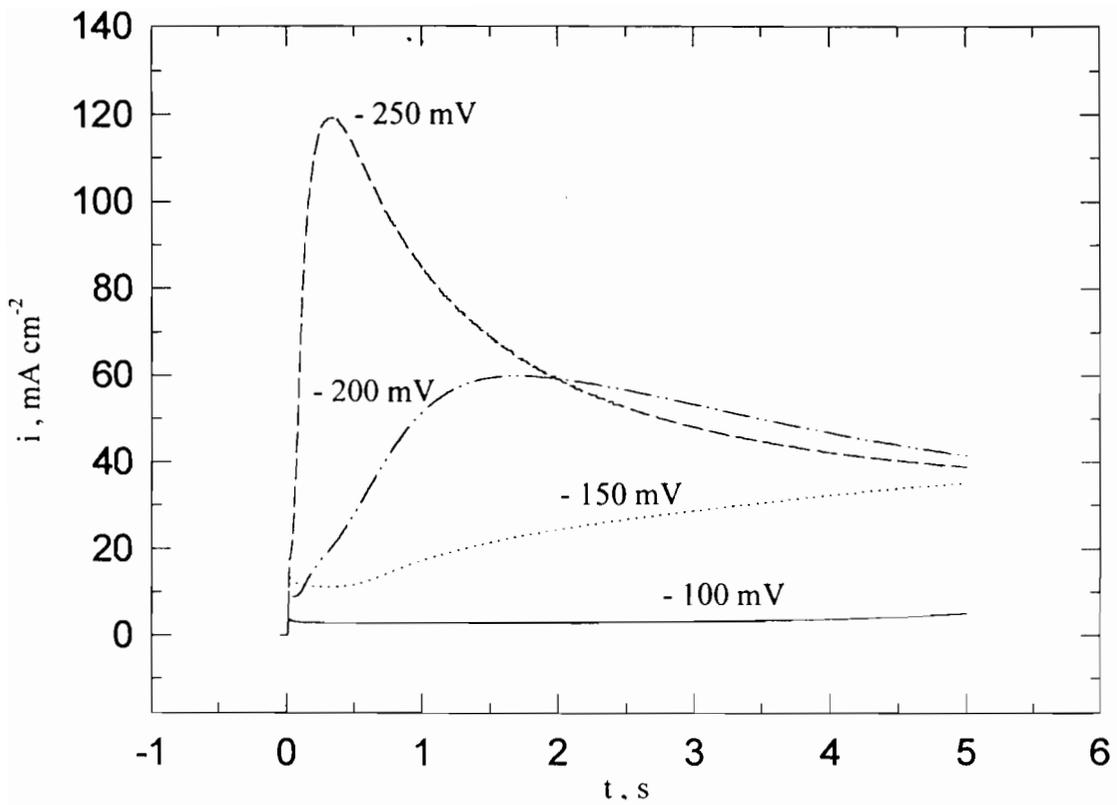


Fig. III.5 : Transitoires sur cuivre en milieu sulfurique

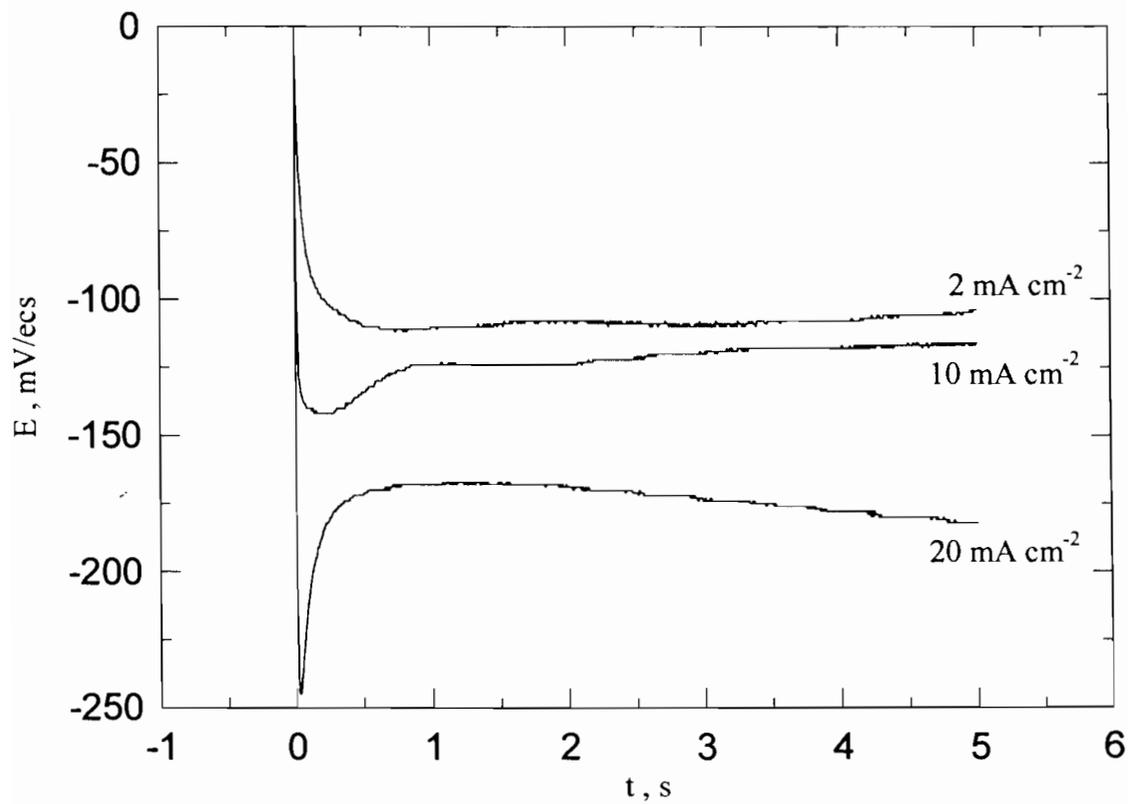


Fig. III.6 : Polarisation galvanostatique sur cuivre sans additif

régié par le transfert de charge, avant d'atteindre le courant limite de diffusion. La figure III.5 montre que l'évolution du courant en fonction du temps est sensible à la surtension imposée. Pour les surtensions les plus élevées, le courant croît et passe par un maximum I_m , avant de tendre vers une valeur limite i_l de l'ordre de 35 mA cm^{-2} identique à celle déterminée par voltamétrie. La cinétique de la réaction est alors régie par la diffusion des ions en solution. Cette forme de transitoire est obtenue dans le cas où la formation du dépôt se fait par un mécanisme de nucléation, ce qui est en accord avec les résultats voltamétriques. Pour une surtension de -100 mV , le transitoire obtenu n'est pas exploitable ; le courant mesuré est quasi-stationnaire du fait de l'insuffisance du nombre de germes formés dans les premiers instants.

Le traitement en coordonnées logarithmiques de la partie ascendante du transitoire à -200 mV est une droite de pente $n = 0,8$. Ce traitement ne permet pas de dégager un mécanisme cinétique classique [59]. On peut cependant dire que la formation du dépôt se fait via un mécanisme de nucléation sur la surface, et que le contrôle cinétique est la diffusion des ions Cu^{2+} en solution.

III.2.3 - Transitoires galvanostatiques

Les courbes galvanostatiques obtenues, figure III.6, ont été enregistrées pour une série d'intensités de courant imposé de 2 ; 10 et 20 mA/cm^2 inférieures à i_l . Elles montrent une décroissance de potentiel avant la stabilisation en palier. Ce palier est déplacé vers des potentiels plus cathodiques lorsque le courant imposé croît. Les dépôts obtenus, à ces faibles densités de courant, sont d'un aspect mat et grenu. Pour de fortes densités de courant, l'évolution de l'hydrogène intervient et la réaction de réduction n'est plus uniquement celle du cuivre, mais aussi celle du proton, car l'appauvrissement interfacial en ions cuivriques est trop important. Le système se déplace alors vers une autre réaction électrochimique possible : la réduction du proton. Quand le dépôt de cuivre est formé en présence d'hydrogène, il apparaît alors noirâtre et pulvérulent. Les meilleurs dépôts sont obtenus lorsque le processus d'électrocristallisation est sous contrôle de la diffusion du cuivre à faible densité de courant [9].

III.3 - ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION DU CUIVRE EN PRESENCE ADDITIFS

III.3.1 - INFLUENCE DU PEG

Nous venons d'étudier la réduction du cuivre sans les additifs après avoir évoqué les aspects du mécanisme d'action de ceux-ci sur la réduction de l'hydrogène. Cette étude préliminaire, où le comportement de chaque composant a été observé, était nécessaire pour poursuivre une étude cinétique globale à partir d'une solution contenant les additifs et l'ion métallique à déposer.

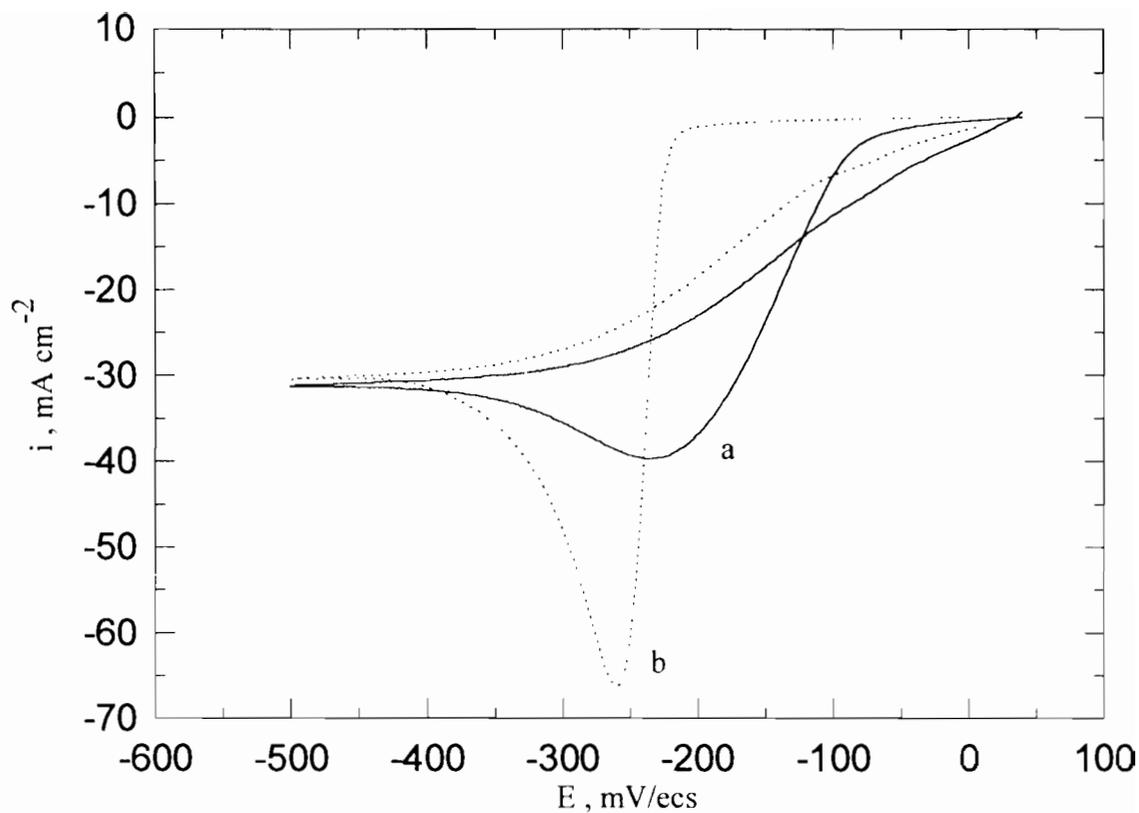
III.3.1.1 - Etude voltamétrique

Cas du PEG 10000

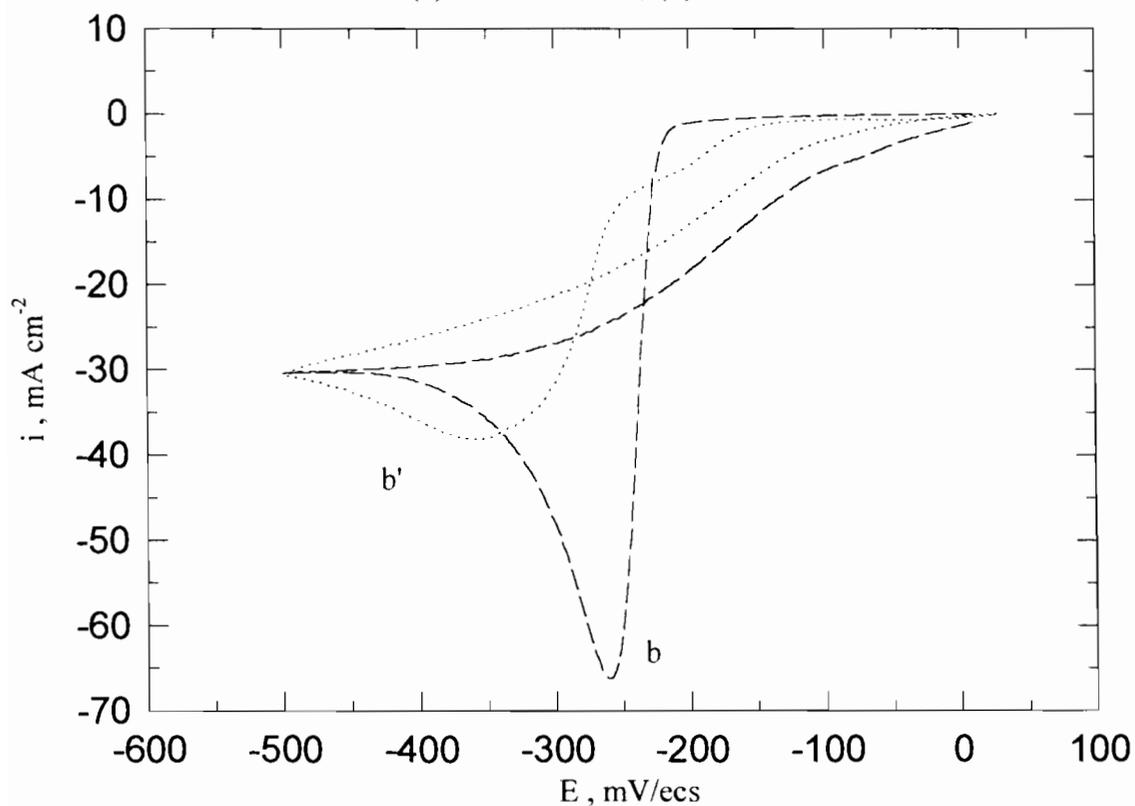
La figure III. 7 montre des voltamogrammes enregistrés à 20 mV/s dans un électrolyte de fond (H_2SO_4 : 2,2 mol/l) en présence de sulfate de cuivre (CuSO_4 : 0,3 mol/l) contenant ou non l'additif.

Sans additifs, rappelons qu'une boucle de nucléation et une surtension de réduction de $\eta = 120$ mV ont été observées.

En présence du PEG 10000 seul (1 g/l), le voltamogramme (b) obtenu est modifié par rapport au précédent. Le courant de réduction est bloqué sur une plage de potentiels plus large. Il ne commence à augmenter qu'à partir d'un potentiel de - 210 mV c'est-à-dire avec une surtension $\eta = 220$ mV. La pente de réduction n'est plus la même que celle de la courbe (a), elle est beaucoup plus forte. Le pic de réduction est intense, étroit et déplacé vers des potentiels plus cathodiques (- 260 mV). On observe un courant limite dû à la diffusion des ions du cuivre et une boucle de nucléation. Après le courant limite, le courant retour est sensiblement plus faible que celui observé pour le bain sans PEG. La comparaison entre les courbes avec et sans PEG permet de montrer que l'additif induit une surtension de déposition du cuivre plus



**Fig. III.7 : Voltamogramme sur cuivre
(a) : sans additif ; (b) : PEG 10000**



**Fig. III.8 : Serie de deux voltamogrammes successifs sur cuivre
(b) : 1^{er} cycle et (b') : 2^{eme} cycle**

importante. Cependant, une fois que la déposition du cuivre a commencé, le PEG 10000 semble perdre sa capacité d'inhiber le dépôt, le courant cathodique croît rapidement. Cette augmentation très rapide indique un processus de germination 3D. Ce tracé ressemble à celui que l'on observe lorsqu'un dépôt est effectué sur un substrat inerte, du type carbone vitreux, sur lequel la seule possibilité pour la formation du dépôt est une germination 3D. Le balayage retour suit une boucle de germination après le courant limite. Il faut noter que le courant limite est le même avec ou sans PEG ce qui indique, en première approximation, que le coefficient de diffusion des ions du cuivre n'est pas modifié par la présence du PEG. Ce résultat indique que l'action de l'additif sur la réduction de Cu^{2+} n'a pas lieu par l'intermédiaire d'une complexation en solution [43]. La courbe retour a une cinétique comparable à celle enregistrée sans additif en solution. L'additif semble donc ne plus intervenir sur le cuivre électrodéposé une fois que la déposition du cuivre a commencé sur le substrat, ou alors il intervient que faiblement.

Pour confirmer ce résultat, nous avons enregistré deux voltamogrammes successifs, Fig. III.8, avec l'additif. Le deuxième tracé correspond ainsi à la réduction du cuivre sur cuivre électrodéposé lors du premier tracé. Ce deuxième balayage aller montre une augmentation du courant cathodique en deux étapes. La surtension supplémentaire induite par le PEG est plus faible, l'augmentation de courant est plus lente, la pente se rapprochant de celle du dépôt de cuivre sans additif. Le retour montre une boucle de germination avec un courant encore plus faible que lors du retour du premier balayage. Ce résultat est très différent de celui observé sans PEG en solution (fig.III.4). Dans ce cas le deuxième balayage, effectué sur cuivre fraîchement électrodéposé présente une croissance épitaxiale du dépôt (disparition de la boucle de nucléation). Cela indique que même sur le dépôt déjà formé, les sites qui devraient permettre l'incorporation des nouveaux adatoms sont bloqués, ou du moins partiellement, entraînant une nouvelle germination. Néanmoins, ce blocage est bien moins efficace qu'initialement (surtension et pente plus faibles) montrant **un relâchement de l'effet de l'additif** avec la croissance du dépôt.

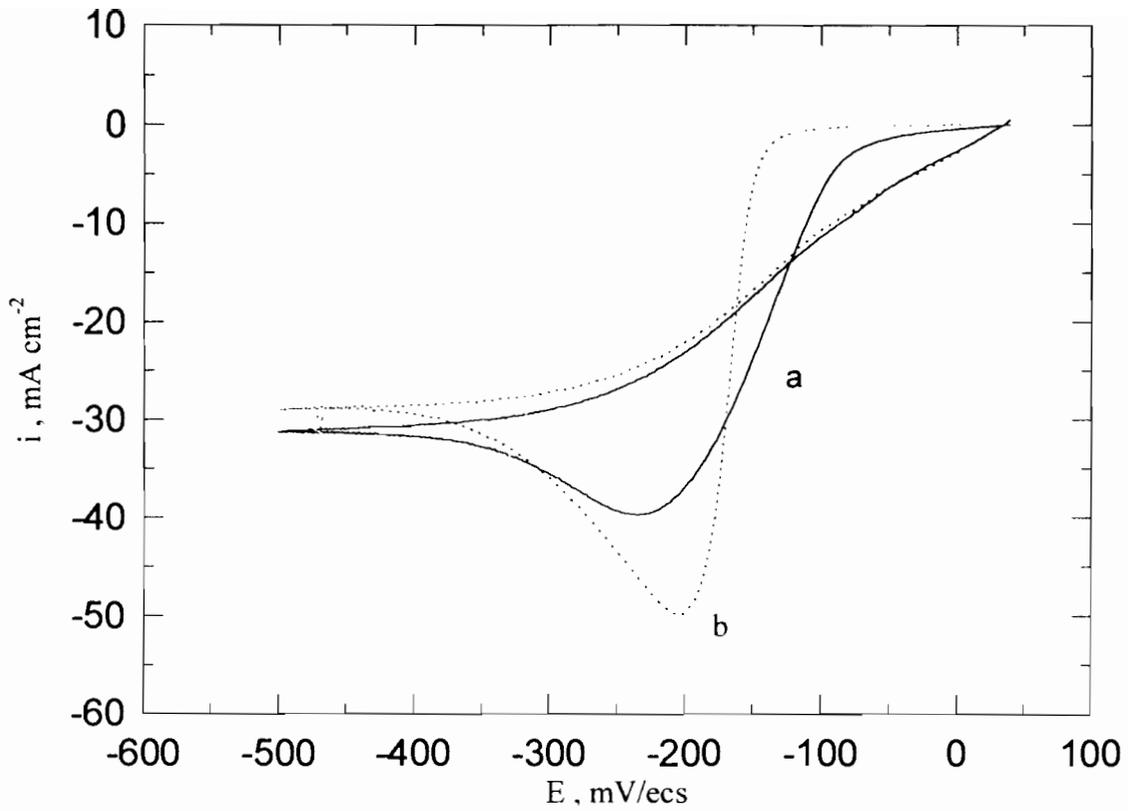


Fig. III.9 : Voltamogramme sur cuivre
(a) : sans additif ; (b) : PEG 4000

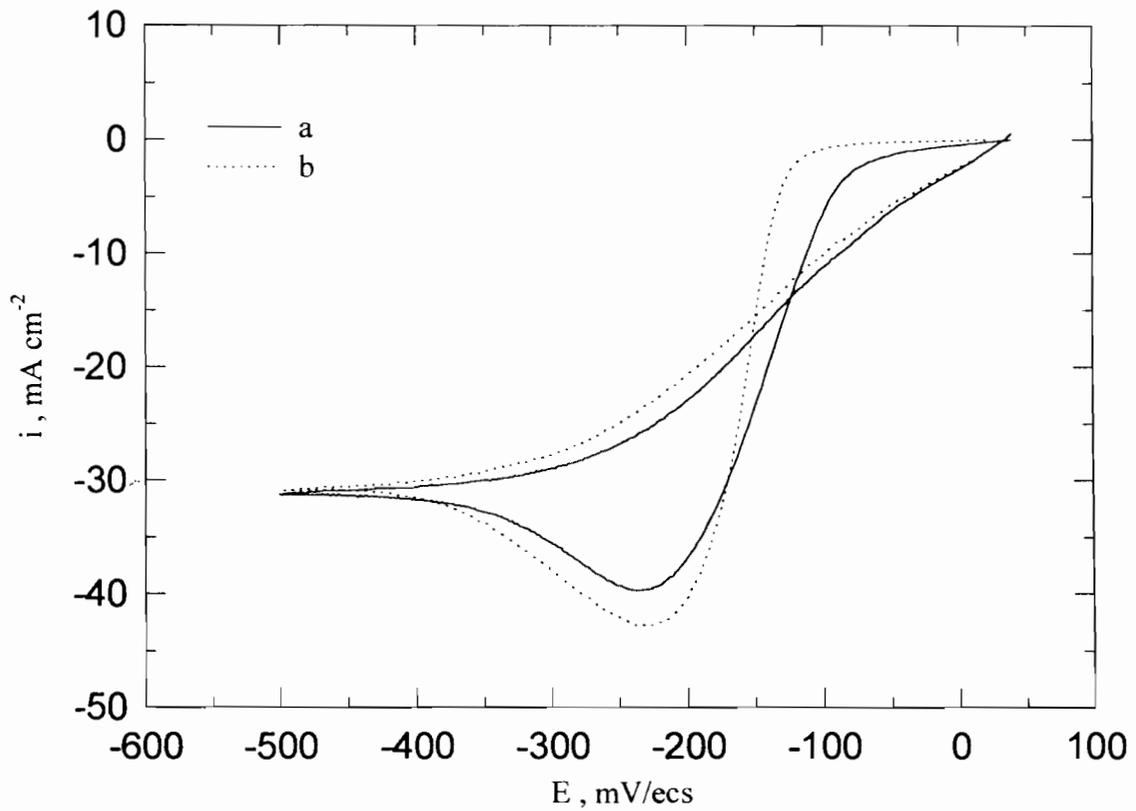
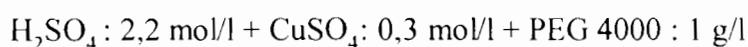
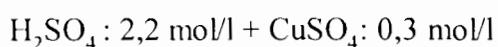


Fig. III.10 : Voltamogramme sur cuivre
(a) : sans additif et (b) : PEG 400

Cas du PEG 4000

L'étude avec le PEG 4000 a été conduite selon les mêmes conditions expérimentales que pour l'additif précédent, ceci dans le but ultérieur de comparer l'effet des différents additifs. Le domaine de potentiel exploré va du potentiel d'abandon à - 500 mV.

La figure III.9 présente les voltamogrammes obtenus sur cuivre en milieu sulfurique à partir des solutions ci-dessous, contenant ou non l'additif :



Le voltamogramme enregistré à partir de la solution ne contenant pas les additifs (courbe a) est déjà connu. En présence du PEG 4000 (courbe b), on observe une surtension de réduction du cuivre de 170 mV plus importante que sans additif. Le tracé est déplacé vers des potentiels plus cathodiques. Cela montre que l'additif inhibe la réduction du cuivre. Le pic de réduction à - 200 mV est intense. A partir de -150 mV, le courant de réduction augmente rapidement et on observe toujours la boucle de nucléation. La croissance des cristaux est encore contrôlée par un processus diffusif mis en évidence par la présence d'un courant limite sur le voltamogramme. La valeur du courant limite est du même ordre de grandeur que sans additif en solution. Si une inhibition de la nucléation du cuivre est encore enregistrée avec du PEG 4000, cette inhibition est moins forte qu'avec le PEG 10000. En effet, la surtension de réduction supplémentaire induite est moins importante, l'intensité du pic est plus faible et sa forme moins abrupte.

Cas du PEG 400

La figure III.10 présente les voltamogrammes obtenus sur cuivre en milieu sulfurique à partir des solutions ci-dessous contenant ou non l'additif dans les mêmes conditions que précédemment :

H₂SO₄ : 2,2 mol/l + CuSO₄: 0,3 mol/l

H₂SO₄: 2,2 mol/l + CuSO₄: 0,3 mol/l + PEG 400 : 1 g/l

En présence du PEG 400 (courbe b), l'augmentation du courant est légèrement plus brutale que sans additif (courbe a) et survient à partir de - 115 mV. La surtension supplémentaire induite par le PEG 400 est donc faible. Le pic de réduction est large et apparaît au même potentiel que sans additif, les deux courbes présentent une valeur identique du courant limite. Dans les deux cas on observe une boucle de nucléation.

Conclusion

Dans tous les cas, quelle que soit la longueur de la chaîne éthylène, l'ajout de PEG en solution induit une surtension de réduction plus importante. L'inhibition du dépôt de cuivre est donc effective. Néanmoins cette inhibition est très efficace avec PEG 10000 et elle diminue avec la longueur de la chaîne comme le montre le tableau III.3 ci-dessous.

	Sans additif	PEG10000	PEG 4000	PEG 400
η (mV)*	110	220	170	150
η_{add} (mV)**		110	60	40

* η : $E_{i=0} - E_{\text{Cu}^{2+}}$

** η_{add} : surtension supplémentaire induite par l'additif ; $E_{\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{Cu}^{2+} + \text{PEG}}$

Tableau III.3

Par ailleurs, seul le PEG 10000 présente un tracé très abrupt du pic de réduction ; le courant de réduction étant le plus intense et la largeur du pic la plus faible. Cette nucléation et croissance rapide du dépôt s'amointrit quand la longueur de la chaîne diminue. En présence de PEG 400 on retrouve un pic large assez comparable à celui obtenu sans additif. La comparaison des résultats obtenus avec les différents PEG nous permet de dégager les conclusions suivantes :

- le courant limite enregistré sur les voltamogrammes et qui traduit le contrôle diffusionnel des ions cuivriques en solution, est le même avec ou sans additif. A ce stade une complexation en solution des cations Cu^{2+} par le PEG est écartée car une modification du courant limite, aurait alors dû être enregistrée.
- au vu de ces résultats, la littérature ayant souvent mis en parallèle la valeur d'une forte surtension de réduction et l'efficacité de l'additif, seul le PEG 10000 semble être un bon candidat pour l'obtention d'un bon dépôt. De plus, la rapidité de la réduction du cuivre quand celle-ci débute est aussi un facteur favorable qui laisse espérer un nombre très important de germes initiaux et donc un dépôt plus dense. C'est pour cette raison que la suite de cette étude s'est souvent limitée à l'influence du PEG 10000.

III.3.1.2 - Transitoires potentiostatiques

La figure III.11 regroupe les transitoires intensité-temps obtenus à partir du bain de dépôt contenant le PEG10000. Les transitoires pour un saut de potentiel de - 350 mV et - 400 mV passent par un maximum qui est obtenu assez rapidement, le passage par ce maximum caractérise la formation du dépôt par un mécanisme de nucléation. Le temps nécessaire pour atteindre ce maximum diminue quand la surtension augmente. Le courant ensuite décroît puis se stabilise à une valeur qui se rapproche du courant limite de diffusion $i_l \sim 35 \text{ mAcm}^{-2}$. Cette valeur est la même que celle déterminée précédemment par voltamétrie.

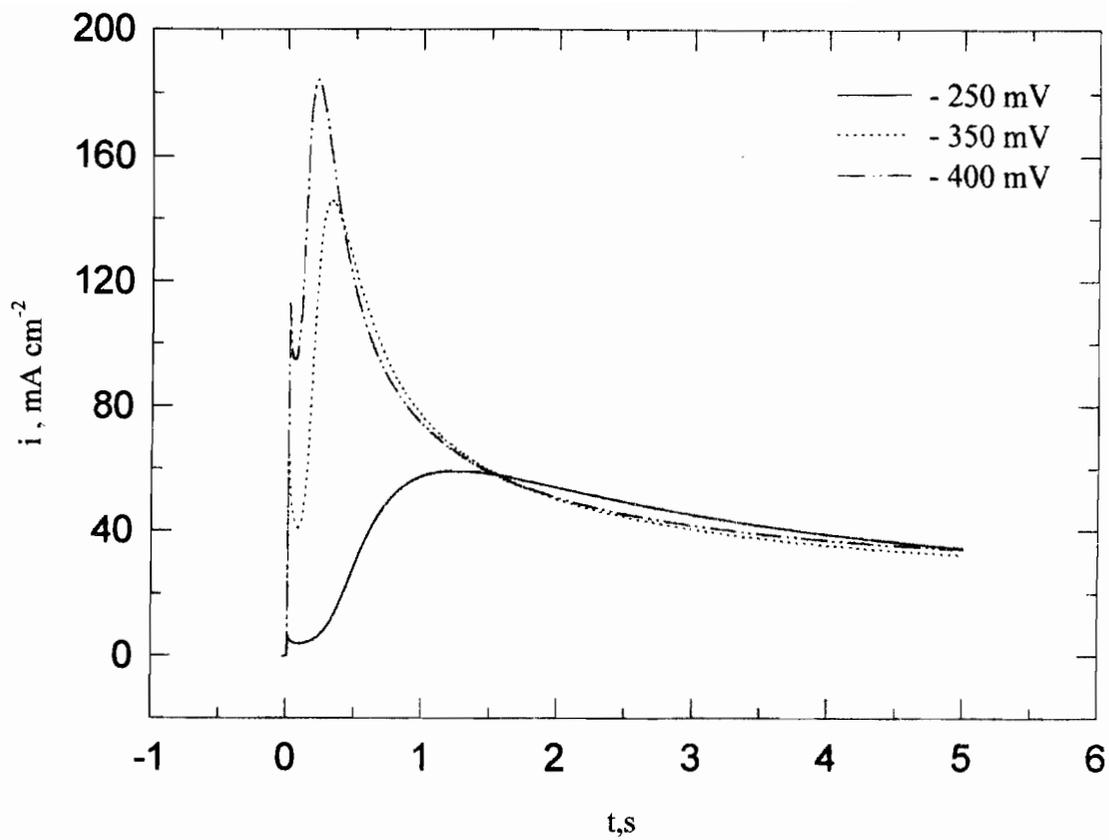
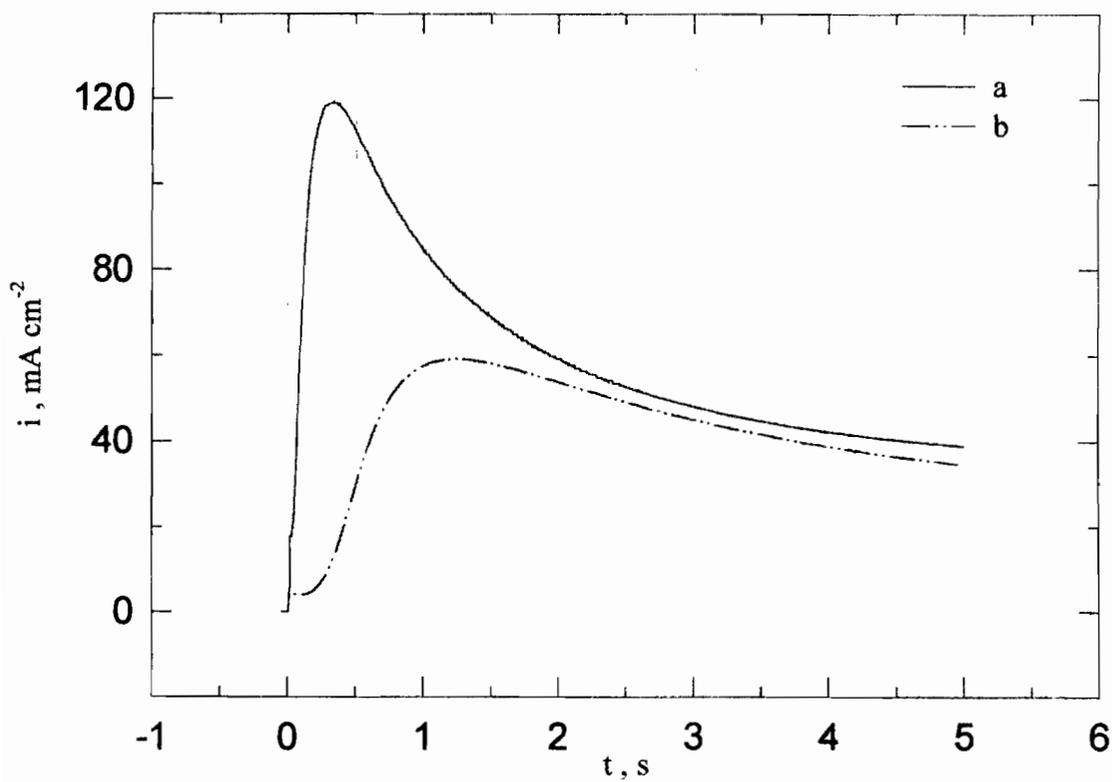


Fig. III.11 : Transitoires sur cuivre en présence du PEG 10000



**Fig. III.12 : Transitoires à -250 mV sur cuivre
(a) : sans additif ; (b) : avec additif**

La formation du dépôt de cuivre sur cuivre, avec ou sans additif, nécessite un mécanisme de nucléation. Si on compare les transitoires à - 250 mV, obtenus sur une électrode de cuivre dans le bain de dépôt contenant ou non le PEG 10000, figure III.12, on observe que la présence de l'additif induit un retard à la nucléation [1, 2]. En effet, l'augmentation du courant se fait beaucoup plus lentement avant d'atteindre le pic. Ce temps d'induction est sans doute nécessaire à la formation des premiers germes à cause des phénomènes d'adsorption de l'additif à l'interface.

III.3.1.3 - Transitoires galvanostatiques

La figure III.13 présente les transitoires potentiel-temps obtenus pour des densités de courant cathodique de 2, 10 et 20 mA cm⁻² inférieures au courant limite et en présence du PEG 10000. Cette figure peut être comparée à la figure III.6 de la page 55 obtenue sans additif. A première vue, les courbes de ces deux figures présentent une allure similaire. Dans le cas où l'additif est présent en solution, quelle que soit la densité du courant imposé, on observe le passage par un potentiel initial très important et bien plus cathodique qu'en absence d'additif. La courbe évolue ensuite lentement vers des potentiels plus élevés entre -100 et - 200 mV, identiques à ceux obtenus sans additif. Néanmoins en absence d'additif, la stabilisation intervient presque immédiatement (au bout de 1 sec). Avec PEG, bien que les courbes présentent initialement des surtensions de réduction beaucoup plus élevées, elles reprennent lentement le potentiel de déposition sans additif, **montrant ainsi un relâchement de l'effet de l'additif**. L'effet initial important de blocage diminue donc dès qu'il y a réduction du cation Cu²⁺, c'est à dire dès qu'intervient une compétition pour les sites en surface entre Cu²⁺ et l'additif. Cette compétition se fait lentement en faveur de Cu²⁺. Si initialement l'interaction cuivre massif-additif semblait plus forte que cuivre massif-Cu²⁺, quand la réduction de Cu²⁺ débute, l'interaction cuivre électrodéposé-Cu²⁺ devient prépondérante.

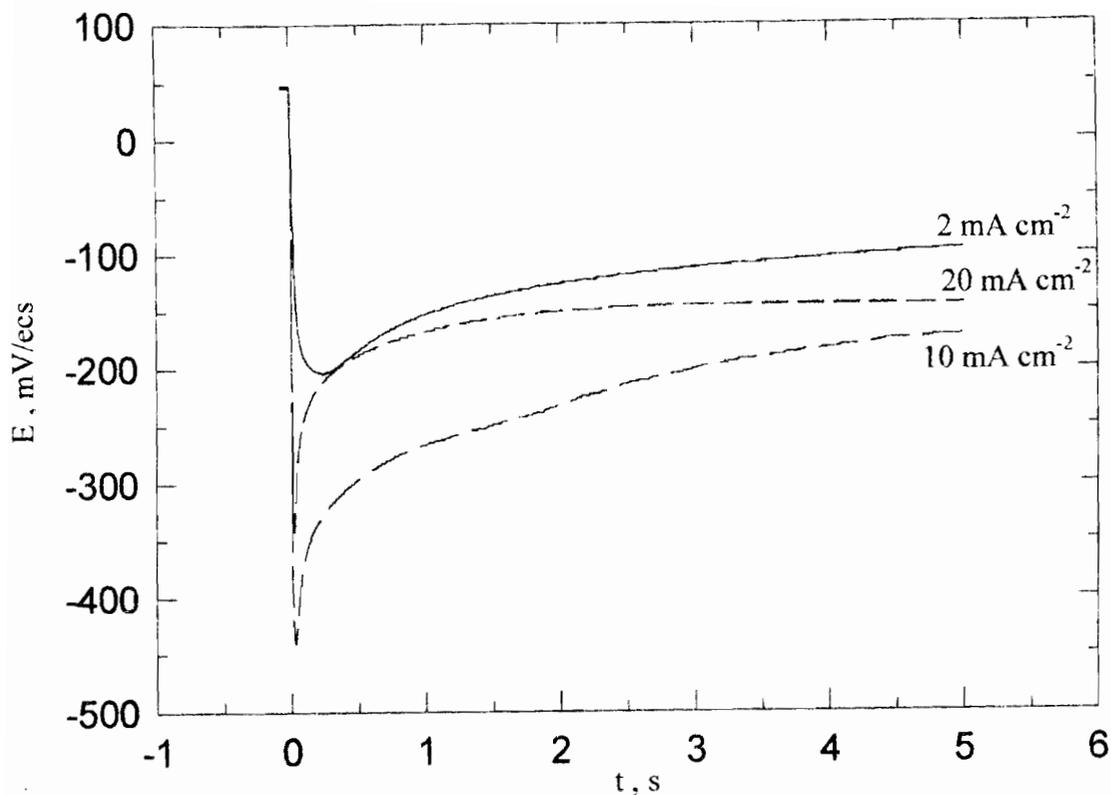


Fig. III.13 : Polarisation galvanostatique sur cuivre en présence du PEG 10000

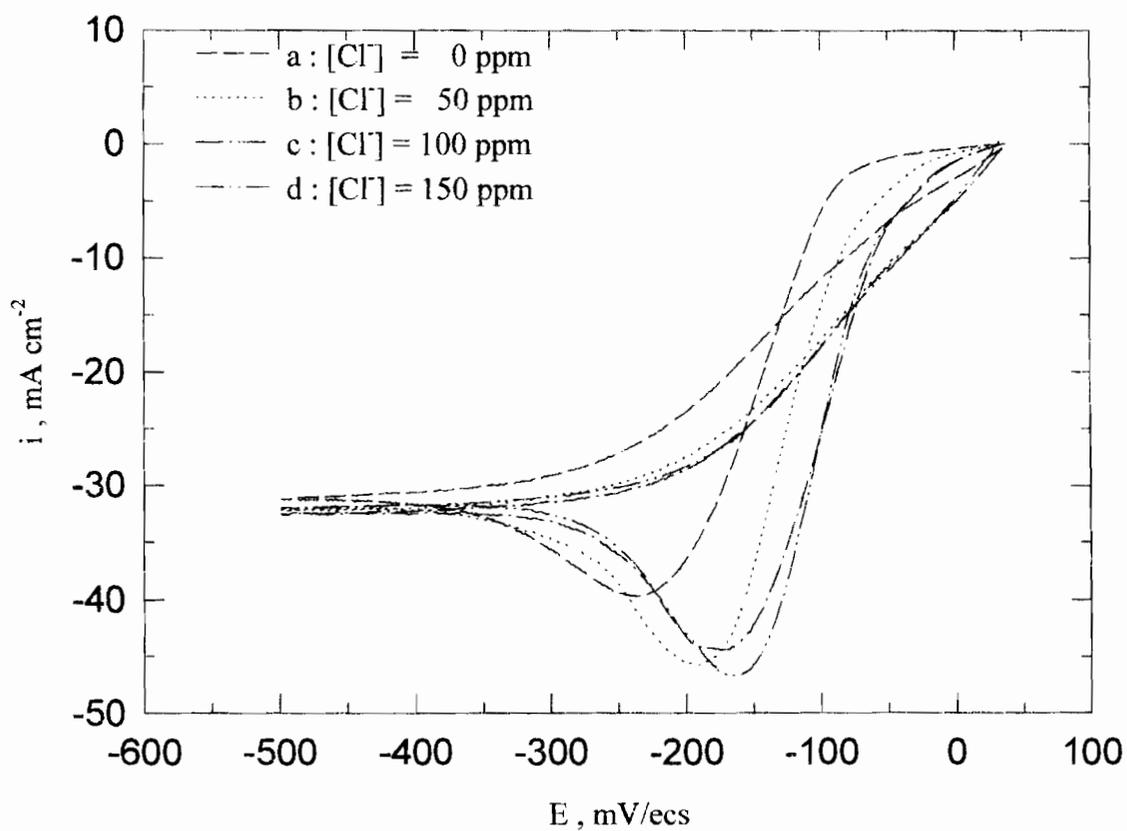


Fig. III.14 : Voltamogrammes sur cuivre effet des ions chlorures en milieu acide sulfurique

III.3.2 - Influence de Cl⁻ seul

L'étude voltamétrique de l'influence de différents ajouts de Cl⁻ dans la solution de cuivre sans additif est illustrée dans la figure III.14. La courbe (a) représente le voltamogramme obtenu à partir de l'électrolyte contenant H₂SO₄ avec les ions cuivriques mais sans ions chlorures. Pour une concentration de 50 ppm en ions chlorures (courbe b), le pic cathodique est déplacé vers un potentiel plus anodique. Le pic est plus intense. Si la surtension de réduction diminue en présence de Cl⁻, les deux voltamogrammes gardent la même allure. Après le pic de réduction, le courant limite apparaît à la même valeur, montrant que l'influence de Cl⁻ n'agit pas par la complexation de Cu²⁺ en solution. Lorsque nous augmentons la concentration des ions chlorures à 100 ppm, le voltamogramme (c) montre une nouvelle diminution de la surtension. Le pic cathodique de déposition de cuivre est aussi intense que dans le cas précédent. Pour 150 ppm en Cl⁻, on enregistre un voltamogramme presque superposable au précédent, ce qui montre une stabilisation de l'effet de Cl⁻ à partir d'une certaine concentration. La présence des **ions chlorures** entraîne donc une **diminution de la surtension sans modification du mécanisme de déposition du cuivre**. L'ion Cl⁻ apparaît donc comme un **anion activant**. Par ailleurs, il est connu que Cl⁻ fait partie des ions qui sont fortement adsorbés à la surface des métaux [6], le pouvoir d'adsorption variant dans l'ordre décroissant : Cl⁻ > SO₄²⁻ > ClO₄⁻. L'effet de Cl⁻ sur la réduction du cuivre est dû à son adsorption sur l'électrode de cuivre. Un mécanisme d'activation a déjà été proposé pour Cl⁻ dans la littérature [17, 60] où les auteurs présentent l'ion Cl⁻ comme formant un pont entre la surface de l'électrode et le cation. Ce pont permet une accélération du transfert d'électron. En effet, le transfert d'électron ne peut pas avoir lieu à travers une couche de molécules d'eau non conductrices, couche constituée de l'eau adsorbée en surface et de l'hydratation du cation. Pour que le transfert ait lieu, il faut une désolvation partielle du cation et un départ des molécules d'eau éventuellement adsorbées en surface ; ceci nécessitant une certaine énergie. Cl⁻ active la réaction de décharge du cuivre, car il va remplacer une ou plusieurs molécules d'eau à la surface de l'électrode diminuant ainsi le nombre de molécules d'eau à déplacer pour permettre le transfert d'électron.

III.3.3 - Influence des deux additifs

Compte tenu des résultats précédents, seule l'influence simultanée de l'ion chlorure et de PEG 10000 a été étudiée. Néanmoins quelques résultats obtenus avec l'ion chlorure en présence de PEG 4000 et PEG 400 seront mentionnés.

III.3.3.1 - Etude voltamétrique

La figure III.15 regroupe les courbes à partir de la solution de cuivre sans additif (a), avec un ajout de PEG 10000 (b), et un ajout de PEG 10000 + Cl⁻ (c). Il apparaît clairement que l'ajout de Cl⁻ (c) à la solution contenant du PEG (b) entraîne à nouveau une modification du mécanisme de réduction du cuivre. La surtension ne varie plus mais, la vitesse de réduction est ralentie. La pente de réduction du cuivre du voltamogramme aller est plus faible que dans le cas précédent. Le pic cathodique est large et se situe à - 380 mV. On retrouve une courbe aller de réduction, d'allure similaire à celle obtenue en absence d'additif (a), mais déplacée vers des potentiels plus cathodiques. Le courant limite étant le même pour les trois courbes, il apparaît qu'avec ou sans additif, le mécanisme de réduction demeure sous contrôle diffusionnel et que l'effet des additifs n'intervient pas au niveau d'une complexation des ions cuivriques en solution. Une importante différence entre les trois courbes apparaît sur le retour de la courbe (c). Alors que le tracé retour de la courbe avec PEG est proche de celui sans additif, en présence de PEG + Cl⁻ le courant cathodique retour est bien moins intense qu'à l'aller. Alors qu'en présence de **PEG seul** les résultats voltamétriques et galvanostatiques (Fig. III.13) ont **montré une diminution de l'action de l'additif** au cours du temps, **l'effet couplé** des deux additifs reste **important tout au long de la croissance du dépôt**. On remarque une absence de croisement entre le tracé aller et le tracé retour du voltamogramme, la boucle de nucléation n'est plus observée. Cela signifie que la cinétique de déposition est complètement modifiée. On peut conclure soit à une absence de nucléation, soit à un effet inhibiteur important des additifs au cours de la croissance du dépôt qui, provoquant des courants très faibles aux potentiels faiblement cathodiques, masquent la boucle de nucléation.

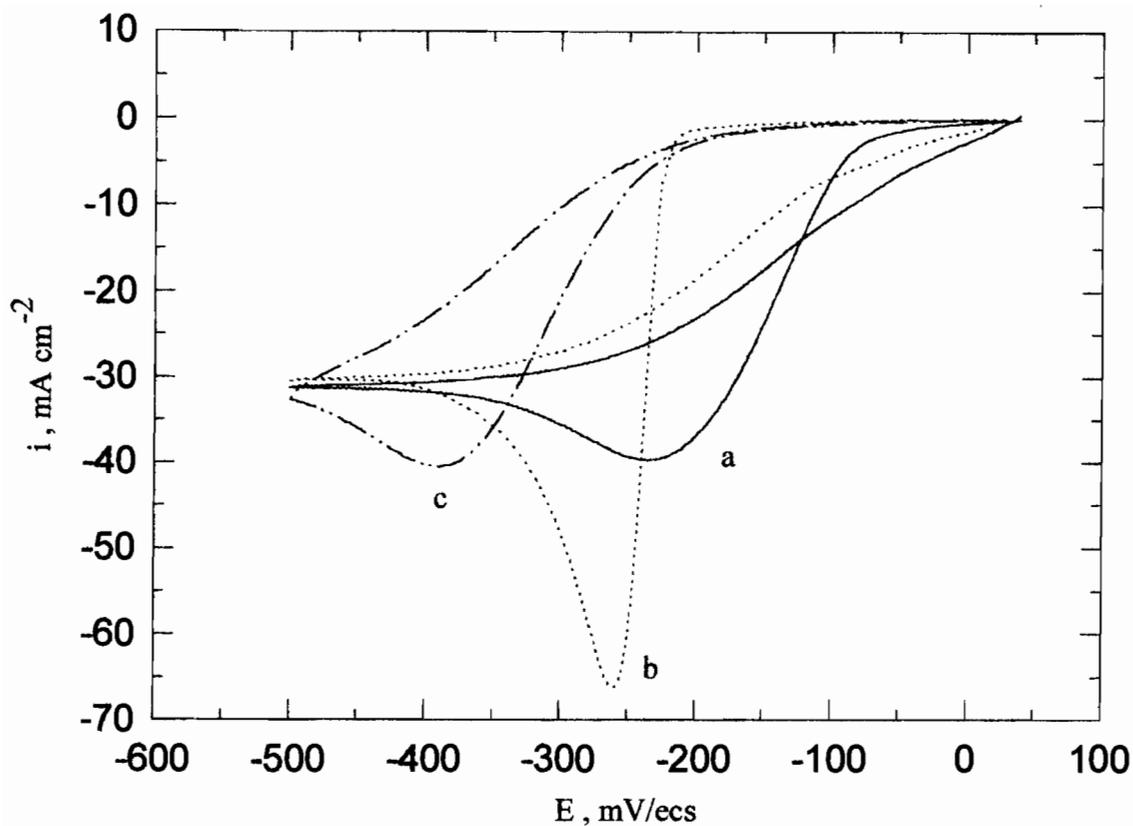


Fig. III.15 : Voltamogramme sur cuivre

(a) : sans additif ; (b) : PEG 10000 ; (c) : PEG 10000 + Cl⁻

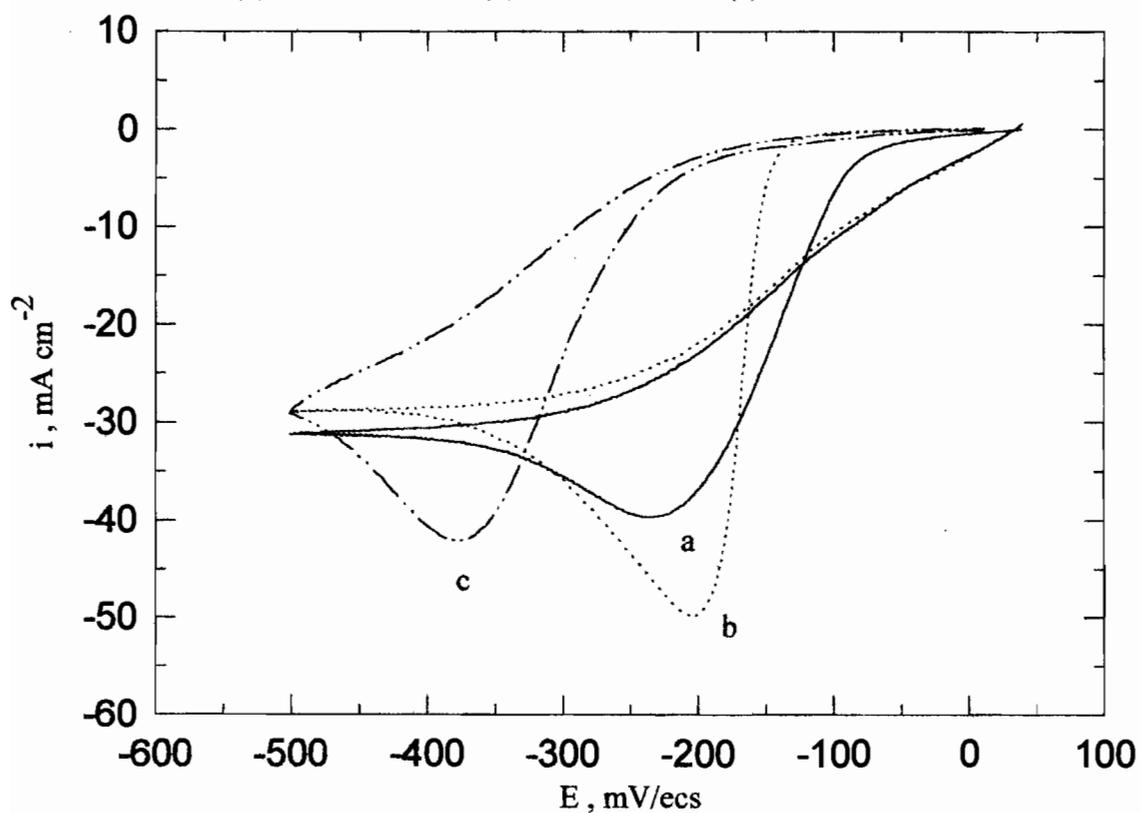


Fig. III.16 : Voltamogramme sur cuivre

(a) : sans additif ; (b) : PEG 4000 ; (c) : PEG 4000 + Cl⁻

On a vu précédemment que la présence des ions chlorures dans une solution abaisse la surtension de réduction du cuivre et augmente le courant cathodique de réduction. Cependant, dès que l'ion chlorure est allié au PEG, son action est modifiée voire inversée. Le voltamogramme (c) ne résulte pas de la somme des voltamogrammes où le PEG 10000 et les ions chlorures sont seuls en solution. On enregistre donc **un effet de synergie important entre les additifs. Les ions chlorures augmentent l'effet inhibiteur du PEG, maintiennent cet effet au cours du temps, et le pic cathodique devient moins intense.**

Influence de Cl^- en présence de PEG 4000 ou PEG 400

L'effet couplé de Cl^- en présence des deux autres PEG a été étudié pour vérifier la synergie remarquée précédemment avec PEG 10000.

Lorsqu'on ajoute les ions chlorures dans la solution de dépôt contenant le PEG 4000 + Cu^{2+} figure III.16, l'allure du voltamogramme (c) enregistré est modifiée indiquant une cinétique différente, mais toujours contrôlée par la diffusion du cuivre en solution. On enregistre une surtension de réduction équivalente à celle obtenue avec le PEG seul en solution (courbe b). Par contre, à nouveau l'allure du pic cathodique est à nouveau similaire à celle obtenue sans additif (courbe a) : les deux courbes présentent la même pente douce. On remarque comme avec le PEG 10000 + Cl^- , l'absence de la boucle de nucléation.

Quand on ajoute les ions chlorures à l'électrolyte contenant le PEG 400 et les ions du cuivre (figure III.17), les observations sont moins nettes : les courbes sont très proches. En effet, l'action de PEG 400 seul est déjà bien moins marquée que lorsque la chaîne polyéthylénée est plus longue. Néanmoins dans ce cas encore, le voltamogramme (c) présente une diminution de la surtension de réduction du cuivre. Le pic de réduction est sensiblement plus intense que pour les autres solutions. La réduction du cuivre est toujours sous contrôle diffusionnel, avec un courant limite légèrement plus faible que celui des autres courbes. Cet effet est probablement dû au polissage. L'absence de croisement entre les courants aller et retour est encore enregistrée.

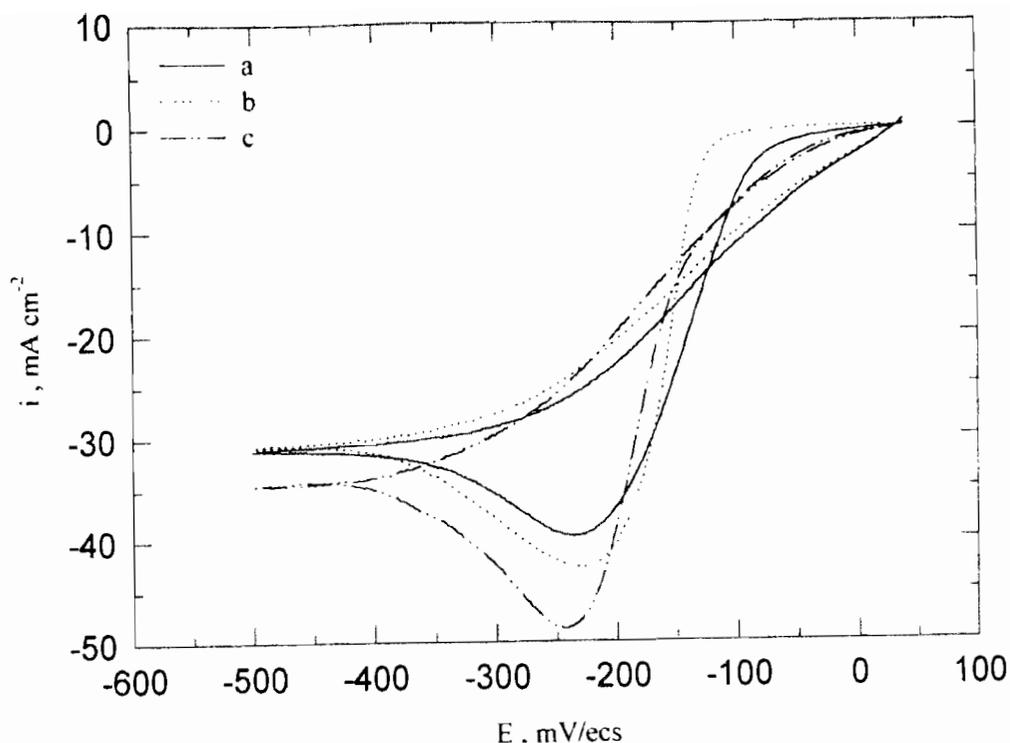


Fig. III.17 : Voltammogramme sur cuivre
(a) : sans additif ; (b) : PEG 400 ; (c) : PEG 400 + Cl⁻

L'effet de synergisme entre Cl⁻ et PEG est donc évident quelle que soit la longueur de chaîne du polymère [37]. Bien que cet effet semble être moins prononcé avec le PEG 400, la présence des deux additifs modifie toujours la surtension de réduction par rapport à celle observée avec le PEG seul. Par contre la pente du pic de réduction diminue présentant ainsi la même allure que sans additif. L'action couplée inhibitrice des deux additifs est efficace au cours du temps et donc pendant la croissance du dépôt.

Effet de la vitesse de balayage

Sur la figure III.18 sont superposés différents voltammogrammes enregistrés à partir du bain contenant le PEG 10000 et Cu²⁺ en présence des ions chlorures mais avec des vitesses différentes. Quelle que soit la vitesse de balayage utilisée, la surtension de réduction est la même et le pic de réduction se forme avec la même pente. La cinétique de formation du dépôt reste par conséquent la même. Le

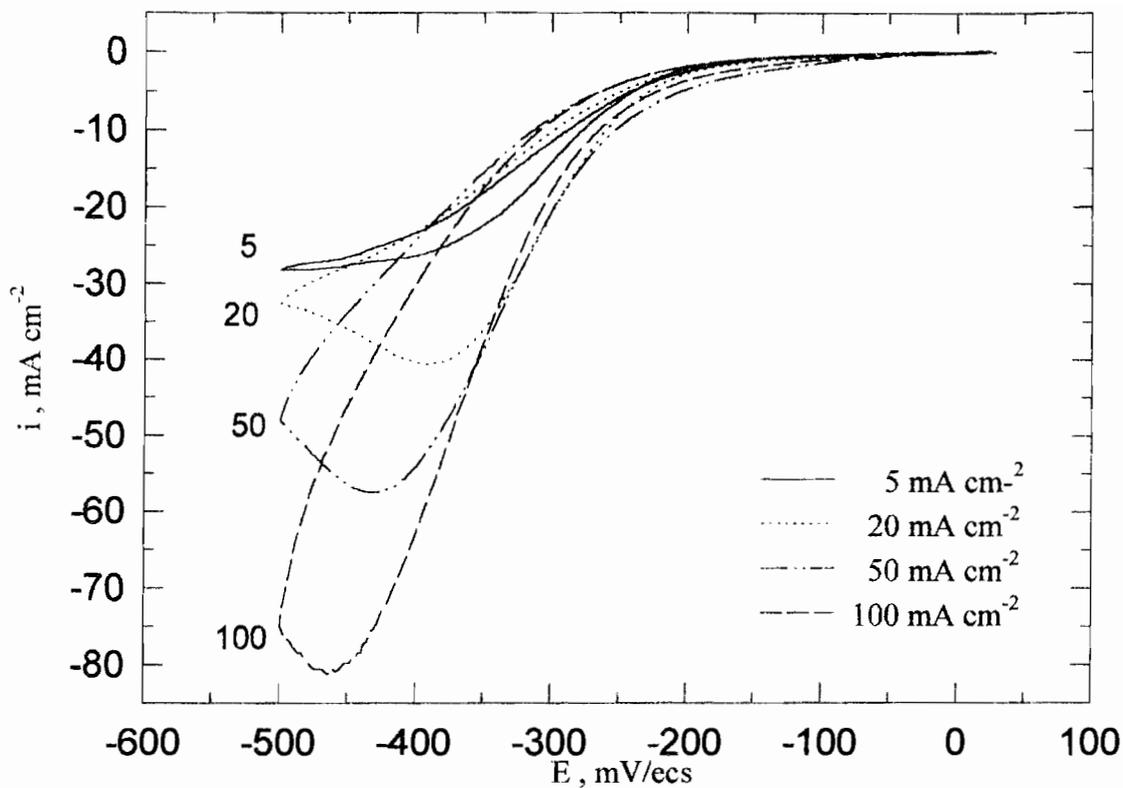


Fig. III.18 : Effet de la vitesse sur les voltamogrammes en présence d'additif et de Cl^-

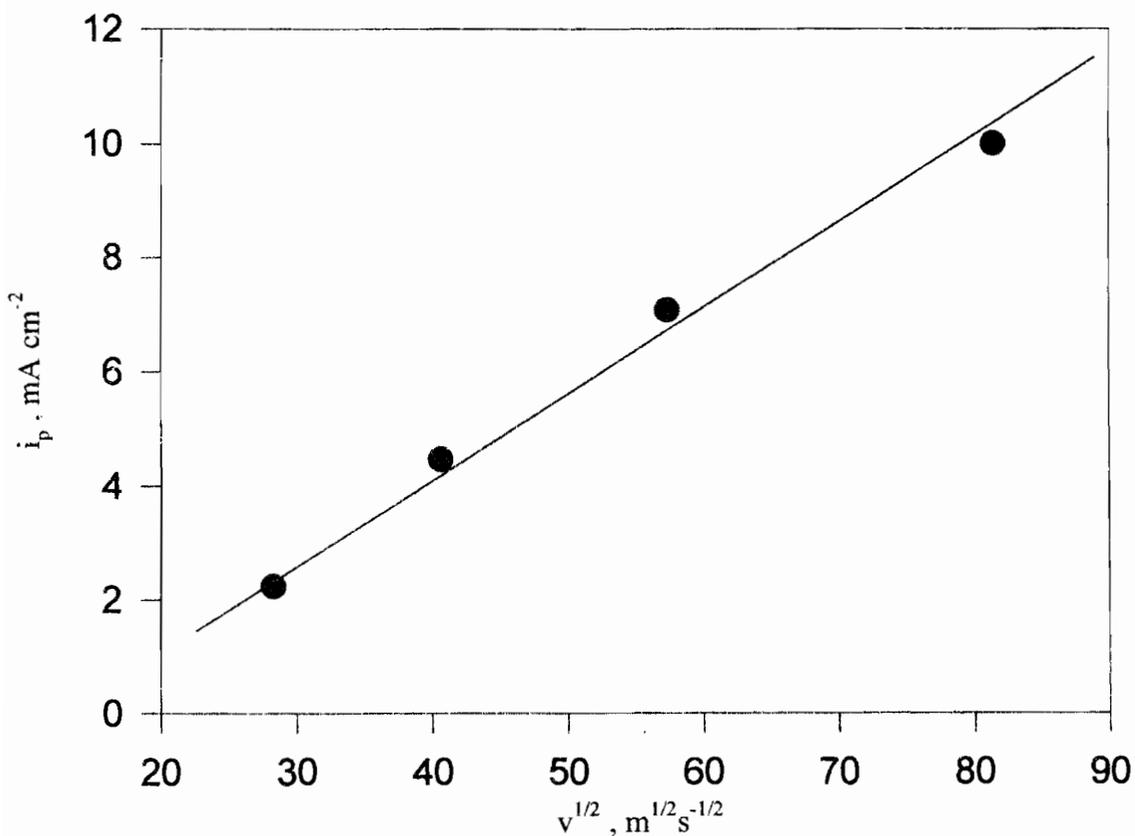


Fig. III.19 : Courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

courant retour est toujours beaucoup moins important que le courant aller. La seule différence notable entre les courbes se situe au niveau de l'intensité du pic de réduction qui diminue avec la vitesse de balayage.

La variation de l'intensité du pic de réduction cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est reportée dans le tableau III.4.

i_p (mAcm ⁻²)	28,32	40,64	57,36	81,43
v (mVs ⁻¹)	5	20	50	100
$v^{1/2}$	2,23	4,47	7,07	10

Tableau III.4

La figure III.19 montre que la variation de l'intensité du pic cathodique avec la racine carrée de la vitesse est une droite ce qui confirme bien que la réaction de réduction du cuivre est sous contrôle de diffusion des cations en solution.

Variation de la concentration des additifs

Jusqu'à présent le PEG 10000 a été utilisé à une concentration constante de 1 g/l avec ou sans ions chlorures (50 ppm).

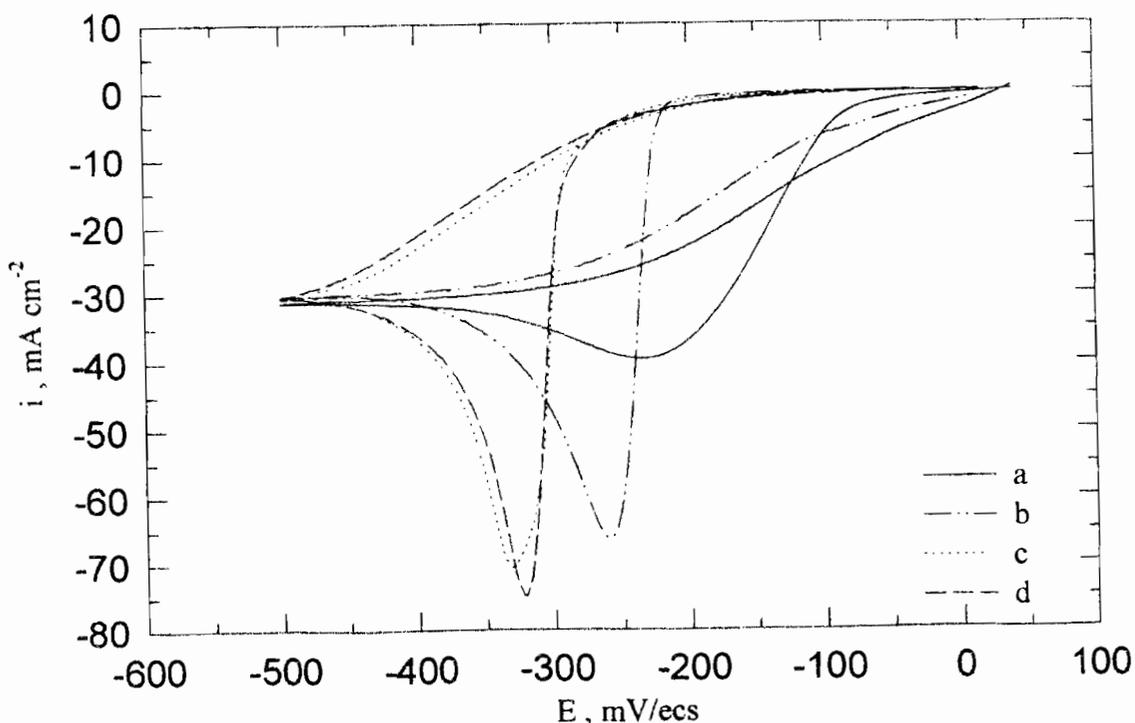


Fig. III.20 : Variation de la concentration du PEG 10000
(a) : 0 g/l ; (b) : 1 g/l ; (c) : 5 g/l ; (d) : 10 g/l

Si nous faisons varier la concentration du PEG, dans l'électrolyte contenant Cu^{2+} et ne contenant pas les ions chlorures, avec 0 ; 1 ; 5 ; 10 g/l de PEG 10000, nous obtenons les voltamogrammes de la figure III.20. La courbe (a) est la courbe de référence correspondant au bain sans additif et la courbe (b) celle contenant 1g/l d'additif. Pour des concentrations en additif supérieures à 1 g/l, un faisceau de voltamogrammes ayant la même allure générale est enregistré. Les courbes (c) et (d) obtenues pour 5 et 10 g/l d'additif induisent une surtension supplémentaire de 70 mV. Le pic de réduction se déplace donc vers les potentiels plus cathodiques, mais il garde la même allure. Le palier de diffusion est conservé. La courbe retour montre par contre des courants plus faibles et sans boucle de nucléation. L'action de l'additif en solution plus concentrée, semble donc être efficace tout au long de la croissance du dépôt. La surtension induite et la forme de la courbe de réduction sont donc fonction de la concentration de l'additif mais, au-delà d'une certaine valeur de la concentration en additif on observe une stabilisation de l'effet de l'additif. Une concentration de 10 g/l en PEG n'apporte rien de plus qu'une concentration de 5 g/l. La concentration en PEG de 5 g/l semble intéressante. La concentration optimale quand PEG est le seul additif du bain, se situe vraisemblablement dans un domaine entre 1 et 5 g/l.

Les courbes de la figure III.21 ont été obtenues à partir de la solution de Cu^{2+} en présence de 50 ppm d'ions chlorures, pour des concentrations variables en PEG. Elles présentent des tracés similaires. Ainsi il apparaît qu'en présence de Cl^- une concentration de 1 g/l de PEG 10000, c'est-à-dire notre concentration de référence est suffisante.

La figure III.22 où la concentration en Cl^- varie entre 50 et 300 ppm alors que celle du PEG 10000 est fixée à 1 g/l, présente encore un faisceau de courbes superposables, indiquant qu'une concentration en Cl^- supérieure à 50 ppm n'est pas nécessaire.

Les résultats obtenus ci-dessus, montrent qu'une concentration en PEG plus élevée que la concentration de référence, a un effet bénéfique quand cet additif est seul en solution. Pour un ajout simultané des deux additifs, la quantité nécessaire de PEG peut être maintenue égale à 1 g/l en présence de **50 ppm d'ions chlorures**. Au-delà nous avons remarqué une stabilisation de l'effet des additifs. De plus, il est connu qu'une trop forte concentration en additif peut provoquer une contamination et

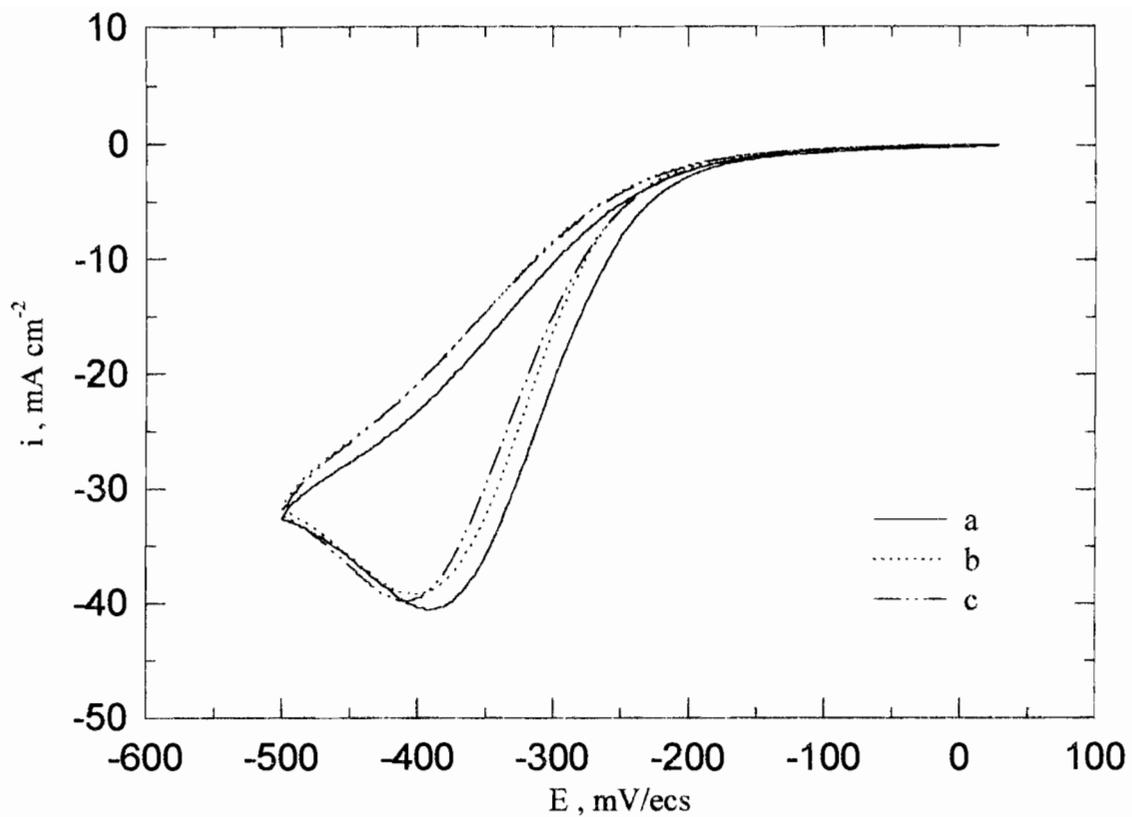


Fig. III.21 : Effet du PEG 10000 en présence de Cl⁻
 (a) : 1 g/l ; (b) : 5 g/l ; (c) : 10 g/l

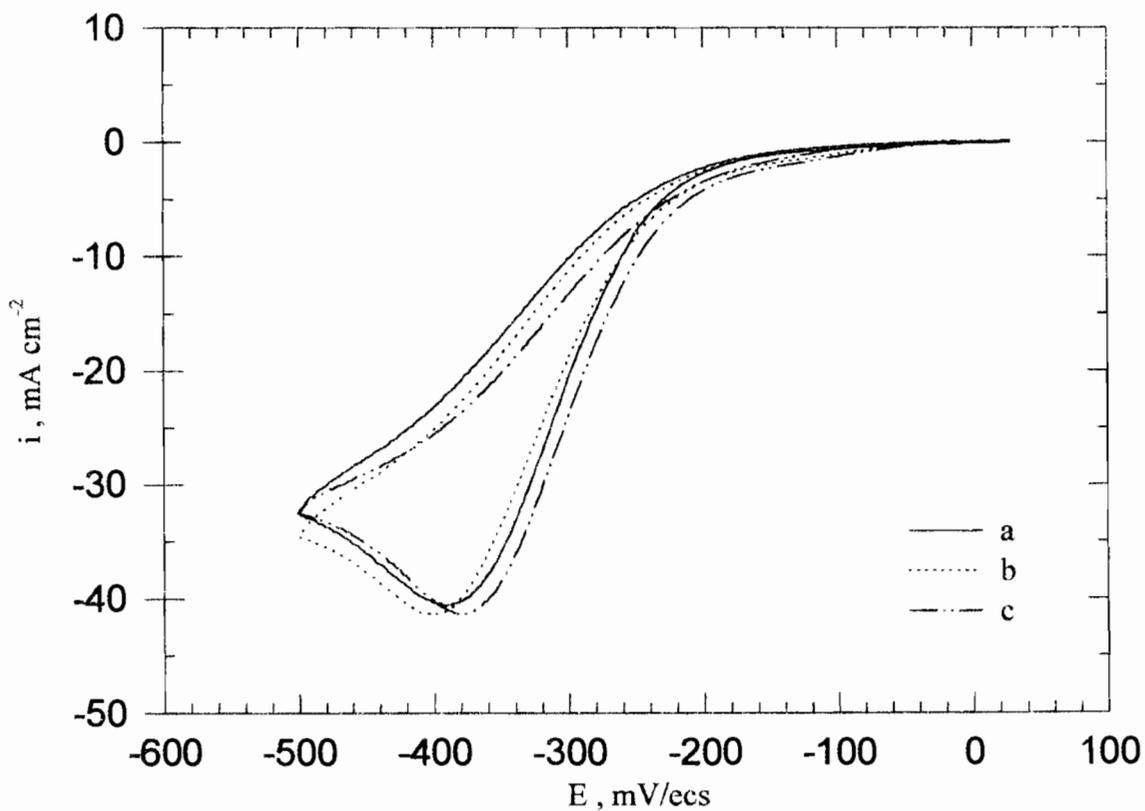


Fig. III.22 : Effet des ions chlorures en présence du PEG 10000
 (a) : 50 ppm ; (b) : 100 ppm ; (c) : 300 ppm

une instabilité du bain. Cette étude donne un critère utile de choix à la détermination des concentrations adéquates des additifs.

III.3.3.2 - Transitoires potentiostatiques

La figure III.23 montrent les transitoires obtenus à partir d'une solution contenant les deux additifs, pour une série de potentiels compris entre - 250 et - 400 mV. Ces courbes sont du même type. Contrairement à celles obtenus en présence du cuivre seul ou du cuivre avec PEG (Cf. Fig. III.12 page 64), elles présentent une décroissance monotone de courant suivied'une stabilisation, qui montre que le dépôt de cuivre se fait sans nucléation. Ce résultat est en accord avec l'étude voltamétrique.

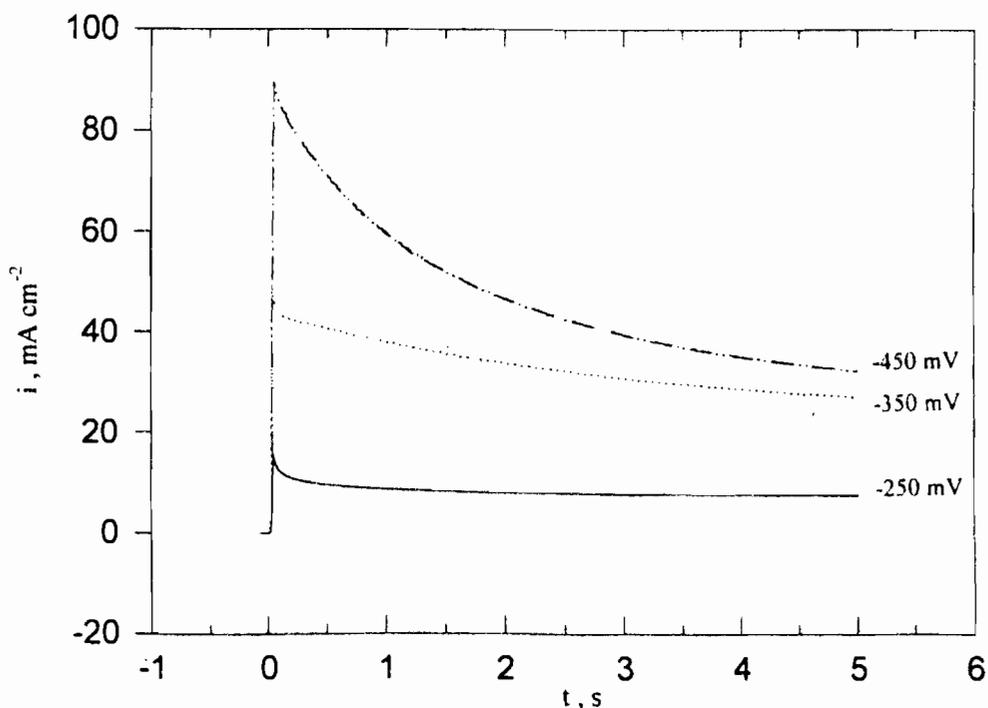


Fig. III.23 : Transitoires sur cuivre en présence du PEG 10000 + Cl⁻

III.3.3.3 - Transitoires galvanostatiques

En présence de PEG 10000 et de Cl^- , différentes courbes potentiel-temps ont été obtenues. Elles sont présentées sur la figure III.24. Pour des densités de courant comprises entre 2 et 20 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Leur allure est similaire quelle que soit la densité de courant appliquée. Le potentiel décroît de façon monotone et se stabilise plus ou moins vite au fur et à mesure que la densité de courant augmente. Si on compare ces courbes à celles, de la figure III.13 de la page 66, où l'électrolyte ne contient pas les ions Cl^- , on peut noter que pour une même densité de courant imposée, une surtension supplémentaire est induite par la présence simultanée des deux additifs. De plus une stabilisation en courant est atteinte, alors qu'en présence de PEG seul, le potentiel remonte lentement vers la valeur de potentiel enregistrée dans les solutions sans additif. Ce résultat confirme l'efficacité des additifs au cours du temps.

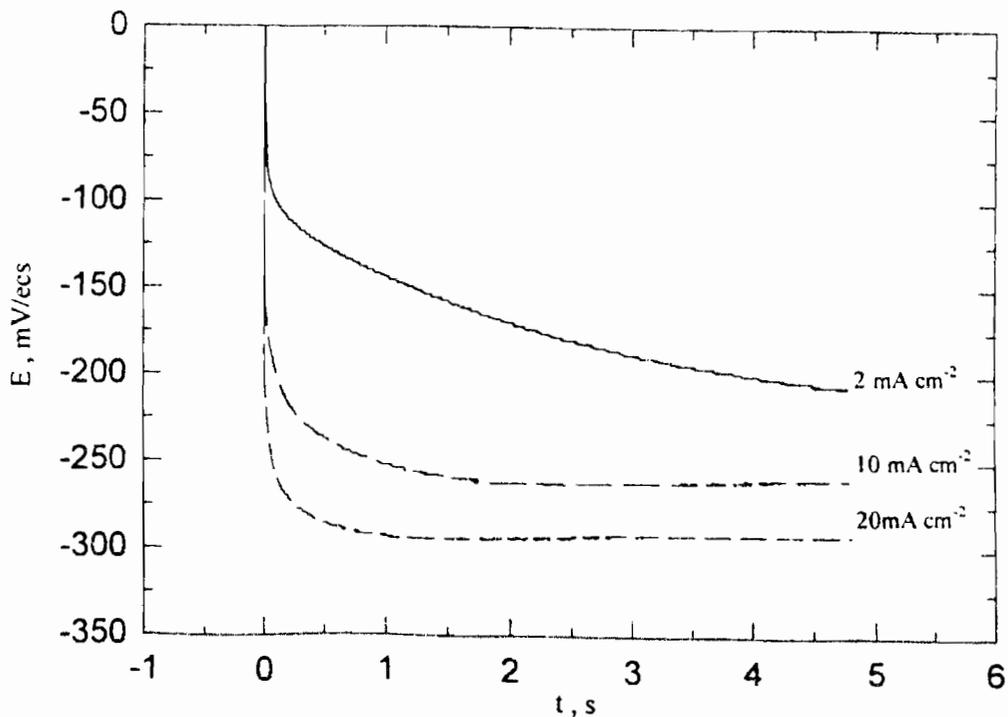


Fig. III.24 : Polarisation galvanostatique sur cuivre en présence du PEG 10000 + Cl^-

III.4 - CONCLUSION

Nous avons montré dans ce chapitre que la présence des additifs en solution influençait le mécanisme de réduction du cuivre comme celui du proton. Il est apparu que l'action du PEG est influencée par la présence de l'ion Cl^- . Dans ce cas, un effet de synergie intervient entre les deux additifs, effet qui semble se maintenir durant la croissance du dépôt. Par ailleurs, l'effet le plus important a été enregistré avec le PEG possédant la plus longue chaîne éthylénique, c'est-à-dire le PEG 10000.

Pour clarifier les résultats de ce chapitre nous avons rassemblé les différents résultats dans le tableau III.5. Les informations ont été rassemblées dans les colonnes comme suit :

I	II	III	IV	V	VI	VII
additifs	cations	surtension	Pente	Retour	Nucléation	Mécanisme
PEG	H^+	- 110 mV	\neq	----	----	adsorption active
	Cu^{2+}	- 80 mV	\neq	proche	oui	adsorption active
Cl^-	H^+	+ 30 mV	idem	----	----	adsorption bloquante
	Cu^{2+}	- 60 mV	idem	proche	oui	activation
PEG+ Cl^-	H^+	- 105 mV	idem	----	----	synergie des 2 additifs, Cl^-
	Cu^{2+}	- 105 mV	idem	\neq	non	impose son mécanisme

Tableau III.5

- I : l'additif employé,
- II : cation sur lequel on étudie l'effet de l'additif,
- III : valeur de la surtension de réduction supplémentaire induite par l'additif sur la réduction du cation, par rapport au cation seul en solution,

- IV : éventuelle modification de la pente de réduction (courbe aller),
- V : éventuelle modification entre les courbes retour avec et sans additif,
- VI : indique, lorsque le cuivre est en solution, si le mécanisme de formation de dépôt a lieu avec ou sans nucléation,
- VII : propose un mécanisme.

Le PEG seul en solution, par son adsorption sur l'électrode induit une surtension cathodique de réduction du cuivre et du proton, avec un changement de pente. Les mécanismes de réduction de ces deux cations sont donc modifiés par le PEG. Un relâchement, au cours du temps de l'effet du PEG a été par ailleurs observé lorsque le dépôt de cuivre se forme.

Cl^- seul en solution induit une surtension de réduction plus anodique dans le cas de la réduction des ions cuivriques et plus cathodique quand il s'agit de celle de H^+ . L'effet de Cl^- a été aussi interprété par une adsorption de cette espèce sur l'électrode. La différence d'effet enregistrée entre les deux cations, laisse penser que les sites actifs de réduction pour ces cations ne sont pas les mêmes. Des résultats similaires ont été mentionnés par d'autres auteurs [61, 62]. Par ailleurs, dans les deux cas, aucun changement de la pente de réduction n'est enregistré. L'additif bloque ou active la réaction de réduction sans intervenir dans le mécanisme de réduction.

En présence des deux additifs, on retrouve une surtension de réduction équivalente à celle induite par le PEG, mais la pente de la courbe de réduction devient identique à celle sans additifs en solution. Ce phénomène a pu être observé aussi bien pour la réduction de H^+ que de Cu^{2+} . L'ion Cl^- semble donc orchestrer la réaction et imposer son mécanisme. Par ailleurs, l'efficacité des deux additifs se prolonge lors de la croissance du dépôt. L'action couplée des additifs sur les réactions de réduction du proton et du cuivre étant la même et ne pouvant être envisagée au travers d'une complexation en solution, une adsorption de l'additif sur les sites actifs de l'électrode paraît probable.

A l'issu de ces résultats, l'adsorption des additifs sur la surface paraît évidente. Mais cette **adsorption** est-elle effective dès le potentiel à courant nul, ou

intervient-elle **sous polarisation** ? La complexation de l'ion cuivrique peut être définitivement écartée, du moins quand elle intervient en solution. En effet, dans le cas où une adsorption de l'additif entraîne une modification du mécanisme de réduction, une **complexation en surface** du cation cuivrique peut toujours être envisagée. D'ailleurs, certains auteurs [1] parlent de formation de complexes, sans indiquer clairement si le complexe se forme en solution ou directement sur la surface de l'électrode . C'est dans le but de répondre à ces questions et d'éclaircir les mécanismes d'action des additifs, que nous avons entrepris des mesures en courant alternatif.

CHAPITRE IV

ETUDE EN COURANT ALTERNATIF

IV – ETUDE EN COURANT ALTERNATIF

IV.1 – INTRODUCTION

La cinétique de déposition du cuivre a été examinée par spectroscopie d'impédance électrochimique dans le but de valider les hypothèses émises à partir de l'étude voltamétrique. Celle-ci nous a permis de retenir seulement le PEG 10000 allié ou non aux ions chlorures pour l'étude de l'électrocristallisation du cuivre. La technique de l'impédance a été appliquée en utilisant une électrode de cuivre plongée dans l'électrolyte support contenant ou non le cation à déposer et les additifs. Les mesures ont été effectuées au moyen d'un montage utilisant un analyseur de réponse en fréquence SI 1260 et un potentiostat SI 1287 de Solartron. Le domaine de fréquence balayé s'étend de 10^5 Hz à 10^{-3} Hz avec une amplitude de potentiel $\Delta E = 5$ mV. Nous avons ainsi pu atteindre les paramètres qui vont nous renseigner sur l'action des additifs. Les paramètres les plus représentatifs pour notre étude sont la capacité de double couche C_d du film et la résistance de transfert de charge R_t à la surface. En effet, la valeur de la résistance de transfert de charge est inversement proportionnelle à l'aire active, contrairement à la capacité qui lui est proportionnelle. En ce qui concerne la capacité de double couche C_d , laquelle est assimilée à un condensateur plan, elle s'exprime comme suit :

$$C_d = \frac{\varepsilon \varepsilon^0 S}{d}$$

ε : constante diélectrique du milieu, ε^0 : permittivité du vide

S : surface du condensateur et d : distance des deux plans du condensateur

Dans le cas d'une adsorption, celle-ci doit modifier la capacité de double couche. En effet, en plus d'une modification de la surface, on enregistre un changement des constantes diélectriques, les substances organiques adsorbées ayant généralement des constantes diélectriques plus faibles que celle de l'eau [10].

Notons aussi qu'en s'adsorbant, les potentiels d'équilibre des systèmes sont modifiés et ainsi la cinétique du processus l'est aussi. La vitesse de la réaction du dépôt sera alors liée à la vitesse d'adsorption.

Un inconvénient majeur est que les paramètres d'impédance sont liés à l'état de surface du substrat où les raies de polissage ne sont pas parfaitement maîtrisables. Ces paramètres nous permettront néanmoins de comprendre l'existence d'un effet inhibiteur lors de la déposition du cuivre [73].

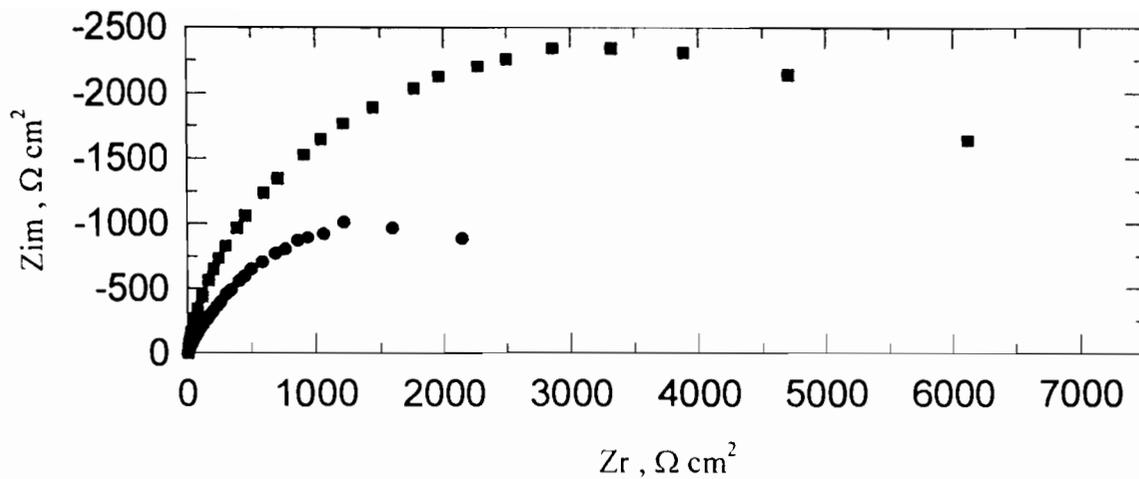


Fig. IV.1 : Diagramme d'impédance du cuivre au potentiel de corrosion avec et sans additif

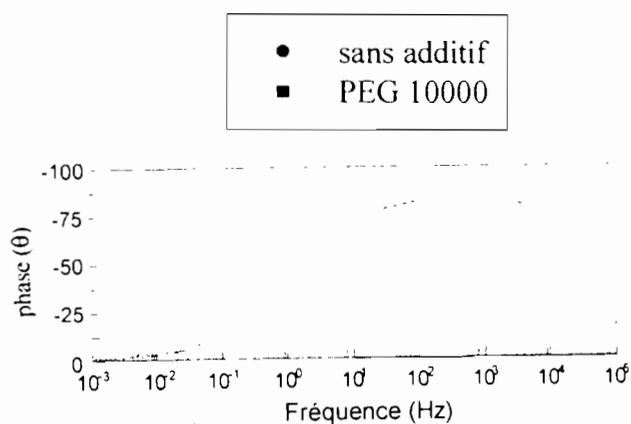


Fig. IV.1 bis : Représentation de Bode-phase du diagramme d'impédance au potentiel de corrosion avec l'additif

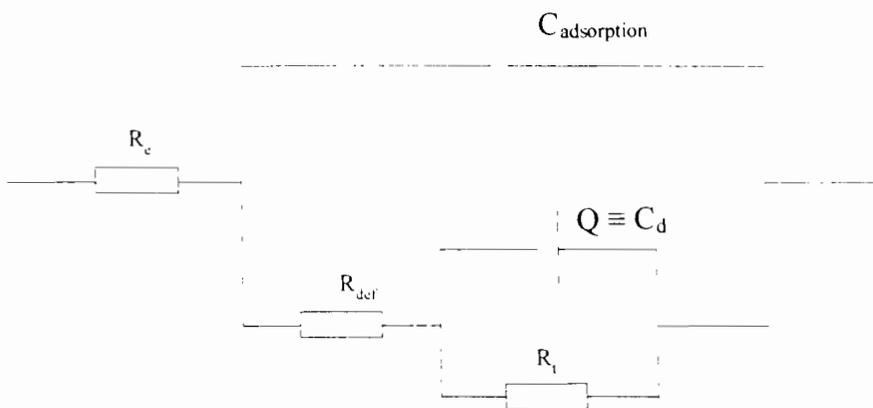


Fig.IV.2 : Circuit électrique équivalent

IV.2 - SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE AU POTENTIEL DE CORROSION

IV.2.1 - Mesure d'impédance au potentiel de corrosion

Les mesures d'impédance sur une électrode de cuivre ont été réalisées en mode potentiostatique, autour du potentiel de corrosion. Les solutions d'immersion ne contiennent pas le cation à déposer et sont désignées comme suit :

- S₀ : H₂SO₄ 2,2 M est l'électrolyte support
- S₁₀₀₀₀ : H₂SO₄ 2,2 M + PEG 10000 1 g/l

Les diagrammes d'impédance, tracés dans le plan complexe de Nyquist et obtenus dans ces deux solutions, sont représentés sur la figure IV.1. Les paramètres calculés par ajustement sont consignés dans les tableaux IV.1 (a et b) ci-dessous :

Solution	R _e (Ω cm ²)	C _d (μF cm ²)	R _t (Ω cm ²)
S ₀	0,4	20	3110

Tableau IV.1 (a)

Solution	R _e (Ω cm ²)	C _{adsorption} (μF cm ²)	R _{déf} (Ω cm ²)	Q (μF cm ²)	R _t (Ω cm ²)
S ₁₀₀₀₀	0,4	14	36	40	7000

Tableau IV.1 (b)

Si nous examinons les paramètres essentiels du tableau IV.1, nous pouvons faire les observations suivantes :

- la résistance de la solution reste constante, cela signifie que l'additif n'a pas d'effet sur la conductivité de la solution, ce qui est normal, vue sa concentration en solution,
- la capacité, correspondant à la première constante de temps, diminue peu avec l'additif alors que la résistance de transfert passe de 3110 Ω cm² pour la solution sans l'additif, à 7000 Ω cm² pour la solution contenant l'additif,
- la courbe obtenue, en présence d'additif, comporte deux constantes de temps (comme le montre la représentation en Bode-phase de la fig. IV.1 bis) et les paramètres peuvent être ajustés à l'aide du circuit électrique

équivalent de la figure IV.2. Un élément à phase constante $Q = 40 \mu\text{Fcm}^{-2}$, une résistance dans les défauts du film adsorbé R_{def} et une résistance de transfert sur le cuivre sont mesurés. La valeur obtenue pour C ($14 \mu\text{F cm}^{-2}$) pour la solution S_{10000} indique que l'adsorption du film n'est pas du type de celle observée avec les peintures [63, 34, 67]. En effet dans ce cas on mesure relativement des capacités de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2} \mu\text{F cm}^{-2}$ et des résistances de transfert très élevées souvent supérieures à $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Il faut noter que ces valeurs dépendent de l'étanchéité de la couche de peinture, de la nature du substrat et aussi de la solution d'immersion [65, 68, 74].

- en conclusion, il y a une faible adsorption du PEG sur le substrat de cuivre au potentiel de corrosion. Ce résultat sera par ailleurs confirmé par une analyse ellipsométrique.

IV.2.2 - Mesure de capacité au potentiel de corrosion

La variation de la capacité interfaciale en fonction du temps peut a priori se révéler intéressante pour mettre en évidence une adsorption ou un manque d'adsorption de l'additif à la surface de l'électrode. En effet, à haute fréquence, la mesure de la capacité de double couche revient à mesurer ωZ_{im} . Le circuit équivalent dans ce cas est assimilé à un modèle purement capacitif. Cette capacité de double couche est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{1}{\omega Z_{im}}$$

La valeur de la capacité est enregistrée et suivie dans le temps dès immersion de l'électrode et la fréquence utilisée est de 10 kHz [70, 72].

La figure IV.3 illustre l'évolution de la capacité en fonction du temps sur une électrode de cuivre au potentiel à courant nul et en immersion dans le sel de fond contenant ou non l'additif mais ne contenant pas Cu^{2+} ni Cl^- . La capacité prend une valeur qui varie peu autour de $14 \mu\text{Fcm}^{-2}$ sans l'additif et de $12 \mu\text{Fcm}^{-2}$ avec l'additif. Ces valeurs qui sont suffisamment rapprochées et plusieurs fois reproductibles à $\pm 1 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ne nous prouvent pas franchement une interaction électrode/solution qui serait

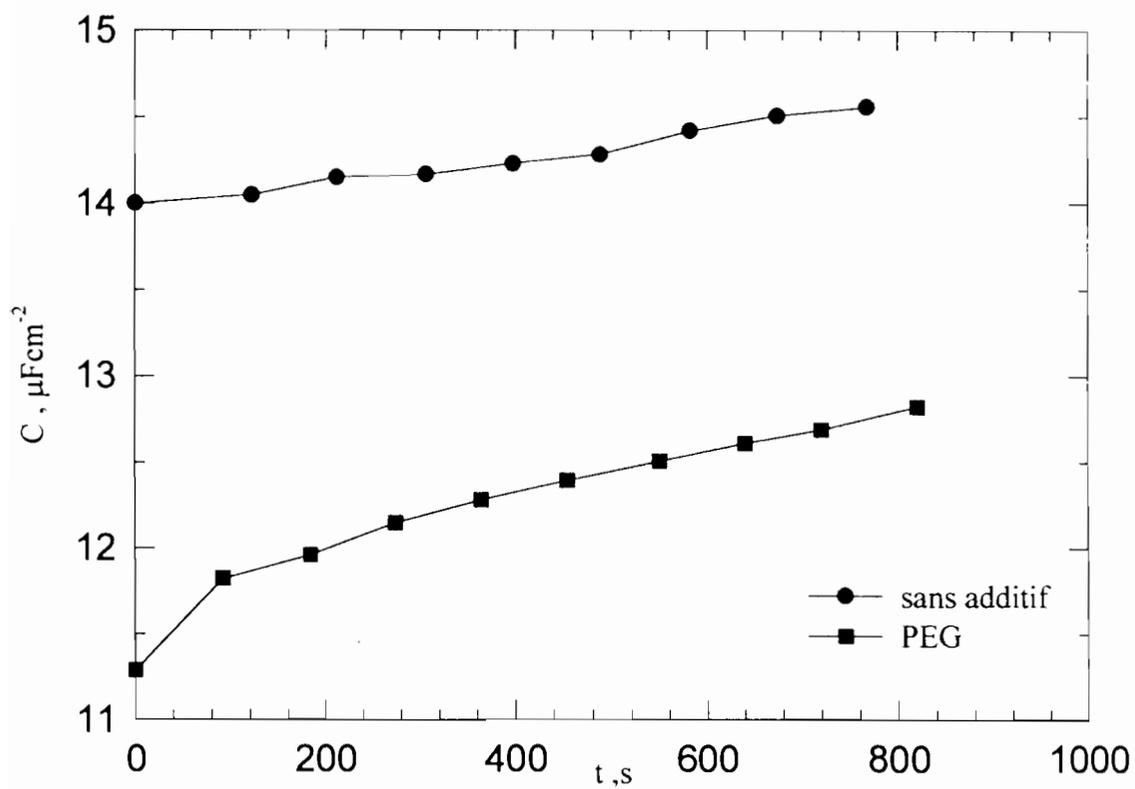


Fig. IV3 : Effet de l'additif sur la capacité interfaciale au potentiel d'abandon

due à une adsorption de l'additif au potentiel à courant nul. En conclusion, **l'adsorption du PEG est faible** sur le substrat de cuivre au potentiel d'abandon. Afin de confirmer ce résultat nous avons par ailleurs entrepris une analyse ellipsométrique qui permet de détecter des adsorptions de molécules en surface et éventuellement de mesurer l'épaisseur du film adsorbé. Lors d'une adsorption en surface, l'intensité réfléchie s'écarte en effet de sa position d'extinction, préalablement tarée, et entraîne par conséquent une variation des paramètres optiques Δ et Ψ [43, 54].

IV.2.3 - Analyse ellipsométrique

Un échantillon de cuivre enrobé dans de la résine et fixé sur un support, a été minutieusement poli et placé immédiatement dans la cellule de mesure contenant une solution d'acide sulfurique préalablement désaérée (H_2SO_4 : 2,2 M). La désaération est maintenue avant et pendant l'expérimentation, par barbotage avec de l'argon U, pour éviter l'attaque de la surface du cuivre par l'oxygène dissous. En effet, cette oxydation provoque une modification de la surface et par conséquent une dérive importante des paramètres optiques. Les expériences ont été réalisées au potentiel d'abandon. Le zéro ellipsométrique qui permet de fixer les valeurs initiales de Δ et Ψ , a été directement déterminé sur le cuivre en solution, avant injection du PEG.

La figure IV. 4 montre les variations de Δ (courbe 1) et Ψ (courbe 2) pour N points de mesure réalisée au cours du temps. La durée de l'expérience est de trois heures. Les deux premiers points ont été obtenus avant injection de PEG et montrent une faible variation au cours du temps des deux paramètres optiques. On enregistre une diminution de $4/100^\circ$ pour Δ et de $1/100^\circ$ pour Ψ . Cette dérive traduit une modification de la surface, probablement due à sa lente oxydation par les traces d'oxygène en solution. Toutefois ce phénomène reste marginal. Dans une seconde étape, on a injecté de petites quantités d'une solution concentrée de PEG pour faire varier la concentration en PEG de 1g/l après chaque injection. Pour chaque injection repérée par « i » sur les courbes, deux mesures sont réalisées en 30 mn d'intervalle. Il apparaît que les injections de PEG n'induisent aucune variation supplémentaire des paramètres optiques que celle déjà induite par le temps. Le tracé des deux courbes présente une diminution assez régulière au cours du temps, sans saut brusque de la

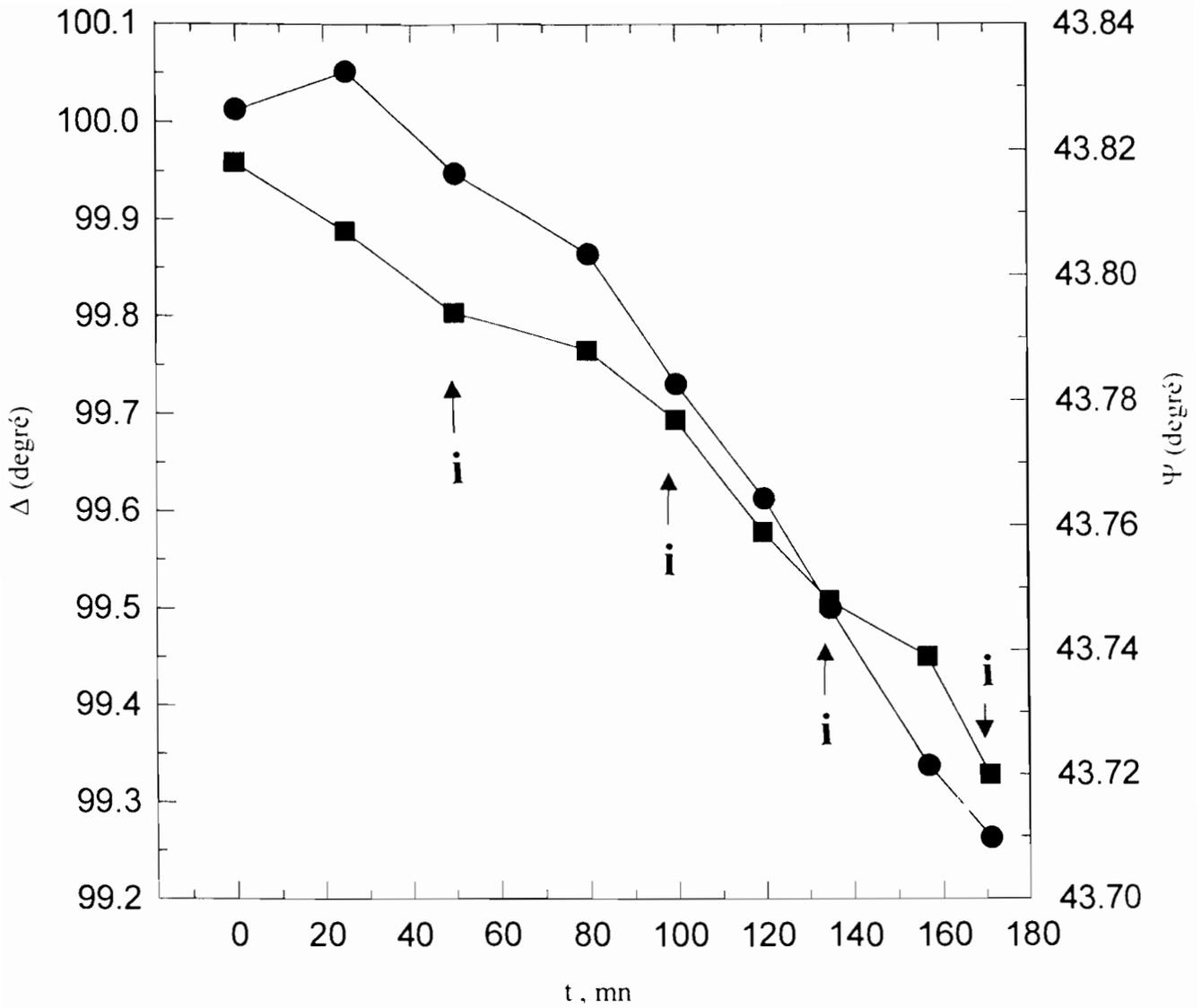
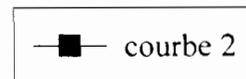
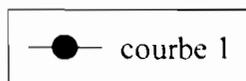


Fig. IV.4 : Variation des paramètres Δ et Ψ en fonction du temps

Courbe 1 : $\Delta = f(t)$ et courbe 2 : $\Psi = f(t)$



pende après chaque injection. Ce résultat montre donc que peu de PEG s'adsorbe à la surface du cuivre, du moins au potentiel d'abandon [71].

Le calcul a posteriori par un logiciel approprié, a été entrepris pour estimer la variation qu'entraînerait Δ et Ψ , une couche adsorbée de PEG de 20 Å, avec une concentration superficielle de 1 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Pour ce calcul les valeurs des différents paramètres ont été fixées à :

- $n_0 = 1,35$ indice pour la solution d'acide sulfurique,
- $n = 1,4$ indice de réfraction de la couche adsorbée contenant du PEG (mélange solvant-polymère), $\frac{dn}{dc} = 0,149 \text{ ml/g}$ mesurée avec un réfractomètre d'Abbe,
- $n_{\text{Cu}} = 0,25 - 33i$ indice complexe de réfraction du cuivre pur.

Les résultats pour une épaisseur de 0 Å et 20 Å, sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Epaisseur (Å)	Ψ (°)	Δ (°)
0	43,117	98,268
20	43,129	97,933

Tableau IV.2

Au vu de ces résultats, il apparaît qu'une adsorption de PEG sur la surface de cuivre n'entraînerait qu'une faible variation des paramètres optiques. Cette variation estimée serait une augmentation de $1/100^\circ$ pour Ψ et une diminution de $3/10^\circ$ pour Δ . La reproductibilité des mesures, liées au montage utilisé ($1/100$ sur Δ et Ψ) aurait dû permettre de mettre en évidence au moins une variation sur Δ . On peut donc estimer que dans le domaine de concentration étudiée, la quantité adsorbée est inférieure à 1 $\mu\text{mol m}^{-2}$.

En conclusion, les mesures des paramètres optiques ont montré que seule une faible adsorption, voire aucune adsorption, de PEG à la surface du cuivre, ne pouvait être envisagée. Ces résultats sont en accord avec les résultats issus des mesures électrochimiques en courant alternatif, mais semble à première vue infirmer les conclusions tirées des expériences en courant continu. Néanmoins ces mesures ont été réalisées **au potentiel d'abandon**. Il serait sans doute intéressant de les reprendre

à potentiel imposé, afin de déterminer par des mesures optiques, une éventuelle variation de l'adsorption du PEG avec le potentiel.

IV.3- SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE A POTENTIEL IMPOSE

IV.3.1 - Mesure de capacité à potentiel imposé

Pour rendre compte du comportement du film adsorbé lors du balayage cathodique, à partir du potentiel à courant nul jusqu'au premier instant où débute la réduction du cation, la capacité en fonction du potentiel imposé et aussi en fonction de la concentration de l'additif a été suivie. Les potentiels cathodiques imposés se situent dans un domaine où le dégagement de l'hydrogène ne se manifeste pas. Le balayage de potentiel se fait dans le sens cathodique et par incrément. La figure IV.5 montre que sans l'additif, la capacité interfaciale au début du balayage cathodique

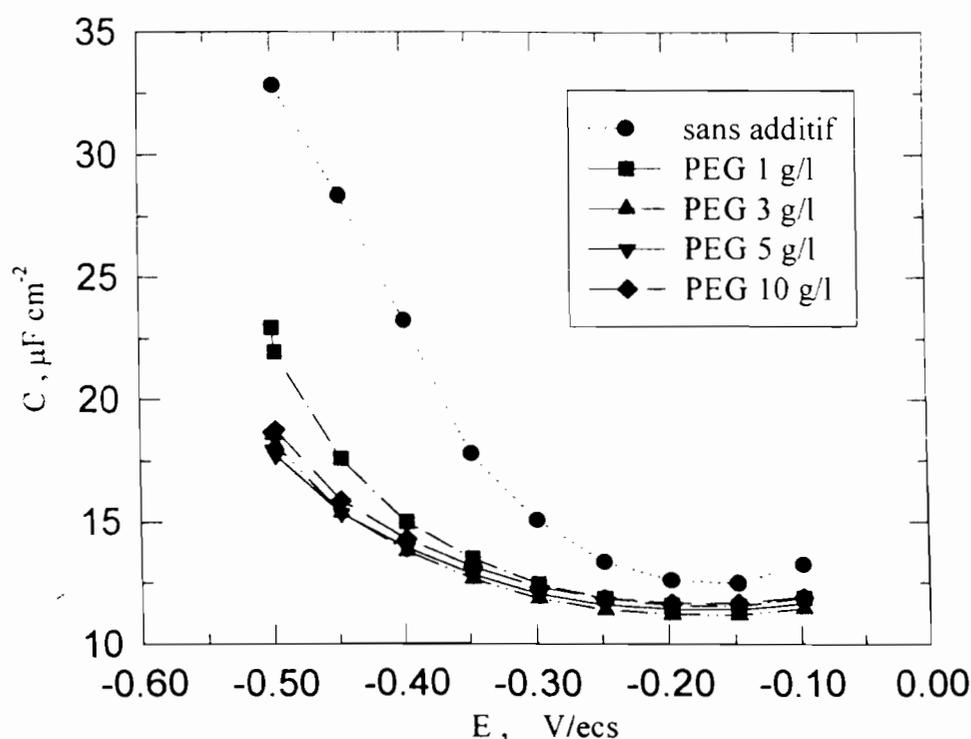


Fig. IV.5 : Capacité de double couche en fonction du potentiel pour des concentrations en PEG

est quasi stable pour une valeur de 14 μFcm^{-2} puis croit jusqu'à 33 μFcm^{-2} pour des potentiels de plus en plus cathodiques, c'est-à-dire lorsque l'électrode est activée. Avec l'additif, à la concentration de 1 g/l, la capacité est pratiquement la même

autour du potentiel à courant nul comme si la solution ne contenait pas d'additif, puis croît de nouveau à partir de -200 mV. Cependant, systématiquement, pour un potentiel cathodique donné, la capacité est toujours inférieure à celle mesurée sans l'additif. Au-delà d'une concentration en additif de 1 g/l, c'est-à-dire à partir de 3 g/l, les courbes se superposent parce que la quantité d'additif en supplément n'intervient plus pour modifier l'interface. Sachant que les additifs sont utilisés en petites quantités nous avons effectivement choisi de conserver par la suite une concentration en additif de 1 g/l parce que des concentrations plus élevées pourraient contaminer la solution.

Le tableau IV.2 ci-dessous, dans la marge d'erreur considérée ($\pm 1 \mu\text{Fcm}^{-2}$), donne respectivement C (capacité mesurée sans l'additif) et C_{add} (celle avec l'additif) pour des potentiels donnés [69, 70, 72, 77]. L'évolution du rapport C_{add}/C change peu

E (mV)	E_{cor}	- 300	- 400	- 500
C (μFcm^{-2})	14	15	23,7	33
C_{add} (μFcm^{-2})	12	12,5	15	23
C_{add}/C	0,86	0,83	0,64	0,70

Tableau IV.2

jusqu'à -300 mV, puis diminue légèrement mais significativement pour atteindre une valeur de $0,64$ à $0,70$ environ. Cela traduit l'augmentation de l'inhibition avec le potentiel cathodique, celle-ci tendant vers un maximum aux alentours de -400 mV, -500 mV.

IV.3.2 – Mesure de capacité à potentiel imposé pendant le dépôt de cuivre

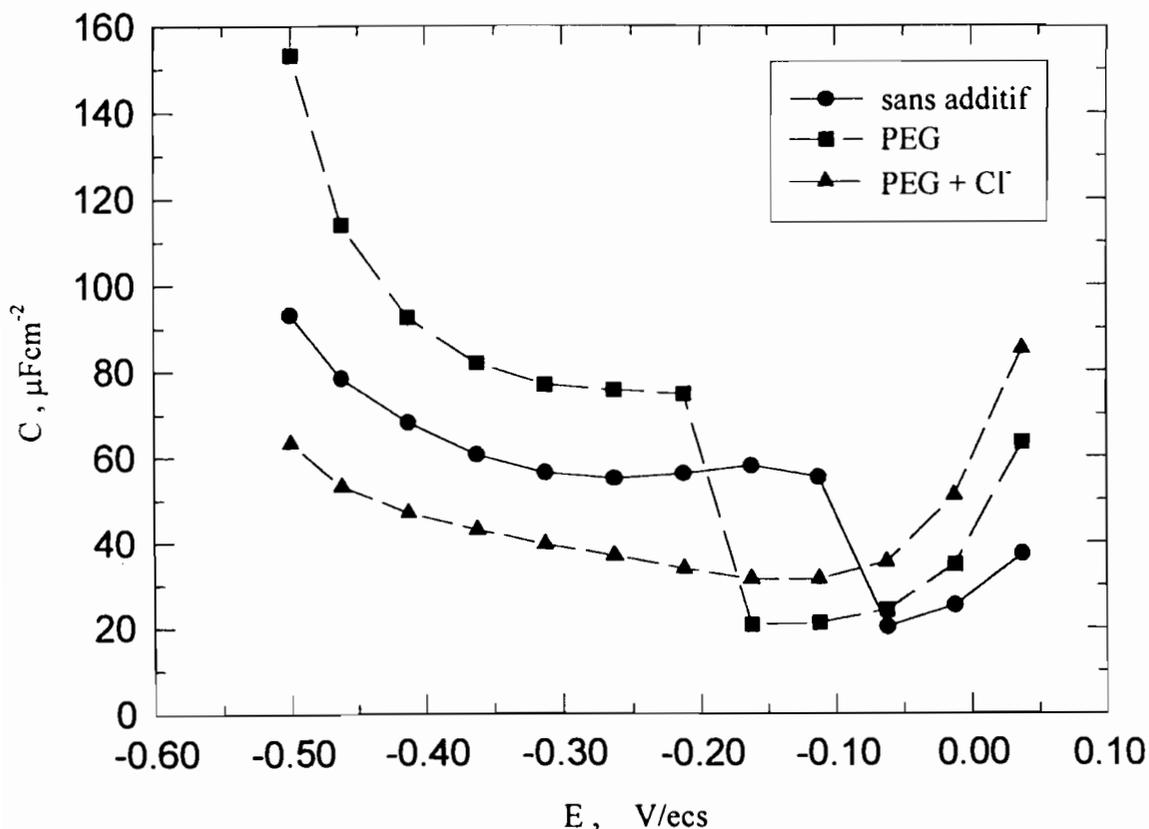
Les essais ont été poursuivis en présence du cation à déposer dans les bains indiqués ci-dessous contenant ou non les additifs :

S : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M

P : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M + PEG 10000 : 1 g/l

PC : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M + PEG 10000 : 1 g/l + Cl^- : 50 ppm

La figure IV.6 est relative à l'évolution de la capacité interfaciale. Le balayage de potentiel se fait dans le sens cathodique à partir du potentiel à courant nul. Sans l'additif (solution S), la capacité décroît puis augmente brutalement autour de -100 mV passant de ~ 20 à ~ 55 $\mu\text{F cm}^{-2}$. Ce saut de capacité coïncide avec le pic de réduction du cuivre que nous avons observé lors de l'étude voltamétrique avec la même solution de dépôt ne contenant pas l'additif (fig.III.7, de la page 58). Ensuite, la capacité semble se stabiliser autour de 60 $\mu\text{F cm}^{-2}$ jusqu'à -300 mV puis croît de nouveau.



**Fig. IV.6 : Capacité en fonction du potentiel imposé
rôle des additifs (PEG + Cl⁻)**

En présence du PEG (solution P), on observe de même un saut de capacité mais à un potentiel de -200 mV plus cathodique que le précédent. Ce saut correspond au pic de réduction du cuivre obtenu en présence d'additif par voltamétrie et fait donc apparaître la surtension induite par le PEG. La différence entre ces deux courbes montre une fois de plus qu'il existe une interaction du substrat avec le PEG.

Si en plus du PEG, on ajoute des ions chlorures (solution PC), on observe une décroissance plus rapide de la capacité entre 80 et 40 $\mu\text{F cm}^{-2}$, puis à partir de -150 mV, elle croît linéairement avec une pente faible. Les valeurs alors mesurées de la capacité sont toujours plus faibles que dans les cas où la solution ne contient pas les ions chlorures. Le phénomène le plus intéressant est **l'absence de variation brutale de la capacité** qui laisse prévoir un dépôt de rugosité moindre.

IV.3.3 - Mesure d'impédance à potentiel imposé

On a polarisé à -150 ; -200 et -250 mV l'électrode successivement en immersion dans les solutions S, P, C et PC ci-dessous :

S : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M

P : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M + PEG 10000 : 1 g/l

C : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M + Cl^- : 50 ppm

PC : H_2SO_4 2,2 M + CuSO_4 : 0,3 M + PEG 10000 : 1 g/l + Cl^- : 50 ppm

Pour mettre en évidence l'effet des additifs, les diagrammes obtenus avec ou sans les additifs, tracés dans le plan complexe de Nyquist, sont donnés en fonction du potentiel imposé, dans les figures IV.7 ; IV.8 et IV.9. Dans les figures IV.10 à IV. 12 nous avons regroupé les courbes en fonction de la solution pour faire directement ressortir l'effet de la polarisation. Toutes les courbes comportent deux ou trois boucles séparées [75, 76] ce qui traduit la complexité des mécanismes. On distingue la boucle de hautes fréquences (boucle 1) et les boucles de basses fréquences (boucles 2 et 3) :

La boucle (1) haute fréquence est une boucle capacitive donnant accès à la capacité de double couche et à la résistance de transfert de charge de la réaction de dépôt de cuivre. Les mesures de capacité sont ici réalisées au maximum du cercle et sont sensiblement équivalentes à celles du paragraphe précédent qui ont été obtenues en un point haute fréquence. Cette boucle peut être modélisée par le circuit équivalent R(RC). Le tableau IV.3 regroupe les différents paramètres, les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) et de la capacité de double couche (C_d) obtenus après modélisation.

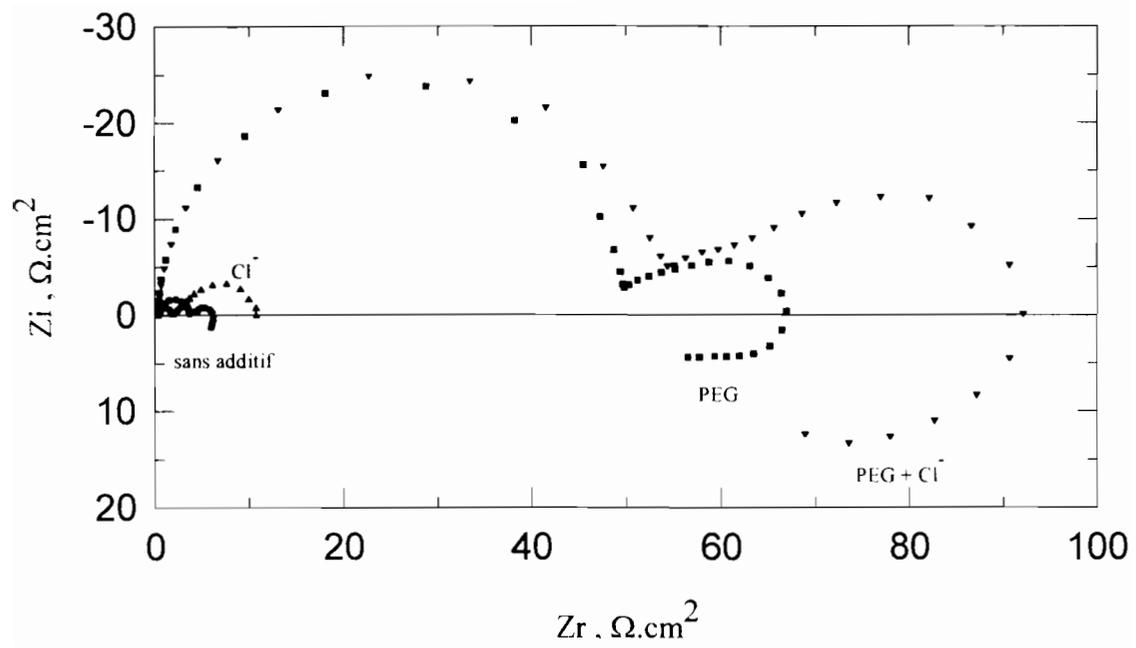


Fig. IV.7 : Diagrammes d'impédances à E = - 150 mV

(S) : sans additif ; (P) : avec PEG ; (C) : avec Cl⁻ et (PC) : avec PEG + Cl⁻

•	S
▪	P
◦	C
◊	PC

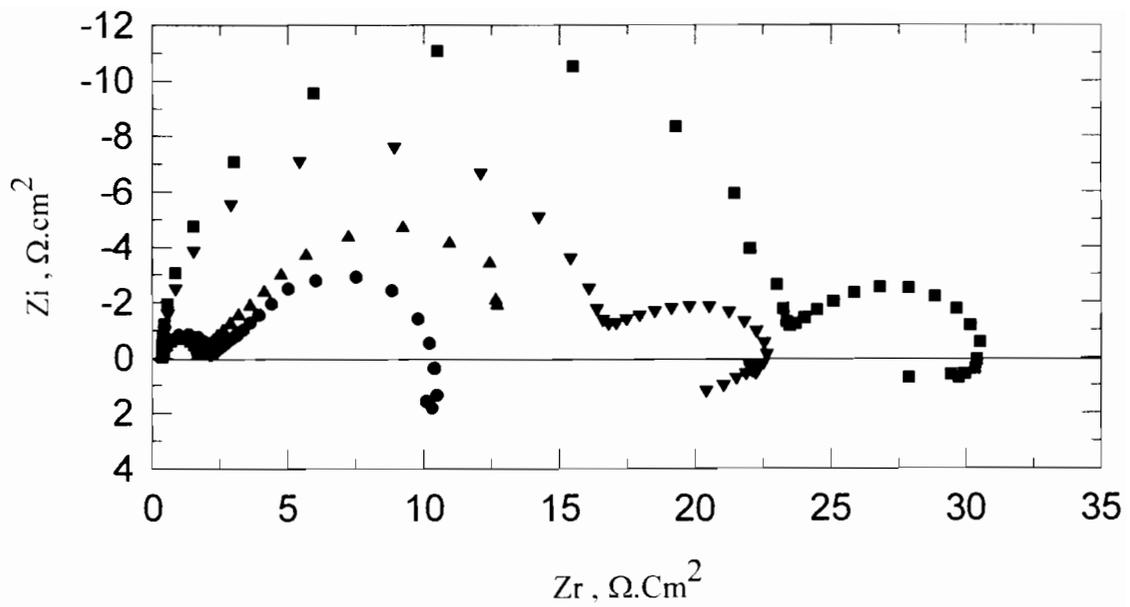
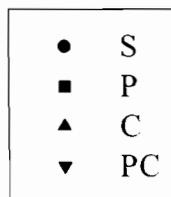


Fig. IV.8 : Diagrammes d'impédances à E = - 200 mV

(S) : sans additif ; (P) : avec PEG ; (C) : avec Cl⁻ et (PC) : avec PEG + Cl⁻



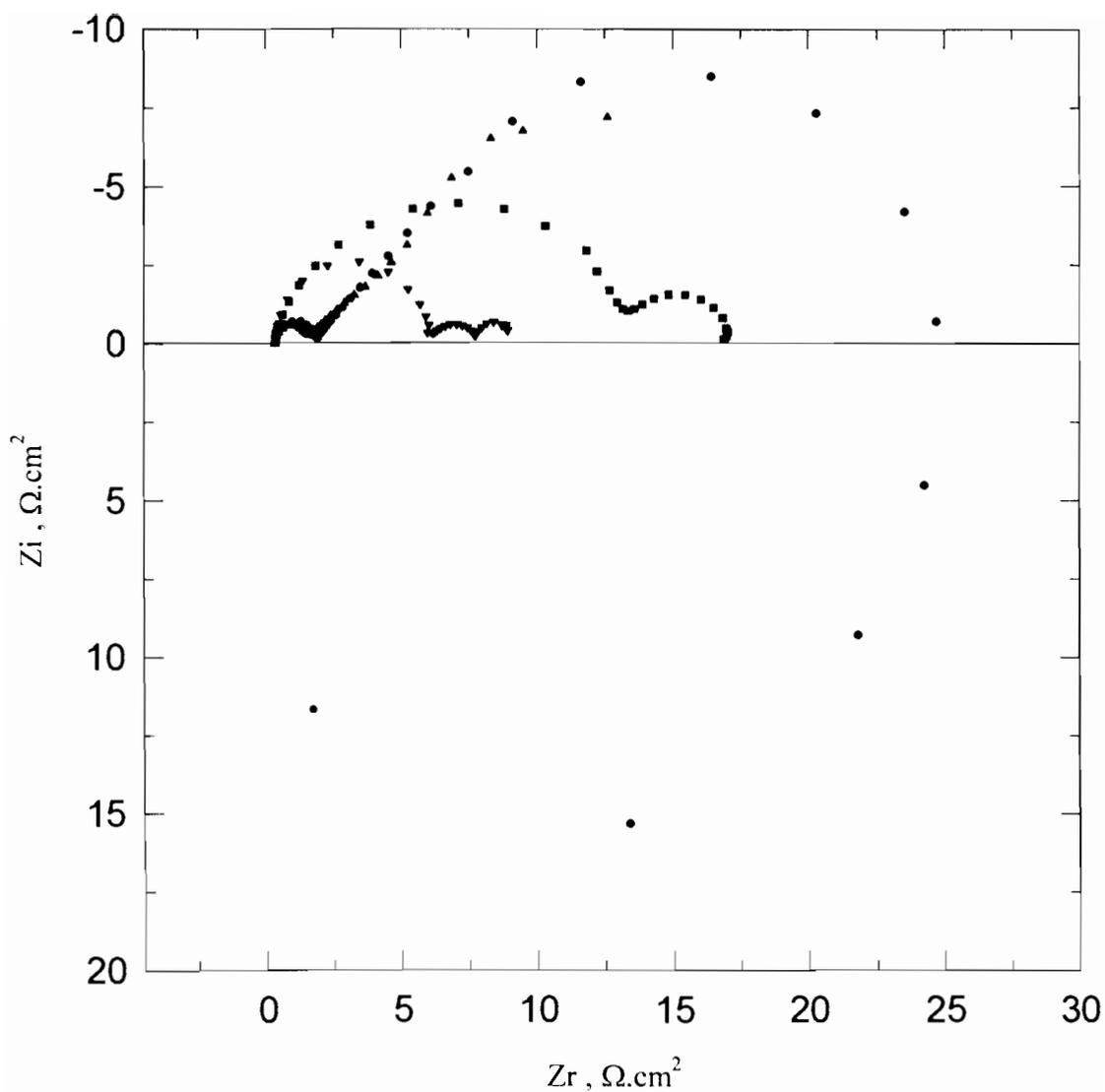


Fig. IV.9 : Diagrammes d'impédances à $E = - 250 \text{ mV}$

(S) : sans additif ; (P) : avec PEG ; (C) : avec Cl^- et (PC) : avec PEG + Cl^-

•	S
▪	P
▲	C
▼	PC

E (mV)	Solutions	$R_t (\Omega \text{ cm}^2)$	Cd ($\mu\text{F cm}^2$)
- 150	S	3,3	15,8
	P	49	10,6
	C	1,5	26,7
	PC	51	12,6
- 200	S	1,7	20,4
	P	22,6	12,9
	C	1,3	36,8
	PC	16	15,1
- 250	S	1,4	31,6
	P	13	25
	C	1,1	97,5
	PC	5	16,5

Tableau IV.3

Toutes les solutions dans ce tableau contiennent du sulfate de cuivre et sont désignées comme suit :

S : (H_2SO_4 2.2 M) est le sel de fond + (CuSO_4 : 0,3 M) C : S + Cl^- (50 ppm)

P : S + PEG 10000 à 1 g/l PC : P + Cl^- (50 ppm)

Pour une polarisation à $- 150$ mV, figure IV.7, la résistance de transfert qui vaut $3,3 \Omega \text{ cm}^2$ sans additif croît pour atteindre $49 \Omega \text{ cm}^2$ avec le PEG et $51 \Omega \text{ cm}^2$ lorsque les ions chlorures sont ajoutés à l'additif organique. Avec la solution C, on peut constater une diminution de la résistance de transfert à $1,5 \Omega \text{ cm}^2$ qui indique que la présence des ions Cl^- seuls, activent considérablement la réduction de Cu^{2+} .

A $- 150$ mV, la capacité de double couche qui vaut $15,8 \mu\text{F cm}^2$, avec la solution sans additif, diminue chaque fois que la solution contient la substance organique. Pour la solution C la capacité est plus grande ($26,7 \mu\text{F cm}^2$) cela pourrait indiquer l'extension rapide et non uniforme de la surface de dépôt. Nous pouvons faire des commentaires similaires pour les électrodes polarisées à $- 200$ et $- 250$ mV correspondant respectivement aux figures IV.8 et IV.9.

Pour la **boucle 2**, les capacités mesurées par ajustement de paramètres sont très grandes, de l'ordre du farad ou de la fraction de farad. Cette boucle est en relation avec le processus de croissance du dépôt et ne caractérise pas une capacité de double couche (de l'ordre du $\mu\text{F cm}^2$) donnée par la boucle 1. Avec ou sans additif, cette boucle présente dans sa partie des fréquences les plus élevées une droite.

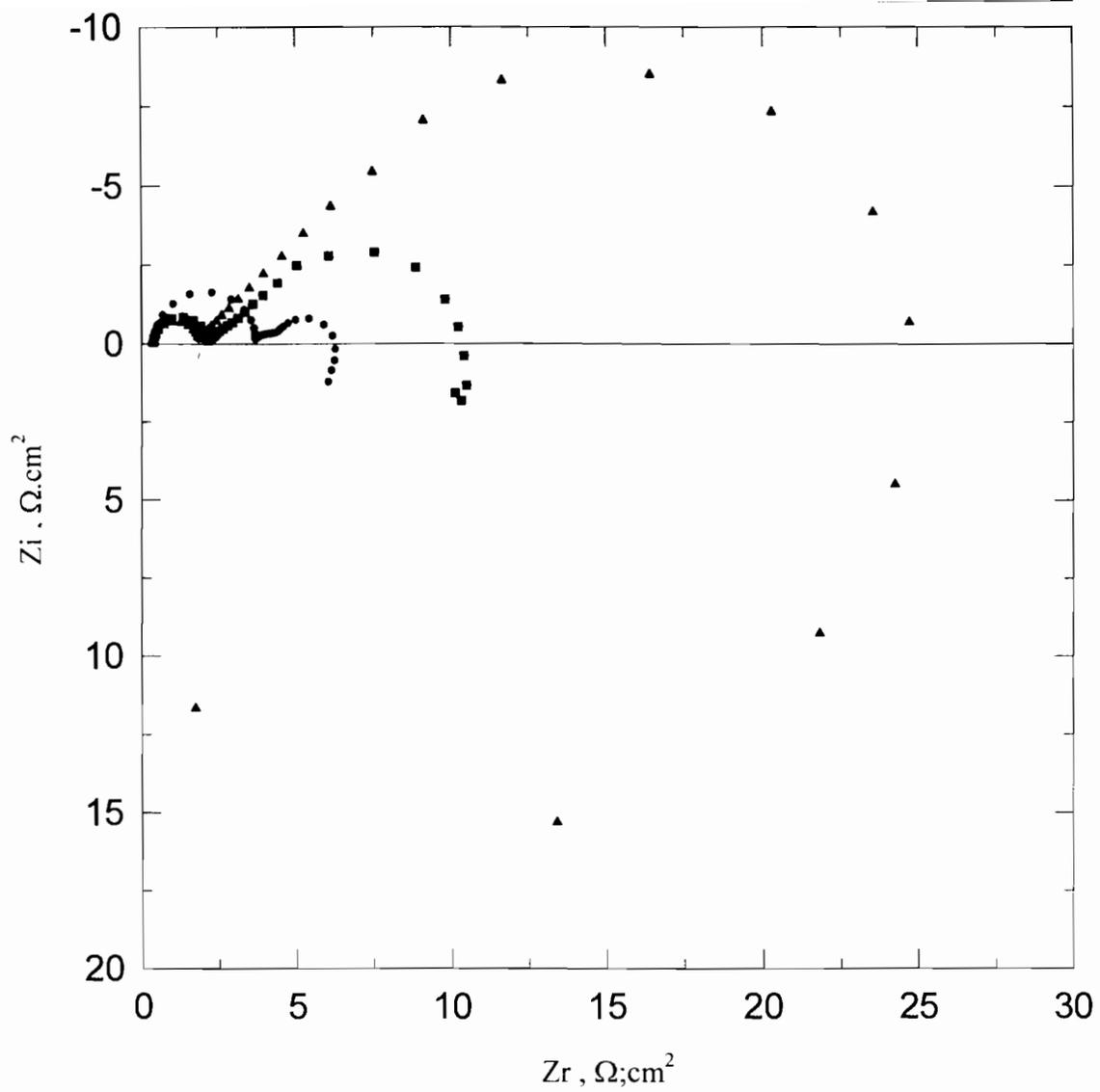


Fig. IV.10 : Diagrammes d'impédances à différents potentiels sans additif
 (•) : - 150 mV ; (■) : - 200 mV et (▲) : - 250 mV

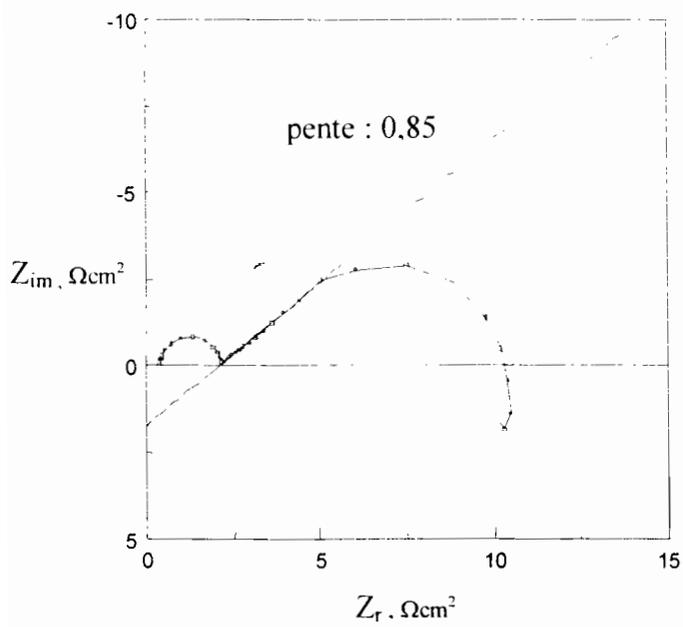


Fig. IV.10 bis : pente du diagramme d'impédance à - 200 mV de la fig. IV.10

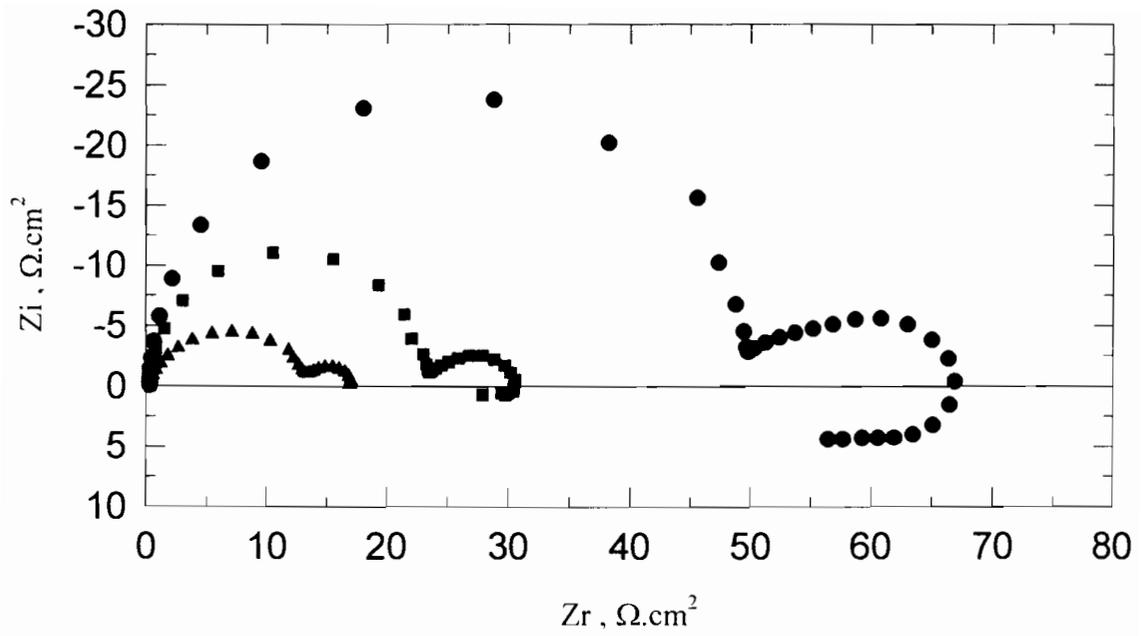


Fig. IV.11 : Diagrammes d'impédances à différents potentiels avec PEG

\bullet : - 150 mV ; \blacksquare : - 200 mV et \blacktriangle : - 250 mV

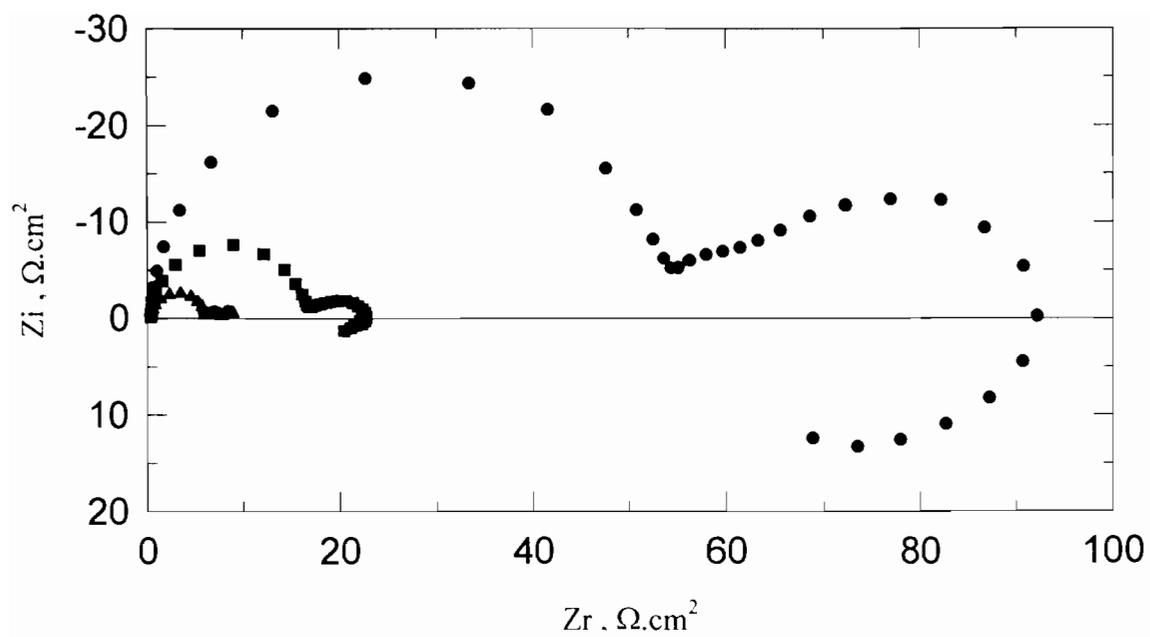


Fig. IV.12 : Diagrammes d'impédances à différents potentiels avec PEG + Cl⁻

(●) : - 150 mV ; (■) : - 200 mV et (▲) : - 250 mV

Celle-ci est caractéristique d'un phénomène de diffusion (droite de Warbourg). En effet, la théorie correspondant à un processus diffusif ayant lieu en solution dans une couche semi-infinie (solution non agitée), prévoit une pente égale à 1 [44]. Dans notre cas (fig. IV.10 bis) la pente de la partie linéaire de la boucle 2 est environ égale à 0,85 pour les solutions sans additifs, c'est-à-dire proche de 1 conformément à la théorie. La faible différence avec la valeur théorique, peut être justifiée par le fait que la première et la deuxième boucle sont mal déconvoluées c'est-à-dire que la fin du premier cercle influence le départ du deuxième. Pour les solutions avec additifs, fig. IV.11 et IV.12, on observe également une partie linéaire au début de la boucle 2 mais de pente nettement plus faible. Cette pente est de l'ordre de 0,3 ; elle n'est donc pas caractéristique d'un phénomène de diffusion en solution mais peut traduire une diffusion des adions à la surface du substrat.

L'effet des additifs peut être mis en évidence par la mesure des fréquences au maximum de la boucle 2. Elles sont en effet très différentes dans le cas de la solution sans additif et des solutions avec additifs, comme le montre les résultats consignés dans le tableau IV.4 ci-dessous, pour un potentiel de -250 mV :

E (mV)	Sans additif	PEG	PEG + Cl
- 250	25 mHz	1 Hz	2,5 Hz

Tableau IV.4

Ainsi, avec la solution sans PEG, on a une impédance diffusifonelle liée au transfert de masse en solution, alors qu'avec le PEG, on a une impédance diffusifonelle liée au transport de l'adion en surface. Cela est cohérent avec l'étude en voltamétrie qui a montré que le courant limite enregistré, $i_L = 35 \text{ mA cm}^{-2}$, ne variait pas avec ou sans additifs. On déduit donc qu'une complexation des cations Cu^{2+} par le PEG ne peut avoir lieu au sein de la solution, compte tenu de la stabilité de ce courant limite de diffusion. Néanmoins, un complexe pourrait se former à l'interface électrode/solution entre le PEG adsorbé et le cation à déposer [1]. Il y a donc une action simultanée d'adsorption et de complexation.

La comparaison des figures IV.10 ; IV.11 et IV.12 permet de tirer les constatations suivantes. Sans PEG, la figure IV.10 montre qu'en augmentant la surtension cathodique, la résistance de transfert diminue, l'impédance de la boucle 2 augmente, ce qui est logique pour un processus dans lequel il y a compétition entre

une cinétique activée par le potentiel et une cinétique liée au transfert de masse en solution. Par contre, en présence du PEG (fig. IV.11 et IV.12) on observe comme précédemment une diminution de la résistance de transfert avec la surtension cathodique, mais une diminution de l'impédance de la boucle 2. Cela confirme que dans ce cas les mécanismes de transfert de masse sont différents. Des essais à l'aide d'une électrode tournante auraient sans doute permis d'interpréter ce point.

La boucle 3 de forme inductive est souvent reliée dans la littérature à un phénomène d'adsorption suivi d'un processus de relaxation des espèces. Le caractère peu labile des ces espèces, fait qu'on ne peut observer ce processus qu'à basse fréquence. Peu de travaux de la littérature signalent l'évolution de cette boucle en fonction du potentiel. On peut citer toutefois certains travaux [75, 76], mais ils sont consacrés à l'électrodéposition du zinc et font intervenir un grand nombre d'intermédiaires réactionnels. D'autre part, en dehors de toute étude sur les mécanismes, nous en restons à une description qualitative cohérente par ailleurs avec les observations des dépôts.

IV.4 - CONCLUSION

Les mesures en courant alternatif couplées à l'ellipsométrie ont permis de dégager les résultats suivant :

- L'adsorption de PEG est très faible au potentiel de corrosion. Elle intervient de façon plus abondante sous polarisation cathodique de l'électrode, et atteint vraisemblablement sa valeur maximale vers -400mV .

- La présence simultanée des ions chlorures et de PEG empêche une variation brutale de la capacité obtenue lors de la formation du dépôt de cuivre. Dans ce cas on observe plutôt une variation monotone de cette dernière, qui pourrait sans doute être reliée à une rugosité plus faible des dépôts.

- L'évolution comparative des diagrammes d'impédance électrochimique des essais effectués dans les deux solutions, avec l'additif et sans l'additif, montre que le processus diffusionnel est différent dans les deux milieux : sans l'additif, le processus diffusionnel a lieu au sein de la solution, alors qu'avec l'additif le processus diffusionnel se fait à la surface du dépôt.

Une interprétation cohérente de ces résultats peut être donnée en tenant compte de l'adsorption de PEG.

CHAPITRE V

ELABORATION ET CARACTERISATIONS

DES DEPOTS EPAIS

V – ELABORATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS EPAIS

V.1 - ELABORATION DES DEPOTS EPAIS.

Les études précédentes en courant continu et alternatif nous ont montré que les additifs, utilisés en petite quantité, influent énormément sur la cinétique de l'électrocrystallisation et donc vraisemblablement sur la morphologie et la texture des dépôts [9]. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des dépôts à partir des bains contenant ou non les additifs. D'un point de vue expérimental, ces dépôts d'une épaisseur théorique de 10 μm , seront obtenus en mode galvanostatique ou potentiostatique. Le temps nécessaire à l'obtention d'une telle épaisseur est estimé à partir de la loi de Faraday à $t = 1360$ s et la densité de courant j est déterminée à partir de l'étude voltamétrique.

$$m = \frac{1}{nF} M(jS)t$$

avec : m (masse de métal déposé) ; M (masse atomique du métal) ; j (densité de courant) ; S (surface de l'échantillon) ; nF (charge molaire) et t (temps de dépôt)

Le tableau V.1 ci-dessous nous permet de référencer nos échantillons (IS ; ES ; IP ; EP ; IPC et EPC), de préciser la composition des bains (S ; P et PC) et la technique expérimentale utilisée pour obtenir ces mêmes échantillons. Conformément aux résultats de l'étude en courant continu, la concentration en additif a été fixée à 1 g/l pour le PEG 10000 et 50 ppm pour Cl⁻. D'autres expériences ont cependant été réalisées dans différentes conditions expérimentales, dont nous ne présenterons que les résultats les plus significatifs.

Echantillons	Conditions expérimentales	Composition du bain de dépôt
IS	$j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$	S : H ₂ SO ₄ 2,2 M + CuSO ₄ : 0,3 M
ES	$E = - 360 \text{ mV/ecs}$	
IP	$j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$	P : H ₂ SO ₄ : 2,2 M + CuSO ₄ : 0,3 M + PEG 10000 : 1 g/l
EP	$E = - 360 \text{ mV/ecs}$	
IPC	$j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$	PC : H ₂ SO ₄ 2,2 M + CuSO ₄ : 0,3 M + PEG 10000 : 1 g/l + Cl ⁻ : 50 ppm
EPC	$E = - 360 \text{ mV/ecs}$	

Tableau V.1

La caractérisation des échantillons a été faite par des observations au microscope optique complétée par observations au microscopie à force atomique (AFM) ainsi qu'en la diffraction de rayons X [53, 80].

Une double pesée des dépôts obtenus en mode galvanostatique a été faite avant et après chaque expérience pour connaître l'épaisseur réellement obtenue. Le rapport entre cette épaisseur et l'épaisseur théorique (10 μ m) permet de déterminer le rendement de courant. Dans un souci de reproductibilité, les manipulations ont été renouvelées deux fois. Les dépôts étant réalisés sur de petites surfaces (de 2 cm² environ) la masse maximale déposée qui correspond à une épaisseur de 10 μ m, est très faible (17,6 mg). Les rendements de courant obtenus pour les deux séries de dépôts sont rassemblés dans le tableau V.2. Des résultats très similaires et relativement reproductibles ont été calculés pour les deux séries d'expérience. Les rendements de courant apparaissent assez faibles, sans additif, mais ils sont nettement améliorés en présence d'additif et d'ion Cl⁻ [78, 79].

	Sans additif	PEG	PEG + Cl ⁻
Série 1	51,2%	62,6%	74%
Série 2	56,1%	69,8%	80%

Tableau V.2 : rendements en courant calculés sur deux séries de dépôts réalisées à 20 mA.cm⁻² dans les trois milieux

V.2 - CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE OPTIQUE ET AFM

Tout d'abord une observation visuelle des échantillons montre que :

- sans additif, quel que soit le mode de réalisation, les revêtements apparaissent non satisfaisants. Ils présentent un aspect terne et sont rugueux, non couvrants et pulvérulents. A potentiel imposé le dépôt est plutôt noirâtre.
- En présence d'additif, l'aspect est nettement amélioré mais aucune différence visuelle ne peut être observée entre les deux types d'échantillons. Ils sont brillants et lisses. Toutefois, l'étude du chapitre III ayant montré qu'une concentration en PEG optimale se situait entre 1 et 5 g/l nous avons porté la concentration en PEG 10000 à 5 g/l. Les échantillons obtenus retrouvent un aspect rugueux et non adhérents ce qui montre qu'une trop forte concentration en additif nuit à la qualité du dépôt. La concentration optimale quand le PEG est seul en solution, est donc inférieure à 5 g/l.

Les micrographies des six dépôts sont présentées dans les figures V.1 à V.6. La micrographie de la figure V.1 pour un grossissement $\gamma = 600$, montre l'échantillon IS obtenu en mode galvanostatique dans un bain sans additif. Elle présente des cristallites facettées, irrégulières et très souvent de grandes dimensions. La taille des plus grandes se situe aux alentours de 20 μm . A potentiel imposé, la micrographie de l'échantillon ES de la figure V.2 est donnée au grossissement $\gamma = 30$. Le dépôt apparaît très pulvérulent et présente de nombreuses croissances dendritiques réparties sur toute sa surface. Une observation au microscope à force atomique (AFM) de ces échantillons n'a pas été possible à cause de leur forte rugosité et des nombreuses protubérances caractéristiques d'un revêtement de pauvre qualité.

En présence du PEG 10000, la micrographie ($\gamma = 600$) de l'échantillon IP de la figure V.3, montre des cristallites assez régulières. Elles sont plus petites que celles des cas précédents par conséquent, le revêtement est moins rugueux. Cependant nous pouvons observer des protubérances réparties sur toute la surface du revêtement qui

apparaissent floues sur les micrographies. Dans les mêmes conditions et à potentiel imposé, la figure V.4 montre un dépôt couvrant de type nodulaire qui semble plus grenu avec des cristallites plus ou moins régulières de taille moyenne de l'ordre de 7 μm .

En présence des deux additifs, l'échantillon IPC de la figure V.5 apparaît comme le meilleur revêtement. Il est homogène, couvrant, composé de petites cristallites de tailles irrégulières plus visibles par AFM. L'absence de cavités et de bosses confère au dépôt de bonnes qualités optiques en comparaison avec les dépôts irréguliers. La micrographie de l'échantillon EPC de la figure V.6 ne montre pas de différences particulières avec celui de la figure V.4 obtenu sans Cl⁻.

Au vu des résultats de microscopie optique, il apparaît que les échantillons qui présentent la plus faible rugosité, sont ceux obtenus en présence d'additif et réalisés en mode galvanostatique. Ce sont ces deux échantillons que nous avons observés par AFM pour avoir une idée plus précise de leur microstructure et de leur rugosité respective. Le dépôt IP (figure V.7) réalisé en présence de PEG seul, présente des zones plus ou moins homogènes et les résultats vont dépendre de la zone analysée. Toutefois dans l'ensemble la taille des cristallites varie de 1 à 6 μm avec une moyenne autour de 3 μm . La rugosité rms calculée vaut 0,58 μm . L'échantillon IPC observé par AFM est présenté dans les figures V.8 et V.9. La microstructure du dépôt apparaît clairement. Le dépôt est inhomogène car en réalité, il est composé de grosses cristallites, de tailles comprises entre 3 et 6 μm , qui sont posées sur un lit de petites cristallites à l'aspect très compact. La dimension de ces dernières se situe autour de 1 μm . La rugosité rms de ce revêtement est du même ordre de grandeur mais légèrement plus faible que la précédente. Elle s'élève à 0,54 μm . La figure V.9 montre la représentation 3D, plus parlante, de ce même dépôt.

L'élaboration de dépôts de cuivre sans additifs ne présente aucun intérêt pour la mise au point d'un revêtement. Les dépôts sont trop rugueux, peu brillant et font apparaître des dendrites en surface. Il en est de même lorsque les additifs sont utilisés en grande quantité. La présence des additifs en quantité adéquate (1 à 5 g/l) modifie dans tous les cas la morphologie des dépôts et améliore leur aspect. Cette transformation du

dépôt est due à l'inhibition de la réaction de réduction cathodique constatée lors des études précédentes. Les revêtements obtenus avec les additifs sont en effet plus brillants, plus compacts, moins rugueux et sont composés de cristallites de taille inférieure. De plus ces dépôts sont exempts de dendrites qui nuisent à la qualité et à l'adhérence des revêtements. Leur rugosité se situe autour de $0,5 \mu\text{m}$. Quand les deux additifs sont ajoutés simultanément dans le bain, leur compacité est accrue. Ce dépôt présente alors la plus forte brillance et il est composé d'une structure très fine au second plan. Au premier plan une augmentation de la taille des cristallites peut être interprétée par un relâchement de l'effet de l'additif au court du temps.



Fig. V.1 : Micrographie de IS ($\gamma = 600$)

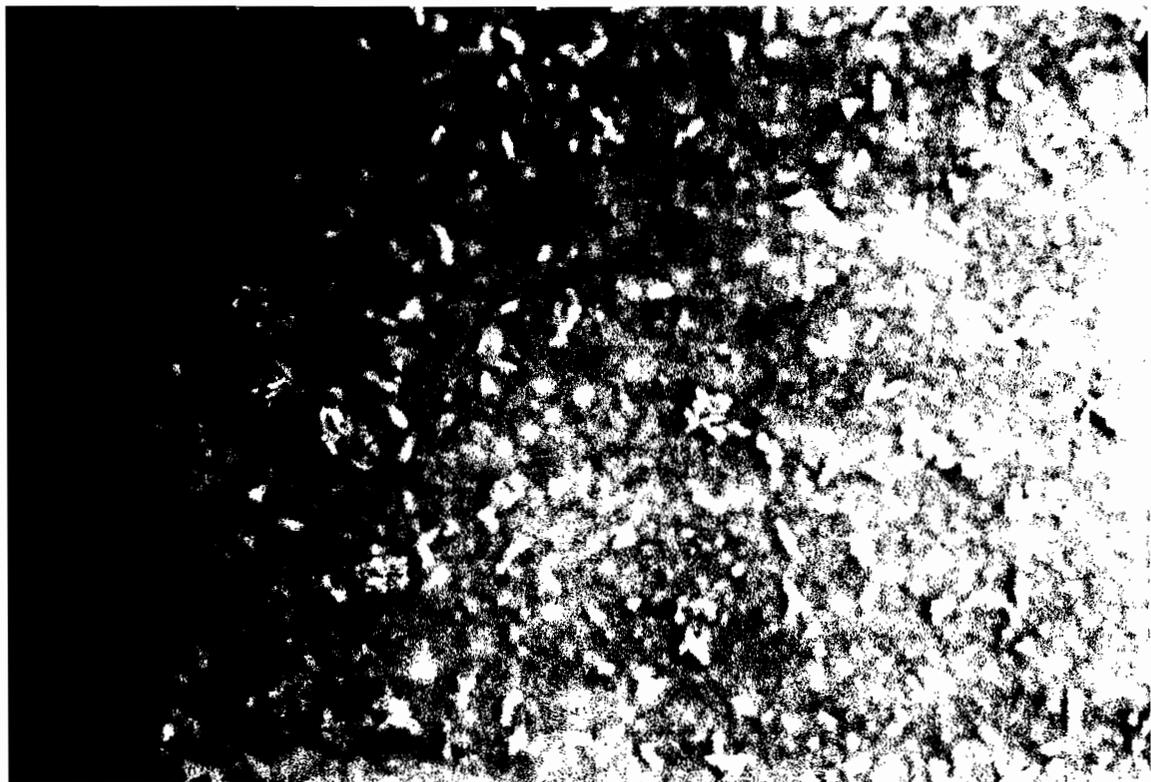


Fig. V.2 : Micrographie de ES ($\gamma = 30$)

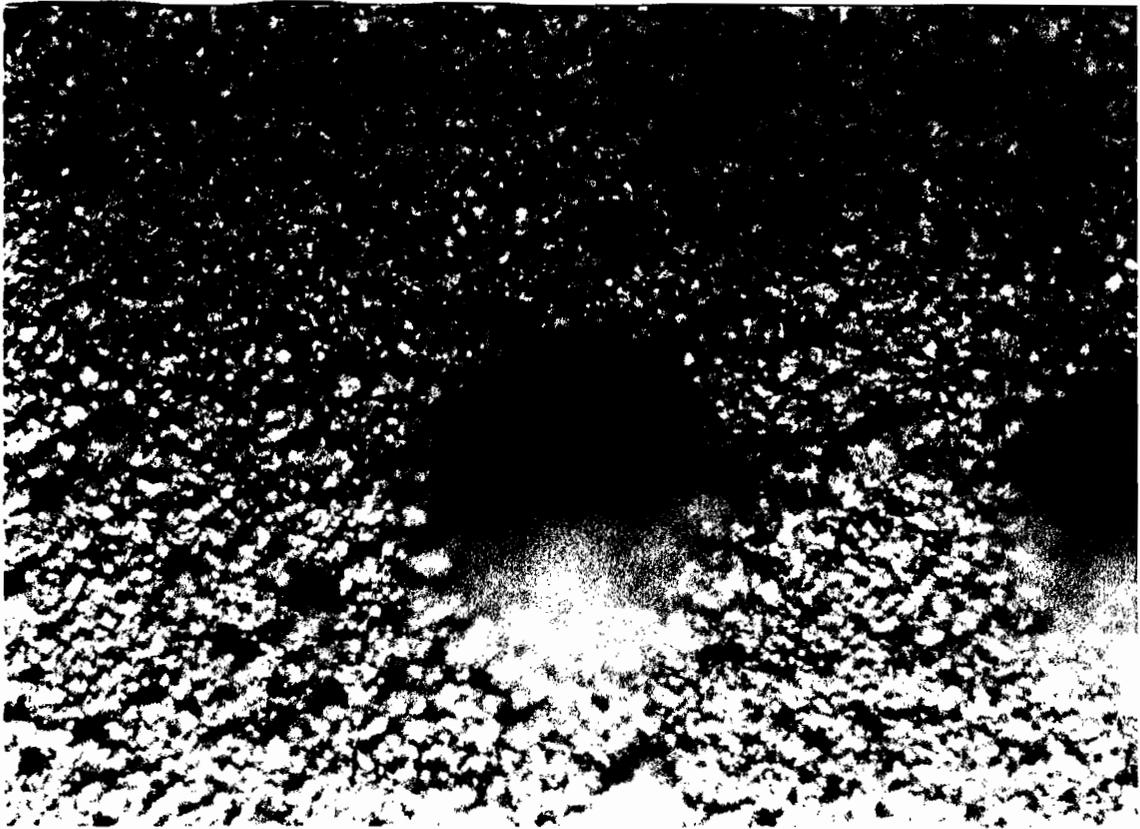


Fig. V.3 : Micrographie de IP ($\gamma = 600$)

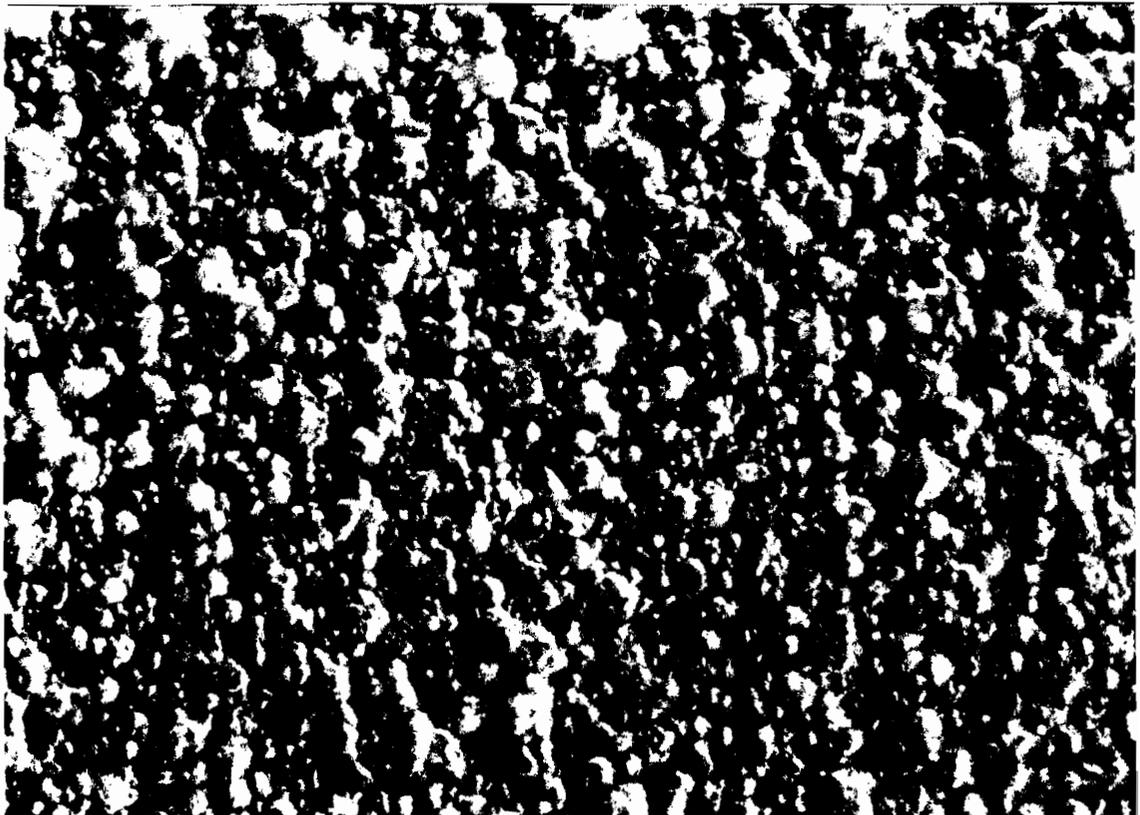


Fig. V.4 : Micrographie de EP ($\gamma = 600$).

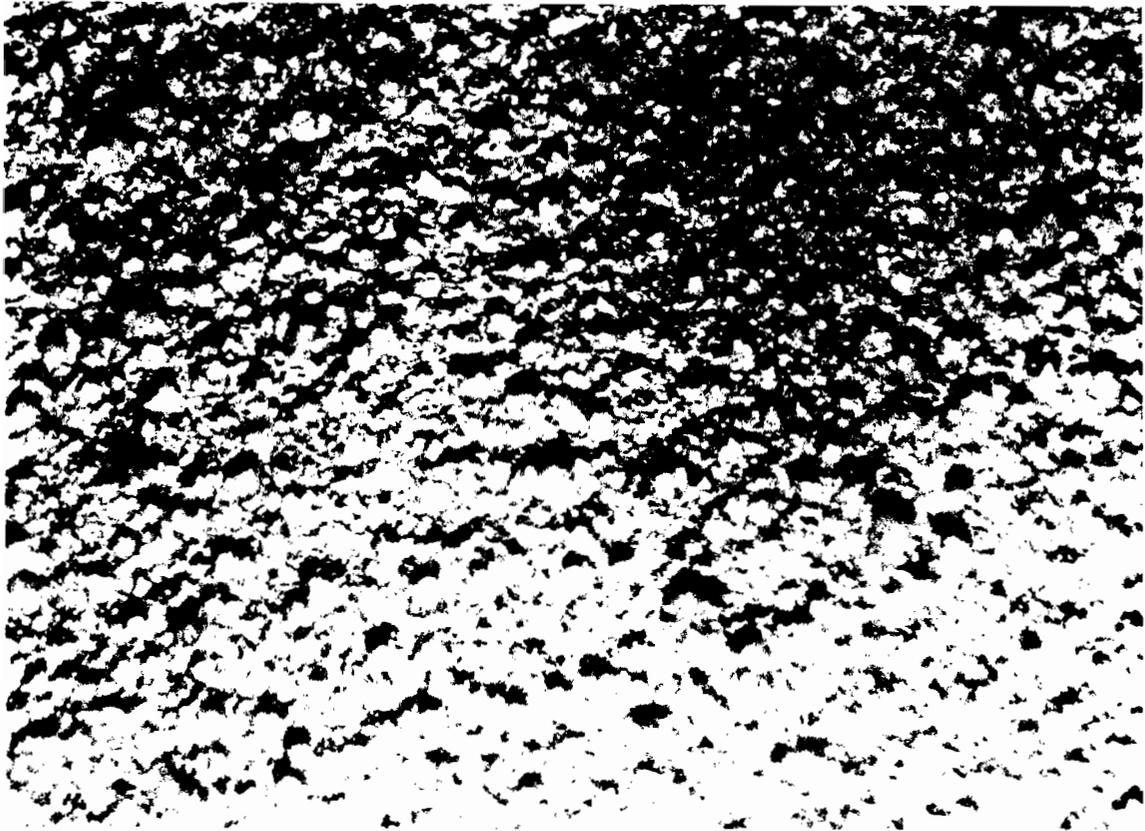


Fig. V.5 : Micrographie de IPC ($\gamma = 600$)

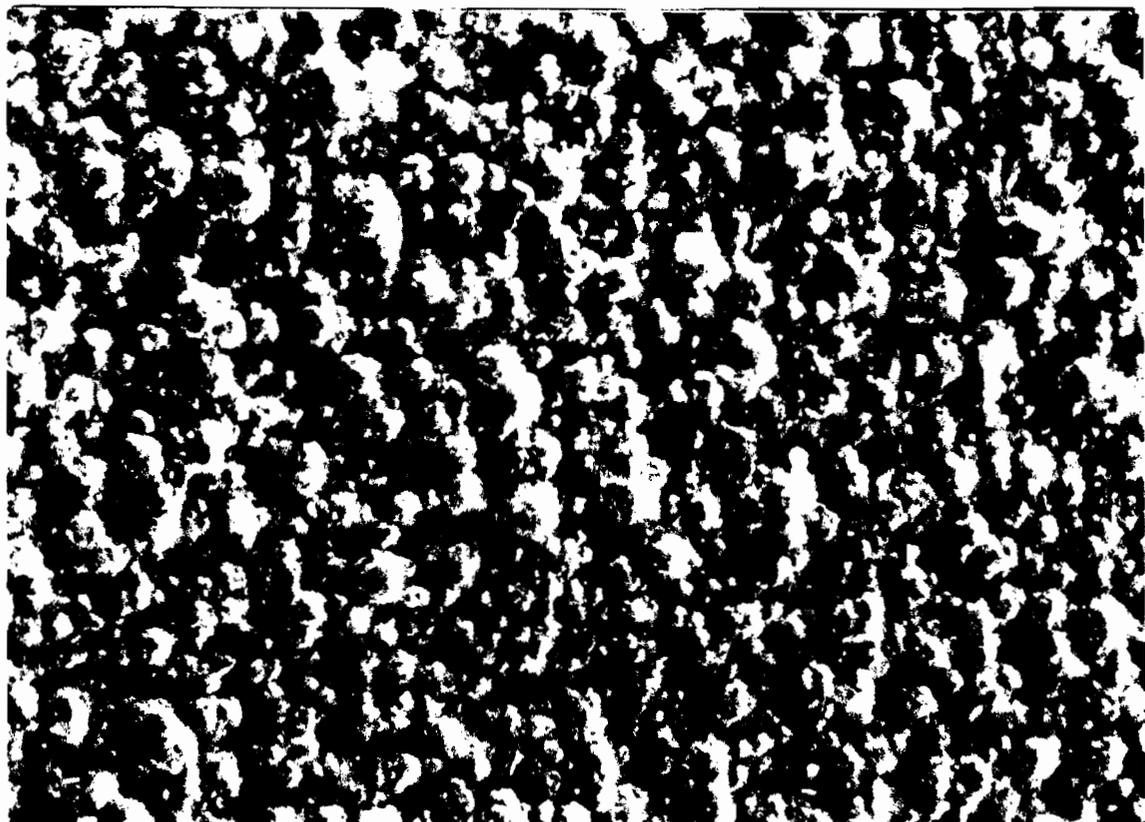


Fig. V.6 : Micrographie de EPC ($\gamma = 600$)

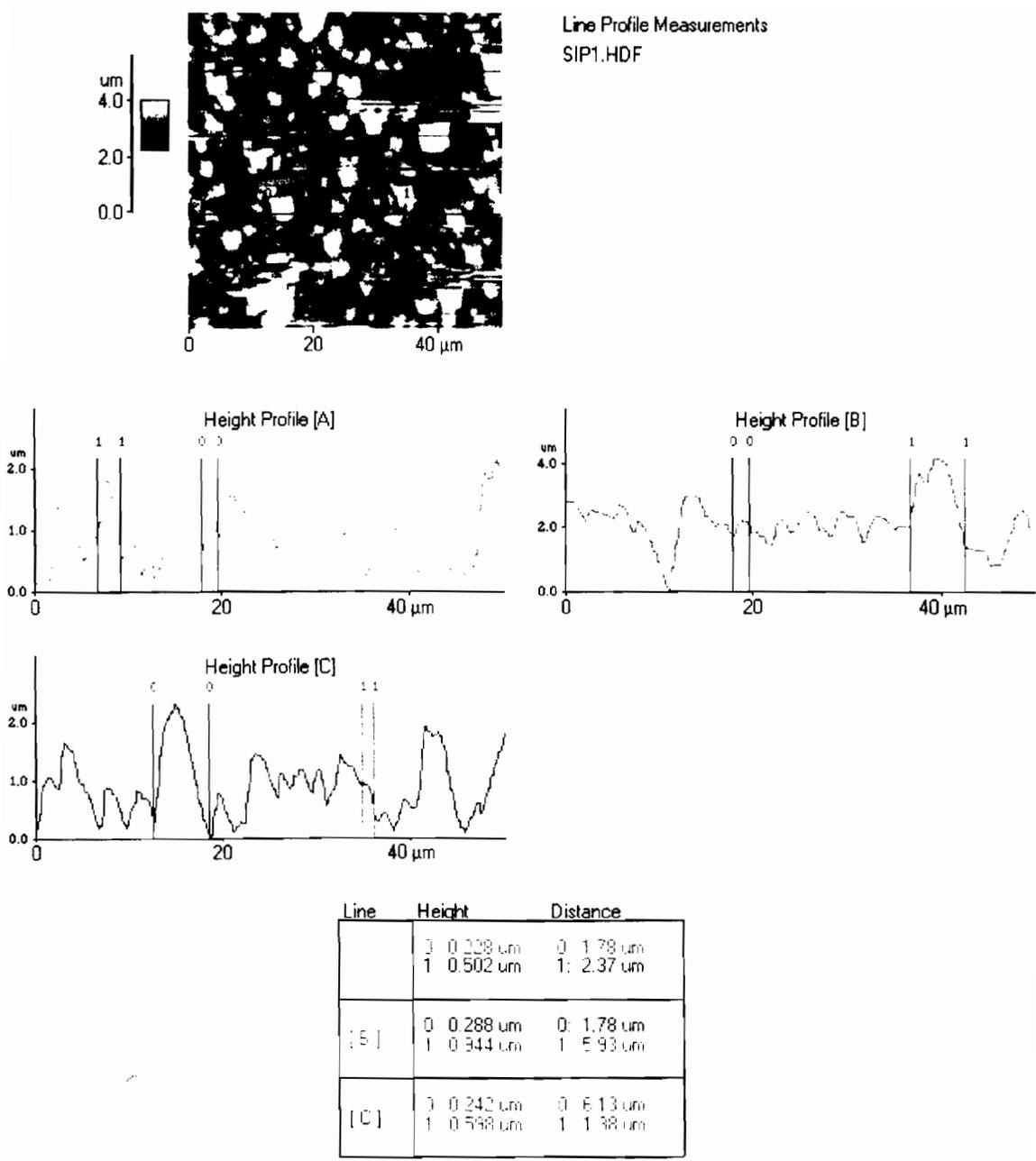


Figure V.7 : Image et analyses AFM de l'échantillon IP. Echelle latérale 50 μm.

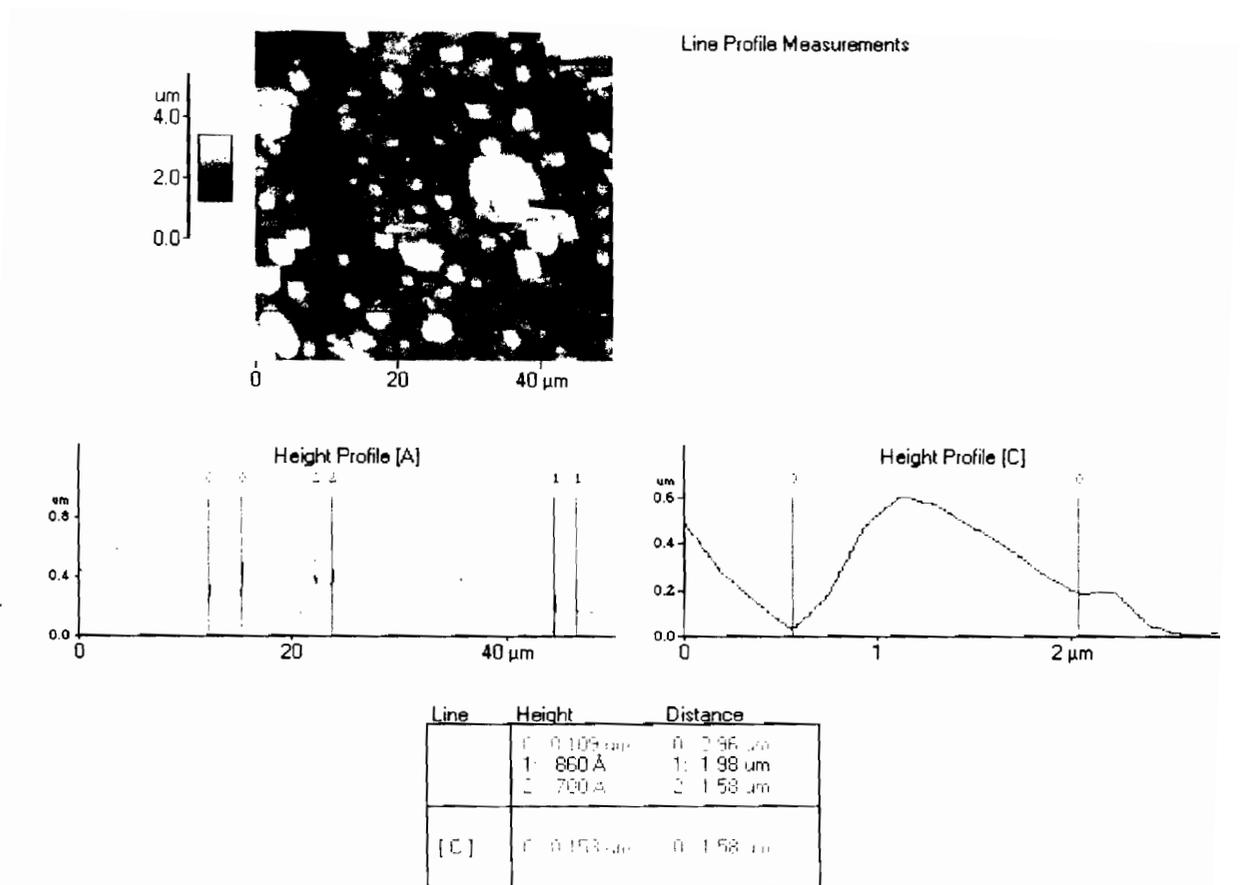


Figure V.8 : Image et analyses AFM de l'échantillon IPC. Echelle latérale 50 μm.

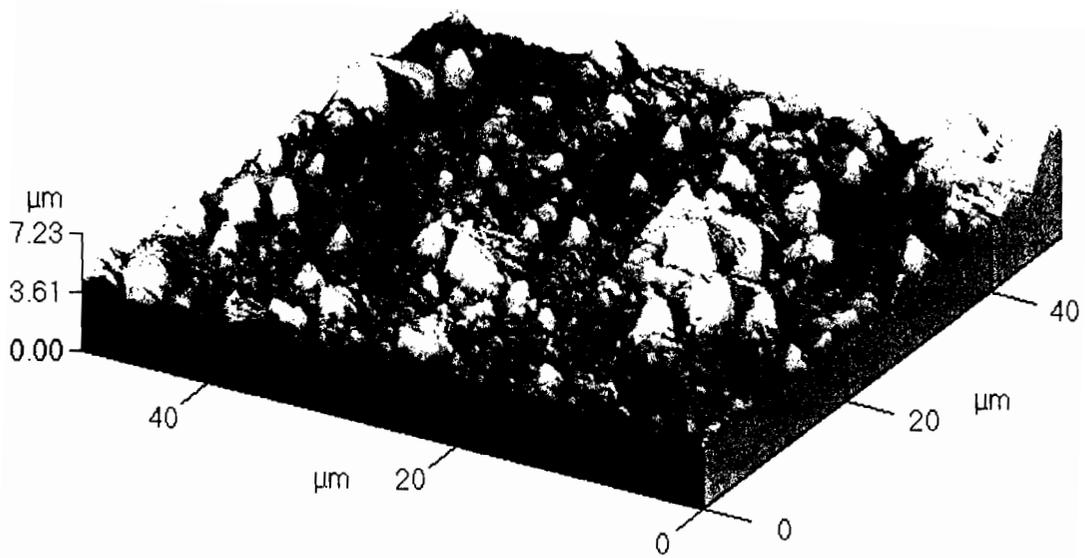


Figure V.9 : Image AFM 3D de l'échantillon IPC. Echelle latérale 50 μm .

V.3 - CARACTERISATION PAR RX

La structure cristallographique a été étudiée par diffraction des rayons X sur les dépôts épais précédents, réalisés en présence ou en absence des additifs. Ces dépôts sont de forte épaisseur ce qui permet l'utilisation de la technique de diffraction des rayons X en couplé ($\theta - 2\theta$) sans que le substrat n'intervienne. Les spectres obtenus, où le nombre de coups détectés est porté en fonction de deux fois la valeur de l'angle d'incidence 2θ , donnent d'abord des informations sur l'état de cristallisation du dépôt. La comparaison avec le spectre standard de poudre du fichier JCPDS permet de connaître la structure cristalline du dépôt et l'éventuelle orientation des plans du dépôt par rapport au substrat [81]. La figure V.10 correspond aux spectres obtenus à partir des six dépôts plus celui du substrat. Quel que soit le spectre observé, les pics de diffraction sont étroits, sans décalage avec ceux de la fiche JCPDS signalés sur le spectre par un trait vertical. Les échantillons, comme le substrat, ont une structure cristallisée de type cubique à faces centrées : CFC. Des différences notables d'intensités de raie, apparaissent cependant entre chaque spectre et aussi par rapport au spectre de poudre. Pour quantifier ces différences, la méthode de quantification de texture décrite dans le chapitre II, a été appliquée pour chaque échantillon et les résultats sont consignés dans le tableau V.3 :

	RTC : Coefficient de Texture Relatif pour chaque revêtement (%)						
(h,k,l)	IS	ES	IP	EP	IPC	EPC	SUBSTRAT
(1,1,1)	5,5	7,9	16	20	15	15	10
(2,0,0)	4,8	6,9	12	13	11	10	16
(2,2,0)	72	58	37	32	40	39	43
(3,1,1)	9,8	14	19	18	18	18	19
(2,2,2)	8,2	13	17	17	16	17	12

Tableau V.3

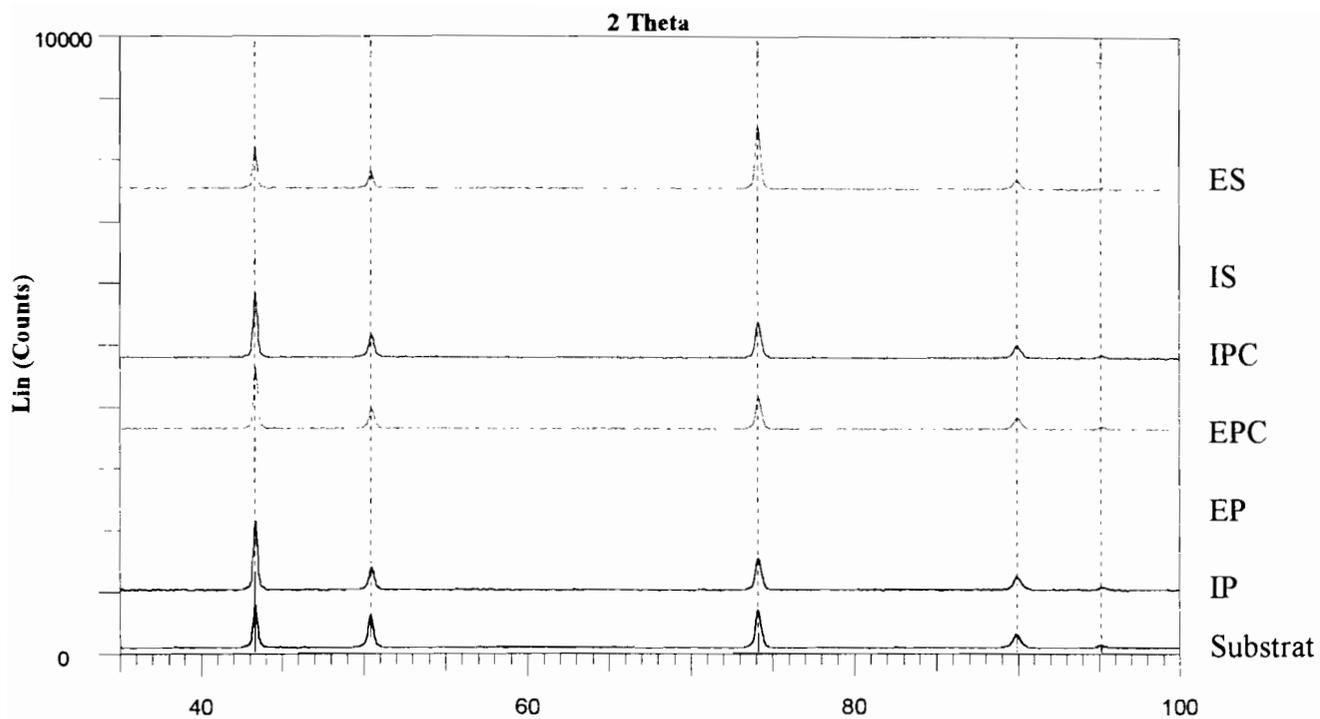


Fig. V.10 : Diagrammes de diffraction de rayons X des dépôts et du substrat
 Echantillons : ES, IS, IPC, EPC, EP, IP et le substrat

L'examen du tableau V.3 et de la figure V.10, nous permet de constater que sans additif, pour les échantillons IS et ES, une orientation préférentielle suivant le plan (220) a lieu. Cette orientation préférentielle est identique à celle du substrat mais elle diffère de la poudre. En effet pour le spectre de poudre, le plan (111) est le plan d'intensité la plus élevée. Sans additif en solution, le dépôt semble donc suivre et épouser la texture du substrat sous-jacent. En présence d'additif, l'importance relative du plan (220) diminue en faveur du plan (111). Ce phénomène est encore plus marqué lorsque les deux additifs sont présents en solution. Cependant l'écart à la poudre reste toujours important et le spectre garde donc son aspect texturé. A partir du même bain de dépôt, nous ne remarquons pas de différences notoires entre les spectres, que le dépôt soit réalisé en intensité ou en potentiel imposés.

En conclusion, il apparaît que l'effet des additifs est très bénéfique, aussi bien sur la morphologie que sur la texture des dépôts. L'effet optimum est obtenu en présence des deux additifs en solution. En effet, ils permettent d'obtenir des revêtements brillants, compacts et composés de petites cristallites. Leur rugosité est de l'ordre de 0,5 μm . Les additifs interviennent directement dans le processus de croissance du dépôt, en ralentissant la croissance suivant le plan (220) qui correspond à une texture importante observée pour les dépôts sans additifs. Les additifs ne modifient pas les orientations préférentielles mais ils diminuent les écarts avec le spectre de poudre. Par ailleurs leur présence dans le bain d'électrocristallisation permet d'améliorer nettement le rendement de courant.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre de l'étude de la cinétique de l'électrocrystallisation des métaux qui est a priori un problème très important dans l'industrie, malheureusement souvent abordé avec empirisme. Modifier la surface et par ce biais une partie des propriétés d'un matériau, a toujours été un challenge pour l'humanité.

Notre étude est plus particulièrement consacrée à l'influence des additifs sur l'électrocrystallisation du cuivre. Une optimisation du choix et de l'emploi de ces additifs demande une meilleure connaissance de leur mécanisme d'action et de l'éventuelle synergie entre eux. En effet, le contrôle (dans les premiers instants par les additifs) de la germination et la croissance des cristaux, peut conduire à l'élaboration de revêtements d'une qualité remarquable. De ce fait, un bain d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre et les additifs (PEG et/ou Cl^-) s'est avéré être un bain de choix pour cette étude. Les techniques électrochimiques en courant continu et alternatif, complétés par des études de microscopie à force atomique ont permis de dégager les points suivants :

1 - L'étude préliminaire dans ce bain, ne contenant pas le sel de cuivre, a montré que chacun des additifs (PEG et/ou Cl^-) agit de manière indépendante sur le mécanisme d'évolution de l'hydrogène. Pour une électrode sous polarisation, le PEG laisse apparaître une adsorption active alors que Cl^- montre une adsorption bloquante. Il y a en outre un effet de synergie entre les additifs, mais c'est l'ion Cl^- qui semble orchestrer la réaction de réduction du proton en imposant son mécanisme lorsque les deux additifs sont utilisés simultanément. Cette étude préliminaire a été indispensable pour entamer l'électrocrystallisation du cuivre.

2 - L'électrocrystallisation du cuivre a ensuite été menée tant en l'absence qu'en présence d'additif. Sans additif, phénomène bien connu par ailleurs, la cinétique de réduction du cuivre est contrôlée par la diffusion pour des surtensions cathodiques de l'ordre de 400 mV. En présence du PEG seul (sans Cl^-) le mécanisme de réduction du cuivre a été modifié. On enregistre alors une inhibition de l'électrocrystallisation qui a pour conséquence l'augmentation de la surtension cathodique, et par ailleurs, une

nouvelle constante cinétique est introduite. Cependant un relâchement au cours du temps de l'effet du PEG a été observé. Au vu des résultats, même si la littérature [1] annonçait la formation d'un complexe, nous avons pu montrer :

- d'une part, qu'aucun complexe ne se formait en solution (les courants limites de diffusion étant tous les mêmes quelle que soit la solution),
- d'autre part, que le PEG s'adsorbait sur la surface vraisemblablement pour des potentiels plus cathodiques que le potentiel d'abandon. Ce résultat a été mis en évidence par recoupement des résultats issus des techniques électrochimiques (courant continu et alternatif) et ellipsométriques.

Les essais d'impédances électrochimiques effectués dans une large gamme de fréquences et à plusieurs surtensions cathodiques dans diverses solutions ont pu être interprétés dans ce sens. Ils indiquent aussi qu'en présence de PEG, le mécanisme du transport par diffusion des ions Cu^{2+} est modifié.

Par ailleurs, différentes longueurs de chaîne ont été testées et l'effet le plus important a été enregistré avec le PEG possédant la plus longue chaîne éthylénique, le PEG 10000. C'est cette molécule qui a été donc retenue pour les études en courant alternatif et dans l'élaboration des dépôts épais.

3 - Cl^- lorsqu'il est seul en solution (sans PEG) provoque un déplacement de la réaction de réduction des ions cuivriques vers les potentiels plus positifs. Il favorise donc la déposition du cuivre qui intervient plus tôt que lorsque la solution contient le PEG seul (sans Cl^-) ou encore uniquement les ions cuivriques (sans PEG et sans Cl^-). L'étude comparative en courant continu, à partir de ces trois solutions (Cu^{2+} seul, $\text{Cu}^{2+} + \text{PEG}$ et $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^-$), montre aussi que la présence de Cl^- (seul sans PEG) ne modifie pas la cinétique de réduction des ions cuivriques.

4 - En présence des deux additifs, un effet de synergie a été mis en évidence. On retrouve une surtension de réduction équivalente à celle induite par le PEG, mais l'ion Cl^- , en modifiant la cinétique, semble orchestrer la réaction. Le PEG seul, provoque uniquement une surtension plus importante, sans modifier la pente des courbes de

réduction. L'effet simultané des additifs (PEG et Cl⁻) est très bénéfique sur la morphologie et la texture des dépôts.

5 – Les essais en courant alternatif permettant de suivre la capacité de l'interface en fonction du potentiel imposé, ont montré que celle-ci présentait un saut brutal pour des surtensions cathodiques comprises entre 100 et 200 mV environ. Cependant, lorsque les deux additifs sont présents, ce saut brutal n'est plus observé indiquant que le dépôt obtenu dans ces conditions est dense et homogène.

6 – L'analyse par microscopie AFM de la surface d'un dépôt réalisé dans les conditions du 5), de même que les observations par microscopie optique confirment de façon cohérente que les dépôts obtenus en présence d'additifs sont les moins rugueux. De plus, les études par diffraction de rayons X indique que pour celui-ci l'orientation (111) qui correspond au pic d'intensité maximale du diagramme de poudre du cuivre, est favorisée.

Ce travail est une contribution à l'étude du mécanisme d'action de deux additifs. Grâce à nos investigations, une partie d'empirisme a pu être levée. Mais il demeure que cela ne concerne que deux additifs parmi la palette couramment utilisée dans l'industrie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. Stoychev, C. Tsvetanov, *J. Appl. Electrochem.*, 26(1996)741-749
- [2] John P. Healy and Dereck Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 338(1992)155-165
- [3] C. Ogden, *Plat. And Surf. Finish.*, 5(1986)130
- [4] E. Chassaing, K. V. Quang, *J. Appl. Electrochem.*, 16(1986) 591
- [5] L. Bonou, M. Eyraud, J. Crousier, *J. Appl. Electrochem.*, 24(1994)906-910
- [6] I. Bimagrha, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseill I, 1991
- [7] B. Scharkfer and G. Hill, *Electrochim. Acta.*, 28, 7(1983)879
- [8] M. Eyraud, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseill I, 1994
- [9] M. Fouletier, J. B. Mathieu, O. Noual, *Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie*, éd. Pluralis 1980
- [10] M. R. Wiart, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Paris, 1968
- [11] H. Fischer, *Elektrokristallisation von metallen*, Spriner Verlag – Berlin, 1954
- [12] F. Mansfeld, *Corrosion-Nace*, 32, 4(1976)143
- [13] J. Besson, *Précis de thermodynamique et cinétique électrochimique*, éd. Ellipses, 1984
- [14] J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, N. Spirellis and E. Trevisan-Sovteyrand, *Electrochim. Acta.*, 28, 7(1983)909
- [15] Y. G. Li, W. Chrzanowski, A. Lisia, *J. Appl. Electrochem.*, 26(1996)843-852
- [16] F. Soto, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseill I, 1998
- [17] L. Oniciu, L. Muresan, *J. Appl. Electrochem.*, 21(1991)565-574
- [18] B. C. Tripathy, S. C. Das, G. T. Hefter, P. Singh, *J. Appl. Electrochem.*, 27(1997)673-678
- [19] W. Plieth, *Electrochim. Acta.*, 37, 12(1992)2115-2121

- [20] T. Casanova, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseill I, 1997
- [21] S. Trasatti, *Electrochim. Acta.*, 37, 12(1992)2137-2144
- [22] L. Muresan, L. Oniciu, M. Froment and G. Maurin, *Electrochim. Acta.*, 37, 12(1992)2249-2254
- [23] M. Andréi, Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseill I, 1997
- [24] G. S. Tzeng, S. H. Lin, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Appl. Electrochem.*, 26(1996)419-423
- [25] D. Rolle and J. W. Schultze, *Electrochim. Acta.*, 31, 8(1986)991-1000
- [26] C. Cachet, M. Keddou, V. Mariotte and R. Wiart, *Electrochim. Acta.*, 37, 12(1992)2377-2383
- [27] N. Ibl, P. Javet and F. Stahel, *Electrochim. Acta.*, 17(1972)733-739
- [28] D. Mockute, G. Bernotiene, *J. Appl. Electrochem.*, 27(1997)691-694
- [29] M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 88(1984)1098-1094
- [30] M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 88(1984)1758-1761
- [31] M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)2735-2742
- [32] M. P. Soriaga and A. T. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104(1982)3937-3945
- [33] Thomas C. Franklin, T. S. N. Sankara Narayanan and Michael Jackson, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3(1998)
- [34] Thomas C. Franklin, Venita Totten and Ali Aktan, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 7(1988)
- [35] Thomas C. Franklin, Jerald Darlington and Randy Fierro *J. Electrochem. Soc.*, 5 (1986)
- [36] Thomas C. Franklin, Tashica Williams T. S. N. Sankara Narayanan, Rachel Guhl and Gregory Hair, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 9(1997)3064
- [37] L. Mirkova, St Rashkov, *J. Electrochem. Soc.*, 24(1994)420-425
- [38] M. Wünsche, W. Dahms and R. Schumacher, *Electrochim. Acta.*, 39, 8/9(1994)1133

- [39] R. J. Nichols, C. E. Bach and H. Meyer, *Atotech. Erasmusstr.*, 20-24, D-10553 Berlin, Germany
- [40] Y. Duhriel, B. Beden, J. M. Leger and C. Lamy, *Electrochim. Acta.*, 37, 4(1992)665
- [41] G. A. Gunawardena, G. J. Hills and L. Montenegro, *Electrochim. Acta.*, 23(1978)693
- [42] S. Menezes and D. P. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2(1990)
- [43] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, principes méthodes et applications*, éd. Masson 1983
- [44] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, éd. Hermann 1996
- [45] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, Wiley Interscience, New-York, 1987
- [46] L. P. Bérubé and G. L'Espérance, *J. Electrochem. Soc.*, 136,8(1989)2314-2315
- [47] M. J. Plancha, C. M. Rangel, C. A. Sequeira, *J. Appl. Electrochem.*, 27(1997)1290-1296
- [48] A. R. Despic and M. G. Pavlovic, *Electrochim. Acta.*, 27, 4(1986)672
- [49] A. R. Despic V. D. Jovic, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 12(1987)3004
- [50] L. Vracar, D. M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.*, 339(1992)269
- [51] F. Vacandio, *Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille I*, 2000
- [52] R. J. Nichols, W. Beckemann, H. Meyer, N. Batina and D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 330(1992)381-394
- [53] R. J. Nichols, D. Schröder, H. Meyer, *Scanning*, 15(1993)226-273
- [54] L. Luciani, *Thèse de l'Université de Provence Aix-Marseille III*, 1995
- [55] J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 6(1961)503
- [56] P. Trens and R. Denoyel, *Langmuir*, 9(1993)519-522
- [57] E. Hristova, L. Arsov, B. N. Popov and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 7(1997)
- [58] G. Sandmann, W. Plieth, G. I. Lacconi and M. L. Teijelo, *Materials Science Forum* 289-292(1998)465-470, Switzerland, 1998

- [59] L. Bonou, Thèse de l'Université de Ouagadougou, 1993
- [60] T. C. Franklin, *Plat. And Surf. Finish.*, 4(1994)62-67
- [61] T. Kekesi, M. Isshiki, *J. Appl. Electrochem.*, 27(1997)982-990
- [62] C. Alonso, M. J. Pascal and H. D. Abruna, *Electrochim. Acta.*, 42, 11(1997) 1739-1750
- [63] K. Jütner, *Electrochim. Acta.*, 35, 10(1990)1505
- [64] J. P. Diard, P. Landaud, B. Le Gorrec, C. Montella, *Calcul, simulation et interprétation de diagrammes d'impédances électrochimiques*, inpg 1988
- [65] C. Gabrielli, *Identification des processus électrochimiques par analyse de leur réponse en fréquence*, Enertec / Schlumberger, 1980
- [66] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Corrosion localisée*, Les éditions de physiques, 1994
- [67] L. Bonou, Y. Massiani, J. Crousier, *British Corrosion J.*, 29, 3(1994)201
- [68] *Identification of electrochemical processes by frequency response*, Technical report number 004 page 73, Solartron
- [69] M. Beier and J. W. Schultze, *Electrochim. Acta.*, 37, 12(1992)2299-2307
- [70] J. Richer and J. Lipkowski, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1(1996)121
- [71] A. Szucs, G. D. Hitchens and J. O. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 12(1989)3748
- [72] D. S. Stoychev, I. Vitandva, S. Rashkov and T. Vitanov, *Surf. And Coat. Technol.*, 7(1978)427-432
- [73] L. Gerth and F. Lapique, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 12(1996)3910
- [74] S. E. Faidi, G. Jones and J. D. Scantlebury, *Electrochim. Acta.*, 32, 6(1987)947-953
- [75] F. Mauvy, C. Gondran, E. Siebert, 11^{ème} forum sur les impédances électrochimiques, Paris 18/12/1998
- [76] C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet, K. Ogle, H. Perrot, 7^{ème} forum sur les impédances électrochimiques, Montrouge, 25/11/1993

- [77] T. M. Nahie and E. F. Bowden, *Electrochim. Acta.*, 39, 16(1994)2347-2352
- [78] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solutions*, tome II, page 185, éd. Masson
- [79] T. C. Franklin, *Surf. And Coat. Technol.*, 30(1987)415-428
- [80] F. Czerwinski, K. Kondo and J. A. Szpunar, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2 (1997)481
- [81] S. C. Das, P. Singh and G. T. Hefter, *J. Appl. Electrochem.*, 26(1996)1245-1252
- [82] A. I. Danilov, J. E. T. Anderson, E. B. Malodkina, Y. M. Palukarov, P. Moller and J. Ulstrup, *Electrochim. Acta.*, 43, 7(1997)733-741
- [83] A. Aragon, M. G. Figueroa, R. E. Gana, *J. Appl. Electrochem.*, 22(1992)558-562
- [84] N. Kaneko, N. Shinohara and H. Nezu, *Electrochim. Acta.*, 37, 13(1992)2403-2409
- [85] R. Takahashi and P. J. Elving, *Electrochim. Acta.*, 12(1967)213-217
- [86] L. Vracar and D. M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.*, 339(1992)269-279
- [87] L. J. Kepley and A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 12(1995)4219
- [88] G. A. Prentice, K. S. Chen, *J. Appl. Electrochem.*, 28(1998)971-977
- [89] T. C. Franklin and T. S. N. S. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 9(1996)2759
- [90] G. and F. Lapique, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 12(1996)3910
- [91] B. E. Blomgren, J. O. Bockris and C. Jesch, *J. Phys. Chem.*, 65(1961)2000
- [92] Z. Zhou, T. J. O'keefe *J. Appl. Electrochem.*, 28(1998)461-469