



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés mécaniques et des magnétoresistance géante de dépôts multicouches obtenus par électrodéposition

Arnaud Ollagnier

► **To cite this version:**

Arnaud Ollagnier. Etude des propriétés mécaniques et des magnétoresistance géante de dépôts multicouches obtenus par électrodéposition . Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. NNT: . tel-01709749

**HAL Id: tel-01709749**

**<https://hal.science/tel-01709749>**

Submitted on 15 Feb 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 413 SGM

**THESE**  
présentée par

*Arnaud OLLAGNIER*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

*ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET DE MAGNETORESISTANCE  
GEANTE DE DEPOTS MULTICOUCHES OBTENUS PAR  
ELECTRODEPOSITION*

Soutenue à Saint-Etienne le 9 octobre 2006

Membres du jury

Président :	Dieter LANDOLT	Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Rapporteurs :	Pietro-Luigi CAVALLOTTI Jacques PAGETTI	Professeur, Ecole Polytechnique de Milan Professeur, Université de Franche-Comté
Examineurs :	Carlos MULLER Marc DE BONTE	Professeur, Université de Barcelone Professeur, Université Catholique de Louvain
Directeur(s) de thèse :	Patrick BENABEN	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
Invités éventuels :	Jacques HALUT	Président du SATS

● **Spécialités doctorales :**

**SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
MECANIQUE ET INGENIERIE  
GENIE DES PROCEDES  
SCIENCES DE LA TERRE  
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES  
INFORMATIQUE  
IMAGE, VISION, SIGNAL  
GENIE INDUSTRIEL  
MICROELECTRONIQUE**

**Responsables :**

**J. DRIVER** Directeur de recherche – Centre SMS  
**A. VAUTRIN** Professeur – Centre SMS  
**G. THOMAS** Professeur – Centre SPIN  
**B. GUY** Maître de recherche  
**J. BOURGOIS** Professeur – Centre SITE  
**E. TOUBOUL** Ingénieur  
**O. BOISSIER** Professeur – Centre G2I  
**JC. PINOLI** Professeur – Centre CIS  
**P. BURLAT** Professeur – Centre G2I  
**Ph. COLLOT** Professeur – Centre CMP

● **Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat** (titulaires d'un doctorat d'Etat ou d'une HDR)

BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	MR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Sciences de l'inform. & com.	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 2	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DELAFOSSÉ	David	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Informatique	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	CIS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
JOYE	Marc	Ing. (Gemplus)	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFORÉST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LE COZE	Jean	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	MA1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
SOUSTELLE	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
TRAN MINH	Cahn	MR	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	Françoise	CR	Génie des Procédés	SPIN
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	CR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
MA(MDC)Maître assistant  
DR 1 Directeur de recherche  
Ing. Ingénieur  
MR(DR2)Maître de recherche  
CR Chargé de recherche  
EC Enseignant-chercheur  
ICM Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
G2I Génie Industriel et Informatique  
CMP Centre de Microélectronique de Provence  
CIS Centre Ingénierie et Santé

En observant la matière de plus près  
J'ai vu des atomes qui jouaient entre eux  
et qui se tordaient de rire !  
Maintenant, de quoi riaient-ils ?  
Peut-être de moi ?  
Mais je n'en suis pas sûr !  
Il serait intéressant de le savoir.  
Parce que si on savait ce qui amuse les atomes,  
on leur fournirait matière à rire  
Si bien qu'on ne les ferait plus éclater que de rire.  
Et que deviendrait la fission nucléaire ?  
Une explosion de joie !

*R. Devos (Sens dessus dessous, 1976)*



N° d'ordre : 413 SGM

**THESE**  
présentée par

*Arnaud OLLAGNIER*

Pour obtenir le grade de Docteur  
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

*ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET DE MAGNETORESISTANCE  
GEANTE DE DEPOTS MULTICOUCHES OBTENUS PAR  
ELECTRODEPOSITION*

Soutenue à Saint-Etienne le 9 octobre 2006

Membres du jury

Président :	Dieter LANDOLT	Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Rapporteurs :	Pietro-Luigi CAVALLOTTI Jacques PAGETTI	Professeur, Ecole Polytechnique de Milan Professeur, Université de Franche-Comté
Examineurs :	Carlos MULLER Marc DE BONTE	Professeur, Université de Barcelone Professeur, Université Catholique de Louvain
Directeur(s) de thèse :	Patrick BENABEN	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne
Invités éventuels :	Jacques HALUT	Président du SATS









## Remerciements

Je commencerai mes traditionnels remerciements par les membres du jury de thèse, messieurs les professeurs Marc DE BONTE et Carlos MULLER, et tout particulièrement le professeur Dieter LANDOLT qui a accepté de présider ce jury ainsi que les rapporteurs de ce travail, les professeurs Pietro-Luigi CAVALOTTI et Jacques PAGETTI pour leur lecture assidue, leurs suggestions et leurs précieux conseils. Je remercie également Jacques HALUT, Président d'honneur du SATS, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse, Patrick BENABEN, pour son ouverture d'esprit, sa disponibilité et son soutien. Je tiens à lui témoigner ma plus profonde reconnaissance et à lui dire que jamais je n'ai eu l'occasion de regretter mon choix de travailler au sein de son équipe.

Cette aventure n'aurait jamais pu avoir lieu sans toute ma famille, et je remercie donc Cécile, ma compagne, qui a su me soutenir au rythme des baisses de moral et pour les marques exceptionnelles de confiance qu'elle m'a toujours témoigné, Danielle et Guy, mes parents, et ma sœur Estelle pour avoir supporté mon exécrable caractère pendant trois longues années et pour le bien-être, le sourire, et les encouragements qu'ils m'ont sans cesse apportés, Juliette et Marius, mes grands-parents pour leur gentillesse et leur accueil.

J'embrasse chaleureusement à cette occasion mes plus proches amis, spécialement ceux qui auront pu effectuer beaucoup de kilomètres pour venir écouter l'exposé de mes travaux, mes anciens collègues de promotion et amis de l'ECPM de Strasbourg, Sylvain et Carine, Mimi, Guigui, Fredouille et Danièle pour nos fou-rires et délires à Europa Park et les séjours "découverte" si fructueux que nous avons menés ensemble partout en Europe. J'embrasse également Audrey la Lorraine, ma plus fidèle amie.

Pour n'oublier personne, je tiens à adresser mes remerciements aux personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer à l'École des Mines et qui m'ont beaucoup apporté durant mon séjour: Paul Jouffrey à la microscopie électronique, Gilles Blanc à la métallographie, Pierre Passet à l'AFM, Olivier Breuil pour les caprices de l'informatique, Claire Lettori à la microdureté, les équipes de l'atelier et du SCIDEM pour leur disponibilité. Merci aux enseignants et chercheurs avec qui j'ai pu échanger des idées. Merci enfin au Cercle d'Etude des Métaux et particulièrement Madame Garnier pour son dévouement.

Merci à tous ceux avec qui j'ai eu le loisir de partager des discussions sympathiques:

- les doctorants: Alexia, Alexis, Sylvain, Bertrand, Tiphaine, Arnaud...
- toute l'équipe TDS: Yoann, Martial, Brice, Max, Delphine, Pascal, et le service analyses chimiques. Merci à Claude d'être venu me soutenir pendant les colloques;
- les amis de la cafétéria: Omar, Martine, André, Olivier...

Un petit coucou aux anciens du département TDS Joseph Popakul et Gilles Cherblanc, ainsi qu'à mes amis d'Amérique Latine Julieta, Tarcisio et Luiz pour leur bonne humeur, leur sourire quotidien et l'envie qu'ils m'ont donnée de découvrir leurs pays.

Je prie ceux que j'ai pu oublier ici de m'excuser et souhaite encore beaucoup de courage aux collègues qui n'ont pas encore terminé leur travail de thèse.



## Table des matières

	<i>Page</i>
<b>Introduction et contexte de l'étude</b>	<b>15</b>
1. Généralités: le chrome	15
1.1. Historique	15
1.2. Particularité	15
1.3. Propriétés chimiques et réactivité	16
1.4. Propriétés physiques et emplois	16
2. Préparation	17
2.1. Préparation du chrome métallurgique	17
2.2. Préparation du chrome en couche: méthode d'élaboration électrochimique	18
3. Conclusion	20
<b>Chapitre 1: Phénomènes électrodynamiques et électrocrystallisation</b>	<b>23</b>
1. Electrodynamique et transport	23
1.1. Equations de transport	23
1.2. Résolution des équations: régime transitoire et couche diffuse	25
1.3. "Vieillessement" du bain	29
2. Approche cinétique: surtensions cathodiques	30
2.1. Système rapide: équation de Butler et Volmer	30
2.2. Limite diffusionnelle et système lent	31
2.3. Phénomènes capacitifs	31
2.4. Surtensions de réaction et de cristallisation	32
2.5. Cas réel: réactions multi-étapes	34
2.6. Tracé pratique des courbes intensité-potentiel	34
3. Electrocrystallisation et croissance des dépôts	34
3.1. Introduction	34
3.2. Croissance de type multinucléaire: modèle d'Avrami & Kolmogorov	36
3.3. Modèle de croissance expérimental de Fischer	38
<b>Chapitre 2: propriétés magnétiques des multicouches</b>	<b>41</b>
1. Généralités	41
1.1. Introduction	41
1.2. Interaction magnétique, champ magnétique et induction	42
1.3. Equations de Maxwell	42
1.4. Unités usuelles en électromagnétisme	43
2. Magnétisme des atomes et des matériaux	43
2.1. Diamagnétisme	43
2.2. Paramagnétisme	44
2.3. Ferromagnétisme	46
2.4. Etude énergétique des ferromagnétiques	47
3. Magnétorésistance géante (giant magnetoresistance GMR) et polarisation spinodale	52
3.1. Explication simple du phénomène: magnétorésistance d'anisotropie	52

3.2.Hétérostructures: couplage inter-éléments et magnétorésistance géante	52
<b>4.Modélisation de la GMR</b>	<b>55</b>
4.1.Modèle simple (résistances)	55
4.2.Approche quantique et modèles	55
<b>5.Variation de la GMR avec les principaux paramètres expérimentaux</b>	<b>60</b>
5.1.Epaisseur des couches	61
5.2.Dopage, éléments d'alliage, impuretés	64
5.3.Interfaces et joints de grains	64
5.4.Nombre de couches	64
5.5.Remarque: méthodes de mesure	65
<b>6.Conclusion: applications et développements</b>	<b>65</b>
6.1.Vannes de spin	65
6.2.Têtes de lecture et d'enregistrement	66
6.3.Développements	67
<b>Chapitre 3: Etude de bains de chrome trivalent</b>	<b>69</b>
<b>1.Définitions utiles en électrochimie</b>	<b>69</b>
1.1.Rendement cathodique	69
1.2.Vitesse de dépôt	70
1.3.Pouvoir de pénétration	70
1.4.Brillance des dépôts	70
<b>2.Comportement des bains de chrome trivalent</b>	<b>71</b>
2.1.Problèmes rencontrés	71
2.2.Réactions en milieu aqueux	72
2.3.Phénomènes catalytiques et Perturbations	75
<b>3.Composés classiques des bains de chrome trivalent</b>	<b>76</b>
3.1.Sel de chrome trivalent	76
3.2.Agents complexants	77
3.3.Agents tampons	77
3.4.Sels conducteurs	78
3.5.Autres agents	78
3.6.Exemples de formulations	78
<b>4.Etude expérimentale des bains de chrome trivalent</b>	<b>80</b>
<b>5.Bain Tri-Chrome® Plus fourni par Atotech (TCP)</b>	<b>81</b>
5.1.Préparation	81
5.2.Domaines de brillance	82
5.3.Evolution des vitesses de dépôt avec la densité de courant	83
5.4.Etude de dépôts épais	85
5.5.Microdureté	90
5.6.Régénération du bain	90
<b>6.Etude du bain Atotech/Mac Dermid/Ecole des Mines (AMDE)</b>	<b>91</b>
<b>7.Bain fabriqué à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE)</b>	<b>94</b>
7.1.Préparation	94
7.2.Domaines de brillance	95

---

7.3.Etude détaillée du bain concentré (à 100g.L <sup>-1</sup> de sels conducteurs)	96
7.4.Duretés et aspects	99
<b>8.Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</b>	<b>100</b>
8.1.Présentation de la technique	100
8.2.Interprétation des spectres	100
8.3.Etude spectrale expérimentale des principaux composés du bain EMSE	102
8.4.Etude spectrale de mélanges de composés	114
8.5.Proposition de mécanisme	124
9.Conclusions & questions ouvertes	125
<b>Chapitre 4: Etude de systèmes multicouches et d'alliages électrodéposés par SBT</b>	<b>127</b>
1.Le système binaire chrome-cobalt (alliages élaborés par fusion)	128
2.Présentation des différentes méthodes de réalisation	128
3.Etude expérimentale du bain simple	130
3.1.Etude des bains séparés à T <sub>bain</sub> =50°C	130
3.2.Préparation du bain unique	132
4.Etude de systèmes multicouches chrome-cobalt	135
4.1.Preliminaire	135
4.2.Variation de la vitesse avec la température Variation de la composition avec la température	135
4.3.Variation de la composition avec la température	136
4.4.Nécessité d'une pré-couche de cobalt	136
4.5.Observation des dépôts	137
4.6.Dureté	141
5.Etude de co-dépôts chrome-cobalt	143
6.Conclusions et questions ouvertes	144
<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>147</b>
1.Conclusion générale	147
2.Réflexions et perspectives	148
<b>Bibliographie</b>	<b>151</b>



## INTRODUCTION ET CONTEXTE DE L'ETUDE

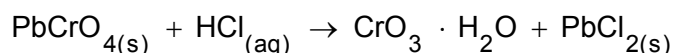
**Corps pur singulier de la classification périodique, le chrome sera d'abord brièvement présenté. Nous allons passer en revue ses propriétés particulières et ses principales méthodes de synthèse.**

**Parmi celles-ci, nous verrons que l'électrodéposition présente un intérêt pour la réalisation de films minces: elle est peu onéreuse et offre aux revêtements des propriétés avantageuses. L'emploi de bains de chrome hexavalent (degré d'oxydation +6) sera explicité, mais nous verrons également les nombreux problèmes environnementaux que cette formulation classique impose. Nous resitueront alors la nécessité d'étudier le comportement des bains de chrome trivalent dans son contexte et détaillerons les nouvelles perspectives qu'elle a ouvert.**

### 1. Généralités: le chrome

#### 1.1. Historique<sup>[Les]</sup>

En 1761, J.G. Lehmann découvre dans les mines de Beresof (dans l'Oural) un minéral rouge-orangé qu'il surnomme "plomb rouge de Sibérie". Ce "plomb minéralisé grâce à un feldspath gypsique et des particules de fer" qu'il étudiera jusqu'en 1766 est en réalité un chromate de plomb naturel appelé crocoïte ( $\text{PbCrO}_4$ ). Malgré son extraction difficile, ce matériau séduit rapidement l'industrie des peintures de l'époque car il fournit un pigment coloré d'un jaune caractéristique une fois broyé. L.N. Vauquelin, alors professeur de chimie à l'Ecole des Mines de Paris, en extrait en 1797 l'oxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  en précipitant le plomb par l'acide chlorhydrique dans l'eau.



Le résidu chauffé dans un four en présence de charbon de bois donna naissance au chrome, du nom grec "croma" qui signifie couleur. En effet, le chrome présente nombre de sels aux couleurs vives. Vauquelin établit ainsi que la couleur verte des émeraudes et de la serpentine et la couleur rouge des rubis est liée à la présence de chrome sous forme d'oligo-éléments dans ces cristaux.

La chromite ou oxyde double de fer et de chrome (spinelle  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) découverte par le chimiste allemand Tassaert en 1799 dans le Var est le rare minéral économiquement rentable dont le chrome est aujourd'hui extrait. Les gisements actuels se trouvent en Afrique du Sud, au Zimbabwe et au Kazakhstan<sup>[Tom2]</sup>, mais les plus riches en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont ceux que l'on trouve en Afrique du Sud, en Rhodésie, aux Philippines et en Turquie. Le chrome est le métal du groupe 6 et du bloc d de la classification périodique, de numéro atomique 24 et de poids atomique  $51,996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

#### 1.2. Particularité

Le chrome présente une structure électronique particulière qui fait de lui une exception du tableau périodique et lui confère des propriétés magnétiques originales.

Le remplissage classique des orbitales atomiques suivant les règles de Klechkowski devrait donner la configuration atomique  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^4$ . Mais un calcul



énergétique simple dans le modèle hydrogénoïde de Slater montre que les six derniers électrons sont partiellement délocalisés sur les couches d'énergies (3d) et (4s).

En effet, les constantes d'écran subies par chaque électron, les charges effectives

$Z_i^* = Z - \sigma_i$  et les énergies  $E_i = -13,6\text{eV} \times \left(\frac{Z_i^*}{n_i}\right)^2$  correspondantes sont les suivantes.

type d'électron	constante d'écran	charge effective	énergie (eV)
1s	1×0,35	23,65	-7606,79
2s et 2p	7×0,35+2×0,85	19,85	-1339,68
3s et 3p	7×0,35+8×0,85+2×1	12,75	-245,65
3d	((6-x)-1)×0,35+18×1	4,25+0,35x	f(x)
4s	(x-1)×0,35+(8+(6-x))×0,85+10×1	2,45+0,5x	g(x)

*énergies des électrons de l'atome de chrome dans le modèle de Slater*

L'énergie totale  $2 \times -7606,79 + 8 \times -1339,68 + 8 \times -245,65 + (6-x) \times f(x) + x \times g(x)$  est une parabole présentant un minimum global à  $x=1,96$ . Ainsi, bien que proche de sa configuration théorique, le chrome présente une faible délocalisation électronique. De fait, l'atome de chrome renferme une énergie d'échange électronique importante.

### 1.3. Propriétés chimiques et réactivité<sup>[Gre],[Les]</sup>

Le chrome ne réagit pas avec l'air, l'oxygène, l'eau ou encore les alcalins à température ambiante. En effet, il forme en surface une couche d'oxyde stable imperméable qui protège le métal sous-jacent: on dit que le métal se passive. Les conditions de passivation ont été étudiées par Pourbaix<sup>[Pou]</sup>. Ainsi, le chrome ne réagit pas non plus avec l'acide nitrique car l'ion nitrate est instantanément réduit en ammonium.

Au contraire, le chrome réagit violemment avec tous les halogènes pour former les composés de chrome trivalent correspondants. Le degré d'oxydation +III (couche (4s) vide et couche (3d) à moitié remplie) est le plus stable, la configuration symétrique  $t_{2g}^3$  donnant lieu à une chimie de coordination extraordinairement riche. Le chrome est également largement utilisé sous sa forme hexavalente, comme nous le verrons ci-après.

Le chrome existe également sous les degrés d'oxydation -II,-I,0,+I,+II,+IV,+V et +VI et est ainsi utilisé sous toutes ses formes comme catalyseur en raison de ses propriétés oxydo-réductrices. Les états +IV et +V sont des intermédiaires largement instables obtenus par réaction avec le fluor sous réserve de l'emploi de conditions expérimentales particulièrement sévères. Le chrome +II est également instable. Il forme facilement des espèces binucléaires avec des liaisons multiples Cr-Cr et joue probablement un rôle de catalyseur des réactions de pontage en solution.

Le chrome forme naturellement en solution de longues chaînes polymériques. Ces chaînes lient les protéines et fixent les couleurs dans les industries du verre, de la céramique et des peintures. Elles assouplissent et préviennent la putréfaction des peaux dans l'industrie du cuir (tannage).

### 1.4. Propriétés physiques et emplois<sup>[Gre]</sup>

Le chrome est employé de plusieurs manières; soit il est préparé par voie métallurgique et employé directement dans la réalisation d'alliages, soit il est employé comme revêtement en surface et est alors préparé par voie électrochimique. C'est un métal gris qui offre une rare combinaison de propriétés physiques et mécaniques. Les caractéristiques les plus marquantes de ce métal sont:

- son éclat métallique souvent très vif;
- son haut point de fusion (1875°C);
- son coefficient de frottement faible, c'est pourquoi il est souvent couplé aux bronzes, plomb, fonte et acier doux ou encore aux matières plastiques pour limiter l'échauffement de ces derniers;
- sa dureté élevée lorsqu'il est déposé par voie humide (quelques 1000 Vickers contre à peine environ 300 à 400 Vickers lorsqu'il est obtenu par voie métallurgique);
- sa très bonne résistance à la corrosion, à l'usure, à l'abrasion et au ternissement.

#### 1.4.1. Le chrome en couches

Les couches fines de chrome pur (souvent couplées à des sous-couches de nickel de différentes natures) sont largement employées pour la décoration. Plus épaisses, elles sont surtout employées comme revêtement protecteur (protection mécanique, contre la corrosion...) des supports mécaniques en acier, bronze, cuivre, argent et nickel dans l'industrie automobile, les instruments d'optique et de précision, les mobiliers métalliques et appareillages domestiques, etc.

Le chrome présente en outre un intérêt particulier pour le revêtement de moules et de malaxeurs et la fabrication de sècheurs et tamis car il n'adhère pas aux matières plastiques et fissure difficilement sous l'effet de contraintes thermiques cycliques.

#### 1.4.2. Le chrome dans les alliages

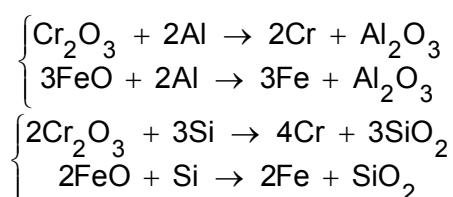
Allié à des éléments comme le fer, le manganèse ou le tungstène, le chrome donne facilement des solutions solides et exerce à faible teneur (< 6%) une action durcissante sur les aciers pour la fabrication d'éléments de chaudières, de pré-chauffeurs et de blindages. Lorsque la teneur en chrome dépasse les 10%, les aciers sont dits inoxydables, ils résistent bien aux acides et à l'oxydation à chaud et servent à confectionner des ustensiles de cuisine, des instruments de chirurgie, etc. Parmi les alliages ternaires, citons les aciers au chrome-cobalt, chrome-silicium ou au chrome-nickel qui présentent une bonne résistance à la fatigue (acier 18/8) ou qui trouvent leur utilisation sous forme de résistances électriques ou de couples pyrométriques (chromel). Enfin, les alliages dont le constituant principal est le chrome étendent depuis peu leur champ d'application; il concerne notamment les turbines à gaz et l'industrie aérospatiale.

## 2. Préparation

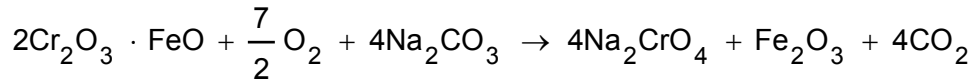
Nous distinguerons les méthodes de préparation du chrome métallurgique, destiné à être utilisé dans l'élaboration d'alliages par fusion (inox, etc.) et celles du chrome en couches fines pour des applications en revêtements, épais ou plus fins.

### 2.1. Préparation du chrome métallurgique<sup>[Mic]</sup>

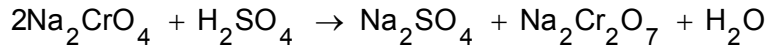
L'industrie minière du chrome produit essentiellement du chrome métallurgique et des ferrochromes à teneur variable en carbone (1 à 8%). Les chromites extraites sont directement réduites soit au moyen de carbone dans des fours à arc électrique soit par métallothermie, i.e. réduction à haute température via un métal (en général, aluminothermie ou silicothermie).



La chromite est pulvérisée puis oxydée à l'air à 1200°C au four tournant, en présence de carbonate de sodium et de chaux (CaO) qui évite les collages par fusion.



Chromates et carbonates sont extraits à l'eau: ils se dissolvent et sont séparés des insolubles (chromite restante, oxyde de fer, chaux). La solution subit ensuite une lixiviation en milieu acide.



Le sulfate est éliminé par précipitation dans KCl saturé, puis filtration, et l'on en extrait le matériau de base, l'acide chromique.

## 2.2. Préparation du chrome en couche: méthode d'élaboration électrochimique

Cette méthode permet de réaliser industriellement des revêtements brillants de chrome très pur, à partir d'une solution aqueuse à base d'acide chromique.

### 2.2.1. Bain et dispositif<sup>[Ben2]</sup>

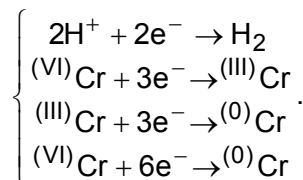
Le dépôt de chrome est obtenu par réduction électrochimique d'une solution contenant de l'acide chromique (chrome hexavalent) et de l'acide sulfurique comme catalyseur. On y ajoute parfois un surfactant pour réduire la taille des bulles d'hydrogène à la cathode et éviter les piqures.

Les cuves utilisées sont en général en PVC (polychlorure de vinyle). Les anodes employées sont des grilles inertes de plomb pur, étamé ou antimonié pour mieux résister à la corrosion. Les surfaces cathodiques sont convenablement dégraissées (le plébisité trichloroéthylène est aujourd'hui difficilement remplacé par des solvants moins polluants) et décapées avant dépôt par sablage et/ou électrodissolution.

Le chauffage du bain est assuré par une spirale de titane ou de téflon. Les vapeurs toxiques d'acide chromique sont évacuées par un système de ventilation placé à environ 20cm au-dessus de la surface des baigns. Les baigns de chrome hexavalent industriels sont filtrés en continu à un débit élevé (environ 2 renouvellements de cuve à l'heure). D'autres méthodes de purification des baigns (résines échangeuses d'ions, méthodes chimiques de précipitation, etc.) viennent parfois compléter ce dispositif.

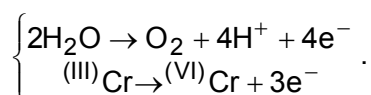
### 2.2.2. Réactions aux électrodes

À la cathode,



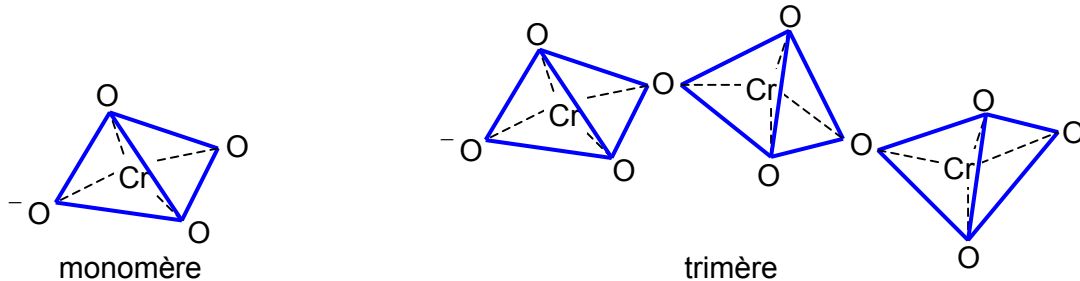
La première réaction absorbe la majorité du courant en raison de son faible potentiel. Le bain contient des impuretés (principalement chrome trivalent, nickel et fer) qui abaissent linéairement la conductivité de 720mS.cm<sup>-1</sup> du bain pur à 545mS.cm<sup>-1</sup><sup>[Ben3]</sup> pour un bain contenant 10g.L<sup>-1</sup> d'impuretés, concentration que les impuretés du bain ne devront pas excéder. En outre, ces impuretés réduisent le domaine de brillance.

Les réactions à l'anode sont



## 2.2.3. Mécanisme

L'acide chromique en solution polymérise rapidement de manière anionique. Le polymère est formé de tétraèdres accolés en raison du faible rayon ionique du chrome hexavalent (0,52Å contre 0,65Å pour le chrome trivalent). Selon la concentration en solution, le degré de polymérisation, qui dépasse rarement le tétrachromate, est plus ou moins avancé. Aux concentrations traditionnelles de chromage, la solution contient majoritairement le trimère  $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$ .

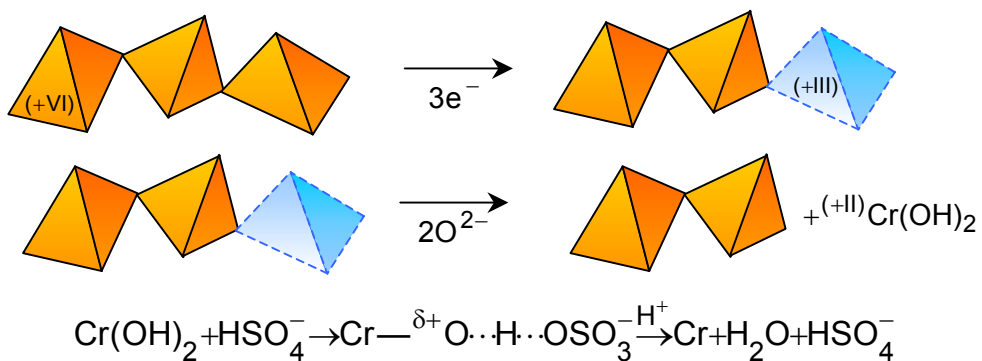


Dans la littérature, plusieurs mécanismes expérimentaux ont été proposés, notamment ceux avec

- un intermédiaire réactionnel de type hydrure  $\text{Cr}_n\text{H}$  à faible pH et  $\text{CrH}_n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) à pH plus élevé;
- un transfert électronique par effet tunnel à partir du précipité;

mais le mécanisme proposé par Hoare<sup>[Hoar]</sup> est plus largement accepté. Ce mécanisme en trois étapes propose:

- la réduction d'un atome de chrome terminal du trimère en chrome trivalent, la complexation de ce dernier par le dichromate prévenant la formation du complexe hexaaquacoordiné de Werner  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  très stable en solution;
- le détachement du monomère trivalent et sa réduction simultanée en oxyde chromeux;
- l'étape de Ryan, le catalyseur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  étant ici indispensable: s'il n'est pas présent, seules des boues noires (mélange d'oxydes, d'hydroxydes et de métal) apparaissent à la cathode.



2.2.4. Formulations classiques<sup>[Den]</sup>

type	Sargent <sup>[Sar]</sup>	chromage dur	chromage décoratif	SRHS autorégulé	Bornhauser	dépôt microfissuré
[CrO <sub>3</sub> ] (g/L)	250	250-400	400-500	250	300	250
ajouts (g/L)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,5)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,5-5)	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (1)	SrSO <sub>4</sub> (2-4) K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (4-20)	NaOH (60) divers	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2,5) H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se (0,013)
T (°C)	50-55	45-60	≈40	55-65	15-22	≈43
Dc (A/dm <sup>2</sup> )	30-60	20-50	20-80	30-80	20-80	24

*formulations classiques des bains de chrome hexavalent*

Les bains fluorés (contenant SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup> ou BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) présentent un rendement et une vitesse de dépôt plus élevés, et les dépôts sont plus durs, mais ils sont plus agressifs vis-à-vis des anodes et sont peu employés industriellement en raison de leur coût. Le bain SRHS *self regulated high speed* contient du strontium qui permet de réguler la concentration en catalyseur.

### 3. Conclusion

La synthèse électrochimique du chrome présente de multiples avantages. L'appareillage est simple d'utilisation et peu onéreux. Cette méthode permet d'opérer à température relativement faible et d'accéder à des rythmes de production plus élevés tout en conservant intacte la structure d'un éventuel support<sup>[Rou1]</sup>, car l'interdiffusion est minimale. En outre, l'orientation cristallographique du dépôt est facilement contrôlable et un chrome électrochimique est plus pur, plus dur et plus ductile qu'un chrome obtenu par voie métallurgique classique.

Toutefois, les solutions employées sont acides, très toxiques et extrêmement oxydantes. Les effluents sont étroitement surveillés (en Europe et aux Etats-Unis) et font l'objet d'un retraitement onéreux en usine spécialisée. Plusieurs types de substitutions sont actuellement à l'étude. Parmi ceux-ci, le développement de bains de chrome trivalent constitue une voie intéressante. Ces bains sont moins toxiques et leur retraitement est plus facile et moins coûteux, éliminant ainsi un facteur risque important.

Notre travail s'articulera sur le fonctionnement des bains électrochimiques. Nous verrons les conclusions qu'amèneront les différents modèles proposés pour étudier les phénomènes de transport en solution et les phénomènes d'électrocristallisation à la surface des supports et en quoi ces conclusions peuvent nous aider dans l'amélioration des conditions expérimentales de dépôt.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives intéressantes, parmi lesquelles le dépôt de multicouches à propriétés électriques et magnétiques singulières et les co-dépôts à base de chrome. Les alliages Co-Cr et les multicouches Fe-Cr et Co-Cu sont en effet largement plébiscités en microélectronique en raison de leurs aimantation et propriétés de magnétorésistance géante. L'obtention de tels dépôts par voie humide est une alternative intéressante aux revêtements PVD, car elle permet de contrôler très précisément l'épaisseur de couches nanométriques et la voie électrochimique pourrait même se révéler indispensable dans certains procédés où la micro-lithographie ne permet plus d'isoler des canaux conducteurs. C'est pourquoi nous rappellerons les propriétés magnétiques des

matériaux et étudierons les différents modèles de magnétorésistance géante, agrémentés d'exemples expérimentaux et industriels.

Nous étudierons ensuite le comportement expérimental de différents bains de chrome avec leurs paramètres d'électrolyse (pH, température, concentrations et densité de courant), puis nous étudierons formellement les phénomènes de complexation en solution. A l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), nous proposerons un mécanisme possible de dépôt.

Enfin, nous concluerons par l'étude approfondie des propriétés des multicouches et "alliages" (co-dépôts) de chrome-cobalt.



# CHAPITRE 1

## PHENOMENES ELECTRODYNAMIQUES ET ELECTROCRISTALLISATION

***Dans ce premier chapitre, nous apportons une description des phénomènes régissant la plupart des processus électrochimiques: il s'agit des phénomènes de transport et de la cristallisation à la surface des substrats.***

***Ils sont régis par des lois physiques rigoureuses dont la résolution exacte est ardue, mais il existe plusieurs modèles intégrant différents paramètres, même s'ils sont parfois difficiles à déterminer expérimentalement. Cette étude qualitative a été réalisée dans le but d'ajuster ensuite les paramètres de nos travaux expérimentaux.***

***Les limites physiques de ces modèles induisent des conclusions parfois erronées et toujours critiquables, mais elles nous ont permis de mieux comprendre le fonctionnement des bains électrolytiques.***

***Des trois parties étudiées, l'électromécanique des fluides étudiera le comportement et la cinétique de consommation des espèces chimiques au voisinage de l'interface cathode-électrolyte. La partie thermodynamique nous permettra de relier un paramètre expérimental important, la surtension cathodique, à plusieurs phénomènes plus théoriques de l'électrodéposition comme les transferts et pertes de charges. Enfin, la partie électrocrystallisation présentera deux modèles de croissance: le modèle théorique d'Avrami nous permettra d'estimer les vitesses de nucléation et de croissance. Le modèle de Fischer directement issu de l'expérience cible davantage la compréhension des caractéristiques finales des dépôts. Nous utiliserons ensuite ces modèles dans le chapitre suivant.***

### 1. Electrodynamique et transport

Dans tout dépôt électrochimique, les espèces en solution doivent impérativement migrer vers le substrat pour être ensuite réduites à sa surface.

#### 1.1. Equations de transport<sup>[Tre]</sup>

Le transport des espèces en solution s'effectue principalement de trois manières:

- par mouvement des ions sous l'influence de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes (champ électrique): c'est l'*électromigration*;
- par *diffusion*, en raison des gradients de concentration importants au voisinage des électrodes;
- par les mouvements d'origine externe imposés au fluide (principalement l'agitation): c'est la *convection*.



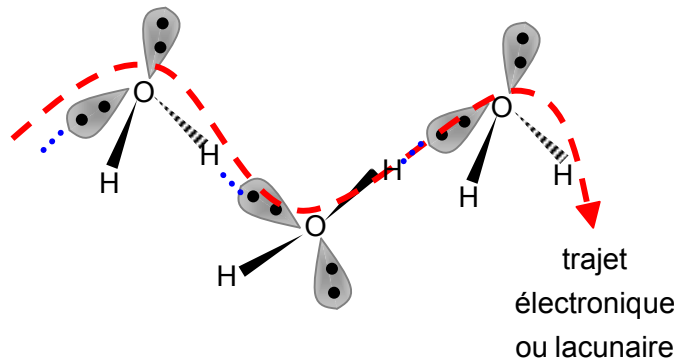
1.1.1. Electromigration

La densité de flux de matière de l'espèce  $i$  par électromigration est  $\vec{j}_i^e = -c_i \vec{v}_i$  où  $c_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  en solution et  $\vec{v}_i = -u_i \vec{E}$  sa vitesse,  $\vec{E} = \text{grad}(\Delta\phi)$  est le champ électrique et  $\Delta\phi$  est la différence de potentiel électrique entre anode et cathode en volts. La mobilité  $u_i$  de l'espèce est un facteur caractérisant la vitesse intrinsèque de migration de l'ion. C'est une fonction de la charge de l'ion et de sa solvatation et de la viscosité du milieu environnant.

ion	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
mobilité (10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> )	362	40	52	76	206	57	79	81	80

mobilités d'ions en milieu aqueux à 25°C [Atk]

Les liaisons hydrogène de l'eau structurent la matière en tétraèdres accolés et permettent aux charges protoniques ou aux lacunes de migrer sans réel déplacement de matière, ce qui explique les mobilités anormalement élevées des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>.



déplacement des charges par pontage par les liaisons hydrogène dans l'eau

1.1.2. Diffusion

L'espèce électroactive, réduite à la surface du substrat, est rapidement consommée. L'appauvrissement résultant au voisinage de la cathode est responsable de l'apparition d'un flux de diffusion proportionnel au gradient de concentration de l'espèce  $i$ , le coefficient de proportionnalité étant  $D_i$ , le coefficient de diffusion de l'espèce exprimé en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. C'est la première loi de Fick

$$\vec{j}_i^d = -D_i \text{grad}c_i$$

1.1.3. Convection

Le flux de matière par convection s'écrit  $\vec{j}_i^c = c_i \vec{v}_l$  où  $\vec{v}_l$  est le champ des vitesses hydrodynamique du fluide. L'équation de Navier-Stokes (en négligeant les variations de pression) s'écrit

$$\frac{\mu}{\rho} \Delta \vec{v}_l + \vec{f}_m = \frac{d\vec{v}_l}{dt} = \left( \frac{\partial \vec{v}_l}{\partial t} + (\vec{v}_l \cdot \text{grad}) \vec{v}_l \right)$$

et donne le champ des vitesses en fonction de la force extérieure massique  $\vec{f}_m$  appliquée.

Dans le cadre d'un mouvement aléatoire, la vitesse est nulle en moyenne. Mais lorsque la solution est agitée ou chauffée, la force n'est pas uniforme et la convection est prise en compte par simulation numérique<sup>[Flo]</sup> par éléments finis, le milieu étant continu. Faute de temps et de moyens informatiques adaptés, la convection n'a pas été étudiée, mais **signalons qu'expérimentalement, le pouvoir couvrant diminue lorsque l'agitation augmente**<sup>[Ten],[Ato]</sup>.

Le flux total de l'espèce i s'écrit finalement

$$\vec{j}_i = \vec{j}_i^d + \vec{j}_i^e + \vec{j}_i^c = -D_i \nabla c_i - u_i c_i \vec{E} + c_i \vec{v}_\ell$$

qui est l'équation de Nernst-Planck.

#### 1.1.4. Conservation de la matière: deuxième loi de Fick

Soit un élément de volume  $dV$ , la surface de son enveloppe  $dA_f$  et  $\vec{n}$  la normale sortante à la surface. La conservation de la matière s'écrit  $\vec{j}_i^d \cdot dA_f \vec{n} = \frac{\partial c_i}{\partial t} dV$ , ce qui une fois simplifié donne la deuxième loi de Fick

$$\text{div} \vec{j}_i^d = \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

### 1.2. Résolution des équations: régime transitoire et couche diffuse

Les équations de transport étant posées, nous allons maintenant essayer de les résoudre et de prédire le comportement de nos bains de chrome trivalent.

Nous supposons que les mouvements des ions sont indépendants (dilution importante): le raisonnement précédent est alors applicable pour chaque espèce i séparément. A proximité de la cathode, l'agitation est peu importante et le phénomène de convection est négligé. Le problème est de symétrie cylindrique et unidimensionnel (de dimension z) avec une invariance suivant l'axe du cylindre cathodique. Les concentrations des espèces électroactives au sein de la solution et à proximité de l'électrode sont respectivement  $c_0$  et  $c_{el}$ .

#### 1.2.1. Diffusion simple

En régime stationnaire, l'équation de Nernst-Planck se résume à la première loi de Fick et le second terme de la deuxième loi de Fick est nul.

$$\begin{cases} \vec{j} = -D \vec{\nabla} c \\ \frac{\partial c}{\partial t} = 0 = -\text{div} \vec{j} \end{cases} \Rightarrow D \Delta c = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$$

soit  $\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{c_0 - c_{el}}{\delta}$  où  $\delta$  est une épaisseur caractéristique, appelée épaisseur de la couche

limite de diffusion ou couche de Nernst. En réalité, la couche d'arrêt hydrodynamique ou couche de Prandtl est plus épaisse et varie expérimentalement entre le micromètre et le millimètre. Elle est pratiquement déterminée par l'équation empirique suivante

$$\delta_P = \frac{L}{\sqrt{Re}} \approx 10\delta$$

où  $\Re_e = \frac{\rho v_\ell L}{\mu}$  est le nombre de Reynolds (le régime est laminaire si et seulement si  $\Re_e < 1500$ ),  $L$  étant la longueur de la paroi suivie dans la direction de l'écoulement.

En réalité, cette couche limite n'est pas statique. L'équation  $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$  peut être résolue rigoureusement en utilisant une astuce mathématique que l'on appelle transformée de Laplace.

La fonction  $c$  est bien définie et de classe  $C^\infty$  sur le domaine  $[0; +\infty]^2$ . Sa transformée de Laplace sur ce domaine est définie par  $L(c) = \int_0^{+\infty} e^{-st} c(z,t) dt = \bar{c}(z,s)$  où  $s$  est arbitrairement choisi dans le domaine  $[0; +\infty[$ .

En considérant les coordonnées d'espace et de temps indépendantes, on montre aisément à l'aide d'une intégration par parties que la transformée de Laplace possède les propriétés suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} L\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = s\bar{c}(z,s) - c(z,0) \\ L\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right) = \frac{\partial}{\partial z}(L(c)) \quad \text{d'où } c(z,0) = -D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} + s\bar{c} \\ L\left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) = \frac{\partial^2}{\partial z^2}(L(c)) \end{array} \right.$$

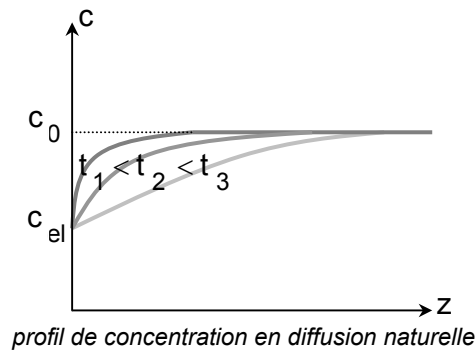
En remplaçant dans l'équation précédemment établie, on obtient une équation différentielle d'ordre 2 à coefficients constants et second membre non nul dont les conditions aux limites sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} c(0,t) = c_{el} \\ \lim_{z \rightarrow +\infty} c(z,t) = c_0 \\ c(z > 0, 0) = c_0 \end{array} \right.$$

La solution est  $\bar{c}(z,s) = \frac{c_{el}}{s} + \frac{(c_0 - c_{el})}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}z}$ . Des tables de correspondance permettent de

retrouver le profil de concentration réel  $c(z,t) = (c_0 - c_{el}) \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + c_{el}$  ou erf est la fonction

erreur définie par  $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$ . Le schéma ci-dessous donne l'évolution des concentrations avec le temps et la coordonnée d'espace.



Le modèle ci-dessus n'est toujours pas réaliste car il prévoit une extension infinie de la couche de diffusion, l'état stationnaire n'étant jamais atteint.

C'est pourquoi le modèle statique a été présenté ci-avant, car il nous permet de remplacer raisonnablement la condition  $\lim_{z \rightarrow +\infty} c(z,t) = c_0$  par  $c(z \geq \delta, t) = c_0$  ce qui signifie que le front ne se

propage pas au-delà de la couche limite, l'équilibre à  $c_0$  étant atteint immédiatement en  $z = \delta$ . En outre, nous décidons arbitrairement que le régime transitoire est terminé lorsque la concentration en  $z = \delta$  diffère de 1% de  $c_0$ . Supposons de plus que le potentiel appliqué est suffisamment élevé pour que la diffusion ne permette pas de renouveler rapidement la couche limite. La concentration en électrolyte au voisinage de la cathode est ainsi pratiquement nulle  $c_{el} \approx 0$ .

#### 1.2.1.1. Durée du régime transitoire

Nous appliquons le modèle précédent à nos bains de chrome. Nous avons trouvé dans la littérature les données numériques suivantes:

- nous supposons que les coefficients de diffusion des complexes de chrome électroactifs sont peu différents de celui du complexe  $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$  dans l'eau qui est égal à  $D_{\text{Cr}} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ;
- la viscosité cinématique du bain est quasi-identique à celle de l'eau et vaut  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- une agitation à 100rpm donne une couche d'arrêt d'environ 0,5mm d'épaisseur (formule de Prandtl).

La résolution de  $\text{erf}\left(\frac{0,0005}{2\sqrt{5 \cdot 10^{-10} \times \Delta t}}\right) = 0,99$  donne la durée du régime transitoire

$$\Delta t_{1\%} \approx 37,68 \text{ s.}$$

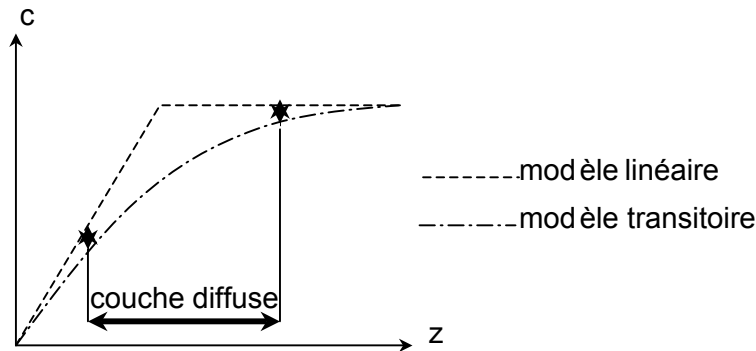
Ce résultat "grossier" ne dépend pas de la concentration en chrome et varie avec la définition de la durée du régime transitoire choisie; si l'on considère que le régime transitoire est terminé dès que  $c(z = \delta)$  diffère de 0,1% et non plus 1% de  $c_0$ , la durée passe à  $\Delta t_{0,1\%} \approx 23,09 \text{ s.}$

L'ordre de grandeur de quelques dizaines de secondes semble cependant raisonnable au vu des études expérimentales. Aussi, il est impensable d'atteindre le régime stationnaire lors de la réalisation de systèmes multicouches par voie humide, et la concentration perçue au voisinage immédiat du substrat lors de tels dépôts sera largement inférieure à la concentration "réelle" du bain.

#### 1.2.1.2. Epaisseur de la couche diffuse

La couche diffuse à n% est l'épaisseur sur laquelle la fonction erreur s'écarte de l'approximation linéaire de plus de n%. La borne inférieure est la grandeur z pour laquelle la

fonction erreur et son approximation linéaire au voisinage de zéro (identique au modèle stationnaire) diffère de n%, i.e.  $\frac{z}{\delta} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi} z}{2 \delta}\right) = \frac{n}{100}$ .



définition de l'épaisseur de la couche diffuse: les doubles flèches verticales représentent un écart de  $c_0 \times n\%$

La borne supérieure est obtenue lorsque la fonction erreur diffère de n% de la valeur 1. La couche de Prandtl comprend la couche linéaire d'épaisseur finalement égale à la borne inférieure et la couche diffuse.

n ( $\Delta t \approx 37,68s$ )	borne inférieure	borne supérieure	couche diffuse	$\frac{\delta_P}{\delta} \approx \frac{\text{sup.}}{\text{inf.}}$
1%	0,170	1,028	0,858	6
0,1%	0,078	1,313	1,235	17
0,01%	0,036	1,552	1,516	43
0,001%	0,017	1,762	1,745	104

étendue spatiale des couches diffuses (mm)

Nous remarquons que l'approximation à 0,1% permet de retrouver  $\delta_P \approx 10 \times \delta$  et surtout que l'on retrouve dans tous les cas une épaisseur correcte de la couche de Prandtl de l'ordre du millimètre. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche "strictement" linéaire (couche comprise entre la surface du substrat et la couche diffuse) devient ridiculement faible (environ 0,1mm). La concentration dans cette zone s'écrit alors  $c(z,t) \approx \frac{c_0}{\sqrt{\pi D}} \times \frac{z}{\sqrt{t}}$ .

Le gradient de concentration est donc minimal et le renouvellement ne constitue pas un problème majeur lorsque

- la concentration en chrome est faible, solution recommandée par Cohen<sup>[Coh]</sup> mais qui ne s'avère pas satisfaisante dans notre cas, car le pH augmente rapidement et l'hydroxyde de chrome (III) précipite;
- diminuer le coefficient de diffusion des espèces, i.e. augmenter le volume de la sphère de solvation des espèces transportant le chrome ou employer un solvant plus visqueux, au risque évident de provoquer une baisse immédiate de rendement, autre problème majeur.

### 1.2.2. Diffusion et électromigration

Si le terme migrationnel n'est pas négligé,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \left( -D \vec{\nabla} c + u c \vec{E} \right) = D \Delta c - u c \operatorname{div} \vec{E} - u \vec{E} \cdot \operatorname{grad} c$$

Si le potentiel appliqué selon l'axe z est fixe, la densité de charge est nulle en moyenne et  $\text{div}\vec{E}=0$  (équation de Maxwell), soit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - uE \frac{\partial c}{\partial z}.$$

Projetons sur l'axe z et passons aux transformées de Laplace; nous obtenons une équation différentielle d'ordre 2 dont le discriminant  $\Delta = (-uE)^2 + 4Ds$  est positif. En négligeant les termes du second ordre, le profil s'écrit  $\bar{c}(z,s) \approx \frac{c_{el}}{s} + \frac{(c_0 - c_{el})}{s} e^{-\frac{uE}{2D}z} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}z}$  et la concentration de l'électrolyte en solution est

$$c(z,t) = (c_0 - c_{el}) e^{-\frac{uE}{2D}z} \text{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) + c_{el}.$$

En reprenant l'approximation linéaire du modèle précédent,  $c(z,t) \approx \frac{c_0}{\sqrt{\pi D}} \times \frac{z}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{uE}{2D}z\right)$ .

La croissance en z est moins rapide en considérant le champ électrique.

**Le terme atténuateur devant être maximisé pour atteindre plus rapidement l'équilibre, nous pouvons**

- **augmenter la mobilité des ions, ce qui revient au même qu'améliorer leur diffusivité en solution. Un ion est plus mobile à haute température et à charge élevée, c'est pourquoi nous opérons à des températures de 50°C qui améliorent la conductivité et la mobilité sans détériorer notablement les propriétés des dépôts;**
- **diminuer la différence de potentiel appliquée, mais ceci ne va pas sans une baisse considérable de la vitesse de dépôt et peut devenir synonyme de changement de structure si l'on recoupe avec le modèle expérimental d'électrocrystallisation de Fischer.**

### 1.3. "Vieillessement" du bain

Le milieu n'étant pas infini, la concentration de l'espèce électroactive évolue et ceci a pour conséquence l'appauvrissement régulier du bain. Calculons la perte à long terme enregistrée par le système. En régime stationnaire, si Z est la charge de l'espèce électroactive,  $I = F \times Z \times j^d \times S = FZS \frac{D}{\delta} (c_0 - c_{el}) \approx FZ \frac{DS}{\delta} c_0$  or  $dQ = I \times dt = -ZF dN$  où N est le nombre

de moles de produit déposé, F la constante de Faraday.  $dN = V \times dc_0$  où V est le volume de la solution, d'où  $\frac{dc_0}{c_0} \approx -\frac{D \times S}{\delta \times V} dt$ . En intégrant entre 0 et t,

$$c_0^t \approx c_0^0 \exp\left(-\frac{SD}{V\delta}t\right).$$

Ce résultat vient logiquement confirmer ce qui semblait déjà être une évidence; pour minimiser l'appauvrissement du bain en chrome électroactif, il est préférable diminuer la surface de la cathode et augmenter le volume d'électrolyte simultanément.

Ainsi, un bain de 5L contenant 60g.L<sup>-1</sup> de chrome trivalent utilisé pour chromer des éprouvettes de 0,14dm<sup>2</sup> perdra 10% de sa concentration au bout d'environ 209h d'utilisation. Ce chiffre ne tient cependant pas compte du potentiel appliqué et semble par conséquent peu réaliste.

La présence du champ électrique peut être prise en compte,  $I = F \times Z \times (j^d + j^e) \times S$ , et  $j^e = u \times c_0 \times E$  par définition. Si l'on applique la formule d'Einstein de la mobilité  $D = \frac{RTu}{ZF}$ ,

$$c_0^t \approx c_0^0 \exp\left(-\frac{SD}{V\delta}t\right) \exp\left(-\frac{SDZFE}{VRT}t\right).$$

De fait, l'appauvrissement de 10% à 50°C pour un potentiel appliqué de 3V entre des électrodes espacées de 5cm sera atteint au bout de 28h seulement, ce qui correspond à peu près pour un bain de chrome trivalent à 60A.h.L<sup>-1</sup>. Cette approche, bien plus réaliste que la précédente, donne un ordre de grandeur plus correct de la durée de vie du bain. En réalité, nous obtenons expérimentalement une durée de vie qui excède difficilement les 17-20A.h.L<sup>-1</sup>, ce chiffre étant expliqué par la consommation d'autres produits du bain.

## 2. Approche cinétique: surtensions cathodiques

En général, un dépôt électrolytique est plus difficile à réaliser en pratique qu'en théorie. Le potentiel à appliquer aux bornes est plus important et sa variation avec le courant entre les bornes est caractéristique et permet (au moyen d'efforts parfois importants) de mieux cerner le mécanisme de dépôt d'un élément électroactif.

Dans tout dépôt électrochimique, les ions diffusent de la solution vers l'interface, subissent des modifications chimiques et sont réduits à l'interface, puis diffusent à la surface du substrat et trouvent finalement leurs places au sein d'un réseau cristallin. La surtension cathodique se subdivise donc en quatre termes distincts reproduisant ces différents phénomènes

$$\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_{tc} + \eta_c.$$

Le premier terme diffusif est lié à la présence de corps étrangers dans la couche de diffusion, le deuxième réactionnel est principalement lié aux complexations. Le troisième terme est réservé au transfert de charges/réduction et le dernier terme est lié au mode de cristallisation, de diffusion en surface et à la facilité d'insertion dans le réseau cristallin.

En général, l'un de ces termes est limitant: dans un système lent, c'est le renouvellement de la couche de diffusion qui détermine la surtension, et au contraire, dans un système rapide, c'est le renouvellement est instantané et le transfert de charge qui devient limitant.

### 2.1. Système rapide: équation de Butler et Volmer<sup>[Tre]</sup>

Lorsqu'un ion métallique est réduit, sa charge n'est pas intégralement transférée. La barrière d'enthalpie libre à franchir est

$$\Delta G \approx -\alpha \times n \times F \times \eta.$$

où  $\alpha$  est le coefficient de transfert électronique et  $\eta = \eta_{tc}$ .

Si la cinétique de réaction est du premier ordre, le courant s'écrit

$$I = nFS \left[ \frac{k_A^d}{v_A} c_{red} + \frac{k_C^d}{v_C} c_{ox} \right]$$

où  $k_A$  et  $k_V$  représentent respectivement les constantes cinétiques des réactions d'oxydoréduction à l'anode et à la cathode,  $v_A = -v_C = v$  sont les coefficients stœchiométriques et  $\alpha_C = 1 - \alpha_A = \alpha$ . Les constantes cinétiques suivent une loi classique d'Arrhénius,

$$I = nFS \frac{k^0}{v} \left[ c_{red} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - c_{ox} \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \right].$$

Soit  $I_{eq} = nFS \frac{k^0}{v} c_0$  le courant à l'équilibre, l'expression classique de Butler-Volmer est

$$I = I_{eq} \left[ \frac{c_{red}}{c_0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \frac{c_{ox}}{c_0} \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \right]$$

Loin du potentiel d'équilibre,

- soit  $\eta \gg 0 \Rightarrow I \approx I_{eq} \frac{c_{red}}{c_0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]$  et  $\eta \approx \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(I) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{c_0}{I_{eq} c_{red}}\right)$ ;

- soit  $\eta \ll 0 \Rightarrow I \approx -I_{eq} \frac{c_{ox}}{c_0} \exp\left[\frac{\alpha nF|\eta|}{RT}\right]$  et  $|\eta| \approx \frac{RT}{\alpha nF} \ln(-I) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{c_0}{I_{eq} c_{red}}\right)$

et la surtension s'écrit finalement

$$\eta = A \times \ln|I| + B$$

où A et B sont des constantes. Ce sont les approximations de Tafel.

## 2.2. Limite diffusionnelle et système lent<sup>[Tre]</sup>

Dans un bain classique de chrome trivalent, les ions de chrome complexés possèdent une sphère de solvatation freinant leur mouvement, alors que les ions  $H^+$  sont beaucoup plus mobiles grâce à la structure pontante des liaisons hydrogène. Au-delà d'un certain potentiel, la part du courant transportée par l'hydrogène augmente (et le rendement expérimental diminue): la diffusion limite l'obtention de chrome aux potentiels élevés.

En mécanique classique, une particule sphérique de rayon r et de masse m qui se déplace sous l'influence d'un champ électrique E dans un milieu de viscosité  $\mu$  ne peut dépasser une certaine vitesse  $v_\infty$  dite limite de diffusion

$$v_\infty = \frac{qE}{6\pi\mu r}$$

Si l'on s'en tient à cela, le chrome trivalent se déplace ainsi environ 10 fois moins rapidement que le proton dans l'eau, d'où le mauvais rendement des bains aqueux. En réalité, le rendement n'est pas une fonction linéaire ou bilinéaire (prédominance du dépôt de chrome puis de l'hydrogène) du potentiel. A potentiel élevé, la diffusion peut constituer l'étape cinétiquement déterminante et le courant s'écrit

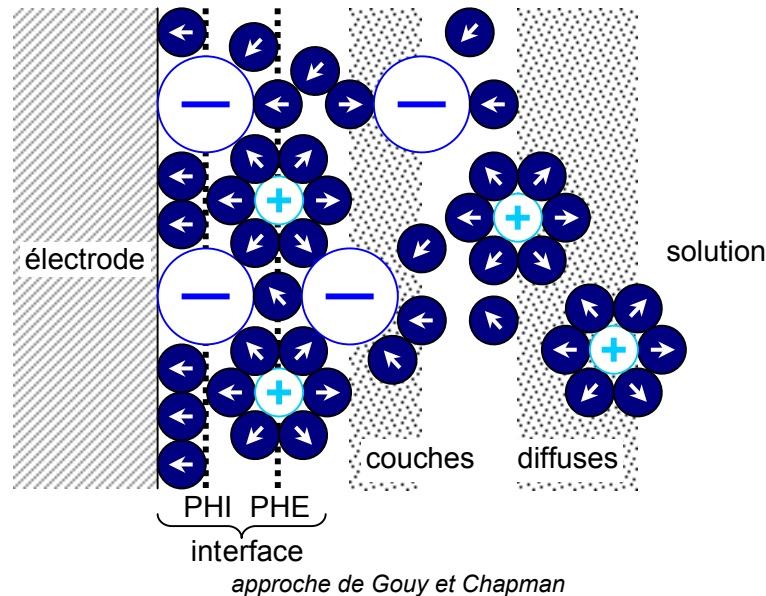
$$I = nF \left[ S_C D_{red} \frac{\partial c_{red}}{\partial z} - S_A D_{ox} \frac{\partial c_{ox}}{\partial z} \right]$$

## 2.3. Phénomènes capacitifs<sup>[Tre]</sup>

Dans un bain électrochimique en fonctionnement, les gradients de concentration d'espèces chargées sont responsables d'accumulations de charges de part et d'autre des interfaces électrode/électrolyte et génèrent inévitablement des phénomènes capacitifs. Helmholtz a interprété simplement la variation du potentiel aux interfaces: la cathode consomme des électrons et attire les espèces négatives, la couche immédiatement chimisorbée étant par conséquent totalement anionique (plan de Helmholtz interne PHI) et la couche qui y est ensuite physisorbée totalement cationique (plan de Helmholtz externe PHE). Au-delà, la solution est homogène.



Nernst, Gouy et Chapman ont encore amélioré ce modèle. Si le solvant est polaire et/ou polarisable, il interagit directement avec l'interface et les ions par la formation d'une couche de solvatation. La variation de la charge n'est pas brutalement crénelée (alternance parfaite de couches +/-). La perte d'ordre des forces d'interaction à longue distance provoque une alternance de plus en plus diffuse dont la période augmente lorsqu'on s'éloigne de la cathode. Graham et Stern ont montré que la distribution électrique n'est pas neutre sur une épaisseur beaucoup plus importante que les quelques  $10^{-2}$ nm de couche chargée en raison de la taille des électrons solvatés.



Aussi, le modèle final différencie quatre zones:

- l'électrode;
- l'interface dans laquelle existent de vraies liaisons chimiques et où le tensioactif joue un rôle prépondérant;
- la couche de diffusion dans laquelle les interactions électrostatiques, la baisse de concentration en espèce électroactive et les réactions parasites (formation de colloïdes) sont importantes et dont l'épaisseur atteint quelques nanomètres.

La charge faradique du condensateur équivalent est obtenue par l'équation de Lippman (prix Nobel de physique 1908)  $q^{eq} = -\frac{\partial \gamma}{\partial \phi_{cath}}$  où  $\gamma$  est l'énergie surfacique du substrat.

**Ainsi, les pertes de charges générées dépendent de la nature du substrat: elles sont minimales lorsque l'énergie de surface de la cathode est faible et le potentiel cathodique élevé en module.**

#### 2.4. Surtensions de réaction et de cristallisation

L'électrocristallisation n'est pas vraiment une science exacte. Lorsque cette étape est cinétiquement déterminante, les phénomènes régissant l'insertion des atomes métalliques adsorbés au sein d'un réseau cristallin à la géométrie complexe sont difficiles à décrire quantitativement. Toutefois, la théorie d'Avrami ainsi que les simulations de type algorithme de Monte-Carlo donnent des résultats proches des expériences, aussi bien en termes de structures obtenues qu'en termes de vitesse de cristallisation. Elles font l'objet de tentatives d'élargissement, même s'il est difficile d'y relier des paramètres expérimentaux simples, tels l'agitation, la température, le pH, la complexation, l'inhibition ou encore la nature du substrat.

L'électrocristallisation comprend successivement<sup>[Gib]</sup>

- la diffusion des atomes adsorbés en surface (adatome);

- la nucléation, i.e. formation de germes de croissance stables. Volmer et Estermann ont montré qu'il existe deux types de nucléation: la nucléation 1D suppose une vitesse de diffusion en surface importante contrairement à la nucléation 2D énergétiquement plus favorable;



- croissance, i.e. développement de ces germes.

De ces différents termes découleront forme et taille des grains, cristallographie et texture des dépôts, etc.

#### 2.4.1. Etude rigoureuse de la nucléation<sup>[Win]</sup>

Le travail à fournir pour générer un cluster de  $n$  atomes est  $\Delta G = -nZe\eta_c + \varphi(n)$  où le premier terme représente le transfert de l'électrolyte au substrat sous l'action de la surtension et  $\varphi(n)$  un excès d'énergie de Gibbs dû aux effets de répulsion (contraintes internes, déviation par rapport à la phase nouvelle, etc.).

$\varphi(n)$  s'écrit  $\beta_p \varphi_p n^{1-1/p}$ , où  $\varphi_p$  est l'aire (resp. le périmètre) d'un cluster 3D (resp. 2D) et  $\beta_p$  un facteur dépendant de la géométrie et de la nature du cluster. La condition d'annulation de la dérivée de l'énergie de Gibbs donne la taille critique du cluster en fonction de la surtension  $n_{crit} \propto \frac{1}{|\eta_c|^v}$ . Par suite, la fréquence de formation  $d$  des clusters est proportionnelle à  $\exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{RT}\right)$  d'où

$$d \propto \exp\left(\frac{1}{|\eta_c|^{v-1}}\right)$$

qui est le résultat de Volmer et Weber. A l'échelle atomique, volume et surface n'ont plus de signification et sont remplacés par des énergies de liaison  $\psi_i$ . Si  $\alpha$  est le coefficient de transfert électronique et  $\varepsilon$  l'énergie moyenne de déformation d'un cluster, la fréquence de formation est

$$d \propto \exp\left(\frac{n_{crit} \psi_{kink} - \sum \psi_i}{kT}\right) \exp\left(\frac{(n_{crit} + \beta)ze|\eta_c|}{kT}\right) \exp\left(\frac{n_{crit} \varepsilon}{kT}\right).$$

Si l'on considère des cristaux polyédriques réguliers, les rapports des hauteurs aux énergies surfaciques sont constants.

#### 2.4.2. Etude expérimentale

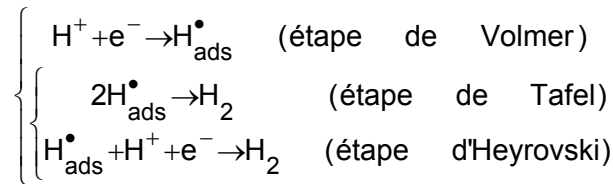
Dans la réalité, il est difficile de savoir exactement ce qui se passe chimiquement et cristallographiquement aux électrodes. En ce qui concerne la partie chimique, nous proposons dans le prochain chapitre une étude en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR qui nous permettra de mieux comprendre la chimie complexe d'un bain de chrome trivalent. En ce qui concerne le phénomène de nucléation, il a été expérimentalement montré qu'au commencement de l'électrocrystallisation, température et

densité de courant sont des paramètres déterminants pour les types de germination et de croissance. La probabilité d'obtention d'un germe stable sera bien proportionnelle à  $\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$  où  $\Delta G^* \propto \frac{1}{\eta_c(D_c)}$ , comme le prévoit la section précédente.

### 2.5. Cas réel: réactions multi-étapes

En pratique, les réactions sont complexes et sont décomposées en plusieurs étapes élémentaires. Ainsi, il devient très difficile d'exploiter une courbe intensité-potentiel.

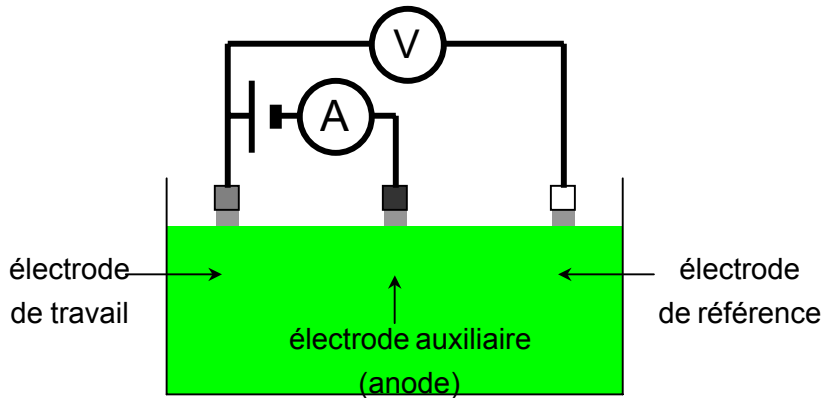
Nous distinguons les réactions chimiques, réarrangements et réactions d'adsorption/désorption dites de nature C des étapes de transferts d'électrons dites de type E. Ainsi, le mécanisme de production d'hydrogène est un multi-étapes de type EC.



L'étape de Volmer est une première étape d'oxydation pour de nombreux corps purs qui se déposent suivant un schéma EC, avec  $Me^{Z+} + e^- \rightarrow Me_{ads}^{Z\bullet}$ . L'intermédiaire qui en découle est appelé adatome, c'est un atome chimisorbé qui peut diffuser en surface. La deuxième étape dépend de la nature de l'électrode employée dans le cas de l'hydrogène.

### 2.6. Tracé pratique des courbes intensité-potentiel

Cette courbe est tracée en considérant le montage électrocinétique suivant.



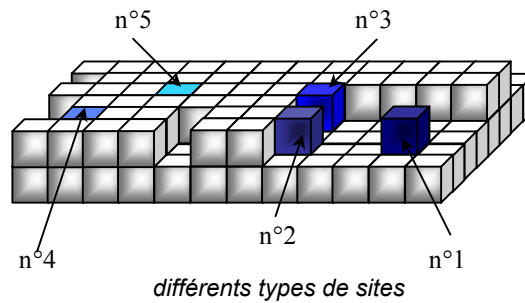
Par convention, un courant est positif quand il va de l'électrode vers la solution. L'électrode de référence, de potentiel stable (comme l'ENH ou l'ECS), permet de mesurer le potentiel réel de la cathode sans tenir compte des phénomènes chimiques et électrochimiques qui perturbent le potentiel anodique. L'ampèremètre placé en série dans le circuit évalue le courant circulant entre cathode et anode.

## 3. Electrocrystallisation et croissance des dépôts

### 3.1. Introduction<sup>[Win]</sup>

L'électrocrystallisation sera présentée à travers plusieurs modèles qui ne tiennent pas compte à 100% de la réalité du comportement.

### 3.1.1. Cas idéal

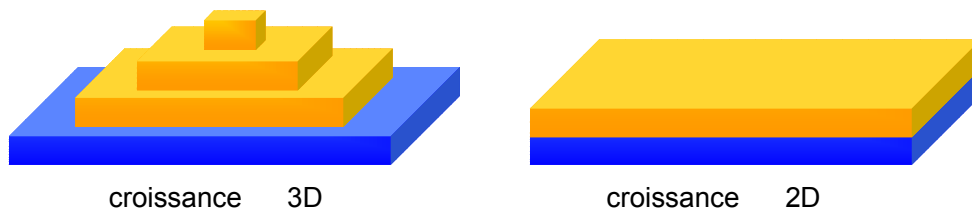


Les différents types de sites représentés sont plus ou moins énergétiquement favorables. Stranski et Kossel ont montré qu'une surface idéale sans défaut croît couche par couche; c'est la croissance 2D. Une surface parfaite crée un site de type n°1. Ensuite, peuvent se former un nouveau site n°1 ou un site n°2 directement accolé au n°1. Or n°2 possède deux "faces" donc deux liaisons, l'une avec le site n°1 et l'autre avec la surface alors que n°1 n'en possède qu'une avec la surface. Aussi, n°2 est plus favorable. Puis se forme encore d'autres n°2, jusqu'à possibilité de former un n°3 (dit type "kink", car possédant un nombre égal de liaisons avec le substrat et "pendantes") plus énergétiquement favorable. Les n°4 et 5 ne sont pas observés en croissance idéale.

Pour des empilements atomiques réels, les plans les plus favorables pour piéger les adatoms sont les plans comportant suffisamment de voisins potentiels pour retenir l'atome, autrement dit les plans de haute densité atomique et de faibles indices. Il s'agit des plans (111) pour les cristaux cubiques à faces centrées et des plans (110) pour les cristaux cubiques centrés.

### 3.1.2. Croissance 3D

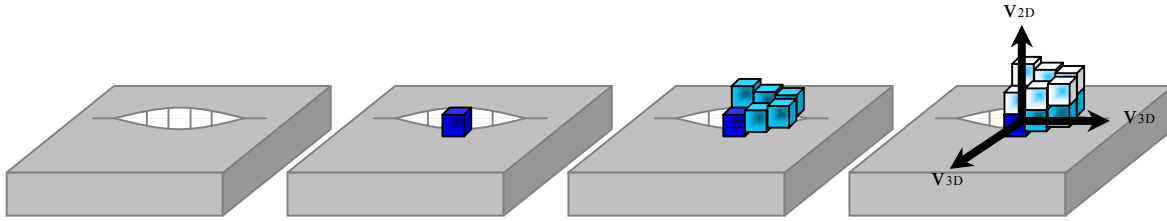
A sursaturation élevée, la croissance 2D n'est pas assez rapide pour atteindre l'équilibre. La croissance 3D procède alors à la formation de nouveaux noyaux de type n°1 sur les couches en formation, ce qui explique la croissance en cônes ou lorsque la croissance est anisotrope, en pyramides ou en dendrites.



principaux types de croissances: croissance 3D de Stranski-Krastanov et 2D de Frank-Van de Merwe

Cependant, l'importante rupture de symétrie à l'interface électrode-dépôt est responsable de l'apparition de nombre de défauts au sein des premières couches déposées: les surfaces ne sont pas parfaites et favorisent la croissance 3D. Frank, Burton et Cabrera<sup>[Bur2]</sup> ont expliqué le mécanisme de croissance 3D autour des dislocations.

Par un raisonnement similaire à celui adopté par Volmer, on montre que la construction s'établit en vissage.



La vitesse de propagation des couches est donnée par le gradient de concentration des adatoms. Les adatoms étant plus nombreux proche de la surface, l'avancement des marches est toujours inférieur au rayon moyen du cluster ( $V_{2D} \gg V_{3D}$ ). Si l'on considère une marche, le gradient est maximal au milieu de la marche<sup>[Bud]</sup>. Expérimentalement, les défauts emprisonnent souvent des impuretés ioniques.

### 3.2. Croissance de type multinucléaire: modèle d'Avrami & Kolmogorov<sup>[Fal1]</sup>

Malgré son avènement peu récent (début du XX<sup>ème</sup> siècle), le modèle d'Avrami et Kolmogorov est encore largement utilisé pour décrire la nucléation et la croissance de nouvelles phases, surtout dans le domaine des polymères. Il prend en considération les collisions et recouvrements des centres de croissance.

Considérons un système soumis à un changement de phase. Celui-ci est composé de germes de la nouvelle phase; il s'agit de molécules transitoires qui diffusent à la surface et s'agencent de manière aléatoire dans l'espace. Ils se forment et disparaissent, certains restent à l'état latent sans croître, les autres participent au changement de phase, grossissent jusqu'à une taille critique puis deviennent stables. A partir de ce stade, on ne parle plus de germes mais de grains. La croissance est ensuite responsable de la diminution progressive du nombre de germes par disparition naturelle ou "avalement" des germes dû au grossissement des grains.

Avrami a proposé une relation entre le nombre de germes et le volume croissant de la nouvelle phase.

Notons  $N_0$  le nombre de germes par unité de volume à l'instant  $t = 0$ .  $N(t)$ ,  $N'(t)$  et  $N''(t)$  sont respectivement le nombre de germes total, le nombre de grains de la nouvelle phase et le nombre de germes avalés par unité de volume à l'instant  $t$ .  $n(t,T)$  est la probabilité qu'un germe se transforme en grain. L'introduction d'une nouvelle échelle de temps  $\tau$  telle que  $\tau = \int_0^t n(t) dt$  nous sera très utile par la suite.

#### 3.2.1. Fondements

Considérons l'évolution du système sur un court instant  $dt$ . La fraction volumique de la nouvelle phase  $v$  varie de  $dv$ . Le nombre de germes passant à l'état de grain est  $dN' = nNdt$  ( $N'(\tau) = \int_0^\tau N(u) du$ ) et le nombre de germes avalés est  $dN'' = N_0 \times dv$ .

La somme du nombre de germes et du nombre de grains est égale au nombre de germes initial, soit  $N + N' + N'' = N_0$  et  $\partial N + \partial N' + \partial N'' = 0$ , d'où l'équation de comportement

$$\frac{dN}{dt} = -nN - N_0 \frac{dv}{dt}$$

qui s'écrit dans la nouvelle échelle de temps  $\frac{dN}{d\tau} = -N - N_0 \frac{dv}{d\tau}$  et en intégrant entre 0 et  $\tau$ , il

$$\text{vient } N_0 - N(\tau) = \int_0^\tau N(u) du + N_0 v(\tau).$$

### 3.2.2. Développement

En fait,  $dN'' = N_0 dv$  n'est valable qu'au tout début de la croissance, au moment où le nombre de germes est très supérieur au nombre de grains et reste peu différent de  $N_0$ . Si l'on tient compte de la croissance des grains et de la diminution de volume dans lequel on peut trouver des germes qui en résulte, nous devons rigoureusement écrire  $dN'' = \frac{N}{1-v} dv$ . Ainsi,

l'équation de comportement devient

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{d\tau} = -1 - \frac{1}{1-v} \frac{dv}{d\tau}$$

donc  $N = N_0 e^{-\tau(1-v(\tau))}$ , or comme  $dN' = nN dt$ ,  $N'(\tau) = N_0 \int_0^\tau e^{-z} (1-v(z)) dz$ .

### 3.2.3. Relation entre le volume et le temps: résultat d'Avrami

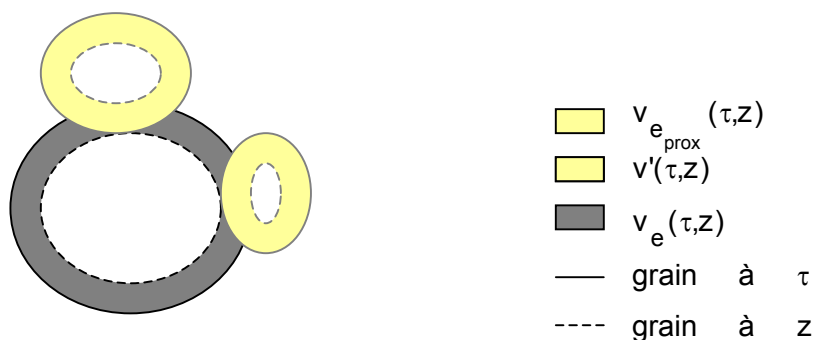
Relier  $N$ ,  $N'$  et  $v$  au temps nécessite une relation supplémentaire. C'est pourquoi Avrami a introduit la notion de volume étendu. Lorsqu'un grain touche son voisin, sa croissance est interrompue à l'interface. Le volume qu'un grain né au temps  $y$  devrait présenter à l'instant  $t > y$  si sa croissance n'était pas stoppée est le volume étendu  $v_e(t, y)$ . Par suite, le volume étendu correspondant à tous les grains nés entre 0 et  $\tau$  s'écrit

$$v_e(\tau) = \int_0^\tau v_e(\tau, z) dN'(z).$$

La fraction volumique  $v'(\tau, z)$  d'un grain (arbitrairement choisi) né à l'instant  $z$  qui n'est pas "surimposée" aux autres grains représente également la fraction volumique de matière transformée qui a contribué exclusivement à la croissance de ce grain entre  $z$  et  $\tau$ .

Or le volume qui n'avait pas été transformé à l'instant  $z$  était  $1-v(z)$ . A l'instant  $\tau > z$ , ce volume n'est plus que de  $1-v(\tau)$ .  $z$  étant alors considéré comme l'instant initial de la transformation pour ce grain, le rapport  $\frac{1-v(\tau)}{1-v(z)}$  est égal à  $\frac{v'(\tau)}{v_e(\tau)}$ .  $v_e(\tau)$  est le volume

étendu des grains à proximité du grain considéré et présentant une intersection avec le volume étendu du grain considéré.



représentation des différents volumes du modèle d'Avrami

D'où  $v_e(\tau) = \int_0^\tau v_e(\tau, z) dN'(z) dz = \int_0^\tau v_e(\tau, z) N_0 e^{-z} [1-v(z)] dz = \int_0^\tau v_e(\tau, z) N_0 e^{-z} \frac{v_e(\tau)}{v'(\tau)} [1-v(\tau)] dz$

ou encore

$$v_e(\tau) = N_0 [1-v(\tau)] \frac{v_e(\tau)}{v'(\tau)} \int_0^\tau e^{-z} v_e(\tau, z) dz.$$

Avrami a alors considéré que si tous les germes commencent à croître ensemble, l'instant  $z$  peut être, en moyenne, considéré comme l'instant zéro et

$$\frac{v'}{v_e} \approx 1-v \text{ à l'instant } \tau.$$

Ainsi, pour des grains aléatoirement répartis,  $v_e(\tau) = N_0 \int_0^\tau e^{-z} v_e(\tau, z) dz$ .

### 3.2.4. Résultats

Soit  $G$  la vitesse de croissance cristalline d'un grain. Lorsque la transformation est isotherme et les concentrations uniformes,  $n$  et  $G$  sont constants et  $v_e = \sigma \xi^3 (\tau - z)^3$  où  $\xi = \frac{G}{n}$  et  $\sigma$  un facteur géométrique des grains.  $v_e(\tau) = \sigma \xi^3 \int_0^\tau (\tau - z)^3 e^{-z} dz = \theta E_3(-\tau)$  où  $\theta = 8\pi N_0 \xi^3$  et deux intégrations par parties successives permettent de démontrer par récurrence que

$$E_m(x) = \frac{(-1)^m}{m!} \int_0^\tau (x+z)^m e^{-z} dz = (-1)^{m+1} \left[ e^{-\tau} + \sum_{j=0}^{m+1} \frac{x^j}{j!} \right].$$

Lorsque les germes sont très nombreux et qu'ils se transforment instantanément en grains, la transformation est rapide:  $N_0 \gg 1$ ,  $n \gg 1$  et  $\tau \gg 1$

$$E_3(-\tau) \approx \frac{\tau^4}{4!}$$

tandis que lorsque les germes sont plutôt latents,  $N_0 \gg 1$ ,  $n \ll 1$  et la transformation est lente:  $\tau \gg 1$  et

$$E_3(-\tau) = \frac{\tau^3}{3!}.$$

Dans les deux cas,  $v_e$  est de la forme  $v_e = B \tau^k$  où  $B$  et  $k$  sont des constantes et l'on peut alors écrire

$$\frac{v}{1-v} = B t^k$$

qui est l'expression empirique d'Austin et Rickett<sup>[Aus]</sup>. Avrami bâtit une approximation plus raisonnable de l'incrément volumique des grains et remplace respectivement les approximations  $\frac{v'}{v_e} \approx 1-v$  et  $\frac{v'(\tau)}{v_e(\tau)} \approx \frac{1-v(\tau)}{1-v(z)}$  par  $\frac{dv'}{dv_e} \approx 1-v$  et  $\frac{dv'(\tau)}{dv_e(\tau)} \approx \frac{1-v(\tau)}{1-v(z)}$ . Il obtient

$$v = 1 - \exp(-Bt^k).$$

Si le raisonnement d'Avrami ne nous a pas aidé à relier les vitesses de nucléation et de croissance des dépôts aux paramètres expérimentaux classiques, ils nous ont cependant permis de proposer des approximations raisonnables de l'évolution des vitesses de dépôt de chrome en fonction du temps.

### 3.3. Modèle de croissance expérimental de Fischer<sup>[Fis]</sup>

Le modèle d'Avrami, dont nous verrons l'utilité dans un chapitre ultérieur, reste cependant difficile à relier à des paramètres expérimentaux. Pour mieux maîtriser le type de structure que nous souhaitons obtenir, une approche plus "pragmatique" est indispensable.

Outre le transfert de charges d'espèces plus ou moins solvatées, les différents atomes, molécules, ions et adatoms susceptibles d'interférer (adsorption, réaction, etc.) avec les

espèces électrodéposées perturbent l'hydrodynamique au sein de la double couche et sont parfois responsables de changements de texture et/ou de structure métallographique.

Le modèle de Fischer propose de remplacer les différents termes liés à la surtension inaccessible expérimentalement par deux paramètres déterminants, le courant  $J/J_d$  où  $J_d$  est la densité de courant limite de diffusion et l'intensité d'inhibition, ces paramètres étant examinés à hydrodynamique constante. L'inhibition est proportionnelle à  $U/D$  où  $U$  est l'énergie d'attraction de la surface pour l'inhibiteur et  $D$  le coefficient de diffusion de l'adotome formé, ces paramètres variant avec la nature et l'état de la surface.

### 3.3.1. Classes des métaux/inhibiteurs

Nous discernons plusieurs types de métaux à déposer ainsi que plusieurs classes d'inhibiteurs.

métaux en solution		inhibiteurs (anions)	
sensibles	-diffusion facile -s'adsorbent peu -métaux à faible $T_{fus}$ exemples: Cd, Zn, Sn	activateurs	-favorisent les réactions exemples: $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$
intermédiaires	exemples: Au, Cu, Ag	intermédiaires	exemples: $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$
électrocinétiquement inertes	exemples: Fe, Ni, Pt, Cr, Mn	inhibiteurs	exemples: $BF_4^-$ , $NH_2SO_2^{2-}$ , $ClO_4^-$

Les cations en solution influencent très peu la structure finale mais plutôt la valeur du pH. Les ajouts organiques s'adsorbent fréquemment et fortement à la cathode provoquant une inhibition secondaire.

### 3.3.2. Résultats

Selon les valeurs des paramètres précédents, Fischer<sup>[Fis]</sup> propose plusieurs familles de croissance:

- FI *field-oriented isolated crystals* est une croissance 1D à inhibition faible et donne naissance à des prismes ou des dendrites incohérents;
- BR *basis-oriented reproduction* est une croissance couche par couche, les couches étant délimitées par les endroits où se situent les inhibiteurs;
- FT *field-oriented texture* est un dépôt cohérent bloc composé de cristaux allongés perpendiculaires au substrat;
- UD *unoriented dispersion* est le terme désignant des cristaux très petits formant un dépôt cohérent.

Il existe également deux types de croissance dus à des conditions particulières:

- N *nodular* est dû à la présence de conducteurs ou semi-conducteurs solides en suspension en solution et fixés à la surface du dépôt;
- lorsque la couche limite est périodiquement réapprovisionnée en inhibiteur (fluctuation autour de l'équilibre ou équilibre dynamique), une structure multicouche RL *rythmic lamellar* apparaît. Ce phénomène a été remarqué dans des bains de Fe-Ni contenant certains additifs organiques<sup>[Aot]</sup>.



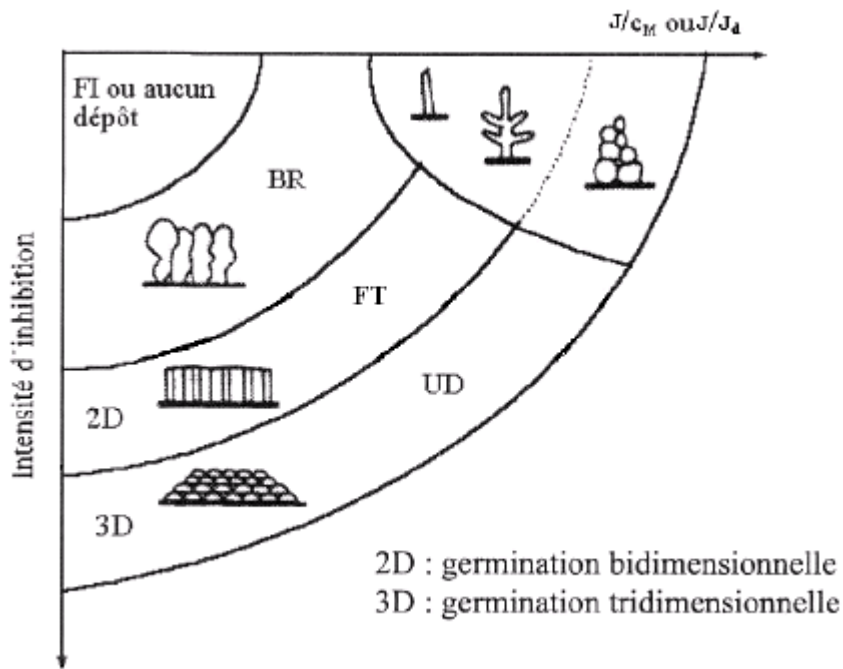


Schéma expérimental simplifié de Fischer

### 3.3.3. Conclusion

Nous nous efforçons dans cette section de tirer du modèle pré-cité des conclusions possibles quant au comportement d'un bain électrolytique de chrome-cobalt, système que nous étudierons en détail dans un chapitre ultérieur. Le modèle de Fischer laisse présager que

- en bain unique, la présence de cobalt va peu influencer le dépôt de chrome et réciproquement, car chrome et cobalt ont des points de fusion élevés et rentrent dans la catégorie des inertes;
- les chlorures étant activateurs et les sulfates peu activateurs, nous pourront faire varier la teneur en chlorures pour faire varier la croissance, même si cet anion a d'autres conséquences plus néfastes.

Tu<sup>[Tu]</sup> a démontré expérimentalement que l'occurrence de particules d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  au sein de la couche cathodique était inévitable dans les bains de chromage trivalent. Cet oxyde étant semi-conducteur, nous pouvons dès à présent envisager une croissance de type N. De plus, Tench<sup>[Tench]</sup> a constaté que les dépôts nodulaires sont généralement des dépôts contrôlés par la diffusion, d'où la probable validité de l'équation proposée à la section 2.2. L'importance du choix du milieu est alors cruciale, car les coefficients de diffusion des espèces aura une incidence conséquente sur le rendement et le type de croissance.

## **CHAPITRE 2**

### **PROPRIETES MAGNETIQUES DES MULTICOUCHES**

***Dans ce chapitre, nous étudierons le magnétisme des multicouches afin de comprendre quels paramètres sont déterminants dans la préparation de nos systèmes multicouches.***

***Nous rappelons en préliminaire quelques notions importantes et nécessaires et les relations fondamentales qui les lient. Les unités employées, parfois insolites, seront détaillées.***

***Du magnétisme des atomes, nous passerons à l'échelle du matériau: nous distinguerons les différents types de magnétismes, leurs origines et leurs propriétés.***

***Le comportement des systèmes multicouches fera l'objet d'une étude approfondie: nous y expliciterons les bases de plusieurs modèles (tous malheureusement assez complexes !), une part plus importante étant accordée aux résultats en géométrie CPP, plus intéressante en magnéto-résistance géante.***

***Enfin, nous proposerons une interprétation plus "pratique" des phénomènes en présentant l'influence des principaux paramètres expérimentaux dans le cadre de nombreux systèmes multi-métalliques, et particulièrement le système Co-Cr.***

***Pour conclure ce chapitre, il nous a semblé intéressant de développer l'explication d'applications industrielles actuelles et futures de tels systèmes.***

## **1. Généralités**

### 1.1. Introduction<sup>[Din]</sup>

3000 ans avant Jésus Christ, le peuple chinois connaissait déjà la "pierre d'aimant", matériau qui possédait l'étonnante faculté d'attirer de petites pièces de fer placées à proximité. Le mot de "magnétisme" était alors introduit, mais il fallut attendre le XIX<sup>ème</sup> siècle pour que Œrsted mette en évidence le champ magnétique induit par le passage d'un courant électrique et que Faraday énonce sa loi de l'induction.

En 1873, Maxwell formule la première théorie générale de l'électromagnétisme par quatre équations; c'est la première théorie moderne du magnétisme. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, Curie est le premier à distinguer diamagnétisme et paramagnétisme, qui seront ensuite expliqués par Langevin en 1905. Le ferromagnétisme est quant à lui décrit par Weiss en 1906.

En 1928, Heisenberg donne une expression mathématique des interactions responsables du ferromagnétisme et Van Vleck<sup>[VVI]</sup> établit en 1932 les théories quantiques du diamagnétisme et du paramagnétisme.

Plus récemment, Bloch a décrit les structures de domaines des matériaux ferromagnétiques et les a expliquées grâce à des ondes de retournement de spin. Par la suite, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme ont été découverts et expliqués par Néel.

La course au développement des nano-composants en électronique utilisant les phénomènes magnétiques et les nombreux prix Nobel attribués aux chercheurs dans ce domaine (Bohr en 1922, Curie en 1903, Heisenberg en 1932, Bloch en 1952, Landau en 1962, Néel en 1970) justifie l'intérêt qu'y porte l'industrie de pointe aujourd'hui.

### 1.2. Interaction magnétique, champ magnétique et induction

L'interaction qu'exerce certains composés à base de fer et/ou de cobalt vis-à-vis de certains matériaux métalliques

- émane de plusieurs points localisés à la surface de l'objet: elle est donc bipolaire, chaque dipôle ou assemblage de dipôles étant appelé *aimant* ou *moment magnétique*  $\vec{M}$ ;
- n'est pas liée à l'interaction électrique puisque du papier, qui se charge par frottement et produit un faible champ électrique, n'est pas attiré.

Tout aimant exerce une force  $\vec{F}$  sur une charge  $q$  en mouvement dans l'espace à la vitesse  $\vec{v}$ . L'*induction magnétique* est la grandeur  $\vec{B}$  définie par

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}.$$

Réciproquement, un courant électrique  $I$  circulant en circuit fermé de surface  $A$  crée une aimantation  $\vec{dM} = I \times A \vec{u}$  où  $\vec{u}$  est le vecteur unitaire normal à la surface  $A$ , dans le sens imposé par l'intensité (règle du bonhomme d'Ampère ou du tire-bouchon).

L'accumulation de charges (milieu diélectrique) et leur éventuel déplacement dans un matériau dit magnétique induisent respectivement une polarisation  $\vec{P}$  et une aimantation  $\vec{M}$ . Le *champ magnétique*  $\vec{H}$  est défini par la relation

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \vec{\mu} \vec{H}$$

où  $\vec{\mu} = \mu_0 (\text{Id} + \vec{\mu}_r)$  est le tenseur perméabilité et  $\vec{\mu}_r$  le tenseur perméabilité relative du milieu (Id est la matrice identité): le champ magnétique est une sorte d'induction "globale" tenant compte du milieu.

### 1.3. Equations de Maxwell

Les équations de Maxwell sont les quatre équations fondamentales de l'électromagnétisme qui permettent le calcul des champs électrique ( $\vec{E}$ ) et magnétique. Dans un milieu matériel, elles s'écrivent

$$\begin{aligned} \text{div} \vec{B} &= 0 && \text{loi de Gauss du champ magnétique} \\ \text{div} \vec{D} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} && \text{loi de Gauss du déplacement électrique} \\ \text{rot} \vec{E} &= - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} && \text{loi de Henri-Faraday} \\ \text{rot} \vec{H} &= \mu_0 \left( \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) && \text{loi d'Ampère.} \end{aligned}$$

où  $\vec{D}$  est le *déplacement électrique*, sorte de champ électrique "global" tenant compte du milieu ( $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ ).

Dans le vide,  $\text{div}\vec{E}=0$ , 
$$-\frac{\partial}{\partial t}\left(\mu_0\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right)=-\frac{\partial(\text{rot}\vec{B})}{\partial t}=-\text{rot}\left(-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\right)=-\text{rot}(\text{rot}\vec{E})=-\text{grad}(\text{div}\vec{E})-\Delta\vec{E}=-\Delta\vec{E}$$
 et 
$$\Delta\vec{E}-c^2\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}=0$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière. De même,  $\Delta\vec{B}-c^2\frac{\partial^2\vec{B}}{\partial t^2}=0$ . Ce sont les équations de propagation des champs dans le vide.

### 1.4. Unités usuelles en électromagnétisme <sup>[Kas]</sup>

Les scientifiques utilisent assez souvent les unités du système CGS anglo-saxon.

	unité SI	unité CGS
induction	tesla T	gauss G (1T=10 <sup>4</sup> G)
aimantation	A.m <sup>2</sup>	-
champ magnétique	A.m <sup>-1</sup>	œrsted œ (1A.m <sup>-1</sup> =1,257.10 <sup>-2</sup> œ)
perméabilité	$\mu_0=4\pi\times 10^{-7}$ H.m <sup>-1</sup>	-
énergie	J	erg (1J=10 <sup>7</sup> erg)
	J.T <sup>-1</sup> ou A.m <sup>2</sup>	emu <i>electromagnetic unit</i> (1emu~10 <sup>-3</sup> J.T <sup>-1</sup> )

unités magnétiques fréquemment employées

Il est possible de détecter à l'échelle du laboratoire des champs magnétiques aussi faibles que 10<sup>-9</sup>A.m<sup>-1</sup> à l'aide d'appareils SQUID et d'en produire d'aussi gigantesques que 25.10<sup>6</sup>A.m<sup>-1</sup> au SNCI-MPI de Grenoble. Notons par exemple que le champ magnétique terrestre vaut 0,5œ et celui au sein du cerveau détecté par IRM est 2.10<sup>-6</sup>œ.

## 2. Magnétisme des atomes et des matériaux

Pour comprendre le comportement magnétique macroscopique d'un matériau, nous devons au préalable savoir ce qui se passe à l'échelle atomique. Maintenant que nous savons en quoi consiste le magnétisme, calcul le moment magnétique d'un électron en précession, puis celui d'un atome. Pour passer à l'échelle du matériau, nous distinguerons trois types d'agencements:

- soit, comme dans la plupart des cas, les atomes ne présentent pas de moment magnétique et le matériau est dit *diamagnétique*.

Soit, lorsque les atomes sont aimantés, ils sont

- ordonnés sur plusieurs millions de plans consécutifs et le matériau, qui présente un (des) point(s) d'attraction et de répulsion localisé(s) à l'échelle macroscopique, est *ferromagnétique*;
- constamment désordonnés en raison de l'agitation thermique. Le matériau alors naturellement non aimanté est *paramagnétique*. L'application d'un champ magnétique peut cependant vaincre l'agitation thermique et aimanter le matériau.

### 2.1. Diamagnétisme

Tout corps diamagnétique réagit à un champ magnétique  $\vec{H}$  en développant un moment magnétique  $\vec{M}$  qui lui est antiparallèle: c'est la loi de Lenz. Les pôles de même nature

s'éloignent tandis que ceux de natures différentes s'attirent de façon à minimiser la longueur des lignes de champ (ligne liant un pôle à celui de nature opposée le plus proche). La susceptibilité magnétique d'un matériau est la grandeur

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \right).$$

En mécanique quantique, la vitesse de précession d'un électron est définie par le théorème de Larmor  $\omega = \frac{eB}{2m_e}$ . L'intensité créée par la circulation de l'électron est

$i = \frac{dq}{dt} = \frac{-Ze\omega}{2\pi} = \frac{-Ze^2B}{4\pi m_e}$ . Or  $\vec{m} = i \times \vec{S}$  où S est la surface balayée par l'électron, égale  $\pi \langle \rho^2 \rangle$ , et comme en coordonnées cylindriques,  $\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$  et en coordonnées cartésiennes  $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$ ,  $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle \rho^2 \rangle$ , soit un moment final à l'échelle

macroscopique  $\vec{M} = \mu_0 N \vec{m} = \mu_0 N \times \pi \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle \times \frac{-Ze^2 \vec{B}}{4\pi m_e} = \frac{-\mu_0 N Ze^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle \vec{B}$  et une susceptibilité diamagnétique dite de Langevin,

$$\chi_{\text{Langevin}} = \frac{-\mu_0 N Ze^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle.$$

Dans des champs magnétiques très intenses, la susceptibilité diamagnétique oscille, les termes d'ordres supérieurs négligés lors des calculs devenant importants; c'est l'effet Hass-Van Alphen.

## 2.2. Paramagnétisme

### 2.2.1. Electrons fortement localisés (terres rares): approche discrète de Brillouin <sup>[Kit]</sup>

Dans la statistique de Boltzmann, chaque atome i doté d'un moment magnétique  $\vec{m}_i$  est soumis simultanément à l'agitation thermique qui tend à orienter le moment de manière aléatoire et à l'interaction avec le champ magnétique qui tend à aligner le moment parallèlement au champ. La probabilité  $p_i$  de trouver un moment atomique  $\vec{m}_i$  est

$$p_i = \frac{\exp\left(-\varepsilon_m^i / kT\right)}{\sum_j \exp\left(-\varepsilon_m^j / kT\right)} \text{ où } \varepsilon_m^i \text{ est l'énergie magnétique de l'atome } i.$$

En projection, l'aimantation macroscopique est donnée par

$$M = \sum_i (p_i \times m_i) = \sum_i m_i \times \frac{\exp\left(-\varepsilon_m^i / kT\right)}{\sum_j \exp\left(-\varepsilon_m^j / kT\right)}$$

où  $m_j$  est la projection quantique du moment atomique. Cette dernière est quantifiée. i est un entier ou demi-entier compris entre -J et +J. Les énergies sont égales à  $\varepsilon_m^i = m_i B - g\mu_B B \times i$ .

$$M = \sum_{i=-J}^{+J} m_i \times p_i = - \sum_{i=-J}^{+J} m_i \times \frac{\exp(-ig\mu_B B/kT)}{\sum_{m_j=-J}^{+J} \exp(-jg\mu_B B/kT)}.$$

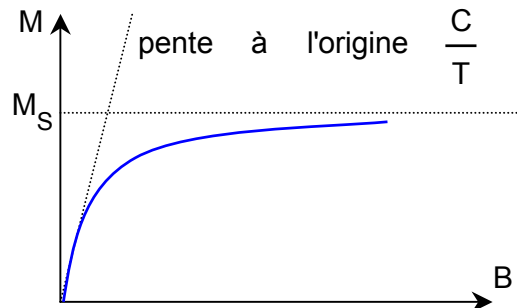
Après de fastidieux calculs qui regroupent les termes symétriques, le moment macroscopique s'écrit  $M = ng\mu_B J B_J(y)$  où

$$B_J(y) = \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \coth\left( \frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth\left( \frac{y}{2J} \right) \text{ et } y = \frac{g\mu_B B}{kT}.$$

est la fonction de Brillouin. Lorsque le champ magnétique appliqué est important,  $y \rightarrow \infty$ ,  $\coth(y) \rightarrow 1$  et  $M \rightarrow M_s = ng\mu_B J = nm_i$ , produit de la densité d'atomes par le moment atomique.

Lorsque  $y$  est voisin de zéro  $\coth(y) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + o(x^2)$  et la susceptibilité s'écrit

$$\chi_{\text{Curie}} = \frac{\mu_0 n \{ (g\mu_B)^2 J(J+1) \}}{3kT}.$$



variation de l'aimantation d'un paramagnétique avec l'induction magnétique

La susceptibilité paramagnétique évolue avec la température suivant l'expression de Curie  $\chi = C/T$  où  $C$  est la constante de Curie.

$g\sqrt{J(J+1)}$  est le nombre effectif de magnétons de Bohr. Il est assez proche de sa valeur expérimentale lorsque les électrons sont fortement localisés, comme dans la plupart des terres rares (excepté le samarium et l'euprium) où les couches externes (5s) et (5p) écrantent la couche profonde (4f).

### 2.2.2. Electrons itinérants (métaux de transition): formule de Pauli

Le blocage du moment orbital par le champ cristallin (défini par Weiss) est responsable d'un éclatement d'amplitude plus faible des niveaux énergétiques. Aussi, un développement limité de la densité électronique suite à une répartition perturbée par le décalage des bandes d'énergie est plus exacte.

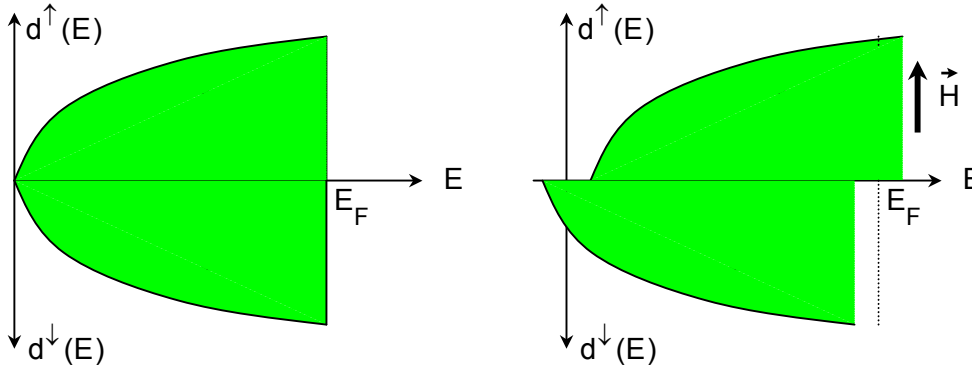
L'agencement spatial des atomes est  $L$ -périodique et crée un potentiel périodique d'interaction que nous assimilerons à un puits de potentiel de volume cartésien  $V = L^3$ .

$N$  est le nombre d'orbitales d'énergies inférieures à  $E_F$ , énergie du niveau de Fermi qui est le dernier niveau occupé. La sphère de rayon  $k_F$  (dans le réseau réciproque) contient toutes les orbitales d'énergie inférieure à  $E_F$ , i.e. toutes les orbitales occupées. Sachant qu'il y a deux électrons par orbitale et que l'unité de volume du réseau réciproque est  $(2\pi/L)^3$

$$N = 2 \times \frac{\frac{4}{3} \pi k_F^3}{(2\pi/L)^3} = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3$$

or  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ , et la densité d'état électronique *density of state* (DOS) au niveau de fermi définie par  $d(E_F) = (\partial N / \partial E)_{E_F}$  évolue proportionnellement à  $E^{1/2}$

$$d(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{\pi^2} \frac{m}{\hbar^2} k_F = \frac{V}{\pi^2} \left( \frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} (2E)^{1/2} = \frac{3N}{2E}$$



densité d'état électronique d'un métal de transition paramagnétique en présence ou non d'un champ magnétique

L'application d'un champ magnétique décale les DOS selon leur spin de  $\pm \mu_B B$ . Le développement limité donne la susceptibilité paramagnétique de Pauli

$$d^\uparrow - d^\downarrow = d(E_F + \mu_B B) - d(E_F - \mu_B B) \approx \left\{ d(E_F) + \mu_B B (\partial d / \partial E)_{E_F} \right\} - \left\{ d(E_F) - \mu_B B (\partial d / \partial E)_{E_F} \right\}$$

$$d^\uparrow - d^\downarrow \approx 2\mu_B B (\partial d / \partial E)_{E_F} = 2\mu_B B \frac{3N}{2E_F^2} E_F = \frac{3N\mu_B B}{E_F} \text{ et finalement}$$

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{(d^\uparrow - d^\downarrow)\mu_B}{B} = 2\mu_B^2 d(E_F)$$

### 2.3. Ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique, les moments atomiques interagissent et s'ordonnent. En l'absence de champ appliqué, il peut exister un moment magnétique à l'échelle macroscopique. Ce moment diminue lorsque la température augmente puis s'annule à la température de Curie  $T_C$  où le matériau devient paramagnétique, l'agitation thermique étant alors trop importante pour que les moments s'ordonnent.

Les origines de cet agencement sont encore floues. Même si Poincaré a depuis rigoureusement démontré que c'était incompatible avec le postulat de la relativité, Weiss a constaté en 1907 que le matériau réagissait comme s'il était porteur d'un champ magnétique interne  $\vec{B}_{int} = \lambda \vec{M}$  où  $\lambda$  est une constante.

Supposons que le moment ne puisse prendre que deux orientations possibles et opposées: l'une parallèle  $\uparrow$ , l'autre antiparallèle  $\downarrow$  au champ (modèle d'Ising).

$$\frac{M}{M_S} = \frac{(n^\uparrow - n^\downarrow)m}{(n^\uparrow + n^\downarrow)m} = \frac{e^{-mB_{int}/kT} - e^{mB_{int}/kT}}{e^{-mB_{int}/kT} + e^{mB_{int}/kT}} = \text{th} \frac{m\lambda M}{kT}$$

Au voisinage de la température de Curie,  $M \rightarrow 0$ , et par un développement similaire à celui de la section 2.2.1., nous obtenons

$$M/M_S \propto \sqrt{T-T_C} .$$

La susceptibilité est ainsi définie par la loi de Curie-Weiss pour  $T > T_C$

$$\chi_{\text{Weiss}} = \frac{C}{T - T_C} .$$

Parmi les métaux de transition, le fer ( $T_C=1044\text{K}$ ), le cobalt ( $T_C=1360\text{K}$ ) et le nickel ( $T_C=627\text{K}$ ) sont ferromagnétiques à température ambiante. De nombreuses terres rares sont également ferromagnétiques, mais leurs températures de Curie sont faibles en raison du couplage spin-orbite beaucoup plus important.

Certains matériaux à agencement cristallographique plus complexe présentent des moments magnétiques macroscopiques importants à température ambiante et sont utilisés comme aimants permanents. Il s'agit des ferrites de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , des samarium-cobalt  $\text{SmCo}_{5+x}$  ou encore des néodyme-fer-bore  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

## 2.4. Etude énergétique des ferromagnétiques

Cette étude est nécessaire afin de comprendre

- pourquoi un ferromagnétique pur ne présente parfois pas d'aimantation macroscopique;
- pourquoi l'aimantation du cobalt est articulée sur son système cristallographique;
- le comportement magnétique singulier des couches minces.

En mécanique quantique, l'électron est un corpuscule qui peut être assimilé à une onde caractérisée par sa fonction d'onde  $\psi$  et son énergie  $E$  (valeur propre du système de Schrödinger) qui vérifie l'équation de Schrödinger (prix Nobel de physique 1933)

$$\left[ \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{k}) = E(\vec{k}) \psi(\vec{k})$$

L'énergie potentielle  $V$  se décompose en plusieurs termes distincts dont le compromis donne naissance à l'ordre ferromagnétique.

### 2.4.1. Energie d'échange direct et indirect<sup>[Kit]</sup>

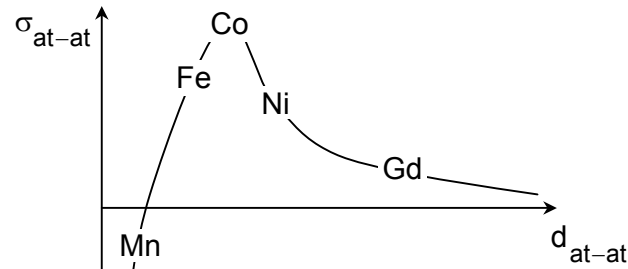
Dirac a formulé en 1929 l'hamiltonien de l'interaction responsable du couplage par une méthode des perturbations classique. Lorsque les électrons sont peu localisés, le couplage est *direct* et

$$H_e = -2 \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j .$$

où  $\vec{s}_i$  et  $\sigma_{ij}$  sont respectivement

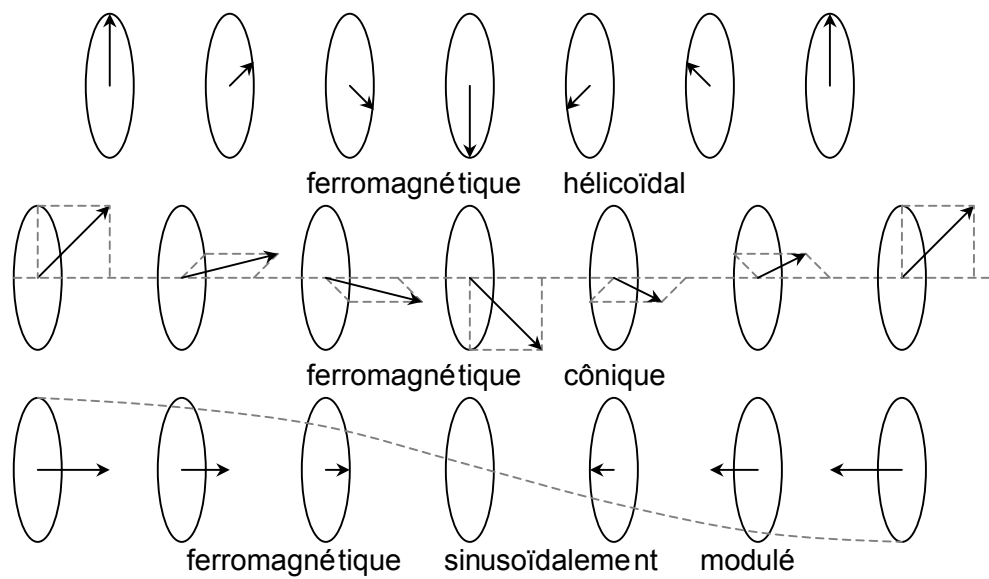
- les moments de spin des électrons des couches externes (participant à l'échange);
- des constantes appelées intégrales d'échange ou de couplage, qui évoluent de la manière suivante.





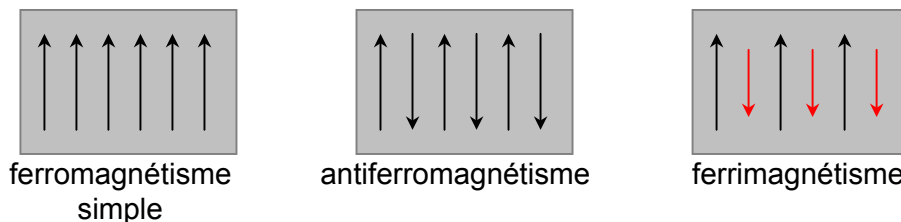
variation de la constante de couplage au sein des corps purs

Selon l'interaction entre deux moments atomiques voisins, les architectures magnétiques peuvent être très complexes et s'étaler sur plusieurs plans atomiques.



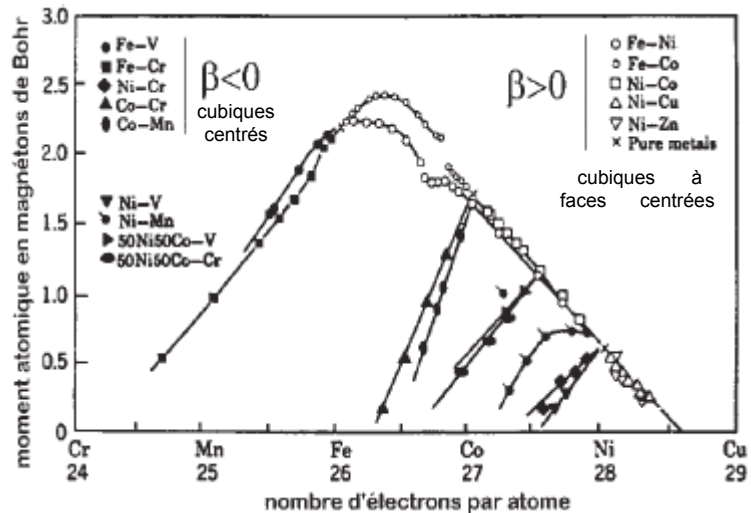
exemples d'architectures ferromagnétiques originales

Une interaction antiparallèle entre atomes voisins de même moment ne donne pas d'aimantation macroscopique: le matériau est *antiferromagnétique* et la température de transition ordre-désordre est la température de Néel  $T_N$ . Un matériau est *ferrimagnétique* lorsque deux sous-réseaux d'atomes de natures et de moments différents se retrouvent en couplage antiparallèle.



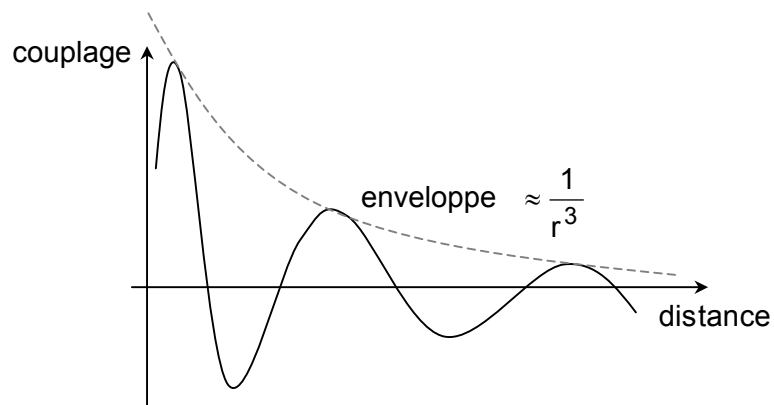
antiferromagnétisme et ferrimagnétisme

L'effet d'alliage est ainsi parfois bénéfique au magnétisme, car il favorise certains types de structures. Les courbes de Slater-Pauling donnent l'évolution du moment magnétique des alliages ferromagnétiques.



courbes de Slater-Pauling pour des alliages binaires d'après Fert<sup>[Fer3]</sup>

Le couplage dans les terres rares est différent. Les électrons étant fortement localisés et les atomes de grandes tailles, l'échange direct entre atomes voisins est difficile, mais par contre, un échange indirect a lieu entre électrons localisés via les électrons de conduction. La variation de l'intégrale d'échange a été mise en évidence par Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida dans les années 50 et est représentée ci-dessous.



couplage de nature "RKKY"

Signalons qu'il existe encore d'autres types d'échanges plus complexes lorsque la structure cristallographique inclut des atomes non métalliques et/ou non magnétiques. Ainsi, le couplage de deux atomes magnétiques dans les grenats et les pérovskites s'effectue par super-échange (mis en évidence par Kramers<sup>[Kit]</sup> en 1934) via un atome non magnétique d'oxygène.

	moments	localisés	délocalisés
liaisons			
métalliques		échange RKKY	échange itinérant
non métalliques		échange direct	super-échange

différents types d'échanges

2.4.2. Articulation sur le système cristallographique: magnéto-anisotropie et magnétostriction

Becker et Döring ont montré en 1939 que l'aimantation du cobalt ferromagnétique est toujours dirigée selon l'axe  $\vec{c}$  du système cristallographique hexagonal compact. Ils ont ainsi postulé l'existence d'un champ cristallin appelé *champ d'anisotropie* qui tend à aligner l'aimantation sur certains axes cristallographiques privilégiés, liant ordre cristallographique et ordre magnétique. L'aimantation à saturation le long d'un axe de facile aimantation est atteinte pour une faible valeur de champ. En 1966, Birss propose la formule de calcul suivante

$$E_a(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots$$

où les  $b_i, b_{ij}, b_{ijk}, b_{ijkl}, \dots$  sont des constantes caractéristiques et si  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  est le réseau de la maille élémentaire,  $\alpha_{1/2/3} = \cos(\vec{M}, \vec{a}/\vec{b}/\vec{c})$ .

élément	Ni	Fe
b (J.m <sup>-3</sup> )	-4.10 <sup>-3</sup>	4,5.10 <sup>4</sup>

coefficients d'anisotropie d'ordre 1 pour des monocristaux de haute symétrie<sup>[Kit]</sup>

Cette anisotropie des monocristaux est exploitée dans des dispositifs fonctionnant à haute fréquence où les "switchs" sont ultra-rapides.

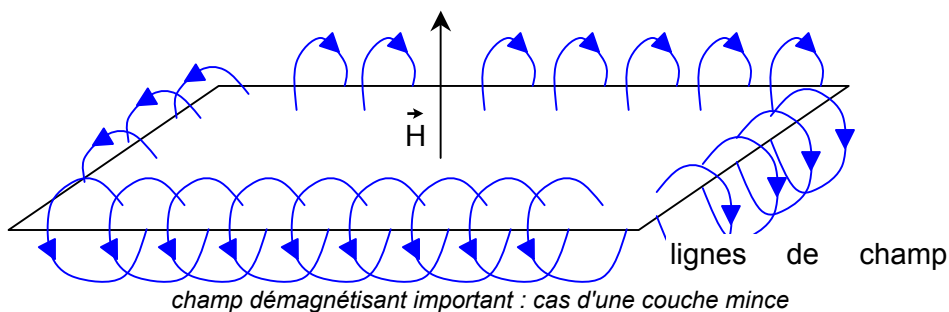
A l'inverse, un changement de direction de l'aimantation du cristal par un champ externe implique une distorsion mécanique de faible amplitude: c'est la magnétostriction. Elle peut atteindre des valeurs importantes pour certains alliages amorphes comme TbFe<sub>2</sub>, qui sont d'autant plus difficiles à aimanter qu'ils sont composés de petits cristaux.

2.4.3. Magnétisme des couches minces: interaction dipolaire

L'interaction dipolaire est la conséquence réciproque de la loi de Lenz et dépend de la géométrie du matériau étudié: les lignes de courants tendent naturellement à être le moins long possible. Ainsi, lorsque l'aimantation d'une couche mince est normale au plan de la couche, les pôles s'attirent fortement car ils sont très proches. Le champ démagnétisant (souvent très faible dans les autres cas de figure) s'ajoute au champ magnétique.

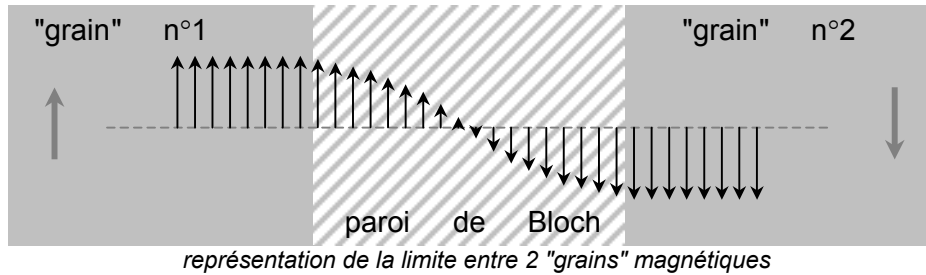
$$\vec{H}_d = -\zeta \vec{M}$$

où  $\zeta$  est le facteur de forme. Ce champ supplémentaire est proche de 0 ( $\zeta = 0$ ) dans un barreau long et mince pour lequel on applique un champ selon l'axe et maximal ( $\zeta = 1$ ) pour une couche mince pour laquelle on applique un champ qui lui est perpendiculaire.  $\zeta$  vaut exactement 1/3 pour une sphère, souvent choisie comme étalon en raison de sa symétrie élevée.



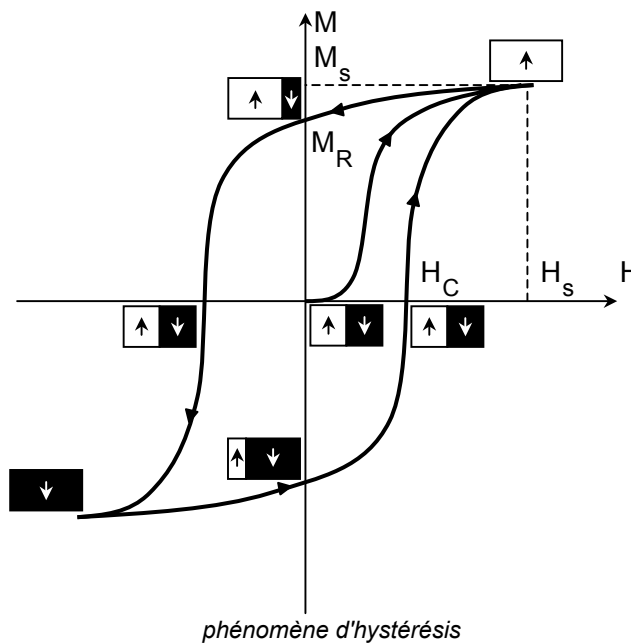
2.4.4. Conclusion: phénomène d'hystérésis et parois de Bloch

Il est impossible de minimiser simultanément les quatre termes énergétiques précédents, et les compromis énergétiques locaux aboutissent à la formation de "grains" magnétiques séparés par des parois dites de Bloch. Ces parois sont constituées de  $n$  plans atomiques successifs ( $n \approx 10^2 - 10^3$ ) le long desquels l'aimantation tourne d'un angle  $n \times \Omega$  ( $\Omega \approx 1/10^\circ$  est fixe et vérifie  $\partial E / \partial \Omega = 0$ ). Ces parois de Bloch constituent des fronts d'ondes magnétiques qui se propagent par retournements successifs d'aimantations voisines: ce sont les *ondes de Bloch* caractérisées par les *fonctions de Bloch* (fonctions d'onde).



Ainsi, dans un matériau bi-domaine, l'application d'un champ selon l'axe de l'aimantation d'un domaine accroît le terme d'échange, perturbe l'équilibre du système et déplace les parois.  $\lim_{H=H_s} M = M_s$ . Un système soumis à  $H_s$  de retour à l'équilibre conserve une

*aimantation rémanente*  $M_R$  non nulle ( $0,5M_s \leq M_R \leq 0,8M_s$ ): c'est le phénomène d'hystérésis. L'aimantation au sein du matériau peut alors être annulée en appliquant un champ de direction opposée appelé champ coercitif  $H_C$ . La boucle  $(M, H)$  est symétrique par rapport à l'origine et son aire correspond à l'énergie dissipée par effet Joule lors du retournement d'aimantation.



phénomène d'hystérésis

	fer	cobalt	nickel
$M_s$	$17,3 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$	$14,4 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$	$5,1 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$
$M_R$	$17,1 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$	$14,2 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$	$4,9 \times 10^5 \text{ A.m}^{-1}$

valeurs de  $M_R$  et  $M_s$  des métaux de transition à 25°C

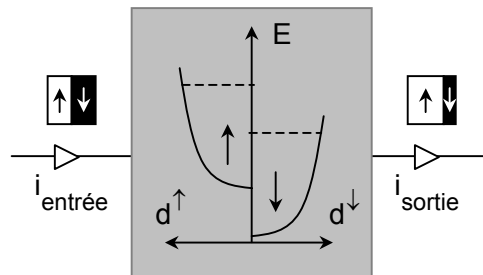
### 3. Magnétorésistance géante (*giant magnetoresistance GMR*) et polarisation spinodale

#### 3.1. Explication simple du phénomène: magnétorésistance d'anisotropie

Au-dessous de sa température de Curie, les bandes d'énergie d'un ferromagnétique sont spontanément décalées en spin: la bande qui contient les spins les plus énergétiques est la bande de spin majoritaire (notée +) et celle de faible énergie est dite minoritaire (-). Les spins majoritaires circulent plus rapidement au sein du matériau. Deux conséquences découlent directement de ce constat lorsqu'un matériau est aimanté à saturation.

Tout d'abord, les électrons de spin majoritaire ont une probabilité plus élevée de traverser le matériau et sont donc plus nombreux en sortie. Le courant est donc polarisé: le dispositif joue alors le rôle de "filtre de spin".

Ensuite, la résistance électrique aux électrons majoritaires est très faible, et le courant est "court-circuité" en spin majoritaire; la résistance du matériau est alors plus faible que celle d'un matériau multi-domaines: c'est la *magnétorésistance* ou variation de la résistance par application d'un champ magnétique. La magnétorésistance dans ce cas est dite *magnétorésistance d'anisotropie* (AMR) car la résistance dépend de l'angle que forme l'aimantation avec le courant électrique.



passage du courant dans un ferromagnétique ou un paramagnétique à spin up majoritaire soumis à un champ

Ce phénomène est souvent de faible ampleur (quelques 0,1 à 1%<sup>[Lio1]</sup>) et ne peut être détecté.

#### 3.2. Hétérostructures: couplage inter-éléments et magnétorésistance géante

Considérant le phénomène d'AMR, l'équipe du LPSO<sup>[Bai]</sup> a astucieusement réalisé en 1988 un sandwich ultra-fin  $\text{Fe}_{(30\text{Å})}\text{-Cr}_{(9\text{Å})}\text{-Fe}_{(30\text{Å})}$  (ferro-para-ferromagnétique). Le chrome est appelé *espaceur*. Aucun champ n'est appliqué au système.

L'épaisseur du fer est choisie pour obtenir une couche mince mono-domaine. Le chrome présentant également une très faible épaisseur, il existe un couplage magnétique entre les couches ferromagnétiques de nature équivalente à celui observé dans les terres rares (RKKY), excepté que l'interaction entre les couches se fait via les électrons peu localisés des couches non magnétiques ou paramagnétiques.

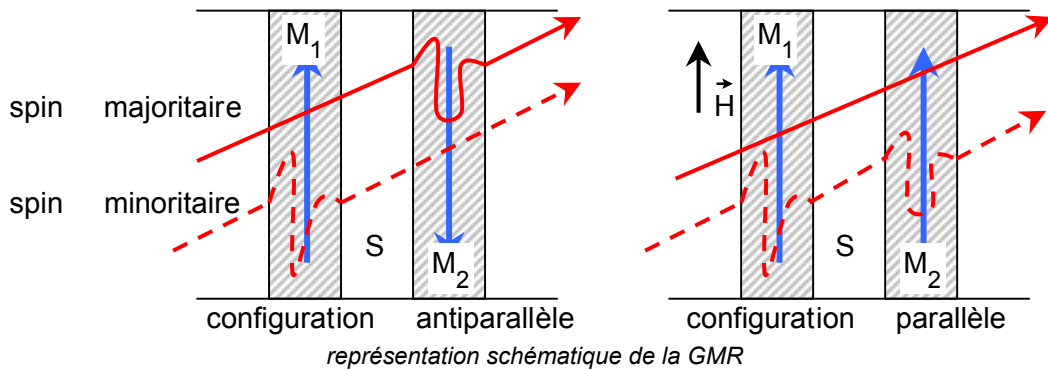
En général, le couplage oscille avec l'épaisseur de l'espaceur, et l'amplitude de l'enveloppe décroît avec l'épaisseur du ferromagnétique. Toutefois, lorsque l'épaisseur des ferromagnétiques diminue trop, la taille des grains magnétiques diminue fortement, et le couplage inter-couches est contrebalancé par l'agitation thermique qui désordonne les moments et affaiblit notablement la GMR.

Les maxima de GMR sont moins importants lorsque l'épaisseur du ferromagnétique et/ou de l'espaceur augmentent.

- Ainsi, lorsque l'espaceur est plus épais, le couplage magnétique entre couches ferromagnétiques décroît, le recouvrement des orbitales étant moins important.
- Dans tout matériau ferromagnétique, l'augmentation du nombre de domaines magnétique implique une difficulté croissante pour atteindre l'aimantation à saturation.

C'est pourquoi l'amplitude de la GMR diminue lorsque les épaisseurs de ferromagnétique augmentent dans les systèmes multicouches, l'idéal se situant à la limite du monodomaine (moins sensible aux fluctuations).

3.2.1. Explication quantitative en géométrie CPP



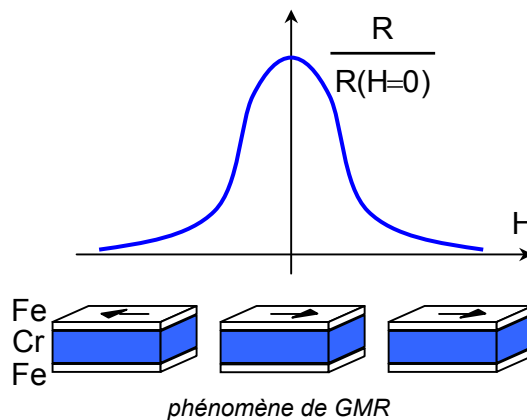
Supposons qu'en l'absence de champ, le couplage entre couches est antiparallèle (AP):

- un électron de la bande majoritaire traverse rapidement le ferromagnétique  $M_1$  (car son énergie est élevée), conserve son spin dans l'espaceur pourvu que ce dernier soit de faible épaisseur et est annihilé avant de pénétrer dans la couche ferromagnétique suivante  $M_2$ ;
- un électron de la bande minoritaire est annihilé avant même son passage dans le ferromagnétique  $M_1$ . Les électrons des deux bandes d'origine diffusent peu au sein d'au moins une couche magnétique de la période spatiale, et la résistivité du dispositif est alors élevée.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué au système, l'énergie fournie par le champ entre en compétition avec le couplage et si le champ est supérieur au seuil de retournement  $H_r$  (en général quelques milliers de Gauss), les moments des couches ferromagnétiques s'alignent. Les moments des couches sont alors parallèles (P) et la période est alors réduite de moitié:

- un électron de la bande majoritaire traverse rapidement les couches ferromagnétiques;
- un électron de spin minoritaire diffuse peu au sein des ferromagnétiques.

Les électrons de la bande majoritaire circulent rapidement et le courant est court-circuité tandis que tous ceux de la bande minoritaire sont systématiquement annihilés. La résistivité du dispositif est donc très faible et le courant sortant est polarisé. Le phénomène en 4.1. alors largement amplifié est appelé *magnétorésistance géante* (GMR).



Les systèmes multicouches et la GMR offrent de nombreux avantages par rapport aux ferromagnétiques et à l'AMR: un ferromagnétique doux (coercitivité faible) est suffisant pour observer une magnétorésistance raisonnable, et le champ nécessaire pour aligner les aimantations des couches ferromagnétiques est faible. L'amplitude du phénomène est plus

forte, sans doute moins que la magnétorésistance colossale CMR (phénomène que nous verrons en conclusion) mais le champ à appliquer dans ce dernier cas est beaucoup plus élevé. La plus forte GMR enregistrée à ce jour est de 220 %<sup>[Sch1]</sup> pour un système multicouches Fe-Cr.

Les multicouches les plus couramment employés sont les fer-chrome et les cobalt-cuivre, avec toutefois une préférence pour les premiers, probablement en raison de leur système de cristallisation identique et de leurs paramètres de maille voisins minimisant l'apparition de défauts aux interfaces.

éléments	magnétiques			non magnétiques	
	Fe	Co	Ni	Cr	Cu
rayon atomique	124pm	125pm	124pm	125pm	128pm
système cristallographique	cc	hc	cfc	cc	cfc

Une GMR moindre est retrouvée dans d'autres types d'hétérostructures comme les nanofils<sup>[Bio]</sup> en géométrie CPP (conférer 3.2.3.) et les systèmes granulaires<sup>[Ber]</sup> présentant des centres de dispersion. La GMR est utilisée par certains capteurs et par la plupart des têtes de lecture, produites et commercialisées au rythme de 615 millions par an. D'autres secteurs industriels pourront bientôt bénéficier d'applications de l'électronique de spin, en particulier la téléphonie mobile, l'informatique portable ou encore l'électronique embarquée.

### 3.2.2. Définition de la magnétorésistance géante

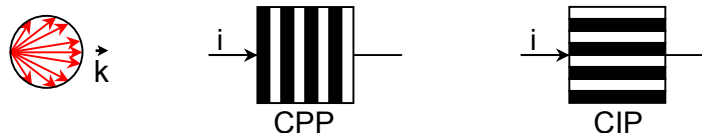
Deux définitions sont globalement admises pour la GMR. La définition la plus universellement reconnue est celle du groupe de recherche d'A. Fert

$$MR = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P}$$

où  $\rho_P$  et  $\rho_{AP}$  sont respectivement les résistivités en configuration parallèle et en configuration antiparallèle du dispositif, mais la définition  $MR = \frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_{AP}}$  est également tolérée.

### 3.2.3. Géométries d'étude

Tout électron circule dans un cylindre moyen du fait des nombreuses collisions à faible échelle: le vecteur d'onde n'est pas fixe, et il existe une distribution de la direction et des normes de ces vecteurs avec une direction majoritaire, celle du courant électrique. La GMR peut ainsi être due aux interactions transverses entre couches, et il existe deux principales géométries d'étude de la magnétorésistance de multicouches: la géométrie *current perpendicular to plane* CPP et la géométrie *current in plane* CIP.



En géométrie CPP, la GMR est 3 à 4 fois plus élevée qu'en géométrie CIP et la décroissance de l'enveloppe de l'interaction entre couches est moins rapide: elle subsiste parfois jusqu'au micromètre contre la dizaine de nanomètres généralement affichée en géométrie CIP.

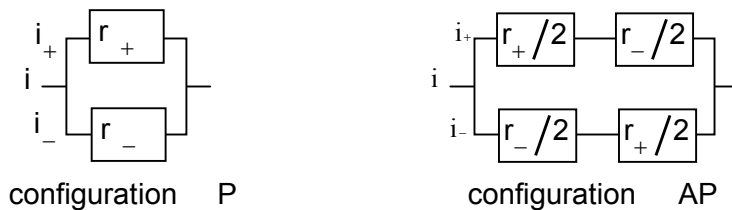
## 4. Modélisation de la GMR

### 4.1. Modèle simple (résistances)

En réalité, la résistance élevée en AP est expliquée par une relaxation des moments magnétiques. Celle-ci est longue et abaisse la vitesse des moments.

Pour une température très inférieure à la température de Curie, la vitesse de retournement est nettement inférieure à la vitesse de relaxation des moments. La conduction peut être considérée comme s'effectuant dans des canaux de spins indépendants.

Un parallèle électrique peut alors être rapidement établi. Il n'est valable que si l'épaisseur des couches est supérieure au libre parcours moyen des électrons (*mean free path* MFP): dans le cas contraire, le recouvrement inexistant entre couches magnétiques successives supprime les corrélations entre interactions.



En configuration parallèle, le spin majoritaire circule rapidement, et la résistance

$r_P = \frac{r_+ \times r_-}{r_+ + r_-} \approx r_+$  ( $r_+ \ll r_-$ ) est faible; il y a court-circuit. Dans le deuxième cas,  $r_{AP} = \frac{r_+ + r_-}{4}$  est

beaucoup plus élevée, et la magnétorésistance géante calculée vaut  $MR = \frac{(r_- - r_+)^2}{4r_+ r_-}$ .

Au voisinage de la température de Curie, le spin d'un électron peut s'inverser plus rapidement que le moment, et le passage d'une bande à l'autre (changement de canal de conduction) provoque le "mixage" des spins. La réaction de transformation

$$\text{spin } \uparrow \text{ (resp. } \downarrow \text{)} \rightarrow \text{spin } \downarrow \text{ (resp. } \uparrow \text{)} + \text{magnon (onde de spin)}$$

tend à équilibrer les deux courants et la résistivité s'écrit désormais

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow} \times \rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow\downarrow} \times (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} + 4\rho_{\uparrow\downarrow}}$$

### 4.2. Approche quantique et modèles

#### 4.2.1. Remarque concernant le potentiel

Si  $V$  est le potentiel d'interaction auquel sont soumis les électrons circulant dans un système multicouches, la magnétorésistance est due

- au changement de la structure de bandes avec la configuration magnétique P ou AP;
- à la dispersion dépendant du spin des électrons;

d'où un potentiel qui se décompose en deux termes importants

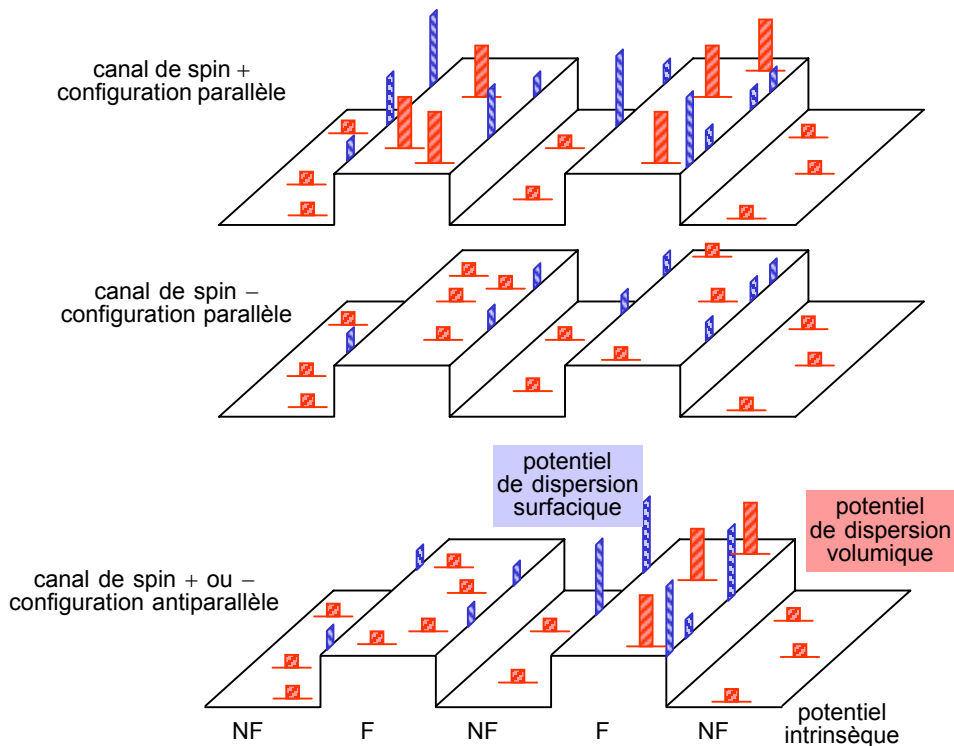
$$V = V_{\text{intr.}} + V_{\text{extr.}}$$

Le premier terme est intrinsèque, et dépend uniquement de la structure: c'est un potentiel de type Kronig-Penney qui ne dépend pas du spin. A l'échelle des couches, il est modélisé par des créneaux dont la période est fixée par les épaisseurs relatives des couches.

Le deuxième terme est un terme extrinsèque fortement dépendant du spin: il reflète les dispersions dues aux impuretés, aux défauts et aux natures des métaux en volume et aux interfaces



$$V_{\text{extr.}} = V_{\text{bulk}} + V_{\text{interf.}}$$



représentation du potentiel dans les différentes configurations du phénomène de GMR: en (a) et (b), les potentiels "v<sub>s</sub>" par les spins + et - en AP, en (c), le potentiel "v<sub>s</sub>" par les spins + et - en configuration P.

Une approche théorique tenant rigoureusement compte des deux phénomènes simultanément est difficile, et deux types d'approches sont envisagés.

- L'approche par couches ultra-fines ou *superréseau* est utilisée lorsque la période est inférieure au libre parcours moyen des électrons: ces derniers "perçoivent" plusieurs couches magnétiques. Les solutions sont des fonctions d'ondes électroniques dites de Bloch qui tiennent rigoureusement compte des interférences quantiques cohérentes des réflexions entre les différentes couches (mais minimise la part accordée à la dispersion).
- L'approche dite *couche par couche*, valable pour des couches d'épaisseurs telles que la période est supérieure ou environ égale au MFP, néglige toute interférence mais maximise les effets de la dispersion.

Il est entendu que ces deux approches constituent des approximations et qu'un système réel présentera un comportement intermédiaire entre ces deux modèles.

#### 4.2.2. Présentation de quelques modèles

Il existe quatre grandes familles de modèles: les *semi-classiques*, les *quantiques*, les "*ab initio*" et les *mésoscopiques*.

Le modèle semi-classique fût introduit par Camley et Barnas en 1989 en géométrie CIP. Construit sur la statistique de Boltzmann, ce modèle propose une distribution des centres de dispersion et décrit la répartition des électrons libres suite à cette dispersion dépendante du spin et de la configuration des couches. Ce modèle a directement inspiré celui de Valet et Fert en géométrie CPP. Il permet de retrouver une variation correcte de la GMR et prédit la baisse de l'influence de la dispersion lorsque les couches sont plus épaisses que le libre parcours moyen. Cependant, les dispersions volumiques et surfaciques ne sont pas traitées sur un pied d'égalité et l'influence du potentiel intrinsèque est négligée (approche couche par couche). Johnson<sup>[Joh]</sup> a pallié au premier inconvénient en considérant une couche

interfaciale imaginaire ultra-fine au sein de laquelle le libre parcours moyen des électrons est très faible, et Hood et Falicov<sup>[Hoo]</sup> ont traité le deuxième problème en considérant les réflexions électroniques spéculaires. Bruno<sup>[Bru2]</sup> a montré par la théorie des perturbations que les coefficients de réflexion et de transmission dépendent fortement des états propres.

Les modèles "ab initio", très courants, utilisent le premier principe pour calculer la structure électronique d'un superréseau parfait. Le résultat est ensuite utilisé pour décrire de différentes manières les phénomènes de transport, en introduisant généralement des temps de relaxation pour tenir compte des effets des dispersions. Ce modèle renvoie une valeur de GMR systématiquement plus élevée que l'expérimentale, due à la difficulté de considérer la dispersion par les imperfections. Du coup, la contribution du potentiel intrinsèque est surestimée et la dispersion dépendante du spin influe de manière limitée sur la valeur de la GMR. Ce modèle est utilisé pour décrire des multicouches presque parfaits et ultra-fins, car lorsque l'épaisseur des couches est plus importante que le libre parcours moyen, la GMR de ce modèle devient rapidement insignifiante.

Herman & Van Schilfgaard<sup>[VSc]</sup> ont ainsi modélisé les surfaces de Fermi de superréseaux Fe-Cr et ont abouti au calcul (complexe !) des énergies  $E_{AF}$  et  $E_F$  associées aux configurations P et AP, puis ils ont eu accès par soustraction à l'énergie d'échange. Une telle approche leur a permis de retrouver la variation expérimentale de la GMR, la période d'oscillation de l'intégrale d'échange de 3Å, et la décroissance de l'enveloppe modulée par une période de 12 à 15Å.

Le premier modèle intégralement quantique a été introduit par Lévy<sup>[Lev]</sup> et utilise le formalisme de Kubo pour calculer la conductivité des électrons libres dispersés par un potentiel dépendant du spin. Là encore, la marche de potentiel intrinsèque U aux interfaces n'a été introduite que plus tard par Zhang<sup>[Zha]</sup>. Ce dernier conclut que le potentiel intrinsèque dépendant du spin peut élever ou réduire la GMR pourvu que  $U \leq E_F$ . Dans le cas contraire, prévoir quantitativement ce qui va se passer avec un modèle uni-bande est trop difficile.

Bruno et Chappert<sup>[Bru1]</sup> proposent une approche formelle incluant plusieurs orientations cristallographiques. Les périodes multiples obtenues sont très proches des expérimentales pour les espaceurs de cuivre, d'argent et d'or. La rugosité est importante pour filtrer les périodes courtes: une rugosité d'interface accrue tend à moyenniser les périodes d'oscillation, les courtes périodes étant les plus sensiblement affectées tandis que les périodes d'oscillations plus grandes (>10Å) sont moins affectées.

Enfin, et bien que le régime de transport des électrons soit en réalité diffus, il existe des calculs de GMR dans la limite mésoscopique quand il y a si peu d'impuretés que la nature des ondes sur la structure entière domine le transport.

#### 4.2.3. Remarque en géométrie CPP: accumulation de spin

En géométrie CPP et configuration AP, Zhang et Lévy ont démontré que chaque électron doit impérativement retourner son spin sur une période pour accommoder ce dernier à la couche immédiatement voisine. Dans le cas contraire, ces auteurs ont établi que l'augmentation indéfinie de l'épaisseur des couches conduit à une valeur de GMR finie et non nulle.

La dispersion s'effectue majoritairement via magnons thermiques et couplage spin-orbite. La durée de vie du spin étant plus longue que la durée de vie du moment orbital, les spins s'accumulent aux interfaces puis relaxent dans le ferromagnétique juxtaposé. Fert, Duval et Valet<sup>[Fer2]</sup> ont démontré que la vitesse de retournement de spin varie comme le carré de la constante de couplage spin-orbite, ce que des mesures de résonance électronique (*electron spin resonance* ESR) ont confirmé dans les métaux 5d (comme le Pt) où cette constante est faible.

L'accumulation de spin est responsable du gradient de potentiel chimique

$$d\mu = dG = d(H - TS) \approx -TdS = -kT d \ln \Omega = -kT \frac{d\Omega}{\Omega}$$

où  $\Omega$  est le nombre d'états de spin,  $\uparrow$  et  $\downarrow$ . Le pseudo champ électrique (dont le travail égale la différence de potentiel chimique) qui en résulte dans la zone d'accumulation

- ralentit les électrons lents en configuration P et ralentit tous les électrons sans exception dans la configuration AP. Par conséquent, le courant sortant en configuration P sera davantage polarisé et la résistance en configuration AP sera plus élevée, augmentant du même coup la GMR; C'est pourquoi la CPP-GMR sera toujours nettement supérieure à la CIP-GMR pour un système donné;
- augmente fictivement la longueur de cohérence (distance moyenne sur laquelle le spin relaxe et/ou distance parcourue par les électrons entre deux centres de dispersion). Appelée longueur de diffusion en spins (*spin diffusion length* SDL)  $\ell_{sf}$ , cette dernière devient un paramètre plus déterminant que le MFP  $\lambda$  de l'électron (distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions successives et longueur de contrôle en géométrie CIP), et remplace ce dernier dans les équations théoriques. La SDL est de l'ordre de 10nm dans les métaux utilisés.

En géométrie CIP, l'enveloppe de la GMR diminue en  $e^{-t_{NM}/\lambda_{NM}}$ . En géométrie CPP, la longueur de diffusion en spin, déterminée par la dispersion par retournement (*spin-flip scattering*) et généralement plus élevée que le MFP, remplace ce dernier et la GMR varie en  $e^{-t_{NM}/\ell_{sf}^{NM}}$ .

#### 4.2.4. Modèle de Valet et Fert

Construire un modèle réaliste de fonctionnement de la GMR est ardu, tant les paramètres à prendre en compte sont nombreux: réflexions spinodales aux interfaces, directions de propagation multiples des électrons, dispersion supplémentaire introduite par les défauts et impuretés... Valet et Fert s'appuient sur un modèle semi-classique et introduisent habilement l'accumulation de spin dans les équations de Boltzmann. Outre les relaxations propres des moments, la relaxation spin-réseau introduit un temps de relaxation  $\tau_{sf}$  et/ou la longueur de diffusion en spin dans le ferromagnétique

$$\ell_{sf}^F = \left( \frac{\lambda_{sf}}{3(1/\lambda_{\uparrow} + 1/\lambda_{\downarrow})} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Les temps de relaxation sont liés aux résistivités  $\rho$ , masses effectives  $m$  et densité d'états électronique au niveau de Fermi dans le modèle de l'électron élastiquement lié par la deuxième loi de Newton et la loi d'Ohm qui donnent conjointement

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau}$$

Lorsque les temps de relaxation des moments sont très inférieurs au temps de relaxation spin-réseau, une solution simple ne conservant que les termes de premier ordre en  $\tau/\tau_{sf}$  peut être proposée. L'effet du potentiel intrinsèque est plus facile à prendre en compte qu'en géométrie CIP par introduction directe d'une résistance interfaciale directement dépendante du spin lorsque le libre parcours moyen est supérieur à l'épaisseur.

Valet et Fert considèrent

- que la relaxation de spin longitudinale est négligeable;
- qu'il existe des courants d'équilibre dans chaque couche ferromagnétique;

- qu'il n'existe pas d'interaction entre le couplage d'échange et la dispersion au sein de la couche non-magnétique (approximation bi-canal);
- que les réflexions spinodales sont rares aux interfaces et qu'elles sont remplacées par des ondes évanescentes provoquées par la relaxation de spin.

Si les canaux de conduction des spins sont indépendants ( $T \gg T_C$ ). La résistivité "globale" du

métal s'écrit alors  $\rho = \frac{\rho_{\uparrow} \times \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$  où  $\rho_{\uparrow}$  et  $\rho_{\downarrow}$  sont les résistivités des canaux, fonctions de

facteurs intrinsèques (comme  $d(E_F)$ ) et de facteurs extrinsèques (potentiels de dispersion par les impuretés et les défauts).

Le coefficient d'asymétrie est

$$\beta = \frac{\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}}{\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow}}$$

$\beta \rightarrow 1$  si l'asymétrie est prononcée, comme certains binaires Fe-Co (où  $\beta$  atteint 0,65) ou Fe-Ni ( $\beta_{\max} = 0,7$ ).  $\beta < 0$  correspond à un spin down majoritaire, et peut être obtenu artificiellement par dopage avec une impureté ayant un niveau d largement plus énergétique que l'hôte. Une hybridation des niveaux d étant alors impossible, il existe une bande d vide au-dessus du niveau de Fermi.

	Ni <sub>95</sub> Cr <sub>5</sub>	Fe <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub>	Fe <sub>70</sub> Cr <sub>30</sub>	Fe <sub>85</sub> V <sub>15</sub>	Co <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub>	Co	Co <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub>	Ni <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub>	Ni <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub>
$\beta$	-0,13	-0,16	-0,28	-0,11	-0,12	0,51	0,65	0,73	0,19

quelques valeurs de  $\beta$  [Bus]

Soit  $\gamma$  l'asymétrie supplémentaire introduite par les interfaces (équivalent de  $\beta$  aux interfaces).  $\gamma$  est élevé en valeur absolue lorsque les fonctions d'onde se raccordent bien à l'interface. Ainsi,  $\gamma_{\text{Co/Cr}} < 0$  et  $\gamma_{\text{Fe/Cr}} < 0$ . Par contre,  $\gamma > 0$  aux interfaces entre métaux ferromagnétiques et métaux nobles.

$t$  représente une épaisseur de couche,  $\rho^*$  une résistivité volumique de corps pur,  $r^*$  une résistivité interfaciale,  $M$  le nombre de périodes et  $L = M \times (t_F + t_N)$ .

Ainsi, les résistivités des différents canaux up et down s'écrivent  $\rho^F = 2\rho_F^*(1 \mp \beta)$  et  $r = 2r^*(1 \mp \gamma)$ .

Notons enfin quelques ordres de grandeur des paramètres pré-cités.

$\lambda_{\text{Cu}}$	$\lambda_F$	$\ell_{\text{sf}}^{\text{Cu,Ag}}$	$\ell_{\text{sf}}^{\text{Co}}$	$\ell_{\text{sf}}^{\text{Py}}$
32 nm (qq 10nm)	qq nm	100-140nm	59±18nm [Pir2] (à 77 K)	4,3±1nm [Pir1] (à 77 K)

La SDL des métaux (3d) magnétiques est très inférieure à celle des espaceurs (Cu, Ag), car le couplage spin-orbite  $\gamma$  est plus important,  $\rho^*$  est plus élevé et le MFP est plus court.

Pour de courtes longueurs de diffusion en spin, i.e.  $\ell_{\text{sf}}^N \ll t_N$  et  $\ell_{\text{sf}}^F \ll t_F$ ,

$$R^P = \frac{\frac{(\beta-\gamma)^2}{\rho_N^* \ell_{\text{sf}}^N} \coth \frac{t_N}{2\ell_{\text{sf}}^N} + \frac{\gamma^2}{\rho_F^* \ell_{\text{sf}}^F} \coth \frac{t_F}{2\ell_{\text{sf}}^F} + \frac{\beta^2}{r^*}}{\left( \frac{1}{\rho_N^* \ell_{\text{sf}}^N} \coth \frac{t_N}{2\ell_{\text{sf}}^N} \times \frac{1}{\rho_F^* \ell_{\text{sf}}^F} \coth \frac{t_F}{2\ell_{\text{sf}}^F} \right) + \frac{1}{r^*} \left( \frac{1}{\rho_N^* \ell_{\text{sf}}^N} \coth \frac{t_N}{2\ell_{\text{sf}}^N} + \frac{1}{\rho_F^* \ell_{\text{sf}}^F} \coth \frac{t_F}{2\ell_{\text{sf}}^F} \right)}$$

$$\text{et } R^{\text{AP}} = \frac{\frac{(\beta-\gamma)^2}{\rho_N^* \ell_{\text{sf}}^{\text{N}}} \text{th} \frac{t_{\text{N}}}{2\ell_{\text{sf}}^{\text{N}}} + \frac{\gamma^2}{\rho_F^* \ell_{\text{sf}}^{\text{F}}} \text{coth} \frac{t_{\text{F}}}{2\ell_{\text{sf}}^{\text{F}}} + \frac{\beta^2}{r^*}}{\left( \frac{1}{\rho_N^* \ell_{\text{sf}}^{\text{N}}} \text{th} \frac{t_{\text{N}}}{2\ell_{\text{sf}}^{\text{N}}} \times \frac{1}{\rho_F^* \ell_{\text{sf}}^{\text{F}}} \text{coth} \frac{t_{\text{F}}}{2\ell_{\text{sf}}^{\text{F}}} \right) + \frac{1}{r^*} \left( \frac{1}{\rho_N^* \ell_{\text{sf}}^{\text{N}}} \text{th} \frac{t_{\text{N}}}{2\ell_{\text{sf}}^{\text{N}}} + \frac{1}{\rho_F^* \ell_{\text{sf}}^{\text{F}}} \text{coth} \frac{t_{\text{F}}}{2\ell_{\text{sf}}^{\text{F}}} \right)}$$

Pour des SDL largement supérieures aux épaisseurs des couches,

$$\sqrt{(R^{\text{AP}} - R^{\text{P}})R^{\text{AP}}} = \beta \frac{t_{\text{F}} L}{t_{\text{F}} + t_{\text{N}}} \rho_F^* + 2M\gamma r^*,$$

$$\sqrt{(R^{\text{AP}} - R^{\text{P}})R^{\text{AP}}} = M(\beta \rho_F^* t_{\text{F}} + 2\gamma r^*),$$

$$\left[ \frac{R^{\text{AP}} - R^{\text{P}}}{R^{\text{AP}}} \right]^{-1/2} = \frac{\rho_F^* t_{\text{F}} + 2r^*}{\beta \rho_F^* t_{\text{F}} + 2\gamma r^*}$$

$$\text{et } R^{\text{AP}} = M(\rho_F^* t_{\text{F}} + \rho_N^* t_{\text{N}} + 2r^*)$$

Dans les cas plus exotiques où

$-\ell_{\text{sf}}^{\text{N}} \ll t_{\text{N}}$  et  $\ell_{\text{sf}}^{\text{F}} \gg t_{\text{F}}$ , la GMR varie comme  $\exp\left(-\frac{t_{\text{N}}}{\ell_{\text{sf}}^{\text{N}}}\right)$  ;

$-\ell_{\text{sf}}^{\text{N}} \gg t_{\text{N}}$  et  $\ell_{\text{sf}}^{\text{F}} \ll t_{\text{F}}$ ,  $\frac{R^{\text{AP}} - R^{\text{P}}}{R^{\text{P}}} \approx \frac{2p\beta^2 \ell_{\text{sf}}^{\text{F}}}{(1-\beta^2)t_{\text{F}}}$  où  $p = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}$  est le degré de polarisation en

spin qui détermine la part des spins participant au transport. Expérimentalement, on accède à ces densités en mesurant le courant tunnel entre le matériau et un supraconducteur.

Comme dans tous les modèles semi-classiques, l'influence accordée au superréseau (GMR intrinsèque) est mésestimée.

Le modèle de Zhang et Lévy ne tient certes pas compte de l'accumulation de spin et conclut à tort que lorsque le potentiel intrinsèque n'est pas considéré, les résultats obtenus en géométrie CPP et en géométrie CIP sont identiques, mais il devient intéressant lorsque nous considérons des systèmes multicouches ultra-fins car il met en évidence les limites expérimentales du modèle de Valet et Fert.

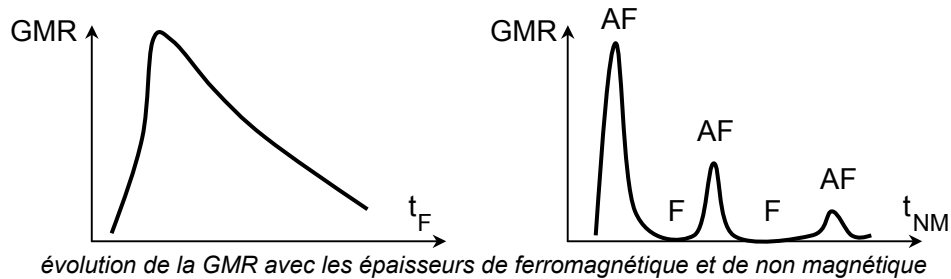
L'introduction du terme intrinsèque apporte quant à elle nombre de paramètres libres supplémentaires et le modèle devient peu utilisable quantitativement. C'est pour cela que nous n'explicitons pas les modèles établis en CIP-GMR.

## 5. Variation de la GMR avec les principaux paramètres expérimentaux

Les modèles décrits auparavant permettent difficilement d'interpréter les variations de GMR des systèmes réels. Les sources de dispersion sont de natures différentes (impuretés, défauts...) et sont difficiles à recenser exactement et à relier à des paramètres expérimentaux simples. Les différentes contributions sont néanmoins additives, et c'est pourquoi nous allons maintenant proposer une approche plus "pratique" en incluant quelques résultats expérimentaux.

### 5.1. Epaisseur des couches

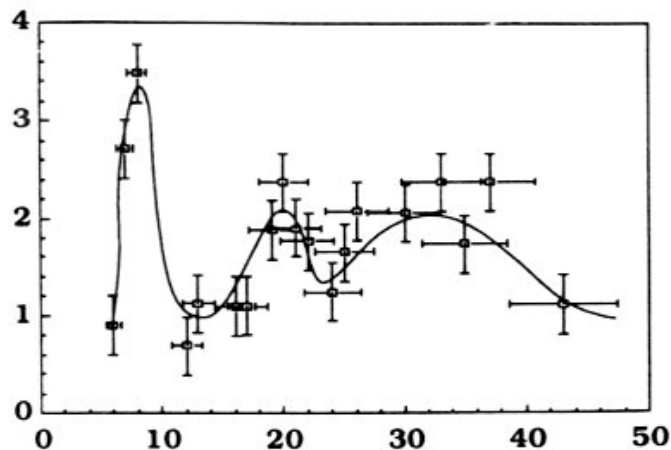
Les épaisseurs des couches de ferromagnétique et de non magnétique sont déterminantes. En géométrie CPP, la GMR croît d'abord avec l'épaisseur de ferromagnétique, puis décroît moins rapidement. Lorsque l'épaisseur est trop faible, l'agencement des moments au sein de la couche n'est pas stable à cause de l'agitation thermique (superparamagnétisme) et lorsque l'épaisseur devient trop importante, il existe trop de domaines magnétiques et de défauts<sup>[Bus]</sup> et la saturation devient difficile.



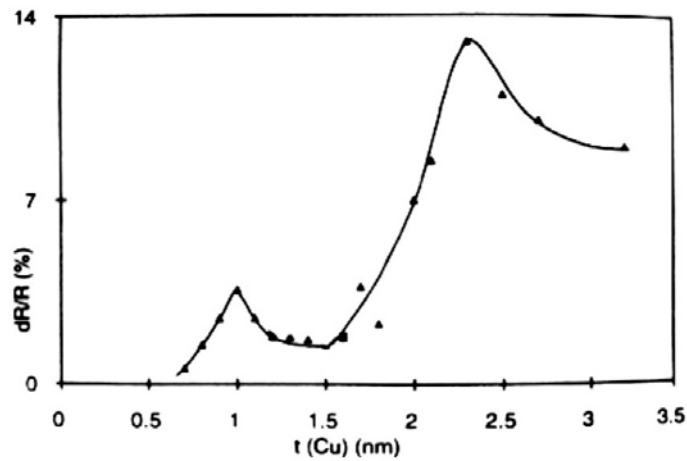
En revanche, le couplage inter-couches oscille entre ferromagnétique et antiferromagnétique et décroît en amplitude lorsque l'épaisseur de l'espaceur augmente donc la GMR montre des pics aux maxima décroissants correspondant au couplage antiferromagnétique entre couches.

Les maxima avec  $t_{NM}$  sont régulièrement espacés: le premier se situe généralement à 3-5Å, le deuxième à 10-12Å pour un système Fe-Cr, mais ce dernier maximum se trouve parfois à des épaisseurs plus importantes, comme 21Å pour le système Co-Cr. Le choix du pic de GMR est déterminant lors de la réalisation d'un dispositif électronique comme une tête de lecture: il constitue le compromis entre la *sensibilité* (plus élevée lorsque  $t_{NM}$  augmente) et le *rapport signal/bruit*.

Parmi les nombreux travaux expérimentaux, citons ceux de Schwarzacher, Lashmore, Hart et Lévy sur les systèmes Ni-Cu et Co-Cu. Les classiques Fe-Cr ont été étudiés par Baibich<sup>[Bai]</sup>: ils sont connus pour leur GMR élevée, de l'ordre de 80% à 77K pour un système Fe<sub>30A</sub>-Cr<sub>9A</sub> réalisé par épitaxie (*molecular beam epitaxy* MBE) mais la GMR peut atteindre plus de 200% lorsque la morphologie d'interface est soigneusement contrôlée<sup>[Sch1]</sup>.



évolution de la GMR de multicouches Ni<sub>20A</sub>-Cu électrodéposées avec l'épaisseur de l'espaceur (Å)<sup>[Sch2]</sup>



évolution de la GMR de multicouches  $[CoNiCu_{22A}-Cu]_{400}$  déposés par PVD avec l'épaisseur de l'espaceur (Å) <sup>[Hua]</sup>

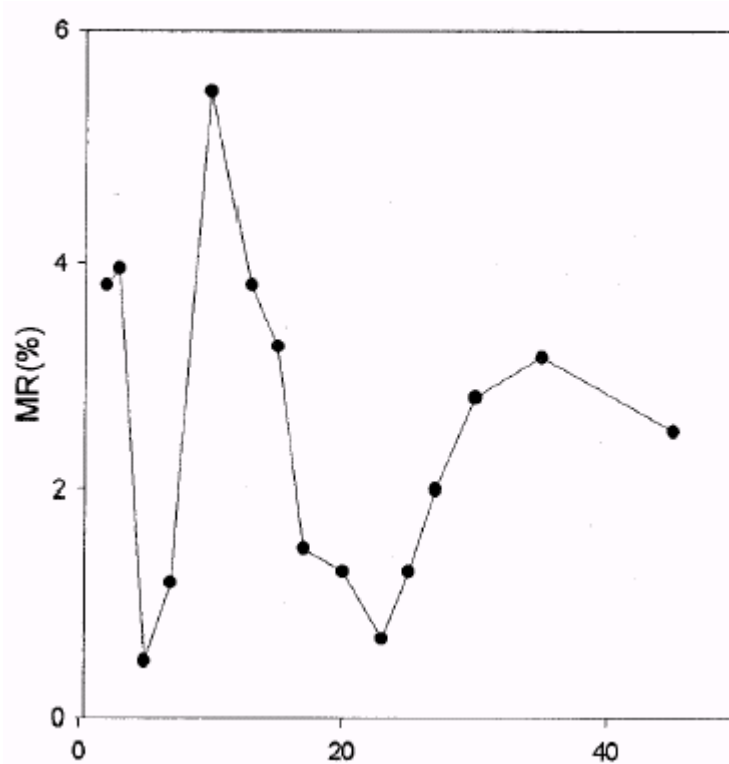
En revanche, il est plus difficile de distinguer des tendances nettes en géométrie CIP, aussi bien en ce qui concerne l'épaisseur du ferromagnétique que celle de l'espaceur. Ainsi,

- le couplage augmente puis stagne à 10Å d'épaisseur avec l'épaisseur de cobalt dans les systèmes Co-Ag;
- le couplage oscille avec l'épaisseur de cuivre jusqu'à 45Å où il devient très faible et décroît simplement. L'enveloppe diminue en  $e^{-t_{Cu}/\lambda_{Cu}}$  pour  $t_{Cu} > 5nm$ .

Les systèmes multicouches Co-Cr ont été très étudiés en géométrie CIP par Liou <sup>[Lio1],[Lio2],[Lio3]</sup>. La GMR reste en général assez faible (environ 1%) mais varie énormément avec

- la méthode de préparation: la GMR de systèmes déposés par MBE dépasse rarement les 1%, alors qu'elle grimpe à 2,5% pour des systèmes  $Co_{15A}-Cr_{4A}$  déposés par pulvérisation magnétron;
- le support sur lequel les couches sont préparées: ce dernier joue un rôle déterminant sur le mode de cristallisation: un dépôt de cobalt de 60Å réalisé par MBE sur  $Al_2O_3$  (0001) est polycristallin et très anisotrope alors que sur MgO (100), le dépôt est cubique à faces centrées.

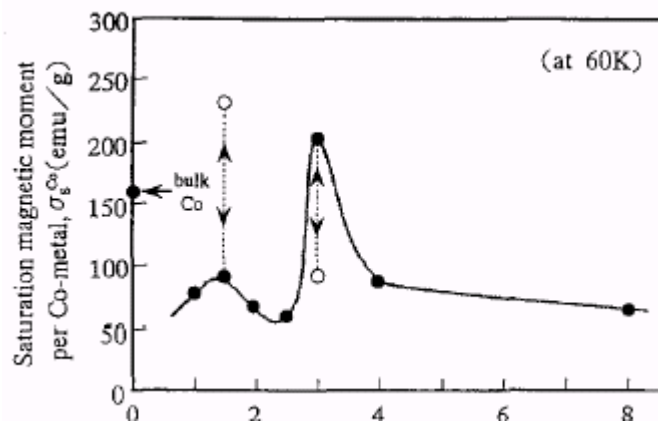
Le support fait également varier la rugosité d'interface et la dispersion s'en trouve très affectée: la rugosité est par exemple huit fois plus importante sur MgO où la GMR est de 2,72% que sur  $Al_2O_3$  où la GMR n'atteint que 0,65%. Epitaxié sur quartz, le dépôt est amorphe et sa GMR vaut 0,37%. Epitaxié sur silicium, le dépôt est polycristallin et sa GMR vaut 0,13%. Dans certains systèmes comme  $Cr_{20A}-(Co_{40A}-Cr_{12A})_{20}-MgO(100)$ , elle peut même atteindre 5,5%.



variation de la GMR pour les systèmes  $Cr20\text{\AA}-(Co40\text{\AA}-Cr)t_{20}-MgO(100)$  avec  $t(\text{\AA})$  <sup>[Lio3]</sup>

Comme pour les systèmes Fe-Cr, le couplage des systèmes Co-Cr dépend énormément de l'ordre cristallographique du chrome. Le chrome (100) théoriquement antiferromagnétique en volume devient non magnétique pour des épaisseurs de chrome inférieures à 6nm.

Si les systèmes multicouches Co-Cr présentent une GMR souvent beaucoup moins intéressante que les Co-Cu ou les Fe-Cr (dont la GMR est de 50% en général), mais leur étude a néanmoins montré un moment à saturation exceptionnel <sup>[Uch]</sup>. Ainsi, dans un système  $Co_{1nm}-Cr_t$ ,  $M_s$  évolue avec  $t$  de la manière suivante.



variation du moment à saturation de multicouches Co-Cr avec l'épaisseur de chrome: les ronds vides correspondent à un état métastable

Le maximum global s'explique par une transformation de phase de l'hexagonal compact au cubique centré dont la saturation est plus facile à atteindre.



## 5.2. Dopage, éléments d'alliage, impuretés

Un faible dopage peut altérer gravement les propriétés magnétiques d'un métal. Ainsi, 12 à 15% atomiques de chrome suffisent par exemple à annihiler le ferromagnétisme du nickel pur. Les impuretés peuvent aussi être mises à contribution et produire des effets spectaculaires, comme dans les multicouches de Ni-Cu-Co-Cu où les traces de chrome dans le nickel induisent des asymétries de spin supplémentaires qui renforcent la GMR.

En général, les impuretés paramagnétiques dans l'espaceur augmentent la dispersion par échange (comme Mn) ou facilitent la relaxation spin-réseau (comme Pt, dont le couplage spin-orbite est élevé). Les impuretés à faible couplage spin-orbite (comme Sn) perturbent peu la GMR. L'effet inverse de dispersion spin-orbite (ajout de Ni dans Cu) diminue les longueurs de diffusion.

Ainsi, nous pouvons imaginer que les impuretés présentes dans le chrome, principalement le carbone, l'hydrogène et l'oxygène influenceront sur la GMR de la manière suivante.

	L, S	J	couplage spin-orbite	influence attendue sur la GMR
H	0, 1/2	1/2	faible	minime
C	1, 1	0	nul	minime
O	1, 3/2	2	fort	énorme

Les dispersions spin-orbite étant voisines pour le chrome et le cobalt, un élément ne devrait pas porter à l'autre des conséquences dramatiques. La qualité des couches obtenues par une méthode de préparation électrolytique<sup>[Pir2]</sup> devrait permettre d'obtenir des résultats intéressants malgré tout.

## 5.3. Interfaces et joints de grains

Les interfaces, les défauts cristallographiques qu'elles génèrent et les joints de grains sont le siège d'importantes dispersions de spin, d'autant plus perceptibles que les épaisseurs sont faibles (<10nm). La rugosité et l'interdiffusion aux interfaces peuvent être bénéfiques ou défavorables à la dispersion des spins majoritaires: dans les systèmes Co-Cu, les impuretés de cuivre dans le cobalt l'amoinissent tandis que dans les systèmes Fe-Cr, les impuretés de chrome dans le fer la favorisent.

Ceci se comprend aisément en analysant les valeurs expérimentales de  $\beta$  et  $\gamma$ : si les signes sont opposés (comme c'est le cas souvent entre les métaux nobles et les métaux de transition ferromagnétiques dont le système Co-Cu fait partie), des interfaces peu "propres" amoindrissent la GMR. Par contre, si les signes sont identiques, les effets dispersifs s'ajoutent, améliorant ainsi la GMR comme dans le cas des systèmes Fe-Cr.

Aussi, lorsque la "netteté" des interfaces sera moins flagrante, la méthode électrolytique de dépôt des systèmes multicouches Co-Cr pourrait même donner des dépôts aux structures d'interfaces insolites et à dispersion fortement différente de systèmes Co-Cr réalisés par MBE.

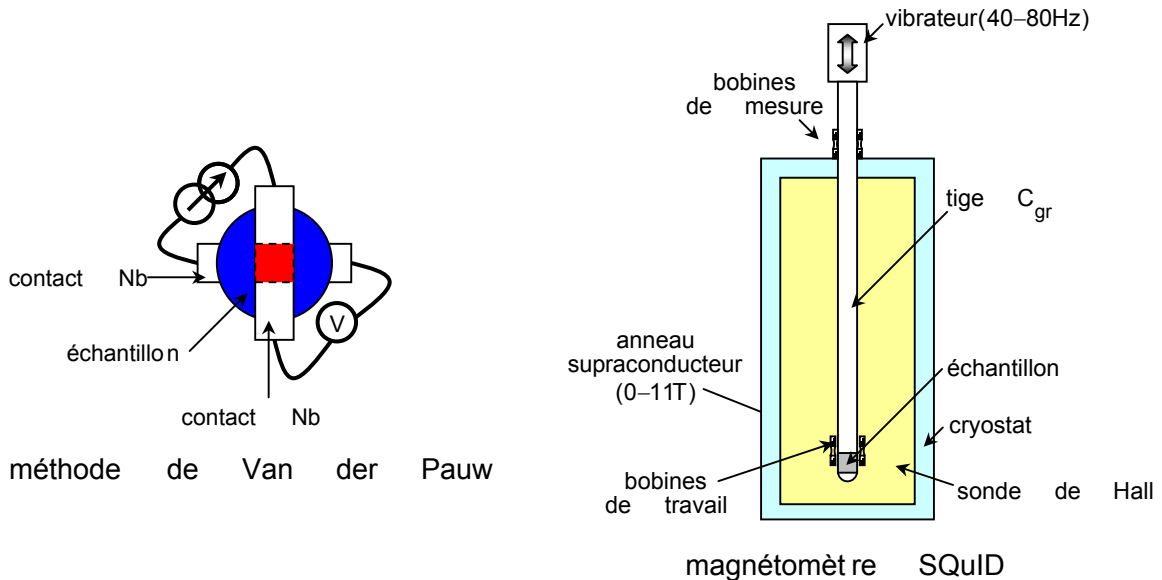
L'interdiffusion affecte davantage les systèmes en géométrie CIP qu'en géométrie CPP. Notons ainsi qu'un traitement thermique qui favorise l'interdiffusion<sup>[Col],[Wil]</sup> influence du même coup la GMR.

## 5.4. Nombre de couches

Il est bien évident que la GMR n'est observée que lorsque le nombre de couches est suffisamment important. Expérimentalement, ce n'est qu'à partir d'une cinquantaine de couches que le phénomène devient perceptible.

Ainsi, la GMR d'un système multicouches Co-Cu de huit couches<sup>[Bus]</sup> déposé par MBE n'est pas détectable alors que ce même système est connu pour présenter une GMR élevée lorsque le nombre de couches est plus important.

### 5.5.Remarque: méthodes de mesure



La GMR est assez souvent mesurée par la méthode de Van der Pauw, également appelée méthode à quatre points. Cette méthode de mesure très précise consiste à réaliser des contacts électriques en niobium à chaque extrémité du dispositif, puis à plonger ce dernier à la température de l'hélium liquide  $T_{He(l)}=4,2K$ . Cette faible température permet aux contacts de devenir supraconducteurs (aucune résistance électrique). Le courant ne subit aucune perte dans la zone de recouvrement d'environ  $1mm^2$  (cube en rouge sur le schéma), qui des lignes de courants parfaitement parallèles. La mesure du potentiel donne accès à la GMR.

Le SQUID (*super quantum interference device*) fonctionne également cette température, ce qui permet d'appliquer des champs magnétiques très importants (env. 5T) à l'échantillon, de le saturer magnétiquement. Des bobines annexes mesurent l'aimantation ou directement la résistance électrique.

Notons à cette occasion que la GMR de multicouches augmente systématiquement lorsque la température de fonctionnement diminue, la diffusion inélastique des magnons étant fortement dépendante de la température.

## 6. Conclusion: applications et développements

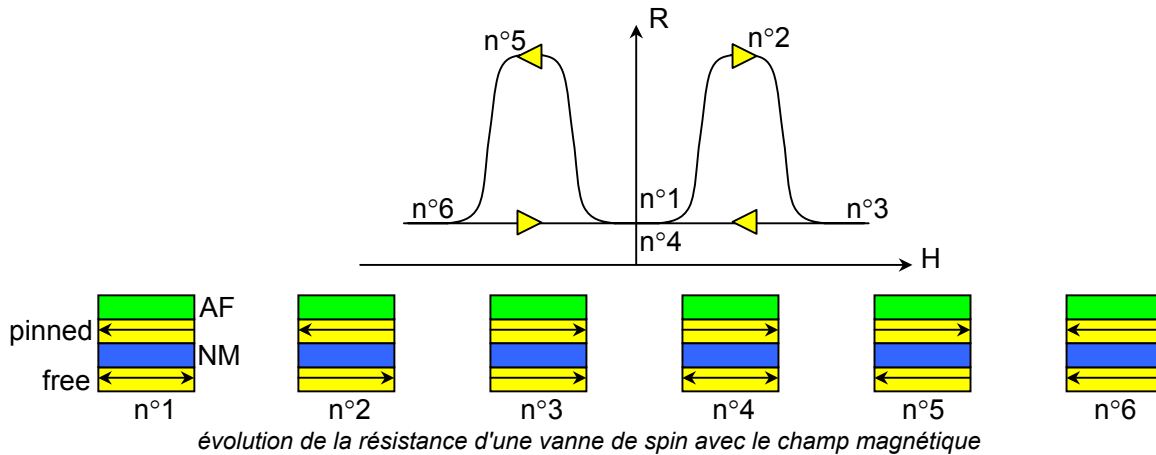
### 6.1.Vannes de spin

Les supports magnétiques de lecture combinent idéalement une aimantation rémanente élevée, une faible coercitivité et une pente  $\partial M/\partial H$  importante afin d'assurer un enregistrement à la fois stable, facile et rapide.

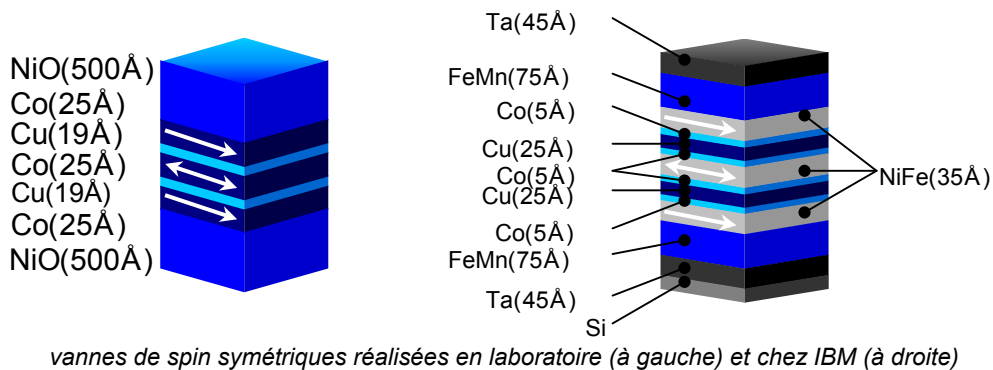
La vanne de spin, système quadricouches comprenant un tricouches magnétorésistif auquel est accolé une couche antiferromagnétique ou ferrimagnétique (préférentiellement FeMn ou NiO qui présentent en plus des coefficients de réflexion élevés, NiMn, PtMn, PdPtMn, IrMn) en surface dite "couche d'épinglage" (*pin layer*), répond bien aux caractéristiques pré-citées. L'épinglage repose sur une interaction d'échange dont le principe est détaillé dans un intéressant article de M. Kiwi<sup>[Kiw]</sup>.

La couche AF maintient faiblement l'aimantation de la couche immédiatement juxtaposée (*pinned layer*) dans un sens par interaction d'épinglage. Un faible champ appliqué à la base du dispositif retourne l'aimantation de la couche libre (*free layer*): le système magnétorésistif

en configuration AP élève sa résistance. Lorsque le champ est plus important, la compétition entre épinglage et couplage dans la couche épinglée est remportée par la couche libre, et le dispositif en configuration P est alors peu résistif.



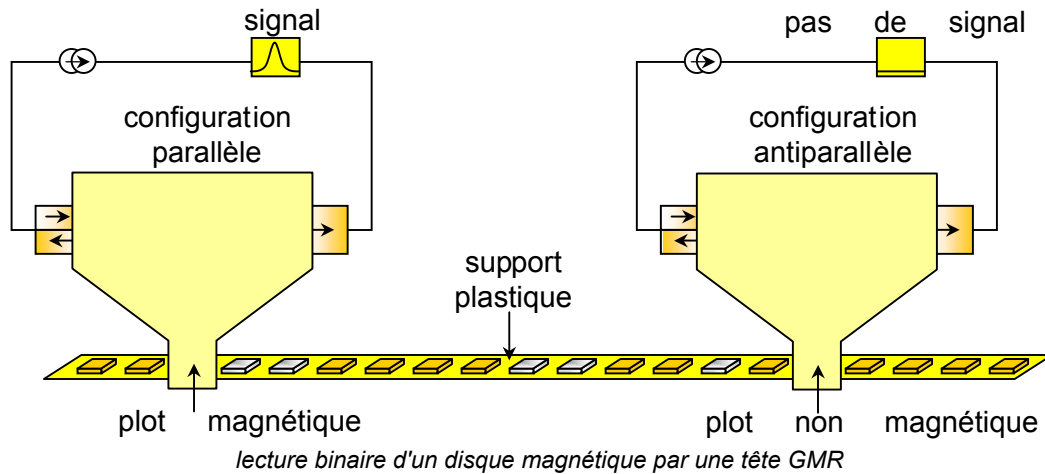
Pour ces vannes de spin, les pentes de magnétorésistance sont plus importantes et les champs magnétiques à appliquer pour observer la GMR sont plus faibles. Il existe des dispositifs plus complexes et symétriques: des exemples industriels de vannes de spin sont représentés ci-dessous.



La GMR de tels systèmes se situe entre 15%<sup>[Swa]</sup> et 23%<sup>[IBM]</sup>.

## 6.2. Têtes de lecture et d'enregistrement

Ces vannes de spin et systèmes multicouches sont utilisés par IBM depuis 1991 dans la production de têtes de lectures de mémoires magnétiques. Une tête de lecture GMR peut à la fois lire et écrire l'information. Elle est composée d'un sandwich multicouches de CoFe-Cu<sub>14-24Å</sub> compris entre deux couches d'épinglage, la GMR de l'ordre de 20-25% étant alors maximale.



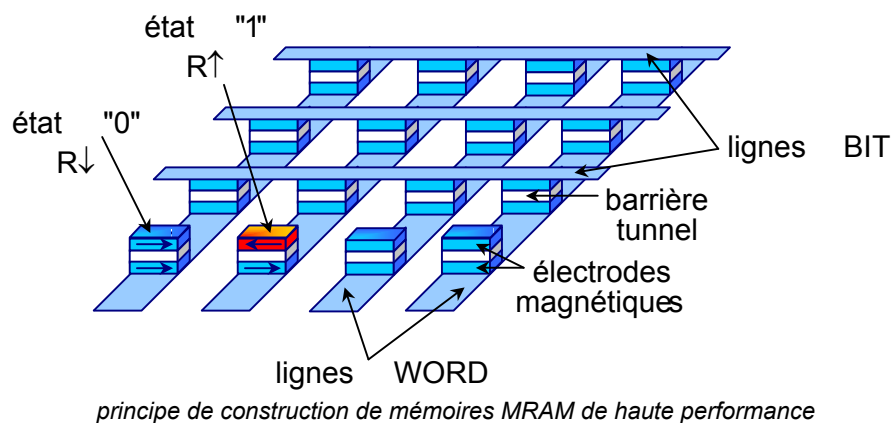
Les plots magnétiques du support d'enregistrement sont généralement composés d'alliages spéciaux dont l'aimantation est très stable comme les Co-Ni-Cr, Co-Cr-Ta ou Co-Cr-Pt. Dans l'optique du développement de supports à forte aimantation à saturation, les multicouches Co-Cr peuvent être intéressantes (voir section 5.1.).

Les têtes sont isolées magnétiquement par des dépôts amorphes de carbone de 5-10nm déposés par PVD ou CVD. Elles sont très sensibles et rendent possible la détection de bits plus petits à des vitesses plus importantes, même si leur fabrication requiert des techniques de caractérisation pointues et des dépôts soigneusement contrôlés, certaines couches pouvant être composées de 10 à 15 plans atomiques tout au plus.

Les densités de stockage de  $15\text{Gbit.in}^{-2}$  [Men] de 1999 ont ainsi progressé et atteint les 20 (autant de caractères qu'environ 2500 romans sur un pouce carré, soit  $15,5\text{mm}^2$ ) à  $30\text{Gbit.in}^{-2}$  en 2002. Aujourd'hui, le superparamagnétisme pose problème, car au-delà de  $40\text{Gbit.in}^{-2}$ , l'agitation thermique déstabilise l'aimantation des plots.

### 6.3. Développements

Citons enfin pour clore ce chapitre quelques récents développements de systèmes magnétiques que nous pourrions essayer de réaliser par voie humide: il s'agit principalement des mémoires MRAM (*magnetic random access memory*) à jonctions tunnel, qui donnent un enregistrement numérique d'excellente qualité.



Il existe également des transistors de spin à effet de champ *spin FET* [Dat] aujourd'hui largement plébiscités par l'industrie microélectronique.



## **CHAPITRE 3**

### **ETUDE DE BAINS DE CHROME TRIVALENT**

***Nous allons maintenant étudier en détail la chimie et le fonctionnement des bains de chrome trivalent. Nous verrons les formulations existant à l'heure actuelle et les problèmes qu'elles impliquent, ainsi que les solutions que nous pourrions envisager pour améliorer ces formulations.***

***Nous commencerons par redéfinir quelques grandeurs employées. Nous poursuivrons par l'étude des nombreux problèmes inhérents aux formulations rencontrées et nous verrons quelles idées ont été développées pour obtenir des formulations efficaces. Nous proposerons enfin plusieurs types de formulations expérimentales.***

***Suivra une étude expérimentale complète de quelques bains de chrome trivalent: le bain de chrome industriel Atotech Tri-Chrome Plus (TCP), le bain de chrome original Atotech|Mac Dermid|Ecole des Mines (AMDE), puis le bain de l'Ecole des Mines (EMSE), ce dernier ayant fait l'objet d'une étude plus détaillée en raison de son comportement plus avantageux. Nous proposerons ensuite une étude très approfondie du comportement des espèces chimiques et un mécanisme pour cette réaction grâce à l'apport de la spectroscopie infrarouge. Nous verrons finalement quelles conclusions intéressantes nous pourrions en déduire.***

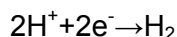
***Les propriétés des dépôts seront également passées en revue: nous exposerons le contexte dans lequel s'inscrit l'étude, puis nous décrirons et justifierons le plus exactement possible nos méthodes de travail et de caractérisation. Nous conclurons ce chapitre par quelques questions importantes restant ouvertes et nous proposerons également de nouvelles perspectives d'études.***

#### **1. Définitions utiles en électrochimie**

Un ion métallique en solution peut être réduit en métal pur lorsqu'on fait circuler un courant dans la solution. Le dépôt est dit électrochimique, le flux d'électrons dans le circuit se propageant entre la cathode où prend place la réduction et l'anode.

##### **1.1. Rendement cathodique**

Une ou plusieurs réductions parasites diminuent parfois l'efficacité de la réaction principale. Ainsi, en milieu aqueux, la réduction du proton à la cathode produit de l'hydrogène suivant



et consomme de l'énergie au détriment de la réduction du chrome. Le rendement cathodique (exprimé en %) est la fraction du courant effectivement consommée pour produire le métal, et s'écrit, d'après la loi de Faraday

$$r_c = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} = m_{\text{exp}} / \left( \frac{M \times I \times \Delta t}{nF} \right) = \frac{m_{\text{exp}} \times n \times 96500}{D_c (A/dm^2) \times S_c (dm^2) \times \Delta t \times M}$$

où  $m_{\text{exp}}$  et  $m_{\text{th}}$  sont respectivement les masses de métal déposées expérimentalement et théoriquement,  $M$  étant la masse molaire du métal (g/mol),  $I$  l'intensité (A) est le produit de la surface cathodique  $S_c$  par la densité de courant  $D_c$ ,  $\Delta t$  est la durée totale du dépôt,  $n$  est le nombre d'électrons échangés par la réaction utile (trois dans le cas d'un dépôt à partir de chrome trivalent, six dans le cas de chrome hexavalent) et  $F$  est la charge d'une mole (96500C).

## 1.2. Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt est l'épaisseur déposée par unité de temps et s'écrit

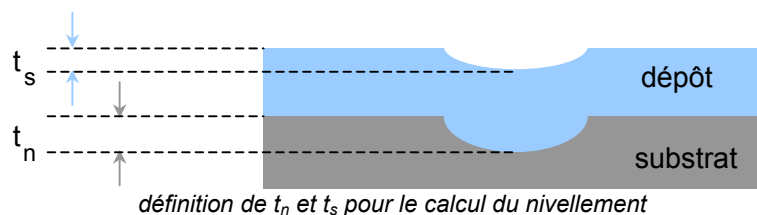
$$v_d = m_{\text{exp}} / \rho \times S_c \times \Delta t$$

où  $\rho$  est la masse volumique du dépôt (g/dm<sup>3</sup>).

## 1.3. Pouvoir de pénétration

Le terme pouvoir de pénétration regroupe deux notions distinctes.

Le *pouvoir de répartition* est la pente de la droite  $v_d = f(D_c)$ . Si celle-ci est importante, une faible variation de densité due à un défaut ou à une impureté induira une ample détérioration de l'aspect et de la structure du dépôt. Si au contraire, cette pente est faible, les défauts de surface seront peu amplifiés. Certains bains possèdent même la faculté de niveler la surface ; le *nivellement* (en %) est défini par  $\zeta = (t_n - t_s) / t_n$  <sup>[Mor1]</sup>.



Le *pouvoir couvrant* est rigoureusement la densité minimale à laquelle commence à se former le dépôt <sup>[Mor1]</sup>. Cependant, les dépôts de chrome peuvent présenter un aspect givré ou mat en surface et/ou spongieux en coupe, voir non métallique (dépôt brûlé) au-delà d'une certaine densité de courant. Ainsi, on définit subjectivement un intervalle de densité  $[D_{c1}; D_{c2}]$  au sein duquel le dépôt est brillant, compact et uniforme. Le pouvoir couvrant peut alors être défini de manière similaire au nivellement selon la formule  $(D_{c2} - D_{c1}) / D_{c1}$ , sans unité. Définie comme telle, cette notion est beaucoup plus significative.

## 1.4. Brillance des dépôts

Souvent mal définie, la brillance s'apparente le plus souvent à un jugement visuel de l'opérateur. Elle est pourtant parfaitement définie par simple étalonnage. Une surface parfaitement lisse du matériau étudié présente une réflectivité spéculaire  $r_s$ . L'échantillon expérimental est rugueux et présente une réflectivité diffuse et une réflectivité spéculaire moindre  $r_d$ . Sa brillance (en %) est définie par le rapport  $r_d / r_s$ .

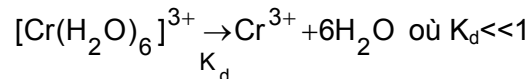
## 2. Comportement des bains de chrome trivalent

### 2.1. Problèmes rencontrés

#### 2.1.1. Incrément de polarisation

Le chrome trivalent complexe octaédriquement avec les bases de Lewis pour former des molécules relativement stables mais surtout cinétiquement quasi-inertes en raison de l'hybridation  $d^2sp^3$ .

Ainsi, en milieu aqueux, la formation du complexe de Werner  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  constitue un obstacle majeur lors de l'électrodéposition, car ce complexe est très stable, et l'énergie à fournir pour réduire le chrome trivalent est d'autant plus importante<sup>[Man]</sup>.



C'est pourquoi on définit un "nouveau" potentiel standard  $\tilde{E}^0$  tenant compte de l'effet stabilisateur de l'eau.

le/la...	devrait être en théorie...	mais devient en milieu aqueux...
réaction cathodique	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr} + 6\text{H}_2\text{O}$
potentiel	$E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln[\text{Cr}^{3+}]$	$E = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\updownarrow$ $E = \tilde{E}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln[\text{Cr}^{3+}]$
potentiel standard (V/ENH)	$E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,74\text{V}$	$\tilde{E}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 - \frac{RT}{3F} \ln(K_d)$

En effet, il est expérimentalement impossible de déposer du chrome métallique à partir d'une solution aqueuse de chlorure de chrome trivalent, et ce, quel que soit le potentiel. L'étude du rendement d'un bain contenant environ 20g/L de chrome trivalent, 0,6M de formiate et 0,2M d'acétate montre que le chrome en solution est effectivement réduit à partir de -1,06V là où l'on attendait théoriquement un potentiel de -0,74V (soit un incrément de polarisation  $|\tilde{E}^0 - E^0|$  de 0,32V) et le rendement cathodique maximal est atteint pour un potentiel de -1,96V<sup>[Son]</sup>. La méthode expérimentale est évidemment critiquable, car il existe nombre de réactions cathodiques inconnues, mais il a le mérite de donner un ordre de grandeur du surpotentiel en présence d'agent complexant.

#### 2.1.2. Réduction du proton

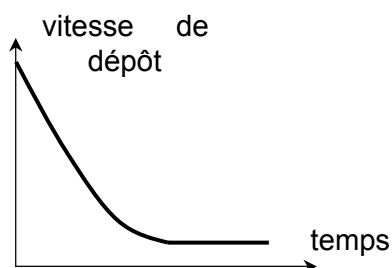
Le potentiel que nous appliquerons pour réduire le chrome est donc plus élevé, tout comme le courant circulant entre les électrodes. Par conséquent, la réduction du proton sera plus importante.

Lorsque le pH se situe classiquement à 2-3 dans la solution homogène, il atteint 8-10 dans la couche de Nernst à l'équilibre, au bout d'une vingtaine de minutes<sup>[Son]</sup>. Cette valeur ne change pas avec la nature du substrat.

Le pH de la couche limite joue un rôle crucial dans la géométrie des molécules et doit être soigneusement contrôlé si l'on veut éviter les irrégularités au cours du dépôt. Ainsi, nous aurons intérêt à limiter les variations locales brusques, et c'est pourquoi nous veillerons à ajouter au bain un agent tampon efficace à  $\text{pH} \approx 9$ , pH de la couche limite mis en évidence par les techniques de drainage de Brenner.



De la même façon, la vitesse de dépôt du chrome chute puis stagne à l'équilibre. Cette chute est d'autant plus rapide que la concentration efficace en chrome est plus faible.



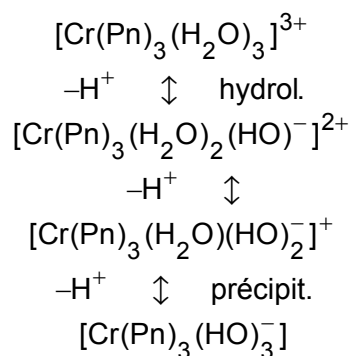
## 2.2. Réactions en milieu aqueux

Le dépôt de chrome est facilité par l'ajout d'un complexant L dont le mécanisme d'action fera l'objet d'une étude ultérieure. Ces molécules sont généralement mono-chargées négativement. On utilise par exemple des mélanges complexes d'acides carboxyliques ou d'acides aminés. Leur géométrie spatiale peut se révéler très importante comme nous le verrons en fin de chapitre (par exemple, l'acétate sans formiate ne donnera pas des dépôts satisfaisants).

Les complexants employés sont cependant souvent doublés d'effets secondaires indésirables.

### 2.2.1. Hydrolyse

La réduction des protons est très rapide, et ceux de la couche de Nernst ne suffisent pas à alimenter la réaction. Ainsi, d'autres protons sont formés par hydrolyse des ligands H<sub>2</sub>O des complexes de chrome. Cette réduction se poursuit jusqu'à précipiter un hydroxyde de chrome (III), ce qui explique que leur présence est inévitable dans la couche diffuse<sup>[Tu]</sup>.



où Pn est un ligand quelconque (H<sub>2</sub>O ou L).

### 2.2.2. Complexations et aquations

Lors de la dissolution d'un chlorure de chrome trivalent, il s'établit rapidement un équilibre de substitution entre les ligands E=H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup> et L qui dépend en particulier de la valeur du pH et de la concentration des espèces. Expérimentalement, la pénétration des ions est de plus en plus difficile dans l'ordre suivant: oxalate, glycinate, tartrate, citrate, glycolate, acétate, formiate, sulfate, chlorure<sup>[Man]</sup>.

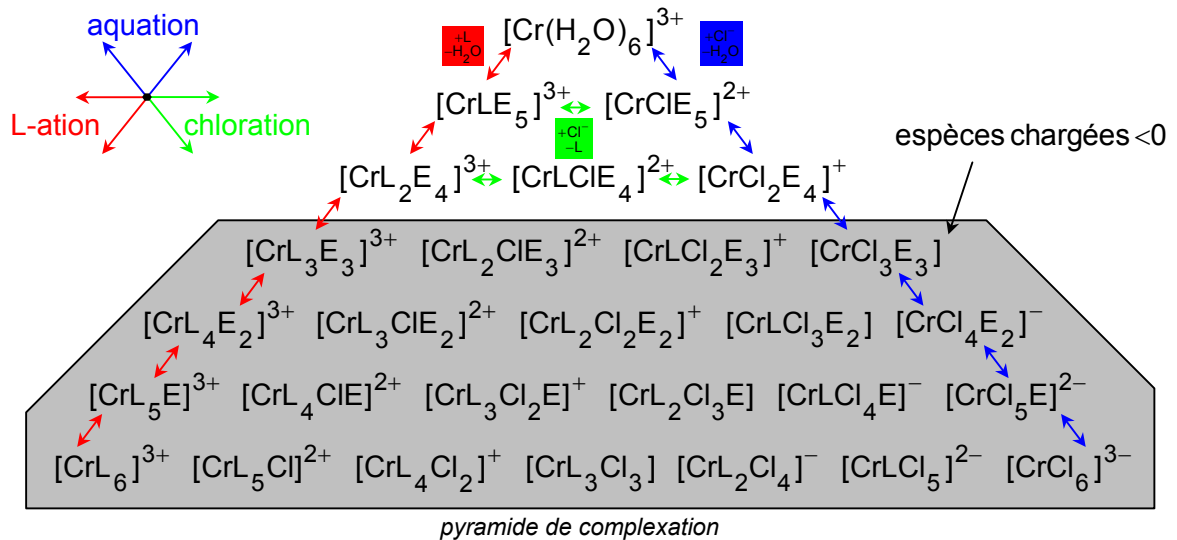
Nous pouvons ainsi construire une *pyramide de complexation* qui résume les réactions théoriquement possibles: elle comporte 28 espèces, dont 10 sont difficilement susceptibles d'apparaître en milieu acide en raison de leur charge.

Si l'on considère en outre que

- le ligand L est mono-chargé négativement et qu'il est délibérément choisi pour complexer afin d'éviter l'apparition du complexe de Werner;

- la faible pénétration des anions chlorures;
- les espèces les plus susceptibles d'apparaître en milieu acide ne sont probablement pas chargées négativement;

seules pourront apparaître les 6 espèces de la pointe supérieure de la pyramide, et l'espèce la plus probable sera celle du coin inférieur gauche, soit  $[\text{CrL}_2\text{E}_4]^{3+}$ . Par abus de langage, nous appelons aquation la substitution d'un ligand quelconque par un ligand  $\text{H}_2\text{O}$ .



Nous ne noterons plus les charges des complexes désormais.

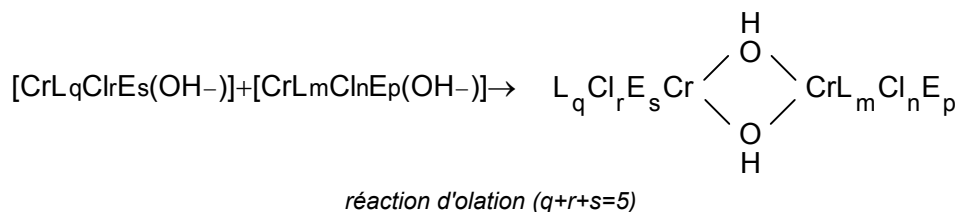
### 2.2.3. Polymérisation anionique<sup>[Man]</sup>

21 espèces dans la pyramide (6, si l'on élimine les espèces chargées négativement) contiennent au moins un ligand E et peuvent être sujettes à une hydrolyse dont le bilan s'écrit



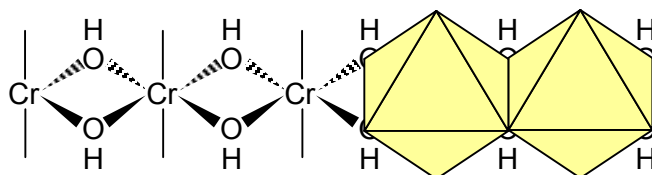
où m, n et p sont des entiers tels que  $m+n+p=5$ . Cette hydrolyse est lente et cinétiquement contrôlée.

Les produits des hydrolyses peuvent réagir entre eux et former un cycle par perte de deux autres ligands: c'est l'*olation*. Elle est favorisée lorsque la concentration en chrome, la température et/ou le pH augmentent. Cette réaction est peu réversible.



Lorsque le dimère contient au moins deux molécules d'eau en bout de chaîne ( $p \geq 2$  et/ou  $s \geq 2$ ), il peut encore s'hydrolyser et réagir avec un monomère hydrolysé contenant lui aussi un ligand E non hydrolysé, et ainsi de suite. Théoriquement, la polymérisation anionique se poursuit indéfiniment en raison de la forte stabilité du cycle à quatre atomes.

Expérimentalement, la polymérisation s'arrête généralement au degré 6, probablement parce que la cinétique de réaction devient ensuite trop lente (la barrière énergétique à franchir est trop importante). Les polymères en trois dimensions obtenus sont composés d'octaèdres ayant une arête commune.



hauts polymères issus des olations

Mandich relate l'apparition possible de polymères réticulés, mais cette hypothèse entre en contradiction avec la géométrie octaédrique et nous semble par conséquent improbable.

On démontre par récurrence, en séparant les degrés de même parité et en considérant les symétries introduites, que le nombre de composés potentiels est énorme.

oligomère	monomère	dimère	trimère
nombre de composés $\mu$ -hydroxo pontés	$\sum_{i=1}^6 i = 21$	$\sum_{i=1}^{15} i = 120$	$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{15} i = 720$
oligomère	quadrimère	quintimère	sextimère
nombre de composés $\mu$ -hydroxo pontés	$\sum_{i=1}^{6 \times 15} i = 4095$	$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{6 \times 15} i = 24570$	$\sum_{i=1}^{6 \times 6 \times 15} i = 146070$

nombre de composés susceptibles d'apparaître par les réactions d'hydrolyse et d'olation

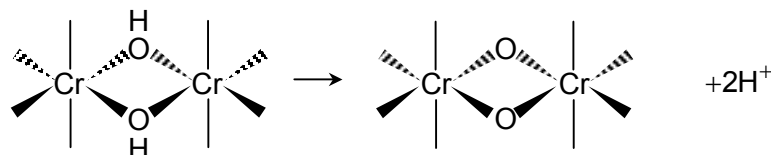
#### 2.2.4. Remarques: chélation et liaisons chrome-chrome

Bien qu'à notre connaissance, aucune publication ne relate l'apparition de telles espèces, signalons que  $\text{Cl}^-$  et L, qui sont des bases de Lewis, peuvent également former des cycles à quatre atomes contenant deux atomes de chrome par simple *chélation* (mise en commun d'un ligand avec le chrome). Le problème soulevé par l'olation se complexifie rapidement, car des composés par centaines de milliers s'ajoutent aux précédents.

La formation de liaisons multiples Cr–Cr par hybridation des orbitales d est peu probable en raison de l'encombrement stérique.

#### 2.2.5. Oxolation <sup>[Man]</sup>

Quand la température est suffisante, les ponts  $\mu$ -hydroxo des produits de l'olation peuvent se déshydrater et former ainsi des ponts  $\mu$ -oxo: c'est l'*oxolation*. L'oxolation est difficilement réversible et est plus difficile lorsque la molécule a déjà subi au moins une oxolation. Elle est plus facile lorsque la température augmente.



réaction d'oxolation

Ainsi, chaque dimère issu de l'olation peut subir une oxolation, chaque trimère, quadrimère, quintimère et sextimère respectivement 2 (1 simple et 1 double), 5 (2 simples, 2 doubles et 1 triple), 9 (2 simples, 4 doubles, 2 triples et 1 quadruple) et 19 (3 simples, 6 doubles, 6 triples, 3 quadruples et 1 quintuple) oxolations.

oligomère réactions	monomère	dimère	trimère
complexations	28	—	—
olations	21	120	720
oxolations	—	1×120=120	2×720=1440
oligomère réactions	quadrimère	quintimère	sextimère
olations	4095	24570	146070
oxolations	5×4095=20475	9×24570= 221130	19×146070= 2775330

nombre de composés susceptibles d'apparaître par la réaction d'oxolation

Le nombre final d'espèces potentielles (3194119) est impressionnant et le phénomène est donc difficile à modéliser.

### 2.2.6. Conclusion

Tous ces hauts polymères sont électrochimiquement inertes et présentent une faible solubilité due à la stabilité du (des) cycle(s) à quatre atomes. L'apparition irréversible de ces colloïdes dans le film cathodique explique partiellement le déclin d'électroactivité enregistré. Outre l'appauvrissement en chrome électroactif de la solution, les volumes importants de ces composés perturbent la diffusion et pire, s'adsorbent sur des sites de croissance spécifiques<sup>[Smi]</sup>.

## 2.3. Phénomènes catalytiques et Perturbations<sup>[Fra]</sup>

En étudiant chaque étape du processus électrochimique et en effectuant la synthèse des résultats obtenus sur différents bains de chrome trivalent, Franklin a déterminé les principales causes de perte d'efficacité et d'amélioration des performances des bains. Il s'agit en premier lieu des phénomènes d'adsorption et en second lieu de la formation de paires d'ions.

### 2.3.1. Adsorption

#### 2.3.1.1. Adsorption défavorable au dépôt

L'adsorption défavorable regroupe deux phénomènes différents:

- le *blocage*: l'adsorption d'espèces encombre les sites où le métal est susceptible de se déposer. Les additifs organiques s'adsorbent sur les clusters en formation et les empêchent de grossir;
- la *formation d'une capacitance*: nous avons mis en évidence dans le chapitre 1 la variation alternative de charge suite à l'adsorption de particules chargées ou non. Dans les bains aqueux de chrome trivalent, l'adsorption d'hydrogène en surface constitue une couche non conductrice du courant<sup>[Rou2]</sup>. La formation d'un film d'un film colloïdal, hydrophobe, insoluble et irréductible modifie l'énergie interfaciale de la cathode et perturbe la nucléation, la croissance et donc l'électrocristallisation des dépôts.

### 2.3.1.2. Adsorption favorable, adsorption induite

Un ligand peut former au moins un pont ionique avec le substrat par adsorption induite: le transfert d'électrons de l'interface vers le complexe est alors plus facile. Certains ions non pontants introduits en solution catalysent la perte de deux molécules, l'une provenant du complexe et l'autre étant probablement adsorbée sur la surface du substrat. Par exemple, en présence de perchlorate, le départ de deux molécules d'eau facilite le dépôt du nickel ou du cobalt.

L'adsorption induite est utilisée de manière volontaire pour améliorer certains dépôts. Ainsi, les agents nivelants utilisés dans les bains de nickel (II) permettent de multiplier les supports de croissance (noyaux). Nous montrerons ultérieurement que l'acide borique introduit dans les bains de chrome trivalent joue un rôle important au niveau du pontage.

### 2.3.2. Paires d'ions

Des paires d'ions se forment parfois entre l'espèce électroactive et une molécule en solution chargée positivement qui s'adsorbe facilement à la surface. Le transfert d'électron par pontage est alors plus rapide. Même si les risques d'emprisonnement de l'espèce chargée sont élevés, ce processus est sélectif et n'affecte pas la réduction du proton.

Des catalyseurs de formation de paires d'ions (*electron-bridging catalysts*) comme le thiocyanate ou les sulfonates organiques sont largement utilisés. L'azide ( $\text{NaN}_3$ ) peut également être employé.

L'ion ammonium qui forme largement des paires d'ions est souvent introduit dans les bains de chrome trivalent.

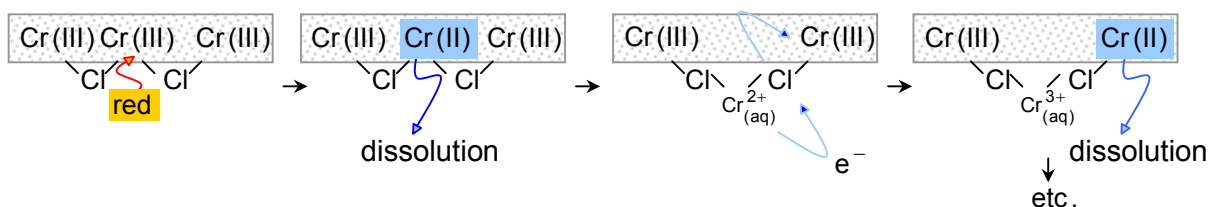
## 3. Composés classiques des bains de chrome trivalent

Connaissant davantage le comportement des différents ions dans les solutions de chrome trivalent, nous allons maintenant en étudier les différents composants et leurs rôles respectifs.

### 3.1. Sel de chrome trivalent

Le chrome électroactif peut être introduit sous forme d'alun, de sulfate (décahydrate) ou de chlorure (hexahydrate) en raison de leurs propriétés intéressantes (conductivité en solution élevée, coût faible, etc.). On peut également utiliser le chlorate, le nitrate, l'acétate, le sulfamate ( $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$ ) ou encore le thiocyanate.

Le chlorure de chrome trivalent est peu soluble dans l'eau et un agent réducteur en faible quantité permet de le dissoudre rapidement.



*dissolution du chrome trivalent en présence d'un agent réducteur: intermédiaire bivalent et hydrolyse rapide*

Notons que le bain EMSE, dont la méthode de préparation sera détaillée plus loin, produit le chrome trivalent in situ à partir de chrome hexavalent et ne connaît par conséquent pas ce problème de dissolution.

### 3.2. Agents complexants

Le mécanisme d'action du ligand L n'est pas exactement connu, mais nous émettrons deux hypothèses qui nous semblent des plus raisonnables:

- une approche "globale". L complexe le cation de chrome trivalent beaucoup plus rapidement que l'eau et forme un complexe beaucoup moins stable thermodynamiquement que le complexe de Werner. L prévient alors de la complexation par l'eau et se détache facilement lors de l'étape de réduction;
- une approche "locale". Au voisinage de la cathode, L complexe le chrome et forme une paire d'ion avec le substrat tout en se détachant également facilement lors de la réduction. La paire d'ions permet le pontage ionique de l'espèce chromée et facilite par conséquent le transfert d'électrons. Cette deuxième hypothèse est beaucoup moins contraignante vis-à-vis du ligand. Elle est séduisante car elle permet d'expliquer la baisse très rapide de l'électroactivité avec le temps par l'adsorption croissante de produits de l'oliation et de l'oxolation sur les sites de croissance, empêchant du même coup tout pontage. Nous verrons également qu'elle apporte d'autres explications lorsque nous analyserons le bain EMSE par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR.

Parmi les complexants classiques, on peut citer:

- les *aminoacides*. La glycine (acide aminoacétique) et l'acide aspartique sont fréquemment employés mais l'alanine, l'arginine, l'asparagine, l'acide glutamique, l'homosérine, ainsi que tous les peptides peuvent convenir;
- les *acides carboxyliques aliphatiques*. Les acides formique HCOOH, acétique CH<sub>3</sub>COOH et oxalique (COOH)<sub>2</sub> très usités forment des dépôts épais microfissurés<sup>[Dua]</sup>. Les acides malique CHOH(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>, tartrique (CHOHCOOH)<sub>2</sub>, citrique et nitroloacétique ainsi que l'EDTA ne sont employés qu'en chromage décoratif (dépôts peu épais). L'acide formique est plus actif et permet d'abaisser la concentration de complexant, mais au trop fortes concentrations, il favorise l'adsorption des produits de l'oliation et de l'oxolation, réduisant l'efficacité du bain et la qualité des dépôts<sup>[lbr]</sup>. Les amides sont davantage sujets à oliation que les carboxylates;
- les *thiocyanates* et la *thiourée* donnent des dépôts riches en soufre et des textures striées mais sans micro-fissures.

En outre, le ligand répond à divers critères fixés par les cahiers des charges: stabilité suffisante pour éviter le dépôt d'oxydes aux zones de fortes densités de courant mais pas trop importante pour retraiter plus facilement les effluents. Le complexant et les composés qu'il est susceptible de former ne doivent pas être toxiques.

### 3.3. Agents tampons

Comme indiqué précédemment, la réaction cathodique majoritaire en milieu aqueux acide est la réduction du proton. Ce dernier est consommé et le pH croît lentement à mesure que l'on utilise le bain, ce qui a indubitablement des répercussions sur les concentrations des autres espèces et les aspects finaux des dépôts.

Notons également qu'en régime stationnaire, le pH au voisinage immédiat de la cathode compris entre 8 et 9 nécessite l'usage d'un agent tampon afin de minimiser les brusques variations de pH dans cette zone.

Il a été constaté expérimentalement que l'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, en plus de convenir, améliore le pouvoir couvrant et l'efficacité à faible concentration même si lorsque la concentration augmente (>0,2mol.L<sup>-1</sup>), le rendement chute et les dépôts deviennent nodulaires et peu durs<sup>[Hsi]</sup>.

L'hypophosphite<sup>[Hwa]</sup>, le glutamate de sodium, le trishydroxylaminométhane (qui contrôle simultanément le pH et la concentration en ions) et l'HEPES (acide N-2-hydroxyéthylpiperazine-N-2-éthanesulfonique) assurent également une stabilité accrue au bain.

### 3.4. Sels conducteurs

Les ions de chrome (III) ne sont pas très mobiles; l'ajout de sels conducteurs n'influe pas sur la réduction du proton, ce dernier étant déjà exceptionnellement mobile (voir chapitre 1, section 1.1.1.), mais il améliore donc l'efficacité et minimise les pertes de courant.

Les halogénures d'ammonium, de sodium et de potassium sont classiquement utilisés, avec une préférence pour les premiers car  $\text{NH}_4^+$ , qui forme en outre facilement des paires d'ions, régénère à l'anode une partie de l'acide chlorhydrique régulant du même coup la formation du chlore à l'anode grâce à la réaction



En outre, il est expérimentalement démontré que les ions ammonium augmentent le pouvoir couvrant et l'efficacité. Pour augmenter davantage l'efficacité, les mélanges industriels optimisent également le rapport  $\frac{\text{conductivité}}{\text{solubilité}}$ .

### 3.5. Autres agents

Dans la plupart des bains, un tensioactif est ajouté à la solution afin de diminuer la taille des bulles qui sont responsables à la fois d'une perte de solution par entraînement et de la formation de piqûres consécutives à l'adsorption d'hydrogène à la surface des dépôts. Les brillanters organiques deviennent rapidement peu efficaces, car ils s'oxydent très facilement<sup>[ECO]</sup>.

Notons qu'il existe d'autres types d'ajouts utilisés en laboratoire comme dans l'industrie.

- Le méthanol<sup>[Ibr]</sup> est un agent désagrégant: il rallonge la durée de vie du bain en stabilisant les intermédiaires désirables, c'est à dire les oligomères de faible taille qui s'adsorbent ensuite rapidement sur les sites de croissance. En outre, il change la taille des sphères de solvatation et réduit ainsi la production d'hydrogène. De par ses propriétés acido-basiques, il prévient également les variations brutales de pH. Il existe d'autres agents désagrégants d'efficacité moindre comme l'éthanol, le tertibutanol ou l'acétone.
- Les sulfites  $\text{SO}_3^{2-}$  comme certains ions métalliques<sup>[Tom1]</sup> permettent d'éliminer le chrome de degré d'oxydation supérieur à 3.
- Les acides organiques HPW, HPMo, HSiMo, HBW ou HAsW accroissent également le pouvoir couvrant des bains<sup>[Cro]</sup>.

### 3.6. Exemples de formulations

Les bains de chrome trivalent sont essentiellement utilisés pour le chromage décoratif. En effet, leur formulation est beaucoup plus complexe que celle des bains de chrome hexavalent et il existe de nombreux phénomènes limitant l'utilisation industrielle du chrome trivalent épais: les particules co-déposées, l'aspect nodulaire des dépôts, la diminution rapide de la vitesse de dépôt avec le temps, la détérioration rapide de la brillance des dépôts, etc.

Cependant, il existe de nombreuses formulations brevetées qui décrivent l'obtention de chrome dur épais. Plusieurs familles de bains sont répertoriées, mais toutes s'articulent à peu près sur les quantités suivantes.

composition chimique	chrome (III)	complexant	sels conducteurs	agent tampon	agent mouillant
	20-70g.L <sup>-1</sup>	1,5-2,8mol.L <sup>-1</sup>	1-1,5mol.L <sup>-1</sup>	30-40g.L <sup>-1</sup>	0,5-2,0mL.L <sup>-1</sup>
paramètres physiques	pH	température	densité		
	0-3	25-55°C	10-125A/dm <sup>2</sup>		

composition moyenne des bains de chrome industriels<sup>[And]</sup>

Les premiers bains chlorures ont été développés par Albright et Wilson en 1975 et sont plus efficace et plus économiques.

Les bains bi-compartmentés à base de sulfate de chrome ont été commercialisés par Canning en 1981. En l'absence de chlorures dans le bain, le chrome trivalent est oxydé à l'anode. Pour éviter une contamination du bain, l'anode est isolée par une membrane sélective empêchant le chrome hexavalent produit de rejoindre la cathode. Le compartiment anodique contient alors très souvent une solution d'acide sulfurique.

Les formulations (du compartiment cathodique, dans le cas des bains sulfates) sont résumées ci-dessous.

	bains sulfates <sup>[Egu]</sup>	bains chlorures <sup>[Son]</sup>	
Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .10H <sub>2</sub> O	160g.L <sup>-1</sup>	—	sel de chrome
CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	—	110g.L <sup>-1</sup>	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30g.L <sup>-1</sup>	35g.L <sup>-1</sup>	
NH <sub>4</sub> Br	130g.L <sup>-1</sup>	10g.L <sup>-1</sup>	sels conducteurs
KCl	210g.L <sup>-1</sup>	35g.L <sup>-1</sup>	
NH <sub>4</sub> Cl	—	80g.L <sup>-1</sup>	
NH <sub>4</sub> HCOO	30g.L <sup>-1</sup>	40g.L <sup>-1</sup>	complexants
acide glycolique	75g.L <sup>-1</sup>	—	
NaCH <sub>3</sub> COO	—	15g.L <sup>-1</sup>	
dodécylsulfate de sodium/Triton <sup>®</sup> X-100	environ 0,1mL/L	environ 0,1mL/L	tensioactif

Les différents types de formulation sont dénommés par le complexant utilisé car c'est ce dernier qui confère au dépôt ses principales propriétés.

### 3.6.1. Bains de type glycine/acide glycolique<sup>[Sek]</sup>

C'est en 1961 que Du Pont introduit le premier bain à base de glycolates (HOCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>). Parmi les formules récentes, le brevet américain n°5560815 fait état d'un procédé utilisant une anode en titane, tantale, zirconium ou niobium recouverte d'oxyde d'iridium. Anolyte et catholyte sont séparés par une membrane d'échange cationique en Nafion<sup>®</sup> 117. Les formulations recommandées sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

compartiment	cathodique				anodique	
	CrCl <sub>3</sub>	HOOCCH <sub>2</sub> OH	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
formule 1	160g.L <sup>-1</sup>	115g.L <sup>-1</sup>	45g.L <sup>-1</sup>	55g.L <sup>-1</sup>	170g.L <sup>-1</sup>	130g.L <sup>-1</sup>
formule 2	125g.L <sup>-1</sup>	90g.L <sup>-1</sup>	30g.L <sup>-1</sup>	80g.L <sup>-1</sup>	170g.L <sup>-1</sup>	200g.L <sup>-1</sup>

L'acide glycolique peut être remplacé par l'acide citrique (à hauteur de 95g.L<sup>-1</sup>) moins efficace, la solution étant plus difficile à réduire. La dureté de ces dépôts augmente avec la température du bain ou lorsque la densité de courant diminue<sup>[Las]</sup>.

### 3.6.2. Bains de type hypophosphite

Les bains hypophosphites fonctionnent à des pH relativement élevés. Lorsque la température et/ou le pH sont élevés, les dépôts sont noduleux et micro-fissurés. Les



fluorures stabilisent le bain à haute température. L'ajout d'ions sulfures  $S^{2-}$  augmente la vitesse de dépôt<sup>[War]</sup>. La formulation recommandée dans les bains hypophosphite est la suivante<sup>[Hwa]</sup>.

composition chimique	CrCl <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	NaF	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
	30-60g.L <sup>-1</sup>	195g.L <sup>-1</sup>	320g.L <sup>-1</sup>	5g.L <sup>-1</sup>	10-15g.L <sup>-1</sup>
paramètres physiques	pH	température	densité	anodes	
	2-5	25-35°C	2-50A/dm <sup>2</sup>	C <sub>gr</sub> ou Ti platiné	

### 3.6.3. Bains de type thiocyanate

Le domaine de brillance est peu étendu du fait de la polarisation importante à la cathode. A faible densité de courant, faible concentration en chrome et/ou faible pH, les dépôts sont fortement striés et sont globulaires à forte densité. Une concentration en thiocyanate plus importante augmente la brillance mais diminue le pouvoir de pénétration.

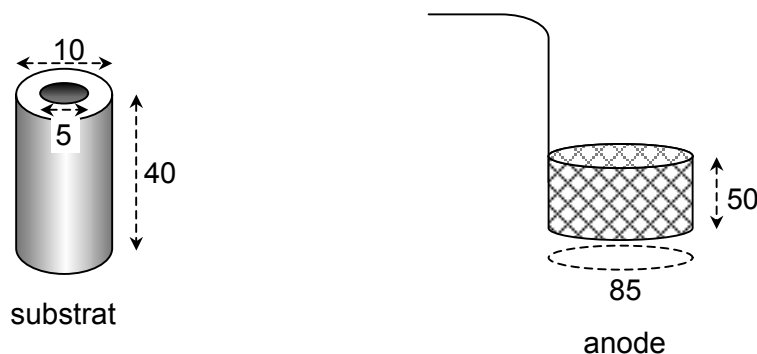
Les bains thiocyanates employés à l'échelle pilote<sup>[Bar]</sup> sont préparés

- à partir de perchlorate de chrome (Cr[ClO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>) et de thiocyanate de sodium. On y ajoute alors du perchlorate de sodium ainsi que des thiocyanates de potassium et de sodium pour en améliorer la conductivité;
- à partir de chlorure de chrome et de thiocyanate de sodium, KCl augmentant alors la conductivité;
- à partir de sulfate de chrome et de thiocyanate de sodium, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou plutôt K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (qui forme des paires d'ions étant le(s) sel(s) conducteur(s), solution la moins onéreuse: le bain contient environ 30g.L<sup>-1</sup> de sulfate de chrome, 15g.L<sup>-1</sup> de thiocyanate et son pH est compris entre 3 et 4<sup>[Flo]</sup>.

composition chimique	Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Na(NCS)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	surfactant FC98® (3M)
	10-90g.L <sup>-1</sup>	3-73g.L <sup>-1</sup>	200g.L <sup>-1</sup>	60g.L <sup>-1</sup>	0,1g.L <sup>-1</sup>
paramètres physiques	pH	température	densité	anodes	
	2-4	25-35°C	2,5A/dm <sup>2</sup>	C <sub>gr</sub> +enveloppe PP	

## 4. Etude expérimentale des bains de chrome trivalent

Cette courte section a pour but de détailler les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés pour réaliser notre étude.



côtes des cathodes et anodes utilisées en mm

Dans la littérature, les substrats rencontrés sont classiquement en fer, nickel, aluminium ou acier. Nous avons choisi un acier ordinaire non allié XC38 (0,38% de carbone, NF A 02-001) en raison de son coût peu élevé. Le substrat est poli manuellement puis convenablement

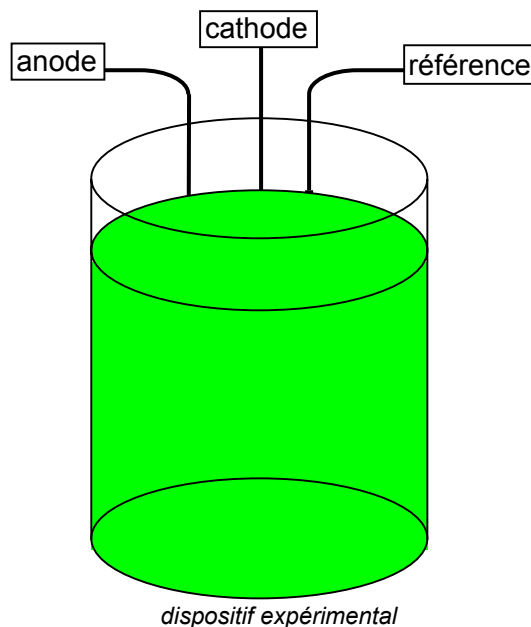
dégraissé à l'acétone. Une électrodissolution dans l'acide sulfurique à 20% à température ambiante active la surface avant dépôt.

Pour éviter l'appauvrissement du bain, nous avons chromé sur des volumes relativement importants (2 à 5L). L'anode inerte choisie est en titane recouvert d'oxyde d'iridium. Les chlorures sont plus faciles à oxyder que le chrome trivalent et leur présence en concentration supérieure à 0,9M prévient la pollution du bain par le chrome hexavalent à l'anode. En outre, les chlorures sont des ions activateurs de dépôt (voir chapitre 1).

Nous avons déposé

- en mode galvanostatique G: la différence de potentiel entre anode et cathode est maintenue constante et le courant circulant à l'équilibre entre ces deux électrodes est lui-même constant. Le galvanostat choisi est le modèle Microlab MX 12V-100A fourni par Micronics Systems;
- en mode potentiostatique P: nous souhaitons contrôler parfaitement le potentiel cathodique. Or, dans un montage à deux électrodes, le courant circule entre les électrodes où les réactions chimiques font varier les potentiels cathodique et anodique au gré des changements locaux de composition, pH, etc, même si la différence de potentiel entre anode et cathode est constante. Ainsi, maintenir le potentiel cathodique fixe ne peut se faire qu'à l'aide d'un montage comprenant une électrode de référence dans laquelle aucun courant ne passe et dont le potentiel reste identique et stable quelles que soient les réactions chimiques et électrochimiques en solution.

L'électrode de référence au calomel saturée de type Radiometer Analytical XR150 (batch 277-11) utilisée est coudée. Elle est placée à proximité de la cathode afin d'éviter que l'agitation ou les changements de conductivité n'affectent la différence de potentiel entre cathode et électrode de référence. Le potentiostat employé est le modèle RDG TIP 676 de chez Micronics Systems.



## 5. Bain Tri-Chrome® Plus fourni par Atotech (TCP)

### 5.1. Préparation

Conçu pour répondre aux conflits opposant la puissante agence de sécurité *Occupational safety and health administration* OSHA aux industriels américains, le procédé en chrome trivalent TCP<sup>[Ato]</sup> exempt de chrome (VI) permet de réaliser des dépôts décoratifs et ne

nécessite pas l'achat d'équipements onéreux, car les paramètres de sa mise en œuvre diffèrent peu du procédé classique à l'acide chromique. Cependant, comparé à ce dernier procédé, notons qu'industriellement, le suivi en concentrations du bain est beaucoup plus délicat et que la couleur des dépôts décoratifs est très différente.

Ce procédé est peu sensible aux coupures de courant (contrairement aux bains de chrome hexavalent où la passivation constitue un problème sérieux), il produit peu de boues et améliore sensiblement pouvoir de pénétration et vitesse de dépôt.

composition chimique		paramètres physiques		suivi analytique	
additif <sup>®</sup> TCP	400-460g.L <sup>-1</sup> (400)	pH	2,3-2,9 (2,6)	cuivre	<20ppm
stabilisant <sup>®</sup> TCP	55-80mL.L <sup>-1</sup> (65)	température	27-43°C (31)	zinc	<50ppm
régulateur <sup>®</sup> TCP	0,5-5mL.L <sup>-1</sup> (2)	D <sub>C</sub> <sub>anodique</sub>	5A/dm <sup>2</sup>	nickel	<200ppm
correcteur <sup>®</sup> TCP	3mL.L <sup>-1</sup>	D <sub>C</sub> <sub>cathodique</sub>	10A/dm <sup>2</sup>	fer	<500ppm
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	60-65g.L <sup>-1</sup> (63)	anodes	graphite spécial	plomb	<20ppm

*fourchettes conseillées (préférentiel entre parenthèse) pour le bain TCP*

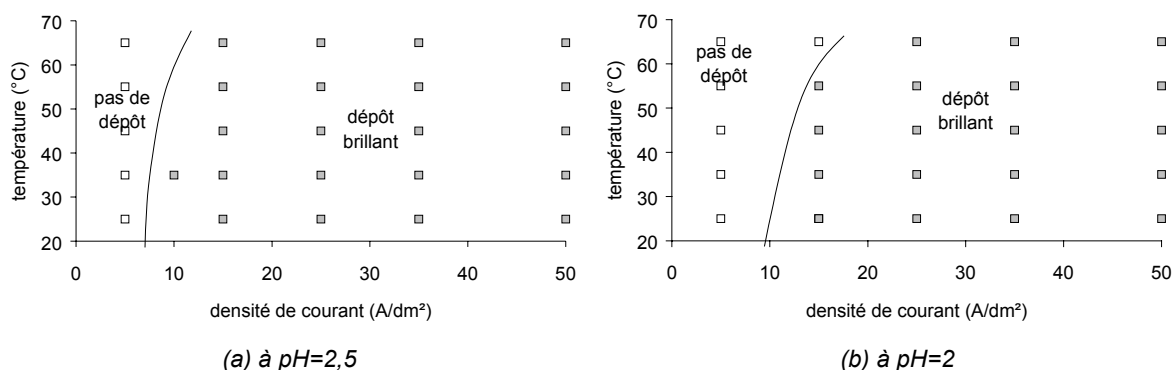
Le bain contient un mélange de sels conducteurs (sulfates d'ammonium et alcalins), de sels de chrome trivalent tel que [Cr<sup>(III)</sup>]=20-23g.L<sup>-1</sup>, des complexants de type formiates (HCOOH, NaCOOH, KCOOH, NH<sub>4</sub>COOH...), de l'acide borique et un tensioactif. Les divers ajustements de pH se font par addition d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque.

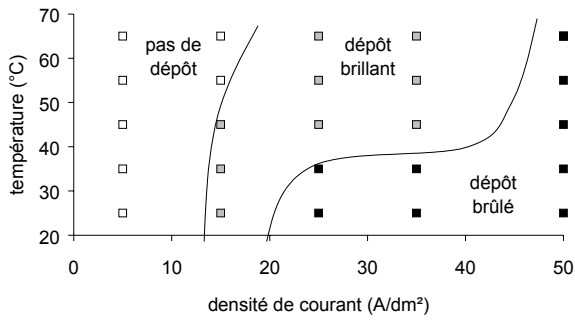
Les paramètres recommandés par Atotech sont intéressants pour obtenir du chrome décoratif, mais ne permettent pas de réaliser des dépôts épais. Nous avons étudié le comportement de ce bain afin de proposer différentes modifications pour améliorer l'aspect des dépôts de chrome dur.

## 5.2. Domaines de brillance

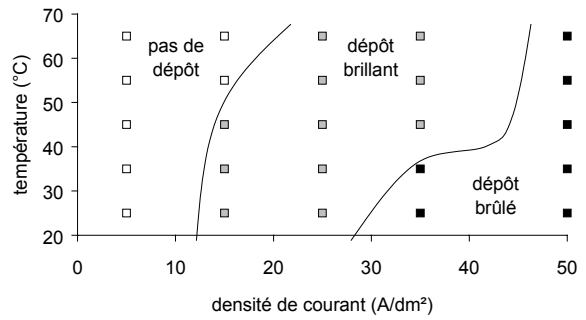
Nous avons réalisé des dépôts de 4 minutes en mode galvanostatique sur 2L de bain. La température de 45-55°C généralement recommandée pour obtenir des dépôts épais donne pour ce bain des dépôts moins noduleux, mais la vitesse de dépôt est assez faible (<1µm/min). Il est plus intéressant pour nous de travailler à basse température. C'est pourquoi nous avons réalisé des dépôts à température ambiante. La variation des densités de courant permet de cerner le domaine de brillance.

Le pH recommandé de 2,5 nous semble trop élevé pour prévenir la formation d'hydroxydes, c'est pourquoi nous avons choisi d'étudier ce bain à des pH plus faibles.

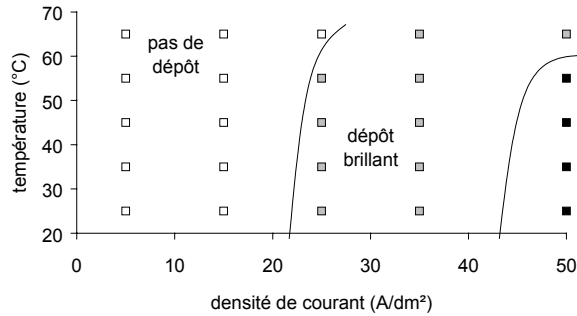




(c) à pH=1,5



(d) à pH=1



(e) à pH=0,5

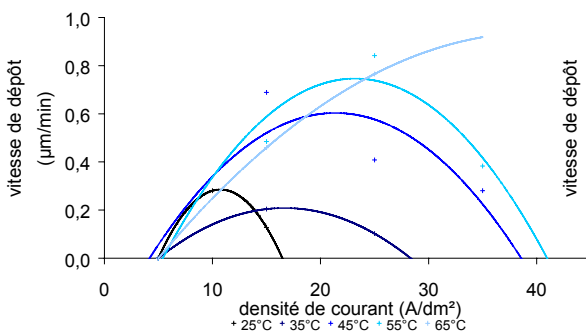
évolution des domaines de brillance des dépôts

De ces courbes, nous pouvons déduire que:

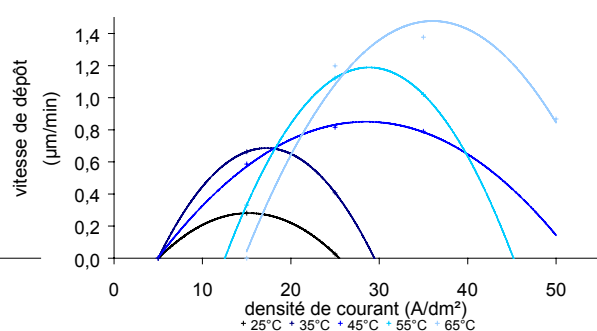
- contrairement à la plupart des métaux, le chrome ne se dépose jamais aux faibles densités, quelles que soient les conditions de dépôt. La densité minimale pour obtenir le dépôt est systématiquement supérieure à 5A/dm<sup>2</sup>, et elle augmente lorsque la température augmente et/ ou le pH diminue;
- à pH<2 et aux fortes densités de courant, le dépôt est constitué de particules noires peu adhérentes. La réduction du chrome est incomplète et on dit que le dépôt est *brûlé*. La zone correspondante se déplace vers les hautes densités de courant lorsque le pH diminue. Elle est si large à pH=1,5 et à faible température et réduit si fortement la zone brillante que ce pH est inintéressant pour déposer le chrome. Le problème s'amenuise lorsque le pH diminue, même si la zone brûlée existe encore.

Le domaine de brillance est vaste au pH recommandé, devient plus étroit aux pH intermédiaires puis s'élargit à nouveau dans une moindre mesure lorsque le pH se rapproche de zéro. Aussi travaillerons-nous à pH élevé comme préconisé dans la notice d'emploi du bain ou à pH très bas.

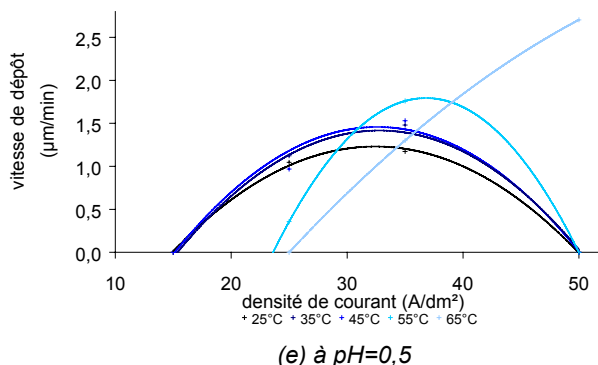
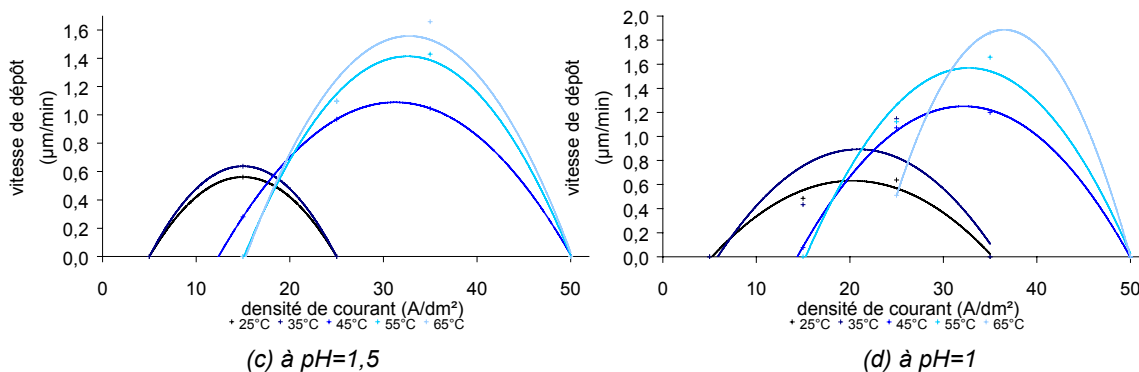
### 5.3. Evolution des vitesses de dépôt avec la densité de courant



(a) à pH=2,5



(b) à pH=2



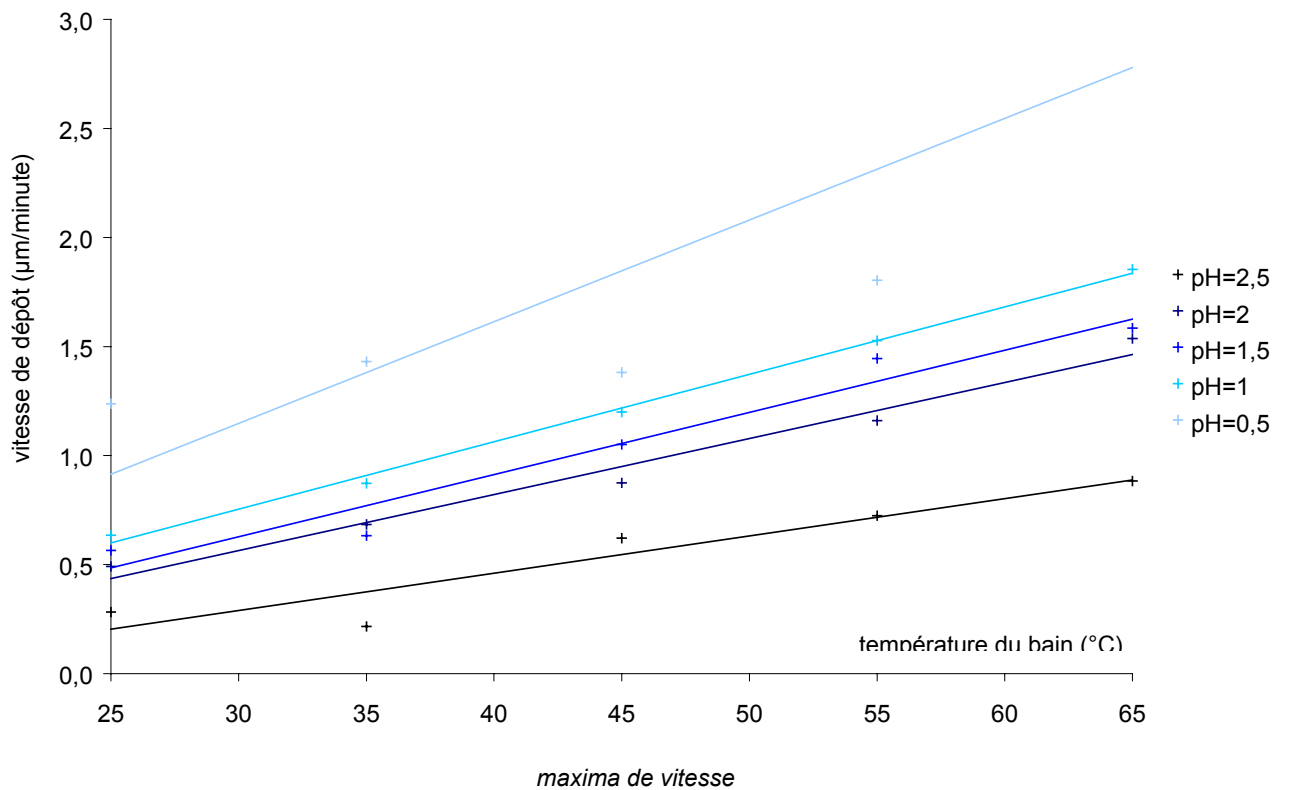
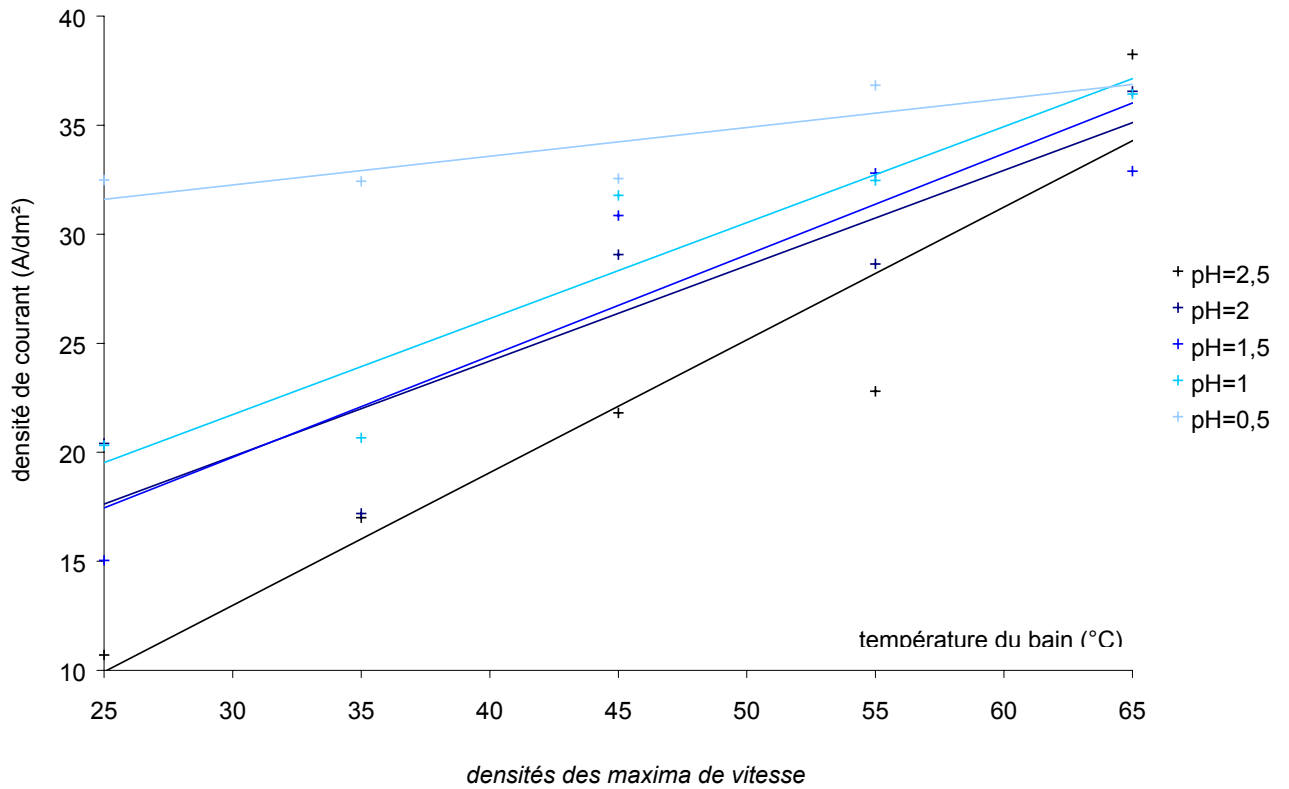
évolution des vitesses de dépôt avec la densité de courant

Chaque point est la moyenne de deux points expérimentaux correspondants à deux essais distincts. La variation de l'épaisseur est estimée par différence de masse, et la vitesse estimée est donc une vitesse moyenne, peu précise.

Les points expérimentaux se répartissent sur des courbes d'allure parabolique présentant des maxima globaux dont les abscisses (densités des maxima) et les ordonnées (vitesses des maxima) évoluent linéairement avec la température à pH fixé. La pente des densités semble cependant s'atténuer lorsque le pH diminue.

Les résultats montrent ainsi qu'il est plus intéressant de déposer à pH faible et à température élevée dans la perspective d'un chromage dur. En outre, une variation de température fait varier la densité du maximum de vitesse davantage à pH élevé qu'à pH faible.

En réalité, tout n'est pas si simple, car l'aspect microscopique en coupe des dépôts n'a pas été pris en compte et est très important lorsque les dépôts deviennent plus épais car il participe à nombre de propriétés physico-chimiques comme la résistance à la corrosion, par exemple. L'aspect se détériore rapidement à vitesse élevée: les dépôts sont granuleux au toucher et peu brillants. La vitesse de dépôt très importante est responsable d'une croissance dendritique en "chou-fleur", les interstices emprisonnant la solution électrolytique et fragilisant l'ensemble du dépôt. Cette étude a cependant le mérite de définir des zones de travail qui semblent plus favorables pour réaliser des couches de chrome épaisses.

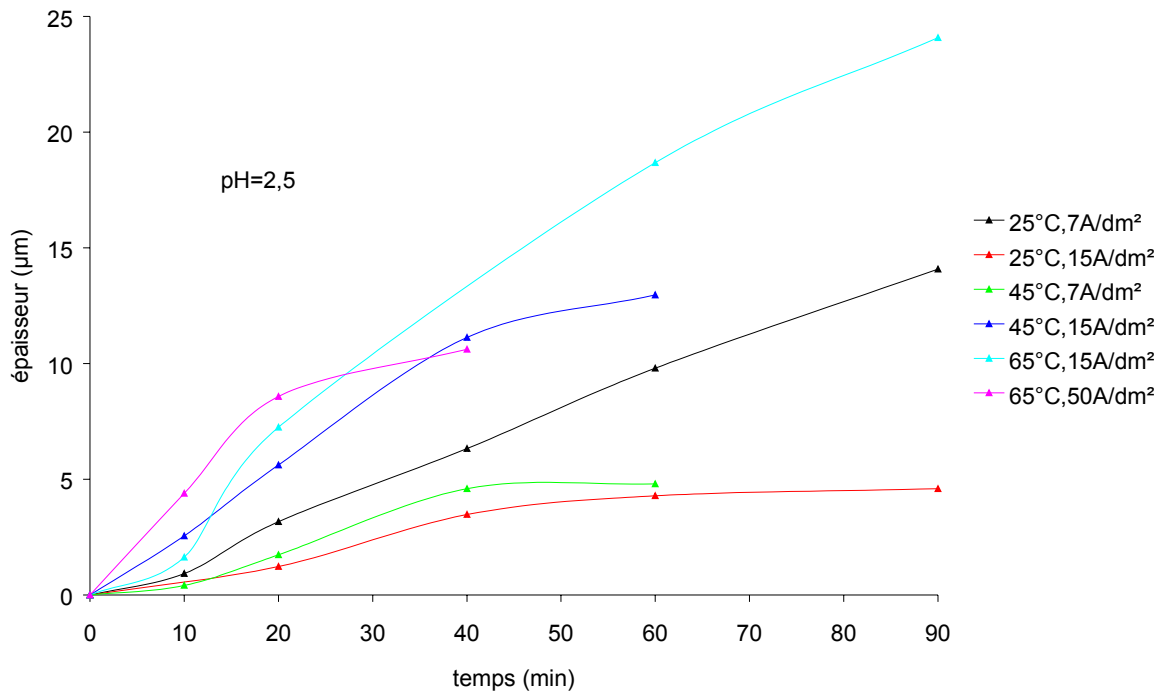


#### 5.4. Etude de dépôts épais

Pour essayer de compléter les résultats précédents, nous avons accompagné ceux-ci de photos de dépôts épais ( $\geq 50\mu\text{m}$ ) en coupe polis. L'obtention de tels dépôts en mode G est difficile car le dépôt croît jusqu'à une épaisseur limite déterminée. En préambule, nous avons donc étudié la variation de l'épaisseur avec le temps.

5.4.1. Evolution de l'épaisseur

5.4.1.1. A pH élevé



Les courbes expérimentales présentées ci-dessus ont un point commun: elles attestent toutes d'un retard à la croissance (caractérisé par un point d'inflexion). Il ne peut s'agir du régime transitoire dont la durée de formation est beaucoup plus brève. Cependant, deux modèles peuvent être proposés pour décrire la forme de ces courbes.

- Etant donné l'aspect capacito-résistif de la double couche, cette dernière se comporte normalement comme un circuit (R,C) en série que l'on charge, et l'intensité perçue s'écrit  $i=i_0(1-e^{-t/\tau})$  où  $\tau=RC$ , soit une épaisseur de dépôt d'après la loi de Faraday

$$e_{\infty} = \frac{Mti}{nF} \propto t \times (1 - e^{-t/\tau})$$

- Nous pourrions également utiliser le modèle de croissance établi au chapitre 1 par Avrami [Fa]. Ce modèle prévoit une évolution du volume déposé  $v=v_0(1-\exp(-Bt^k))$  où B et k sont des constantes expérimentales, soit une épaisseur variant de la même façon. Ce dernier modèle explique le retard à la croissance par un exposant k élevé.

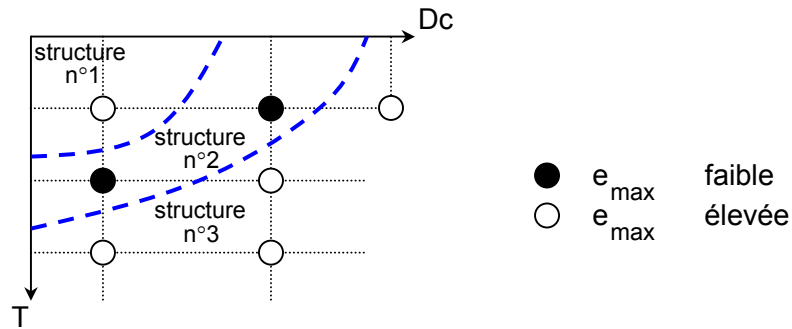
Dans les deux cas, nous retrouvons un résultat connu : l'épaisseur atteint une limite finie  $e_{max}$ . Expérimentalement, nous distinguerons deux familles de courbes: celles qui atteignent une épaisseur limite faible (entre 4 et 6μm) et celles qui atteignent une épaisseur limite élevée (10 à 14μm). Au sein de ces familles, l'équilibre et l'épaisseur maximum sont plus rapidement atteints dans certaines conditions de densité et de température.

famille	conditions
$e_{max}$ faible	25°C, 15A/dm² "<" 45°C, 7A/dm²
$e_{max}$ élevée	25°C, 7A/dm² "<" 45°C, 15A/dm² "<" 65°C, 15A/dm² "<" 65°C, 50A/dm²

Le signe "<" signifie que  $e_{max}$  est atteint plus rapidement dans les conditions de droite que celles de gauche

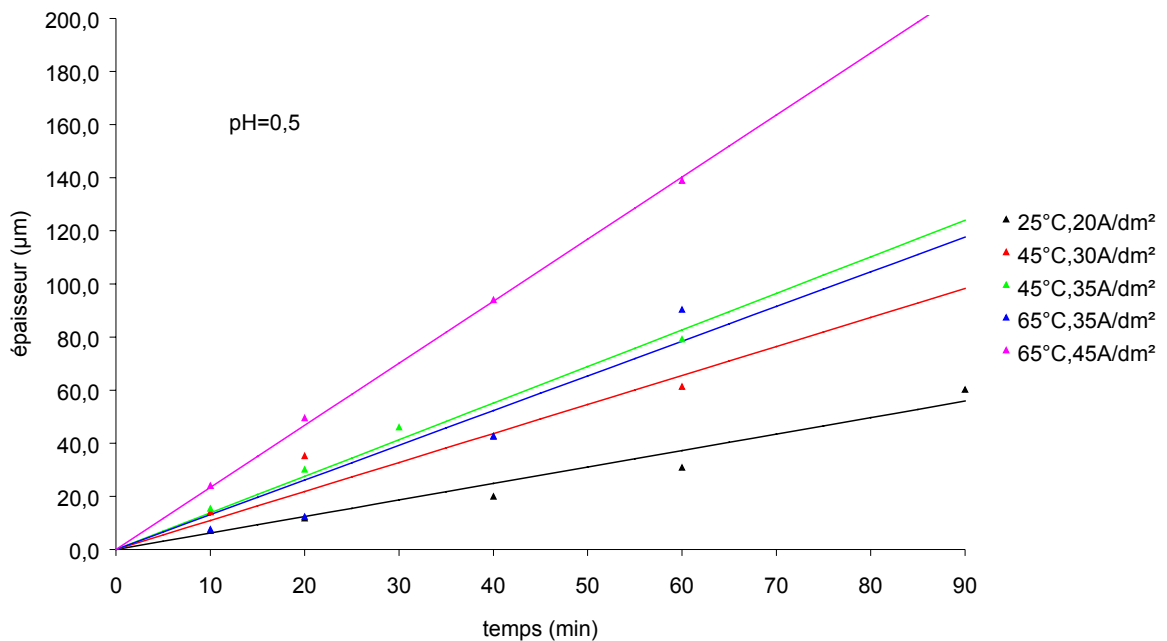
Ainsi, nous ne pouvons pas savoir a priori quelle va être l'épaisseur maximale d'un dépôt, car celle-ci change avec les différents paramètres de manière chaotique. Remarquons tout de même que si l'intensité d'inhibition (définie au chapitre 1, section 3.4.2.) varie de la même

manière avec la température, nous pouvons alors expliquer la variation d'épaisseur par un changement de structure du dépôt, ceci restant à confirmer par un analyse par rayons X.



Les dépôts dont l'épaisseur théorique semblait intéressante ont fait l'objet d'un temps de dépôt plus long, mais les résultats ont été décevants. Les dépôts sont brûlés, très granuleux et/ou peu adhérents.

#### 5.4.1.2. A faible pH



Sur la même échelle de temps que précédemment, les épaisseurs augmentent apparemment linéairement. Aucun point d'inflexion n'est observé. Les dépôts sont plus brillants, mais les équilibres beaucoup plus lents. Les maxima d'épaisseur seront donc atteints beaucoup plus tardivement.

T (°C)	25	45	45	65	65
Dc (A/dm <sup>2</sup> )	20	30	35	35	45
vitesse (μm/min)	0,60	1,31	1,47	0,99	2,38

vitesse initiales à pH faible

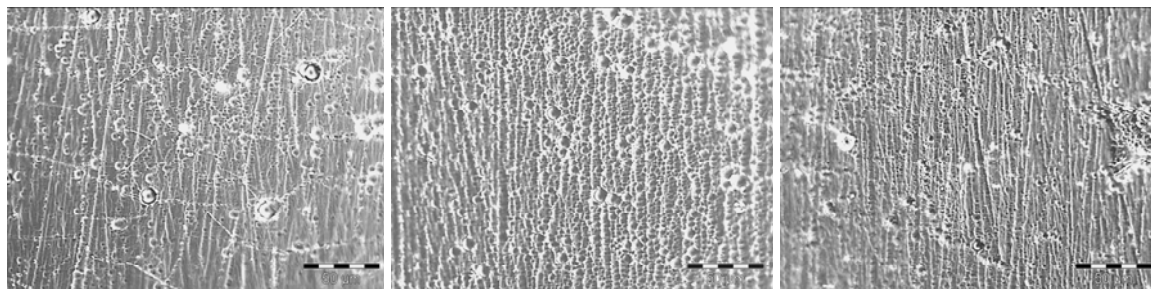
Les vitesses déduites des approximations ci-dessus diminuent lorsque la température augmente et/ou lorsque la densité diminue. Les dépôts sont généralement brillants, même si nous verrons qu'ils sont parfois micro-craqués et que leur adhérence peut être mauvaise.



## 5.4.2. Aspects des dépôts en surface

## 5.4.2.1. A pH élevé (~2,5)

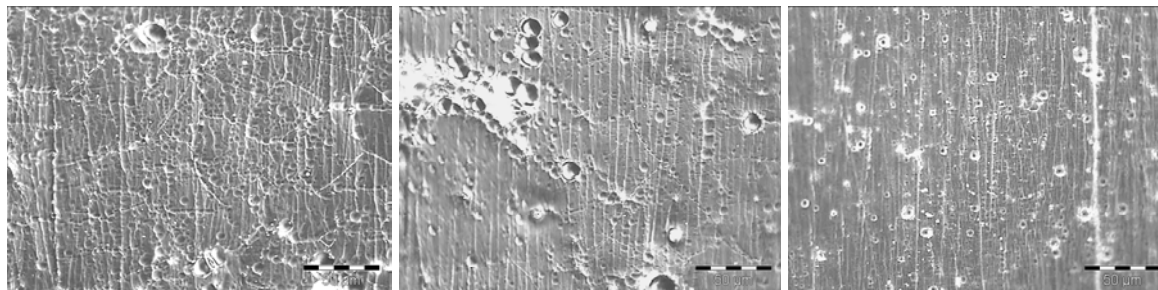
Nous comparons l'aspect de dépôts d'épaisseurs similaires et peu importantes. Lorsque l'épaisseur reste faible, la surface du dépôt est globalement bonne. Le dépôt est fissuré. Les contraintes internes importantes peuvent sans doute être expliquées par une structure/texte cristalline différente de la structure à l'équilibre thermodynamique. A température intermédiaire, le dépôt est très noduleux. Il présente des piqûres à haute température en raison du dégagement d'hydrogène plus important et de la vitesse de dépôt élevée.



surfaces de dépôts de 10 $\mu$ m d'épaisseur réalisés à 7A/dm<sup>2</sup> et 25°C, 15A/dm<sup>2</sup> et 45°C et 15A/dm<sup>2</sup> et 65°C

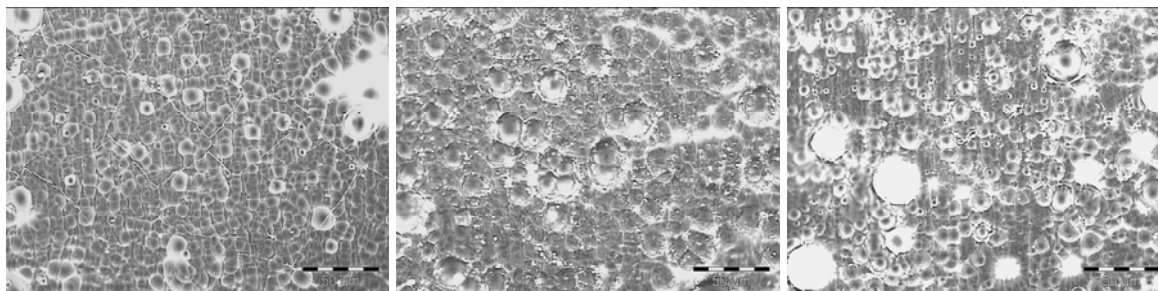
## 5.4.2.2. A faible pH (~0,5)

A faible température, les surfaces des dépôts sont encore fissurées et peu noduleuses. A température intermédiaire, le dépôt est nettement meilleur qu'à pH élevé. Les rares nodules visibles sont cependant beaucoup plus gros. Signalons enfin qu'à haute température, les piqûres sont beaucoup plus nombreuses à pH faible.



surfaces de dépôts de 10 $\mu$ m d'épaisseur réalisés à 20A/dm<sup>2</sup> et 25°C, 35A/dm<sup>2</sup> et 45°C et 45A/dm<sup>2</sup> et 65°C

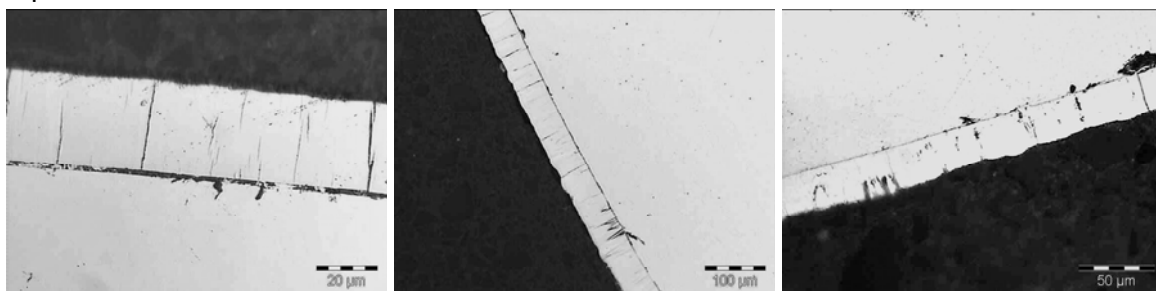
Nous avons déposé des épaisseurs plus importantes (>30 $\mu$ m) à pH=0,5. Il semble que la taille des nodules présente un maximum à température intermédiaire, et que la taille des piqûres devient plus importante quand la température augmente.



surfaces de dépôts de 40 $\mu$ m d'épaisseur réalisés à 20A/dm<sup>2</sup> et 25°C, 35A/dm<sup>2</sup> et 45°C et 45A/dm<sup>2</sup> et 65°C

## 5.4.3. Aspect des dépôts en coupe

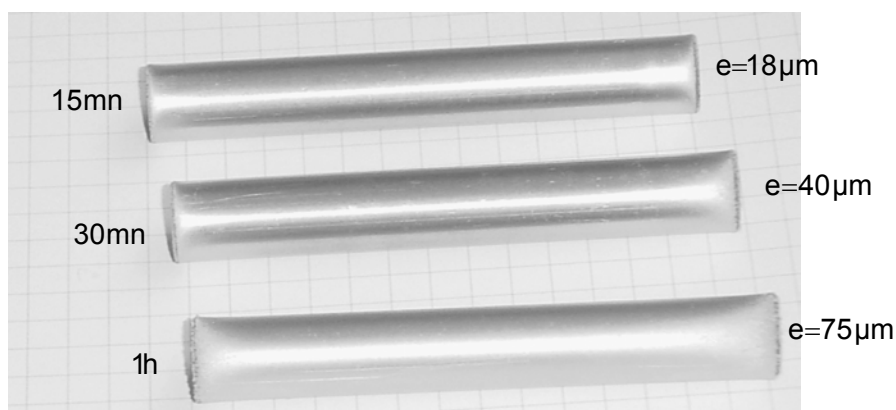
Les dépôts réalisés à pH élevé atteindront très difficilement les  $40\mu\text{m}$ , car la vitesse de dépôt est lente et diminue trop vite. C'est pourquoi nous n'avons pas pu les observer en coupe.



*coupes de dépôts de  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur réalisés à  $20\text{A}/\text{dm}^2$  et  $25^\circ\text{C}$ ,  $35\text{A}/\text{dm}^2$  et  $45^\circ\text{C}$  et  $45\text{A}/\text{dm}^2$  et  $65^\circ\text{C}$*

A faible pH, les dépôts sont certes fissurés sur toute leur épaisseur, mais ils sont compacts, homogènes et réguliers en épaisseur.

Enfin, notons que l'aspect extérieur de ces dépôts est excellent, et ce, d'autant plus que le support possède un état de surface de départ plus fin.



*Aspect de dépôts TCP réalisés à  $\text{pH}=0,5$ ,  $T=55^\circ\text{C}$  et  $45\text{A}/\text{dm}^2$  sur éprouvettes polies P800*

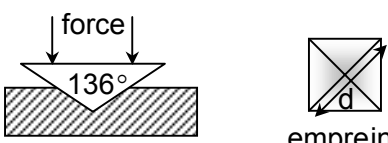
Ainsi, un dépôt à température et densité de courant modérées ( $40-60^\circ\text{C}$  et  $35-45\text{A}/\text{dm}^2$ ) donnera assez rapidement un dépôt de chrome compact et dur. L'augmentation de température conserve l'aspect en coupe, mais privilégie la vitesse au détriment de la dureté. Un bain neuf fonctionnant à  $\text{pH}=0,5$  et  $45\text{A}/\text{dm}^2$  donne des dépôts reproductibles dans la limite d'environ  $10\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  (la fiche technique recommande de ne pas dépasser les  $7-8\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Au-delà, la vitesse de dépôt augmente (de  $1\mu\text{m}/\text{min}$  à  $1,6\mu\text{m}/\text{min}$ ) et les dépôts deviennent dendritiques comme l'illustre la figure ci-dessous et finalement brûlés au bout de  $15\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ .



*exemple de coupe de dépôt réalisé à  $\text{pH}=0,5$ ,  $35\text{A}/\text{dm}^2$  et  $45^\circ\text{C}$  à partir d'un bain après  $10\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  d'utilisation*

## 5.5. Microdureté

Les mesures les plus reproductibles sont obtenues avec l'essai *Vickers*. Il consiste à indenter le matériau pendant 10 à 15 secondes par une pointe pyramidale de diamant de forme caractéristique.



$$HV_m = \frac{m}{S_e} = \frac{m}{\left(\frac{d^2}{2\sin 68^\circ}\right)} = 1,854 \times \frac{m}{d^2}$$

où  $m$  est la masse exercée sur la pointe (25-100g),  $d$  la diagonale de l'empreinte et  $S_e$  la surface de l'empreinte. La profondeur de l'empreinte est  $h = \frac{d}{2\sqrt{2}\tan 68^\circ} \approx \frac{d}{7}$  et l'influence du

support peut être négligée dès lors que  $3h \approx \frac{3}{7}d < e$  où  $e$  est l'épaisseur du dépôt, c'est pourquoi les mesures sont effectuées sur coupes polies. Les mesures en surfaces sont peu significatives même si elles sont intéressantes pour démontrer une éventuelle anisotropie du matériau. Nous avons réalisé nos mesures de microdureté sur un appareil Matsuzawa de type MXT70.

La microdureté des dépôts épais (10 mesures sur trois échantillons) réalisés à faible pH présente un maximum à température intermédiaire, et varie donc de la même manière que la taille des nodules.

pH	Dc (A/dm <sup>2</sup> )	T (°C)	dureté Vickers (100g)
0,5	20	25	480±35
	35	45	750±50
	45	65	582±40

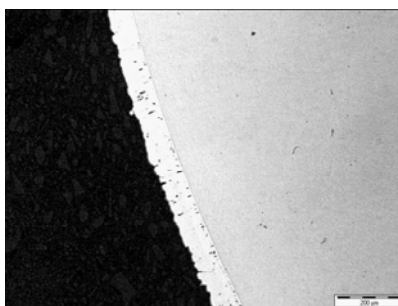
## 5.6. Régénération du bain

Le "vieillessement" prématuré du bain TCP acide le rend inadapté à une utilisation industrielle. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à une possible régénération du bain. Un ajout d'acide borique (50g.L<sup>-1</sup>) n'a rien changé (essai sur cellule de Hull). Un ajout de stabilisant® (20mL.L<sup>-1</sup>) a permis de retrouver l'aspect brillant sur un large domaine, mais cette régénération est éphémère, car très rapidement, le dépôt redevient noduleux et n'adhère plus.

L'addition simultanée de 50mL.L<sup>-1</sup> de méthanol<sup>[lbr]</sup> et de 20mL.L<sup>-1</sup> de stabilisant® a nettement amélioré l'aspect des dépôts: la densité minimale de dépôt repasse de 70A/dm<sup>2</sup> à 45A/dm<sup>2</sup> après ces ajouts et la durée de vie du bain est prolongée de 16Ah.L<sup>-1</sup>, la vitesse de dépôt augmentant à nouveau. Le tableau suivant indique les résultats obtenus après cette première régénération.

échantillon	durée	aspect	épaisseur ( $\Delta m$ )	vitesse de dépôt
n°1	45'	excellent	66 $\mu m$	1,0 $\mu m/min$
n°2	1h30'	excellent	90 $\mu m$	1,3 $\mu m/min$
n°3	45'	excellent	57 $\mu m$	1,5 $\mu m/min$
n°4	1h	quelques piqûres	100 $\mu m$	2,2 $\mu m/min$
n°5	45'	mauvais		

dépôts effectués à  $pH=0,5$ ,  $50A/dm^2$  et  $55^\circ C$  après régénération ( $50mL.L^{-1}$  MeOH,  $20mL.L^{-1}$  stabilisant<sup>®</sup>)



dépôt n°4 en coupe

Ainsi, il se pourrait que le méthanol régénère les espèces électroactives pendant que le stabilisant<sup>®</sup> restaure une large zone de brillance.

Les duretés des dépôts après régénération sont relativement élevées: en effet, les dépôts n°2 et 4 sur lesquels ont été effectuées des mesures sont plus durs encore que les dépôts obtenus à partir du bain neuf ( $856\pm 84$  pour le n°2 et  $861\pm 61$  pour le n°4). L'ajout de méthanol n'a cependant aucun effet direct sur un bain neuf. Aussi, c'est soit l'ajout de stabilisant<sup>®</sup> qui est à l'origine de l'augmentation de la dureté des dépôts, soit il s'agit d'une augmentation naturelle de la dureté liée au vieillissement du bain.

## 6. Etude du bain Atotech/Mac Dermid/Ecole des Mines (AMDE)

Pour mieux comprendre le fonctionnement du bain TCP, nous avons souhaité faire varier le rapport des concentrations de chrome trivalent et de complexant. Pour ce faire, nous avons remplacé l'additif Tri-Chrome<sup>®</sup> par un mélange de sels conducteurs du bain Twilite<sup>®</sup> (Mac Dermid) et d'une solution fabriquée à l'Ecole des Mines dont nous verrons la composition dans une section ultérieure. Nous avons étudié trois bains différents, le bain AMDE simple, le bain AMDE-C contenant davantage de chrome trivalent et le bain AMDE-SC contenant à la fois plus de chrome trivalent et plus de stabilisant Tri-Chrome<sup>®</sup>. Les quantités ont été modulées de la manière suivante:

composé \ bain	bain		
	AMDE	AMDE-C	AMDE-SC
acide borique	30g.L <sup>-1</sup>	30g.L <sup>-1</sup>	30g.L <sup>-1</sup>
sels conducteurs	200g.L <sup>-1</sup>	200g.L <sup>-1</sup>	200g.L <sup>-1</sup>
chrome (III) (solution mère)	25g.L <sup>-1</sup>	50g.L <sup>-1</sup>	50g.L <sup>-1</sup>
stabilisant <sup>®</sup> Atotech	90mL.L <sup>-1</sup>	90mL.L <sup>-1</sup>	180mL.L <sup>-1</sup>
régulateur <sup>®</sup> Atotech	2mL.L <sup>-1</sup>	2mL.L <sup>-1</sup>	2mL.L <sup>-1</sup>
correcteur <sup>®</sup> Atotech	3mL.L <sup>-1</sup>	3mL.L <sup>-1</sup>	3mL.L <sup>-1</sup>

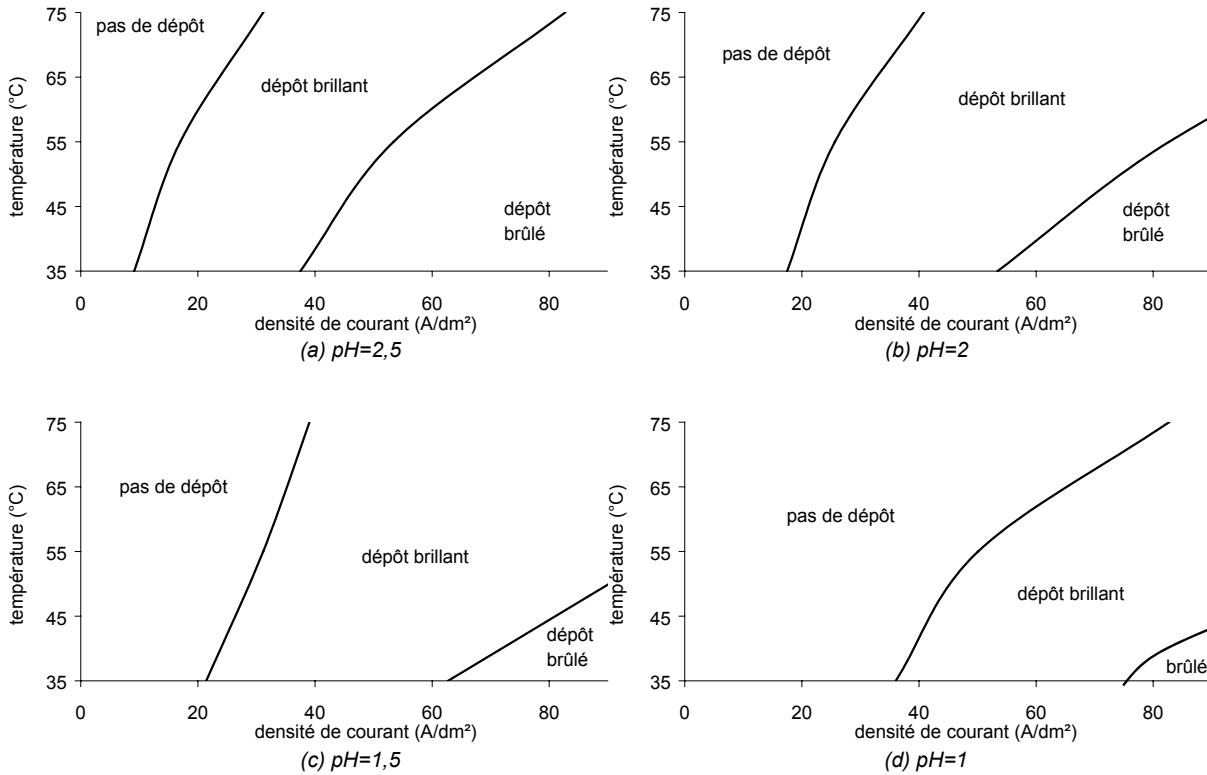
composition des bains AMDE, AMDE-C et AMDE-SC.

L'aspect des dépôts a été étudié sur plaques de cellules de Hull à des pH de 0,5 à 2,5 et à des températures de 35°C à 75°C. Les résultats sont résumés dans les graphiques ci-dessous.

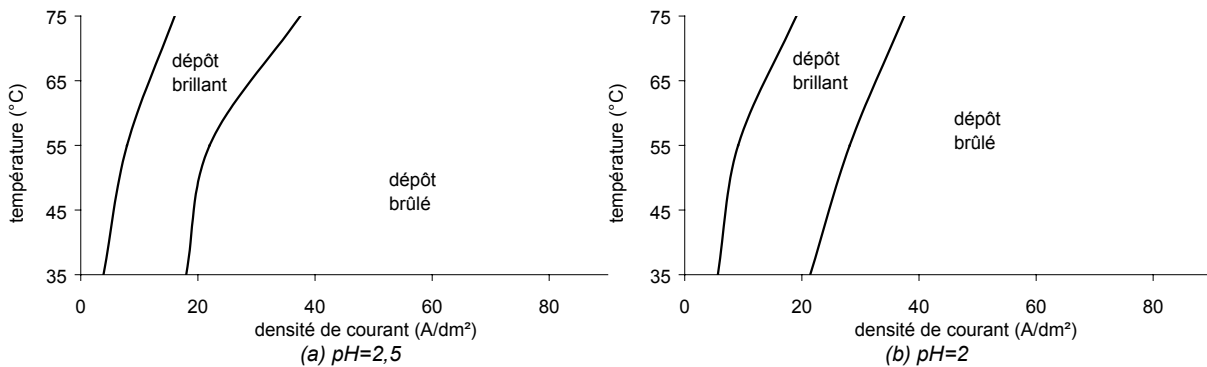
On retrouve des zones identiques dans le sens des densités croissantes

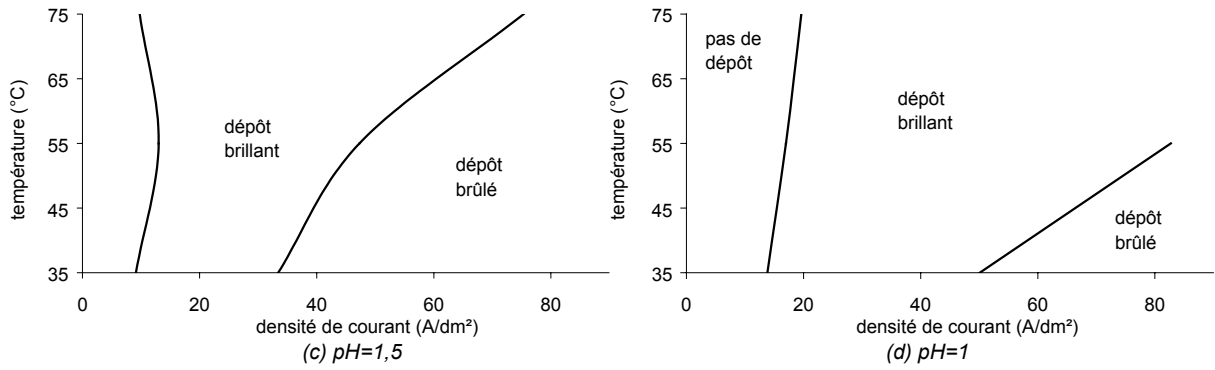
- une zone sans dépôt;
- une zone brillante;
- une zone noire correspondant à un dépôt brûlé.

Nous avons constaté l'apparition à la limite inférieure de dépôt d'une zone noire, bleue ou verte. Cette zone est plus étendue à pH=2 et aux températures élevées, et elle correspond probablement à un dépôt très peu épais de chrome ou de germes de chrome.

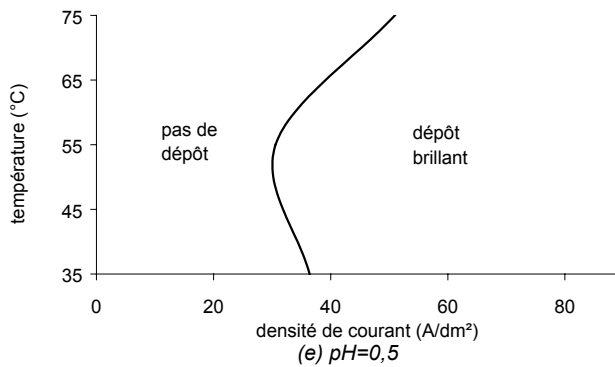
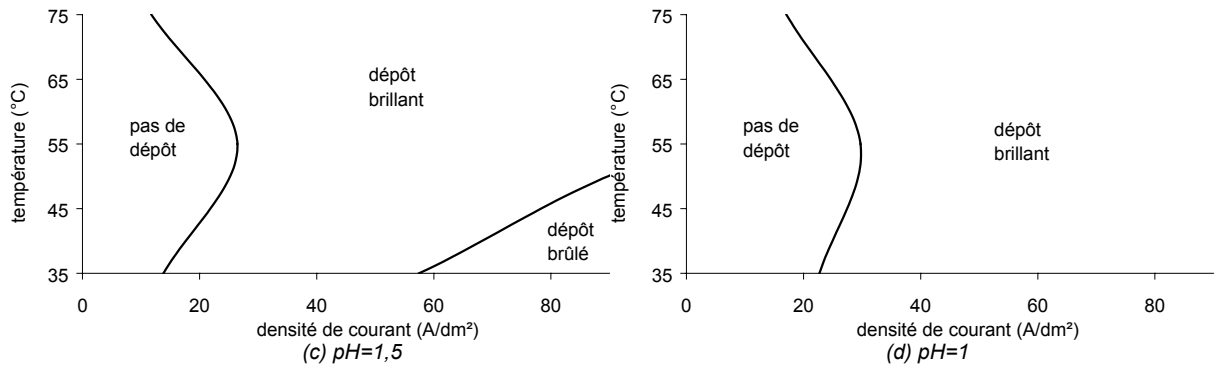
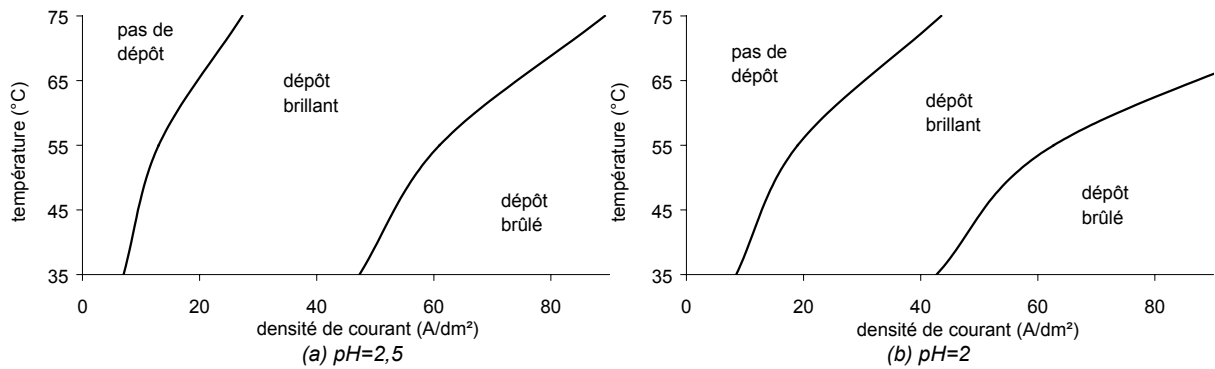


brillance du bain AMDE





brillance du bain AMDE-C



brillance du bain AMDE-SC

L'évolution de la forme générale des courbes séparatrices avec le pH est différente pour les trois bains, mais une tendance globale se dégage cependant: lorsque le pH diminue, les différentes zones se déplacent vers les densités plus élevées: quelle que soit la température, la densité minimale de dépôt augmente lorsque le pH diminue pour tous les

bains, et la zone brûlée se déplace par conséquent très rapidement vers les hautes densités de courant pour finalement disparaître de la gamme étudiée pour le bain AMDE-SC.

A  $\text{pH} \approx 1,5$ , une inversion de courbure élargit la zone brillante aux températures de dépôt élevées. Enfin, à faible pH, la courbure à l'origine est restaurée, voir accentuée. La largeur de la zone brillante est à peu près constante avec le pH pour le bain AMDE, mais elle s'élargit rapidement lorsque le pH diminue dans les bains AMDE-C et AMDE-SC. La zone brûlée du bain AMDE-C est large et ce, quel que soit le pH.

En conclusion de cette étude, il apparaît que les dépôts brillants sont obtenus à moindre densité aux températures classique ( $50^\circ\text{C}$ ) et ambiante.

L'ajout de chrome trivalent

- améliore nettement le pouvoir couvrant;
- élargit la zone de brillance à pH faible et la rétrécit à pH élevé.

Ceci s'explique logiquement par une plus grande disponibilité statistique des espèces réductibles.

L'ajout de stabilisant<sup>®</sup>

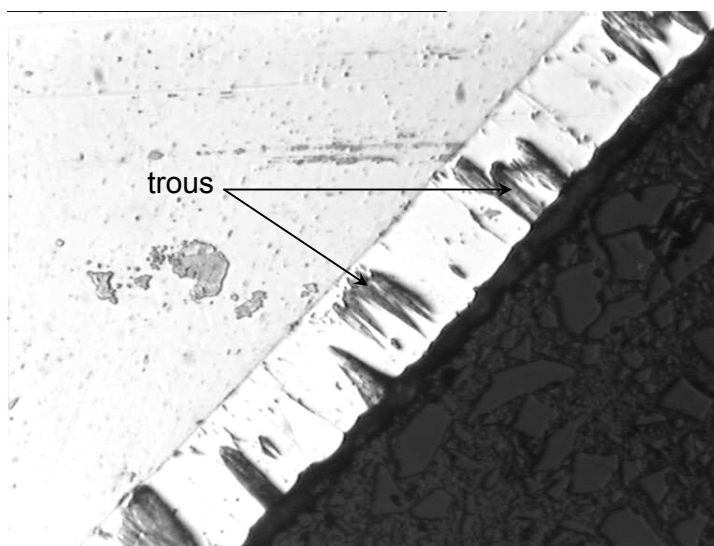
- étend largement le domaine de brillance à tous les pH;
- augmente le pouvoir couvrant

et ne sera donc intéressant que si l'on peut déposer à des densités élevées, à la différence du bain TCP. Il apparaît que le stabilisant Tri-Chrome<sup>®</sup> contient un composé qui améliore le

pouvoir couvrant, et qu'une quantité suffisante de ce produit  $\left( \text{rapport} \frac{\text{Cr(III)}}{\text{stabilisant}} > 0,4 \right)$  est

nécessaire à l'obtention d'un "bon" dépôt.

Cependant, l'étude de plaques de cellules de Hull ne permet que de prédire l'aspect de dépôts de faible épaisseur. Si l'on essaye de réaliser des épaisseurs de chrome plus importantes, les dépôts croissent trop rapidement et forment des cavités, rendant le dépôt médiocre pour toute application.



dépôt AMDE-SC obtenu à  $\text{pH}=0,5$ ,  $40\text{A}/\text{dm}^2$  et  $T=50^\circ\text{C}$

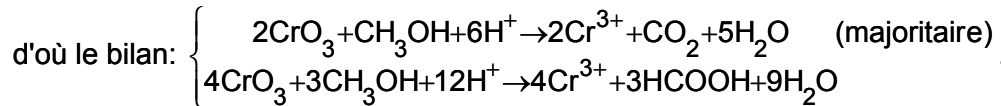
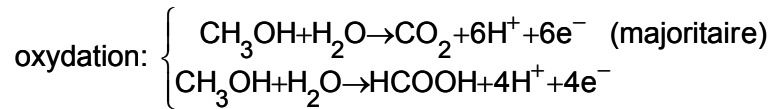
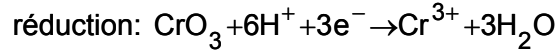
## 7. Bain fabriqué à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (EMSE)

### 7.1. Préparation

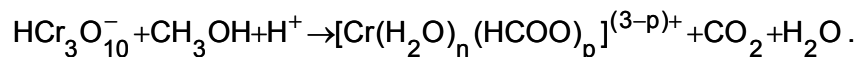
Nous avons axé notre étude sur le dépôt de couches de chrome dur. Ce bain, déjà étudié auparavant, a permis de réaliser des dépôts épais de bonne qualité. Contrairement à la plupart des bains classiques, ce bain fonctionne en milieu fortement acide, à  $\text{pH}=0$ .

Il contient 800mL.L<sup>-1</sup> de "solution mère" de chrome trivalent, 30g.L<sup>-1</sup> d'acide borique, 100g.L<sup>-1</sup> de sels conducteurs Mac Dermid Envirochrome<sup>®</sup> ainsi que 5mL.L<sup>-1</sup> de fumétrol<sup>®</sup>.

La "solution mère", fabriquée à l'Ecole des Mines, provient de la réduction ménagée de l'acide chromique par le méthanol en milieu acide chlorhydrique<sup>[Ben1]</sup> et contient environ 72g.L<sup>-1</sup> de chrome trivalent. Il existe un fort dégagement gazeux lors de la préparation, et la production de gaz carbonique est sans doute majoritaire.



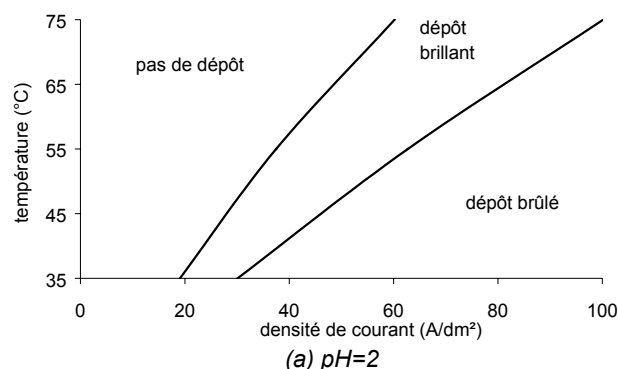
Cette méthode de fabrication originale permet de produire le chrome trivalent in situ. La complexation a alors lieu immédiatement sans passer par l'intermédiaire complexe de Werner suivant la réaction d'oxydation minoritaire. Si l'on considère que le chrome hexavalent est trimérique au départ, la réduction du chrome hexavalent s'écrit  $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^- + 19\text{H}^+ + 9\text{e}^- \rightarrow 3\text{Cr}^{3+} + 10\text{H}_2\text{O}$  et le bilan de la réaction "utile" est



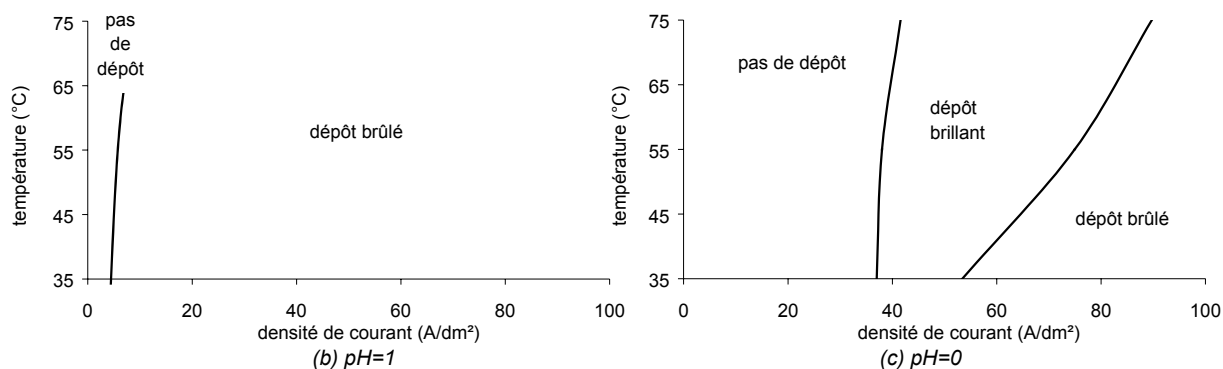
Nous tenterons de démontrer dans la dernière partie de ce chapitre que l'acide borique se fixe au complexe de chrome trivalent et facilite le pontage du chrome. Aussi, des essais d'introduction simultanée de l'acide borique et du méthanol ont été essayés pour remplacer la complexation de l'espèce de chrome trivalent très stable contenant des ligands H<sub>2</sub>O par une complexation in situ plus facile et rapide à partir de l'espèce hexavalente. Nous aurions pu également employer du triméthylborate (TMB) qui s'hydrolyse rapidement pour donner l'acide borique et le méthanol. Cependant, ceci n'a rien changé aux propriétés de cette solution.

Le bain est ensuite ramené à un pH acide qui lui permettra de réaliser à vitesse modérée des dépôts sans imperfection notable. La stabilisation du bain est très lente et le pH oscille à chaque ajout, les nombreux équilibres étant plus lents en milieu acide.

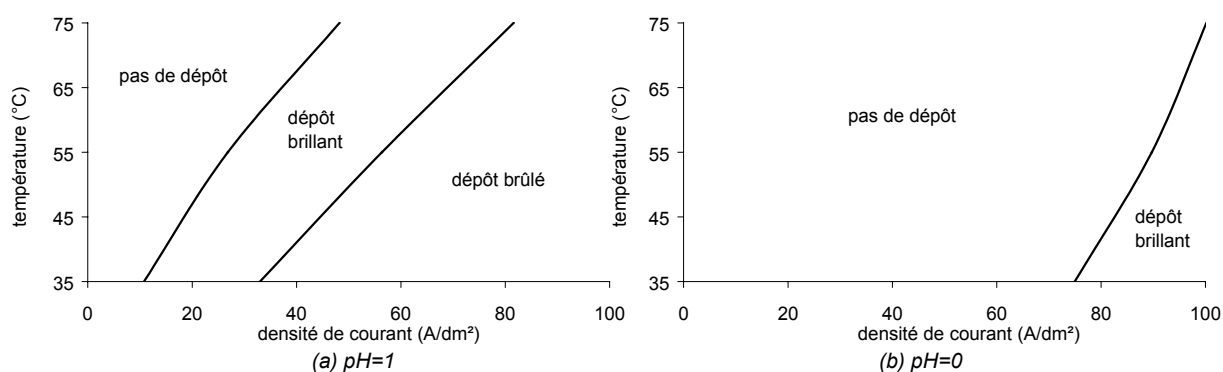
## 7.2. Domaines de brillance







bain école contenant 100g.L<sup>-1</sup> de sels conducteurs (T en °C en ordonnée, Dc en A/dm<sup>2</sup> en abscisse)



bain école contenant 200g.L<sup>-1</sup> de sels conducteurs (T en °C en ordonnée, Dc en A/dm<sup>2</sup> en abscisse)

La zone brillante est large à pH nul, et plus large lorsque la température augmente. Contrairement à ce que nous pouvions attendre, une concentration élevée en sels conducteurs abaisse le pouvoir couvrant: l'ajout d'ions en trop grande quantité rend la couche diffuse difficilement accessible et les mouvements relatifs des ions sont davantage perturbés, même si la conductivité est globalement meilleure.

La vitesse de dépôt est globalement plus élevée aux faibles pH que pour les autres bains étudiés, mais surtout cette augmentation de vitesse ne se fait pas au détriment de l'aspect, car les dépôts épais sont certes noduleux mais ne comportent pas de trous en coupe, contrairement aux résultats obtenus sur les bains de type AMDE. Ainsi, lorsque la nature chimique de ce dernier varie, les mécanismes d'électrocrystallisation changent et vitesse de dépôt et aspect en coupe peuvent être décorélés.

A faible pH, 100g.L<sup>-1</sup> de sels conducteurs et une température suffisamment élevée ( $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ) permettront d'obtenir un dépôt brillant à des densités de courant raisonnables.

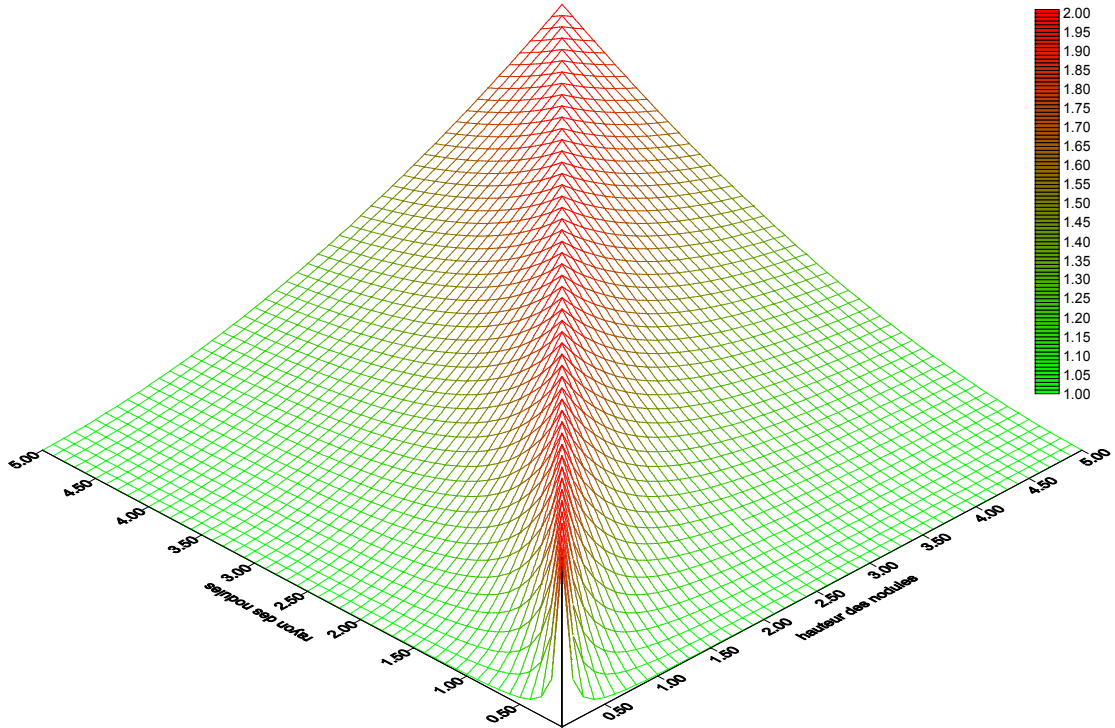
### 7.3. Etude détaillée du bain concentré (à 100g.L<sup>-1</sup> de sels conducteurs)

durée	épaisseur( $\mu\text{m}$ )	vitesse( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
10'	8	0,8
20'	18	0,9
50'	34	1,1

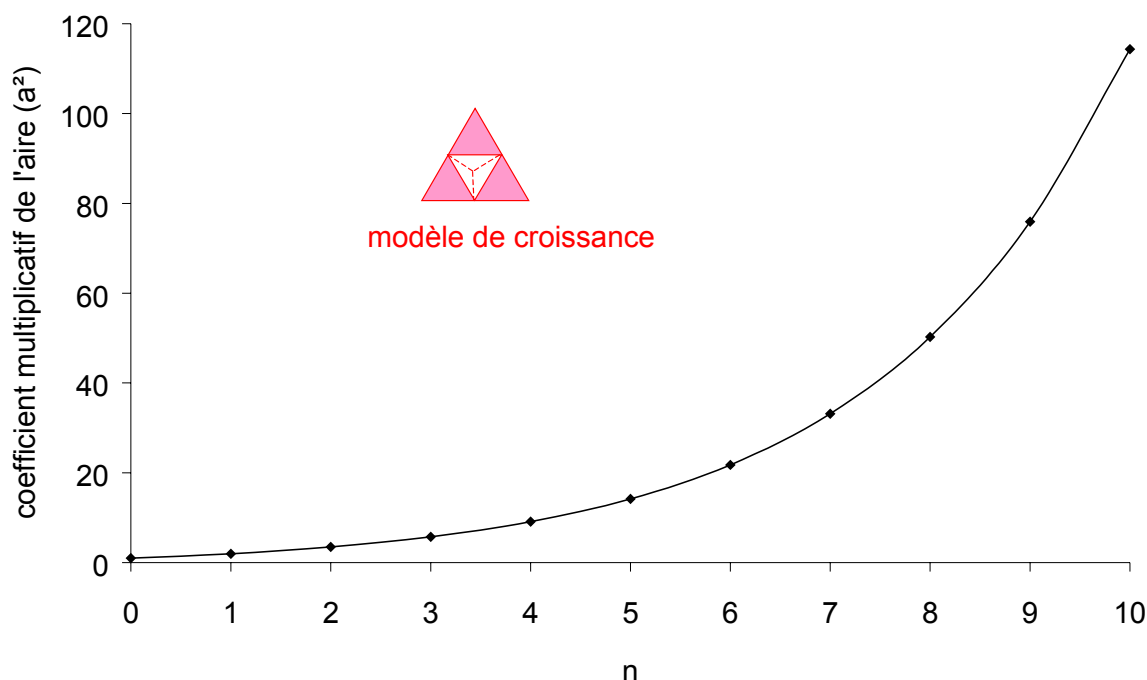
dépôts réalisés en mode G à 60A/dm<sup>2</sup> à pH=0,5 et T=60°C

En mode galvanostatique, l'épaisseur du dépôt atteint rapidement les 35 $\mu\text{m}$  mais ne les dépasse pas, et la vitesse s'annule rapidement. Ceci est dû à l'augmentation de l'aire, à la formation des nodules <sup>[Rou2]</sup> et à la formation de dendrites.

- Nous déposons une épaisseur  $\delta$  sur un cylindre de rayon  $r$  et de hauteur  $h$  dont les bases sont épargnées. La surface finale est  $S_f = \frac{r+\delta}{r} \times S_0$  ;
- Si  $2R$  est le diamètre moyen des nodules et  $x$  leur hauteur, on peut calculer le rapport de l'aire en présence de nodules (calottes sphériques) à l'aire d'une surface plane et l'on obtient le graphique suivant le facteur varie entre 1 et 2;



- Chaque surface plane peut être décomposée en un maillage de triangles équilatéraux de côté  $a$  s'emboîtant les uns dans les autres. Considérons alors que chaque triangle forme des dendrites tétraédriques et que la croissance se poursuit de manière fractale. A partir de l'étape 2, pour chaque étape le nombre de triangles est multiplié par 6 et leur aire divisée par 4. L'évolution de l'aire est représentée ci-dessous, elle tend exponentiellement vers l'infini alors que  $n$  augmente avec le temps. Ce dernier mécanisme est très rapide et semble le plus plausible pour expliquer la diminution rapide du courant.



évolution du facteur multiplicatif avec le nombre d'étapes dans le modèle fractal

L'intensité  $I=D_c \times S$  est constante au cours du dépôt donc la densité diminue. Lorsque la densité devient égale ou inférieure à la densité de courant limite inférieure, le dépôt s'arrête brusquement.

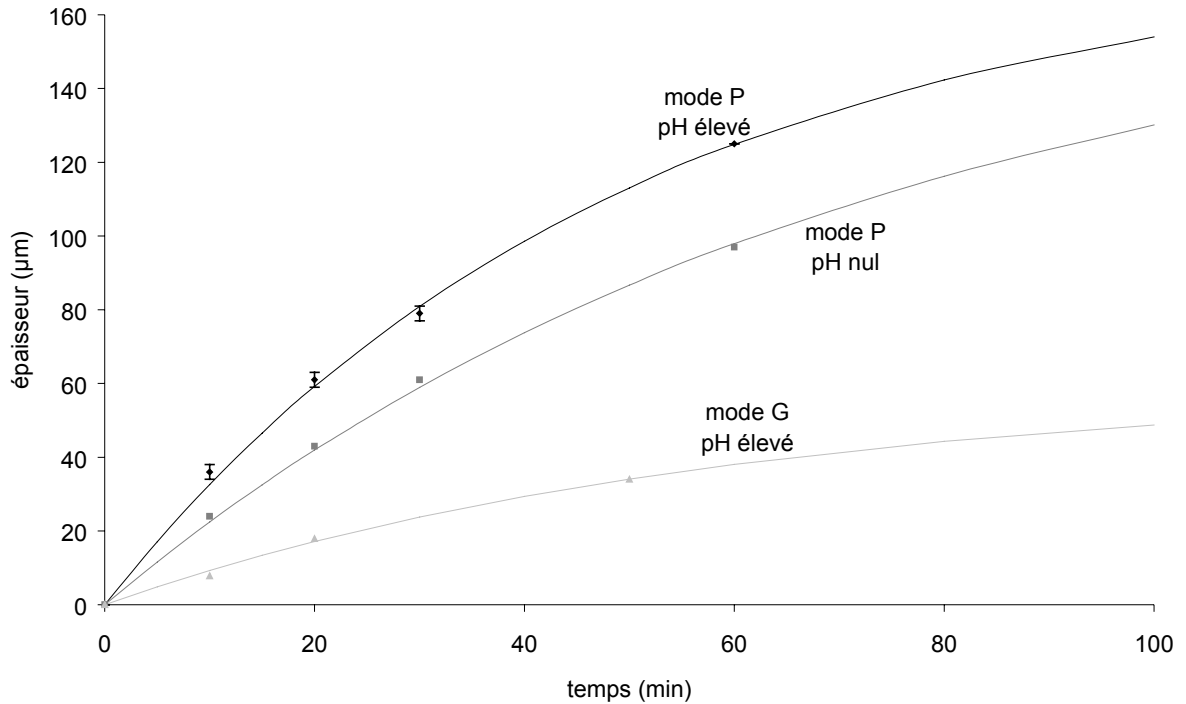
Le potentiel chute à mesure que le temps passe et retrouve sa valeur initiale lorsque la surface est rétablie par polissage<sup>[Rou1]</sup>. Cette baisse de potentiel à courant constant suggère un phénomène anodique que nous ne pouvons établir avec précision.

Pour éliminer ce problème, nous avons réalisé des dépôts à potentiel cathodique constant (mode P): faute de contrôler ce qui se passe à l'anode, nous contrôlons parfaitement la réaction de dépôt. Les épaisseurs de dépôt atteintes sont beaucoup plus importantes. Pour limiter la formation de nodules et dendrites, la vitesse de dépôt a été abaissée par ajout d'acide chlorhydrique (pH≈0).

durée	épaisseur	vitesse	$I_{fin}$	durée	épaisseur	vitesse	$I_{fin}$
10'	36±2µm	3,6±0,2µm/'	8,4A	10'	24±1µm	2,4±0,1µm/'	8,7A
20'	61±2µm	3,1±0,1µm/'	9,1A	20'	43±4µm	2,2±0,2µm/'	9,2A
30'	79±2µm	2,6±0,1µm/'	9,3A	30'	61±4µm	2,1±0,1µm/'	9,5A
60'	125µm	2,1µm/'	9,8A	60'	97µm	1,6µm/'	9,9A

dépôts en mode P à pH=0,5 ( $I_{débüt}=8,4A$ )

dépôts en mode P à pH≈0 ( $I_{débüt}=8,4A$ )

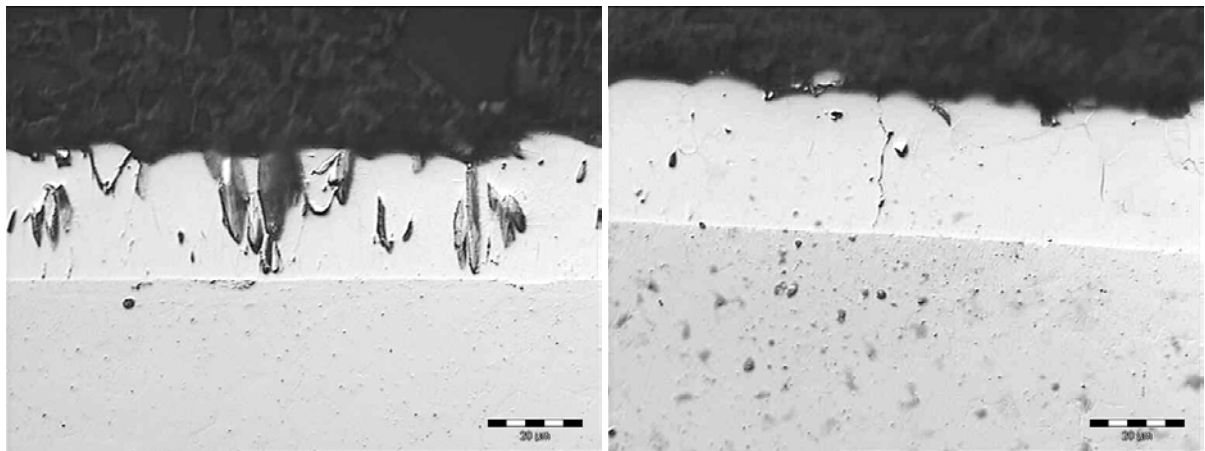


comparaison des vitesses de dépôts pour différents modes et différents pH

Alors que les vitesses en mode P ont diminué respectivement de 46% à pH élevé et de 34% à pH nul au bout de 30 minutes, la vitesse en mode G s'est effondrée de 100%. La saturation est trop rapidement atteinte en mode G et une approximation linéaire est préférable à une approximation exponentielle. Une approximation en exponentielle simple en mode P (pas de régime transitoire observé) permet de remarquer rapidement que les épaisseurs maximales attendues (de l'ordre de 170 µm) seront beaucoup plus importantes qu'en mode G. La diminution relative moins élevée en mode P à pH nul rend ce dernier mode plus intéressant, car la vitesse y est plus stable.

#### 7.4. Duretés et aspects

Alors que l'aspect visuel des dépôts épais réalisés en mode P à pH élevé est granuleux et mat en surface et qu'il présente des cavités en coupe, les dépôts réalisés à pH faible présentent un aspect séduisant, brillant à l'extérieur et compact en coupe.



dépôt de 10 minutes réalisé en mode P à pH=0,5

dépôt de 10 minutes réalisé en mode P à pH=0

Ainsi, là encore, la diminution significative du pH de la solution renvoie une qualité de dépôt irréprochable, et ceci est intéressant dans l'optique de la réalisation de nos systèmes multicouches. Les mesures de dureté montrent que les dépôts réalisés à faible pH sont également très durs, ils sont généralement compris entre 800 et 950 Vickers.

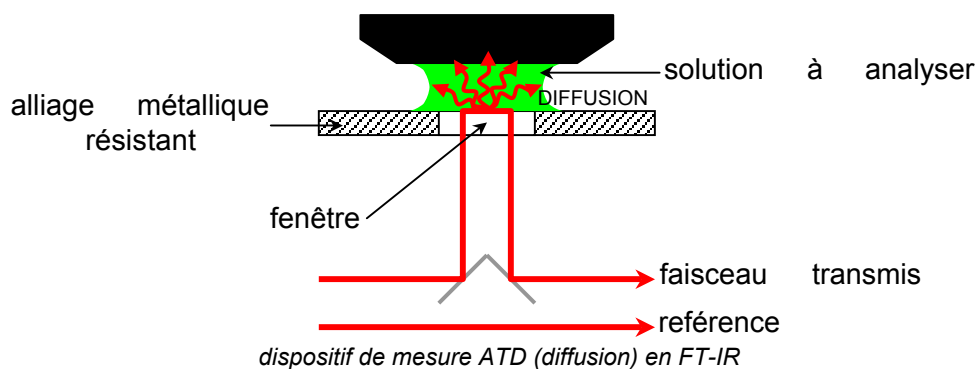
## 8. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Des différents bains étudiés au cours de notre travail, seul le bain de chrome de l'Ecole des Mines permet d'obtenir des dépôts épais compacts et intéressants. Nous avons donc essayé de comprendre son mécanisme de fonctionnement.

Lorsque nous avons étudié en détail le comportement des bains de chrome trivalent, nous avons vu à quel point l'environnement chimique du chrome était important lors de la réduction électrochimique. Aussi avons-nous étudié le bain par spectroscopie infrarouge afin d'obtenir davantage d'informations sur la nature de ces liaisons et sur la géométrie des molécules.

### 8.1. Présentation de la technique

Après alignement et calibration du faisceau, la solution diluée est placée au-dessus d'une mini-fenêtre en diamant transparente aux infrarouges cerclée d'un alliage résistant aux attaques acides. Le faisceau de lumière incident de faible énergie varie en fréquence et diffuse à travers l'échantillon, excitant les vibrations des liaisons intra- et intermoléculaires. La lumière diffusée est ensuite récupérée et analysée, et l'on peut tracer des spectres présentant des pics d'absorption dus à la résonance avec la lumière incidente.



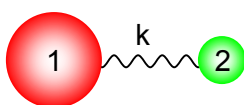
La méthode FT-IR est économique et précise même si l'interprétation des résultats est parfois difficile et peu concluante.

### 8.2. Interprétation des spectres

Les spectres sont largement référencés dans des ouvrages spécialisés <sup>[Nak],[Fer1]</sup>. Le déplacement en nombre d'onde et/ou l'apparition de nouveaux pics peuvent être expliqués et nous permettront d'émettre des hypothèses intéressantes, c'est pourquoi nous nous y attardons.

#### 8.2.1. Modèle du ressort harmonique

Cette section nous permettra de comprendre et interpréter le déplacement d'un pic d'absorption en fréquence. Considérons qu'une liaison chimique entre deux atomes 1 et 2 peut être modélisée par un ressort de raideur  $k$ . La raideur du ressort est fonction de la nature et l'énergie de la liaison (métallique, ionique, covalente...).



En raison de la symétrie du problème, les deux masses et six coordonnées d'espace (trois pour chaque atome) peuvent être réduites à une masse dite masse réduite du système

$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$  où  $m_1$  et  $m_2$  sont les masses des atomes 1 et 2 et une coordonnée d'espace  $x$

exprimée le long de l'axe 1-2 dite coordonnée d'espace réduite. Si  $\psi$  est la fonction d'onde recherchée, l'équation de Schrödinger s'écrit

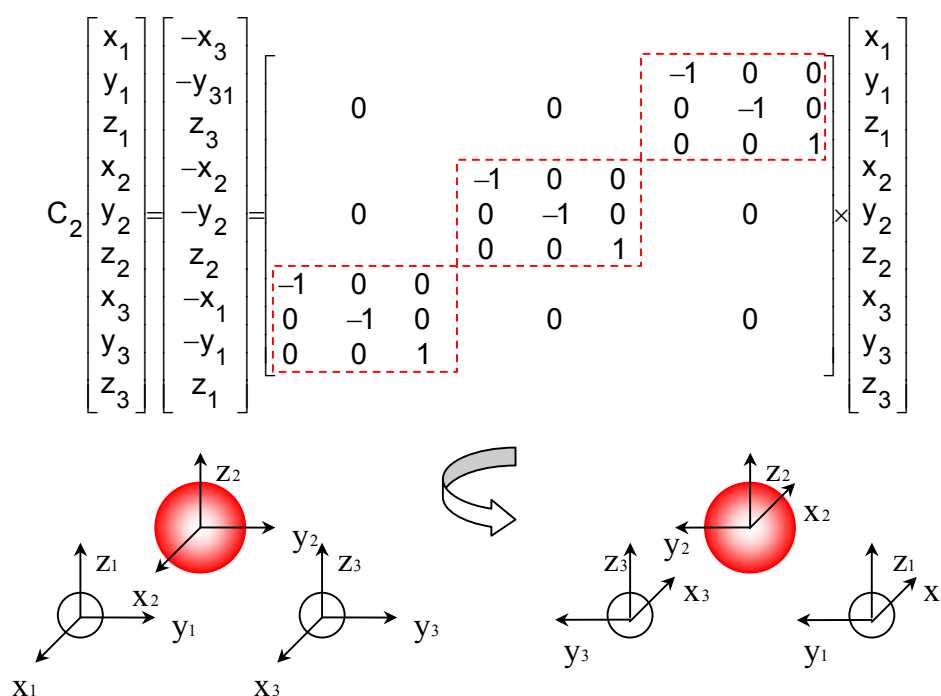
$$H\psi = E\psi \Leftrightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left( E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0$$

où  $kx^2/2$  est l'énergie potentielle du ressort. Le nombre d'onde solution est  $\tilde{\nu} = \frac{v}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ .

Ainsi, on peut parfois expliquer le déplacement d'un pic vers les basses fréquences par l'augmentation de la masse d'un (des) atomes et/ou l'affaiblissement de la liaison qui les lie.

### 8.2.2. Théorie des groupes et application à la molécule d'eau<sup>[Bur1]</sup>

La molécule d'eau, qui ne représente que deux liaisons O–H montre trois pics en spectroscopie FT-IR. C'est pourquoi on ne peut s'arrêter au seul modèle mécanique du ressort harmonique. Pour comprendre un spectre comme celui de la molécule d'eau, il nous faut utiliser la théorie des groupes. La molécule d'eau appartient au groupe spatial  $C_{2v}$ . Nous allons établir sa fonction de partition  $\Gamma$ , qui relate l'incidence de chaque opération de symétrie sur les 9 coordonnées d'espace ( $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3$ ) des atomes  $H_1$ , O et  $H_2$ . Matriciellement, l'opération  $C_2$  donne

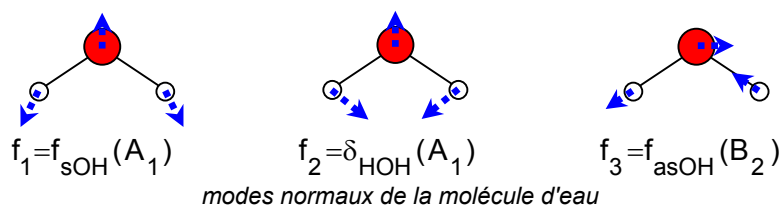


et la trace de la matrice de transformation vaut  $-1-1+1=-1$ , soit un caractère de  $-1$  dans le tableau, et ainsi de suite pour chaque opération de symétrie du groupe spatial.

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma$	9	-1	1	3

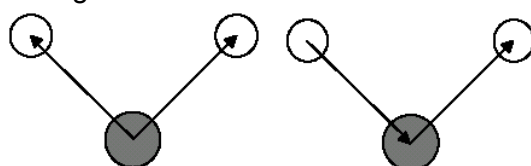
Cette représentation se décompose dans la base des représentations du groupe  $C_{2v}$  ( $A_1, A_2, B_1, B_2$ ). Pour obtenir une représentation des vibrations, il faut enlever à ce résultat les trois degrés de liberté en translation ( $\Gamma_{\text{trans}} = A_1 + B_1 + B_2$ ) et en rotation ( $\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$ ) donnés par la table de caractère, soit  $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$  et il existe donc trois *modes normaux* de vibration. D'après les règles de sélection, une vibration est active en infrarouge si et seulement si le moment dipolaire de la molécule change pendant la vibration: les trois modes de vibration

sont donc actifs et l'on observe trois pics d'absorption distincts à 1640 ( $\delta_{\text{O-H}}$ ), 3450 ( $f_{\text{sO-H}}$ ) et 3615 $\text{cm}^{-1}$  ( $f_{\text{asO-H}}$ ).

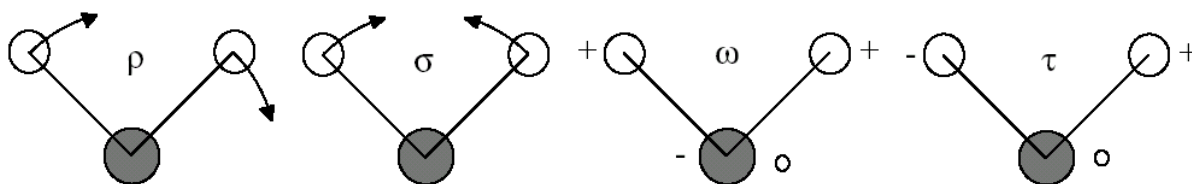


Il existe plusieurs types de mouvements selon le nombre d'atomes de l'édifice et les liaisons en son sein. Dans le cas de l'eau, nous avons des mouvements

- d'élongation (*stretching* notés f): la présence de deux liaisons O–H implique l'existence de deux vibrations d'élongation, l'une symétrique ( $f_s$ ) et l'autre antisymétrique ( $f_{as}$ );
- de "pincement" (*bending*), dont la résonance s'effectue à des fréquences plus élevées en général. Il existe plusieurs types de *bendings*<sup>[Cot]</sup> non équivalents lorsque le nombre d'atomes est supérieur ou égal à 4.



*élongations symétrique et antisymétrique*



*différents "pincements": le "rocking", le "scissoring" (dans le plan), le "wagging" et le "twisting" (hors plan)*

A défaut d'unité, les fréquences/nombres d'ondes seront exprimé(e)s en  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous allons maintenant étudier les principaux composants du bain EMSE, ceux qui sont déterminant dans la réaction électrochimique, à savoir le chlorure de chrome, l'acide borique, le formiate d'ammonium et les sels conducteurs Envirochrome®.

Ces composés sont d'abord présentés séparément. A l'aide d'une étude bibliographique, nous expliquerons le comportement chimique des espèces et résumeront les différentes données spectrales, puis nous interpréterons les spectres expérimentaux.

Des mélanges binaires seront ensuite étudiés. L'influence du mélange et du changement de pH seront particulièrement suivis. Ces études nous permettront d'émettre des hypothèses quant à la géométrie des complexes dans le bain EMSE et de proposer un mécanisme de réaction électrochimique plausible, dont les recoupements avec l'expérience seront validés en fin de présentation.

### 8.3. Etude spectrale expérimentale des principaux composés du bain EMSE

#### 8.3.1. Remarques préliminaires

Nous avons employé un appareil Biorad FT-IR FTS 185 balayant la gamme de nombres d'onde 400-4000 $\text{cm}^{-1}$  équipé du logiciel Biorad-Win-IR et nous avons choisi l'eau comme solvant, c'est à dire que le signal sera soustrait à celui des spectres tracés. Les courbes sont lissées par effet de moyenne sur plusieurs fréquences afin d'arrondir leurs contours. Nous aurions souhaité éliminer les points aberrants en supprimant les points s'écartant d'une moyenne de plus d'un écart fixe, mais cette méthode n'est pas adaptée à l'étude des

fréquences faibles et de toutes les fréquences recouvertes par l'eau, les pics y étant d'intensités plus faibles.

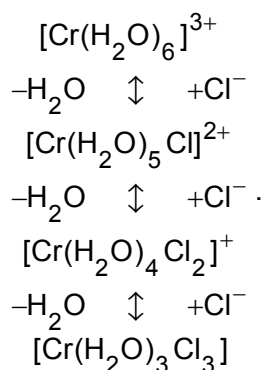
L'absorption du solvant peut atténuer voir recouvrir complètement certains pics, aussi est-il indispensable d'étudier en préliminaire le spectre de l'eau. L'eau absorbe plus de 85% du signal dans les intervalles de nombres d'onde [400;939], [1570;1693] et [3011;3625] (cm<sup>-1</sup>) et les pics observés dans ces régions seront interprétés avec la plus grande prudence.

Les pics à 876-880 (π<sub>O-C-O</sub>), 1042-1046 (f<sub>C-O</sub>), 1082-1086 (f<sub>C-O</sub>) et 2980-2984 (f<sub>O-H</sub>), présents sur tous les spectres, sont des artefacts liés à la présence de CO<sub>2</sub> dans la chambre de mesure. En effet, ce gaz se dissout dans l'eau sous forme d'hydrogénocarbonates ou de carbonates. Ces pics ne seront pas pris en considération.

### 8.3.2. Etude du chlorure de chrome

#### 8.3.2.1. Etude préliminaire

Le chlorure de chrome en solution aqueuse est instantanément sujet à l'équilibre d'échange de ligands suivant



La forme majoritaire en solution dépend du pH et est partiellement responsable de la couleur perçue à l'œil. Au pH des bains, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> prédomine et confère sa couleur verte à la solution<sup>[Las]</sup>.

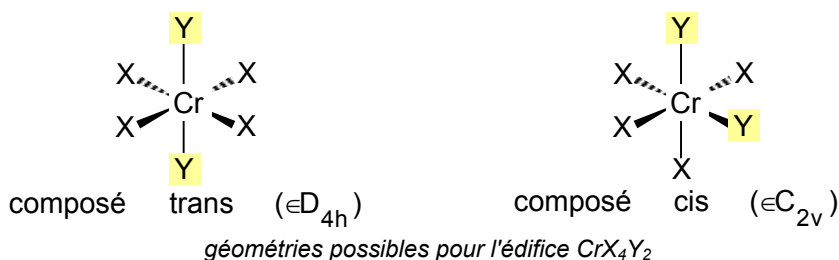
Supposons les monomères octaédriques majoritaires en solution. Notre étude vise à prévoir les raies structurales observées par la théorie des groupes.

Lorsque les groupes chimiques X et liaisons entourant le chrome sont identiques, CrX<sub>6</sub> est symétrique et appartient au groupe O<sub>h</sub>.

Si un seul groupement diffère des autres ou si une liaison est plus longue que les autres (effet de distorsion de Jahn et Teller<sup>[Cot]</sup>), alors l'édifice appartient au groupe C<sub>4v</sub>.

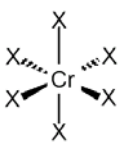
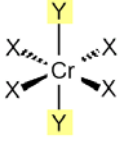
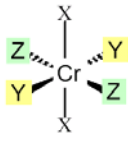
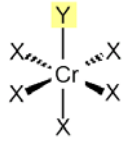
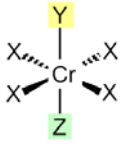
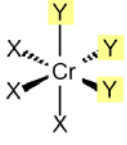
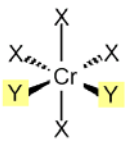
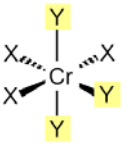
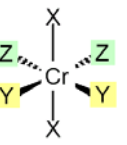
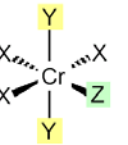
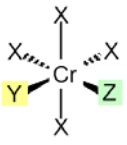
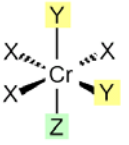
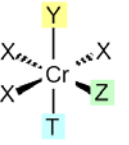
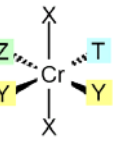
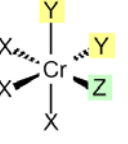
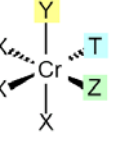
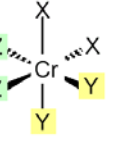
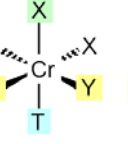
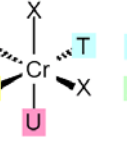
Lorsque deux groupements chimiques Y identiques diffèrent des autres groupements X identiques par ailleurs, les choses se compliquent car les Y sont

- opposés l'un à l'autre et la molécule appartient au groupe D<sub>4h</sub> (cas de symétrie élevée);
- voisins immédiats (cas où une interaction intramoléculaire comme une liaison hydrogène viendrait par exemple stabiliser l'édifice) et la molécule appartient au groupe C<sub>2v</sub>.



En appliquant un raisonnement identique à celui de la section 8.2.2., nous obtenons le tableau récapitulatif suivant.

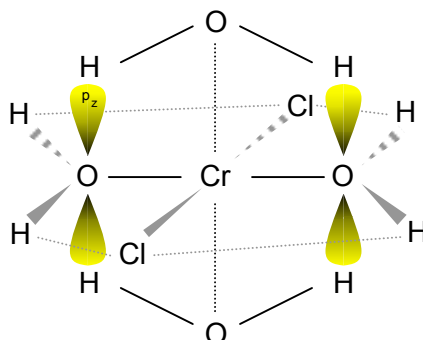


gp.	type(s)	table de caractères									$\Gamma$	$\Gamma_{\text{vib}}$	
		21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5			3
$O_h$		21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3	$A_{1g}+E_g$ $+T_{1g}+T_{2g}$ $+3T_{1u}+T_{2u}$	$A_{1g}+E_g+T_{2g}$ $+2T_{1u}+T_{2u}$
$D_{4h}$		21	3	-3	-3	-1	-3	-1	5	5	3	$3A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}$ $+2E_g+3A_{2u}$ $+B_{2u}+4E_u$	$2A_{2g}+B_{1g}+B_{2g}$ $+E_g+2A_{2u}+B_{2u}$ $+3E_u$
$D_{2h}$				21	-3	-3	-3	-3	5	5	5	$3A_g+B_{1g}+B_{2g}$ $+B_{3g}+3B_{1u}$ $+3B_{2u}+3B_{3u}$	$3A_g+B_{1g}+B_{2g}$ $+B_{3g}+3B_{1u}$ $+3B_{2u}+3B_{3u}$
$C_{4v}$	 						21	3	-3	5	3	$6A_1+2B_1$ $+B_2+6E$	$5A_1+2B_1$ $+B_2+2E$
$C_{3v}$									21	0	3	$5A_1+2A_2$ $+7E$	$4A_1+2A_2$ $+5E$
$C_{2v}$	   							21	-1	3	5	$7A_1+3A_2$ $+5B_1+6B_2$	$6A_1+2A_2$ $+3B_1+4B_2$
$C_s$	   												
$C_1$	    												

groupes de symétrie des tableaux de caractères (sauf pour  $C_s$  et  $C_1$ ) des différents monomères octaédriques de chrome classés par symétries décroissantes

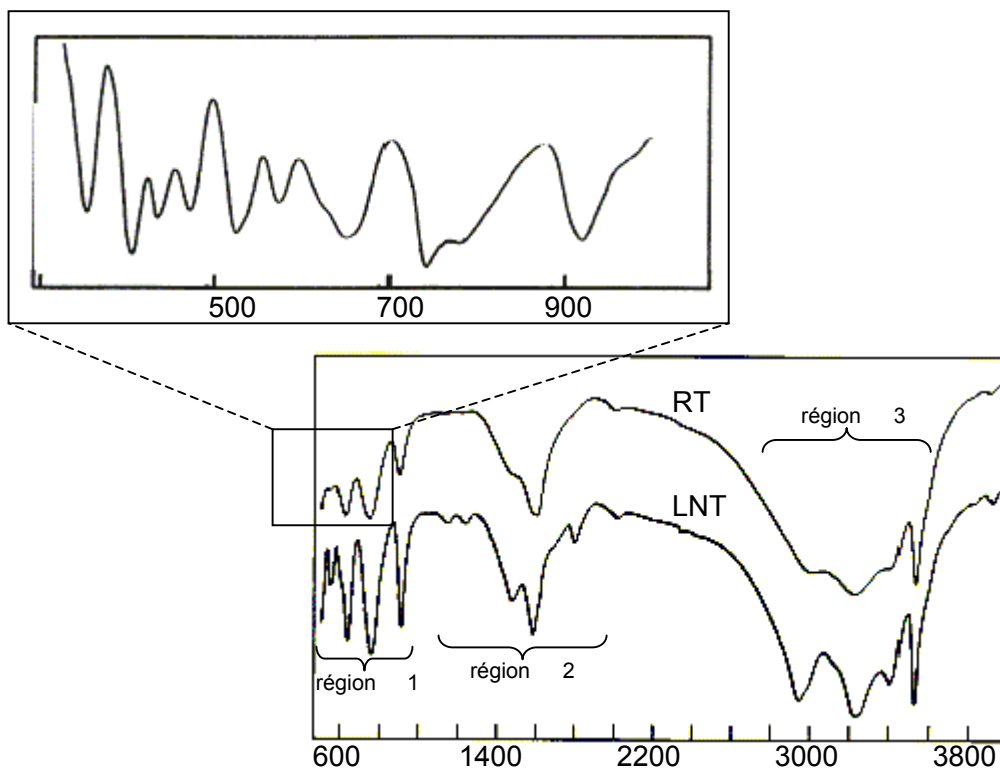
Les vibrations attendues en FT-IR sont surlignées en jaune dans la colonne  $\Gamma_{\text{vib}}$ .

En réalité, l'interprétation est plus complexe. Morosin<sup>[Mor2]</sup> a montré que l'environnement du chrome dans le composé  $\text{trans-[Cr}^{(III)}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  en solution dévie peu de la symétrie  $D_{4h}$ , mais il possède en revanche une géométrie très complexe, car les molécules d'eau ne sont pas toutes équivalentes. Ainsi, deux molécules d'eau sont fixées et deux sont retenues par liaisons hydrogène avec des orbitales  $p_z$  de l'oxygène. Il existe également des liaisons entre les H extérieurs au plan des molécules d'eau et les atomes Cl.



géométrie de  $\text{trans-[CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  : les liaisons grises figurent le plan contenant les chlorures (le plan est appelé plan  $D_{4h}$ ) et les noires le plan contenant 4 molécules d'eau 2 à 2 différentes (le plan est appelé plan  $O_h$ )

Šopotrajanov<sup>[Sop]</sup> a obtenu le spectre suivant pour le composé  $\text{trans-[CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4].\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}$  fourni par Merck recristallisé dans l'eau.



transmittance FT-IR du  $\text{trans-[CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4].\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}$  à température ambiante (RT) et à 77K (LNT)

Il distingue rapidement trois régions importantes:

- à faible fréquence (infrarouge lointain, région 1), les elongations (*stretching*) des liaisons fortes résonnent. Les pics à 463 et 510  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison Cr–O (le premier pic est expliqué par la symétrie  $D_{4h}$ ), celui à 377 à  $\nu_{\text{Cr-Cl}}$ . Cette région compte également nombre de pics dus à l'eau entre 400 et 900 (910, 760, 635, 554, 447 et 409  $\text{cm}^{-1}$ ). Les *bendings* Cl–Cr–Cl et Cl–Cr–O (du même ordre de grandeur) sont repérés par deutération partielle:  $\delta_{\text{O-Cr-O}}$  apparaît à 324  $\text{cm}^{-1}$  et  $\delta_{\text{O-Cr-Cl}}$  est peu actif dans la symétrie  $D_{4h}$ ;

- les pics aux fréquences les plus élevées (région 3, 2950 à 3530 $\text{cm}^{-1}$ ) correspondent aux élongations des molécules d'eau "libres";
- la région aux fréquences intermédiaires (région 2, 1000-1600 $\text{cm}^{-1}$ ) correspond aux *bendings* de l'eau ligand et aux fortes interactions anharmoniques entre ces *bendings* et les vibrations fondamentales et/ou vibrations des atomes participant aux liaisons hydrogène facilement repérables par déplacement positif de la fréquence avec la température ( $\partial f/\partial t \geq 0$  où f est la fréquence ou le nombre d'onde) aux faibles fréquences d'après Falk<sup>[Fal2]</sup>.

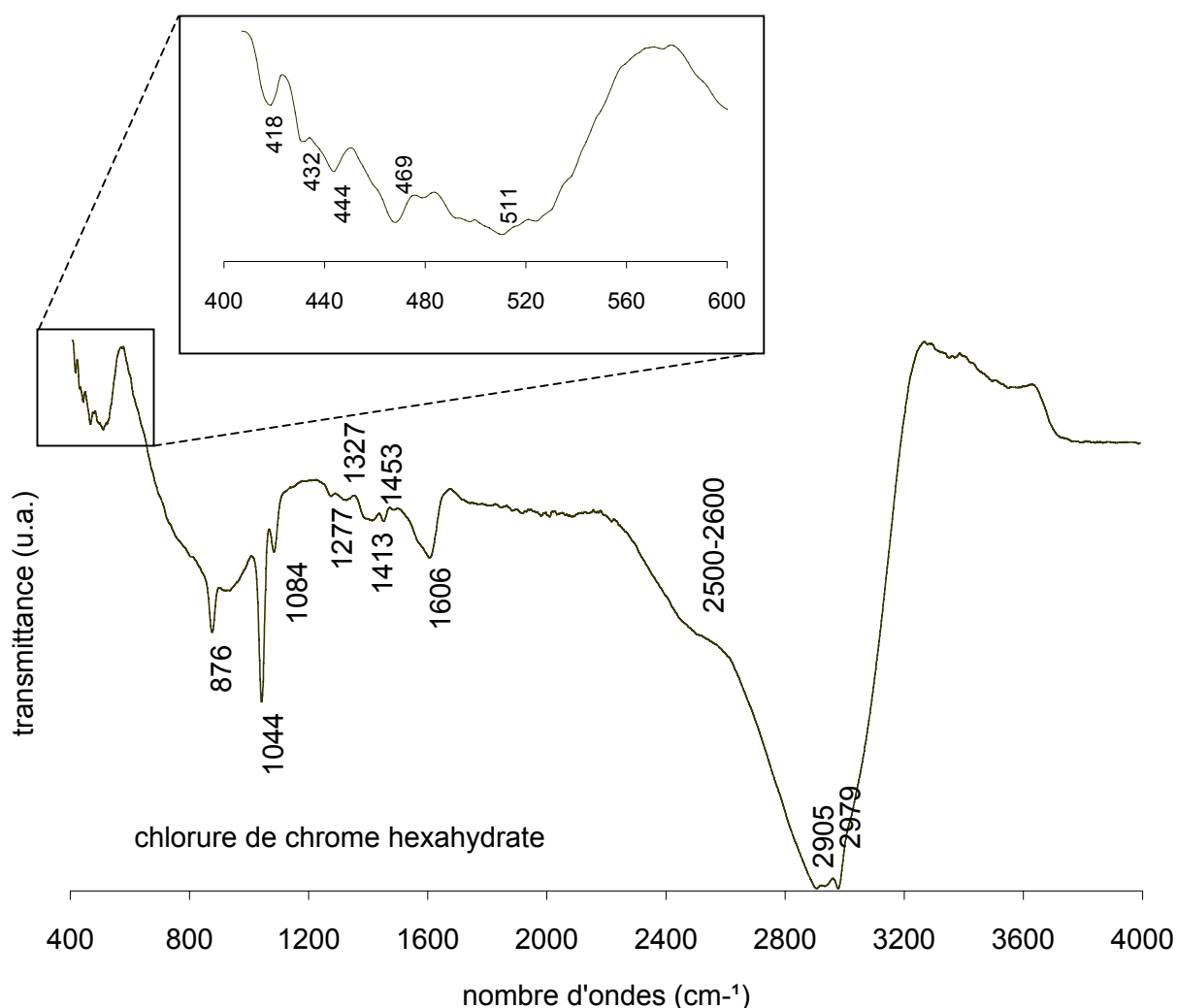
Les informations plus générales suivantes sont trouvées dans la littérature.

	MeCl	H <sub>2</sub> O←Me	H <sub>2</sub> O	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
fréq. de résonance (cm <sup>-1</sup> )	200-550	1600-1650 ( $\delta_{\text{H-O-H}}$ )	1640 ( $\delta_{\text{O-H}}$ ) 3450 ( $f_{\text{sO-H}}$ ) 3615 ( $f_{\text{asO-H}}$ )	wag { 541 550 rock { 800 810 820	wag 547	rock 609 wag 495
	d'après [Nak]		d'après [Fer1]			

Me est un ion métallique quelconque

### 8.3.2.2. Etude expérimentale

Nous avons tracé le spectre FT-IR d'un chlorure de chrome brut Merck. La transmittance est donnée en unités arbitraires.



Sur le spectre complet, nous distinguons nettement les trois régions.

Aux faibles fréquences ( $<700\text{cm}^{-1}$ ) les pics à 418 (409 dans le spectre original), 432 et 444 (447 dans le spectre original) sont attribués à l'eau, ceux à 469 et 511 aux elongations Cr–O. Cependant, notre appareil ne peut pas émettre dans les très basses fréquences, et il ne nous sera jamais possible de conclure avec certitude quant à la géométrie de l'édifice en l'absence d'information sur les elongations Cr–Cl.

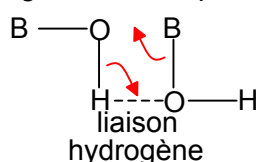
Les deux pics observés aux hautes fréquences (2905 et 2979) correspondent aux vibrations symétrique et antisymétrique de l'eau.

La région des fréquences intermédiaire (800-1800) comporte 6 raies de faible intensité (1277, 1327, 1413, 1453, un léger décrochement à 1530 et 1606): il s'agit des trois pics caractéristiques des *bendings* de l'eau et liaisons hydrogène qui sont dédoublés suite à une interaction anharmonique supplémentaire ou à la non-équivalence des molécules d'eau ligand.

### 8.3.3. Acide borique

La lacune d'électrons de l'atome de bore dans l'acide borique le rend très réactif. Les composés du bore exhibent généralement des structures très particulières, comme les boranes qui existent principalement à l'état de dimères  $\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$ .

L'acide borique polymérise en milieu aqueux par formation de ponts B–O–B multiples pour des concentrations supérieures à  $1,5\text{g.L}^{-1}$  et à des pH supérieurs à 7<sup>[Cot]</sup>.



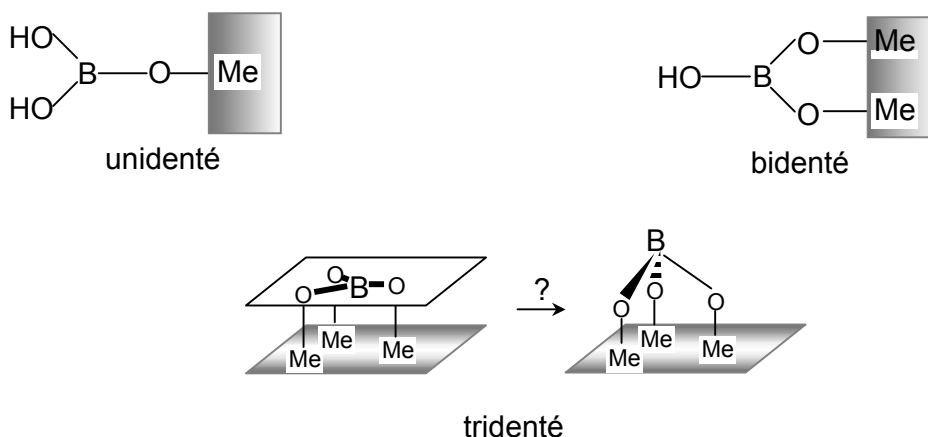
La baisse de symétrie consécutive à cette polymérisation est responsable de la superposition de plusieurs pics que l'on repère expérimentalement par un élargissement conséquent de certains pics.

En milieu basique, l'acide borique forme le borax  $\text{B(OH)}_4^-$  dont la masse plus importante abaisse les fréquences de résonance. Nous avons appliqué la théorie des groupes aux deux édifices, et elle prévoit deux pics visibles en infrarouge pour chacun des composés.

molécule	géométrie	$\Gamma$	$\Gamma_{\text{vib}}$	pics FT-IR <sup>[Pea]</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{B(OH)}_3$	$\approx D_{3h}$	$A'_1 + A'_2 + 3E' + A''_2 + 2E''$	$A'_1 + 2E' + E''$	1050-950 ( $f_{\text{sB-O}}$ ) 1300-1450 ( $f_{\text{asB-O}}$ )
$\text{B(OH)}_4^-$	$T_d$	$A_1 + E + T_1 + 3T_2$	$A_1 + E + 2T_2$	700-850 ( $f_{\text{sB-O}}$ ) 850-1050 ( $f_{\text{asB-O}}$ )

Les vibrations symétriques sont peu visibles en milieu aqueux. En général,  $900 \leq f_{\text{sB-O}} \leq 2100$  et  $600 \leq \delta_{\text{O-B-O}} \leq 900$ <sup>[Nak]</sup>.

L'acide borique s'adsorbe facilement sur les métaux, plus rarement sur les polymères (résine Rohm and Haas Amberlite® IRA743). La quantité adsorbée étant maximale à  $\text{pH} \approx \text{pK}_a = 9,2$ . Triacide, il peut fixer jusqu'à trois atomes métalliques en solution et est potentiellement unidenté, bidenté ou tridenté comme l'indique le schéma ci-dessous. Par exemple, Peak<sup>[Pea]</sup> a montré que l'acide borique fixe l'oxyde ferrique hydraté de manière bidentée pontante en passant par un intermédiaire unidenté.



La littérature ne fait pas état de l'apparition de l'espèce tridentée et il est peu probable qu'elle apparaisse. De plus, le bore présente une lacune et la formation d'une liaison métal-bore semble peu probable; l'édifice doit logiquement se déformer en tétraèdre (éloignement du bore de la surface métallique) de géométrie  $C_{3v}$  et ne dérive donc pas de  $D_{3h}$ .

$H_3BO_3$  trigonal  $D_{3h}$  voit sa symétrie diminuer et subit en conséquence une dégénérescence de ses niveaux. Le tableau de corrélation ci-dessous résume les possibilités offertes.

molécule	géométrie	$\Gamma (\Gamma_{vib})$					
$B(OH)_3$	$D_{3h}$	1 $A'_1$	+ 2+1 $E'$	+ 1+1 $E''$	+ 1 $A'_2$	+ 1 $A''_2$	
$B(OH)_2(OMe)$ unidenté	$C_{2v}$	$A_1$ 3+1	+ $B_2$ 1+2	+ $A_2$ 1	+ $B_1$ 2+2		
$B(OH)(OMe)_2$ bidenté pontant		$A_1$ 4+1	+ $B_2$ 2+2	+ $A_2$ 1	+ $B_1$ 3+2		

les représentations des vibrations sont écrites en rouge, celles attendues en FT-IR sont surlignées en jaune

Peak a conduit un raisonnement similaire pour le borax et a mis en évidence les fréquences de résonance suivantes en FT-IR.

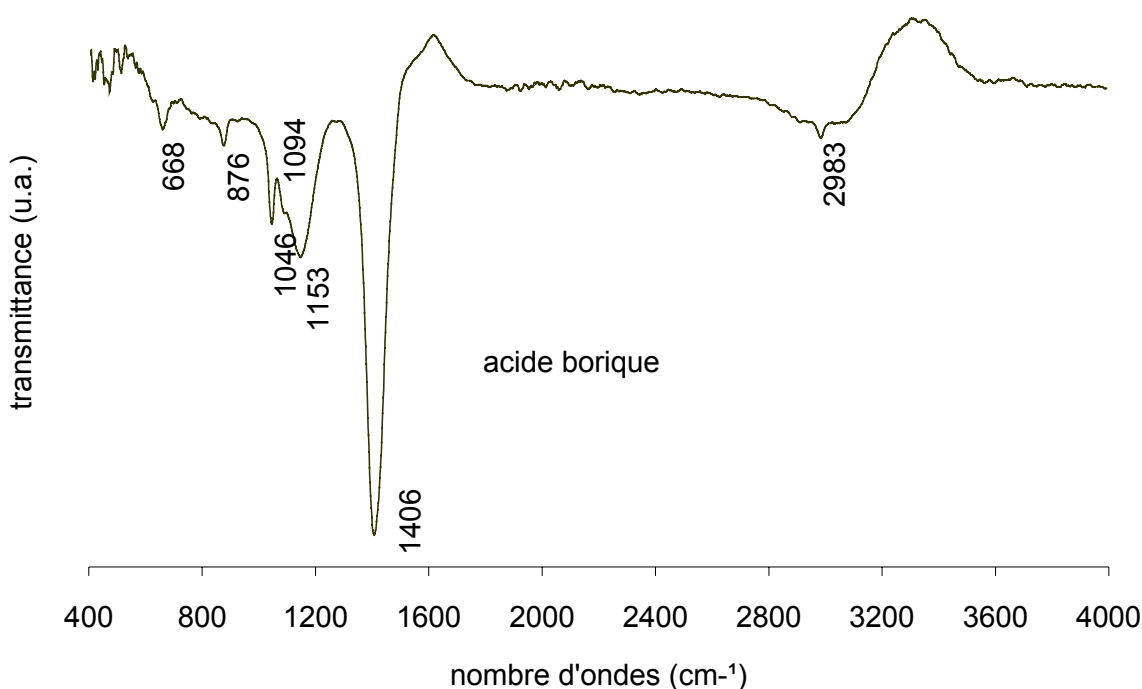
	molécule	géométrie	pics FT-IR ( $cm^{-1}$ )
tricoordiné	$B(OH)_2(OMe)$ unidenté	$C_{2v}$	1300-1450 (2 pics $A_1$ )
	$B(OH)(OMe)_2$ bidenté		1050-950 ( $B_2$ )
tétracoordiné	$B(OH)_3(OMe)$ unidenté	$C_{3v}$	850-1050 (2 pics) 700-850
	$B(OH)_2(OMe)_2$ bidenté	$C_{2v}$	850-1050 (3 pics) 700-850

Ainsi, nous pouvons légitimement penser que l'adsorption induite par l'acide borique peut alors agir

- comme étape de catalyse/amorce à la réduction du métal en favorisant le pontage avec l'électrode;
- comme élément perturbateur en bloquant des sites spécifiques de cristallisation. Ce dernier mécanisme sélectif a déjà été mis en évidence dans des systèmes Fe-Ni<sup>[Yin]</sup>.

Expérimentalement, trois pics ressortent bien à 668, 1153 et 1406. Les deux derniers sont indiscutablement attribués aux élongations respectivement symétrique et antisymétrique de

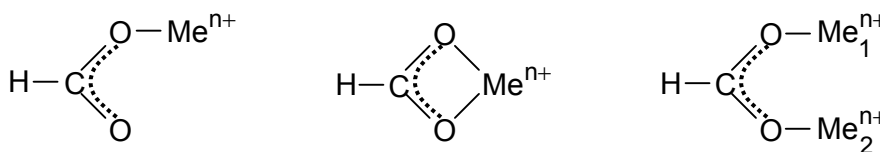
B–O, le décalage du pic symétrique étant probablement dû aux liaisons hydrogène qui rendent les liaisons B–O plus rigides.



Le pic restant ne peut correspondre qu'aux *bendings* autour de l'oxygène ou du bore, ou à l'élongation O–H. La dernière solution est peu probable étant donné que O–H vibre généralement à des fréquences beaucoup plus élevées, c'est pourquoi le léger pic à 2983 est attribué à cette résonance. Le *bending* B–O–H apparaît généralement à des fréquences assez élevées et le *bending* de  $\text{BO}_3^{3-}$  apparaît dans cette région<sup>[Nak]</sup>. le pic correspond donc plus probablement au *bending* O–B–O.

Etant donné qu'à ce stade, aucune adsorption ne peut avoir lieu (pas de métal en solution), les pics aux plus faibles fréquences (415, 475, 515) ne peuvent correspondre qu'à des liaisons faibles, probablement des liaisons hydrogène intermoléculaires, quoique le pic à 515 puisse également correspondre à un deuxième *bending* O–B–O.

#### 8.3.4. Formiate d'ammonium



En milieu basique, l'ion formiate est libre et présente une structure électronique délocalisée et une symétrie  $C_{2v}$ . Le nombre de vibrations actives en infrarouge issu de la théorie des groupes est de 6 ( $3A_1+2B_1+B_2$ ) et elles apparaissent aux fréquences ci-dessous<sup>[Nak]</sup> en solution aqueuse.

vibration	$\delta_{\text{O-C-O}}$	$\pi_{\text{O-C-O}}$	$f_{\text{sc-O}}$	$\delta_{\text{H-C-O}}$ ou $\rho_{\text{O-C-O}}$ (rock)	$f_{\text{asC-O}}$	$f_{\text{C-H}}$
symétrie	$A_1$	$B_2$	$A_1$	$B_1$	$B_1$	$A_1$
fréquence (cm <sup>-1</sup> )	760	1069	1351	1383	1585	2803

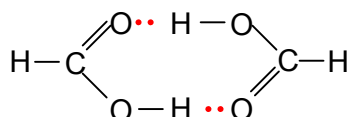
Le formiate est une base de Lewis qui complexe les ions métalliques en solution, de manière unidentée, bidentée non pontante et bidentée pontante avec un/deux ions

métalliques. Quelques exemples des fréquences observées sont donnés dans le tableau ci-dessous<sup>[Nak]</sup>.

composé	RuH(ac)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> bidenté	ac <sup>-</sup>	Rh <sub>2</sub> (ac) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> (PPh) <sub>2</sub> bidenté pontant	Rh(ac)(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> unidenté
f <sub>sc-o</sub>	1449	1416	1440	1376
f <sub>asC-o</sub>	1526	1560	1580	1604
Δ=f <sub>s</sub> -f <sub>a</sub>	77	144	140	228

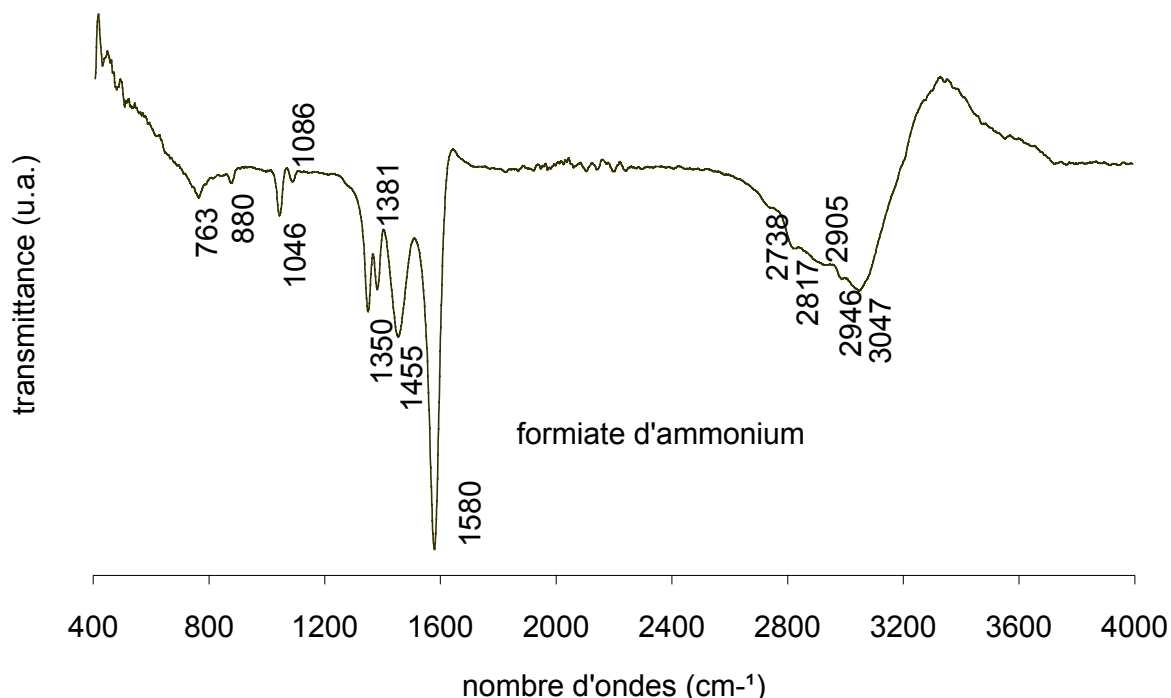
En général, Δ<sub>unidenté</sub> > Δ<sub>ionique</sub> ≈ Δ<sub>pontant</sub> > Δ<sub>bidenté</sub>. f<sub>C-O</sub> diminue lorsque le nombre de ligands augmente.

Comme la plupart des acides carboxyliques à faible pH, l'acide formique n'est plus libre<sup>[Fiu]</sup> et forme des associations dimériques par liaisons intermoléculaires.



Les liaisons O-H étant affaiblies, leur résonance est déplacée vers les plus faibles fréquences. Les maxima de la zone analytique se situent à 2571, 2653, 2703, 2950, 3030 et 3546 pour l'acide acétique.

composé (liaison)	RCOOH dimère (faibles)	RCOO <sup>-</sup> monomère (fortes)	H <sub>2</sub> O (fortes)
fréquence de résonance (cm <sup>-1</sup> )	2500-3000	3520-3550	2900-3600

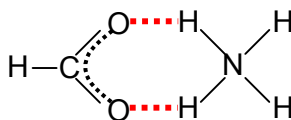


Expérimentalement, l'identification de certains pics ne pose aucun problème: ainsi, les pics à 763, 1350, 1381, 1580 et 2817 (respectivement 760, 1351, 1383, 1585, 2803 dans le spectre original) sont les pics du formiate, la liaison C-H étant plus rigide en raison des liaisons hydrogène intermoléculaires. Le pic attendu à 1069 n'apparaît pas car il est recouvert par les artefacts.

Restent des pics inexplicés à 1455, 2738, 2946 et 3047. Le pic à 2946 peut correspondre aux élongations O–H de l'acide carboxylique sous forme de dimère (2950), et montre la présence indubitable d'acide formique en solution.

Les maxima analytiques attendus aux environs de 2703, 2950 et 3030 se retrouvent à 2738, 2946 et 3047 respectivement. Les pics à 2571, 2653 et 3546 n'ont pas été observés, probablement parce que les vibrations correspondantes sont peu actives en infrarouge.

Enfin, le pic important à 1455 est dû au contre-ion introduit. En effet, l'ammonium présente théoriquement des pics à 1400, 1680, 3040 et 3145<sup>[Nak]</sup>, mais en théorie seuls les deux pics de symétrie  $F_2$  à 1400 et 3145 sont actifs en infrarouge. Le pic à 1455 correspond au pic attendu à 1400.

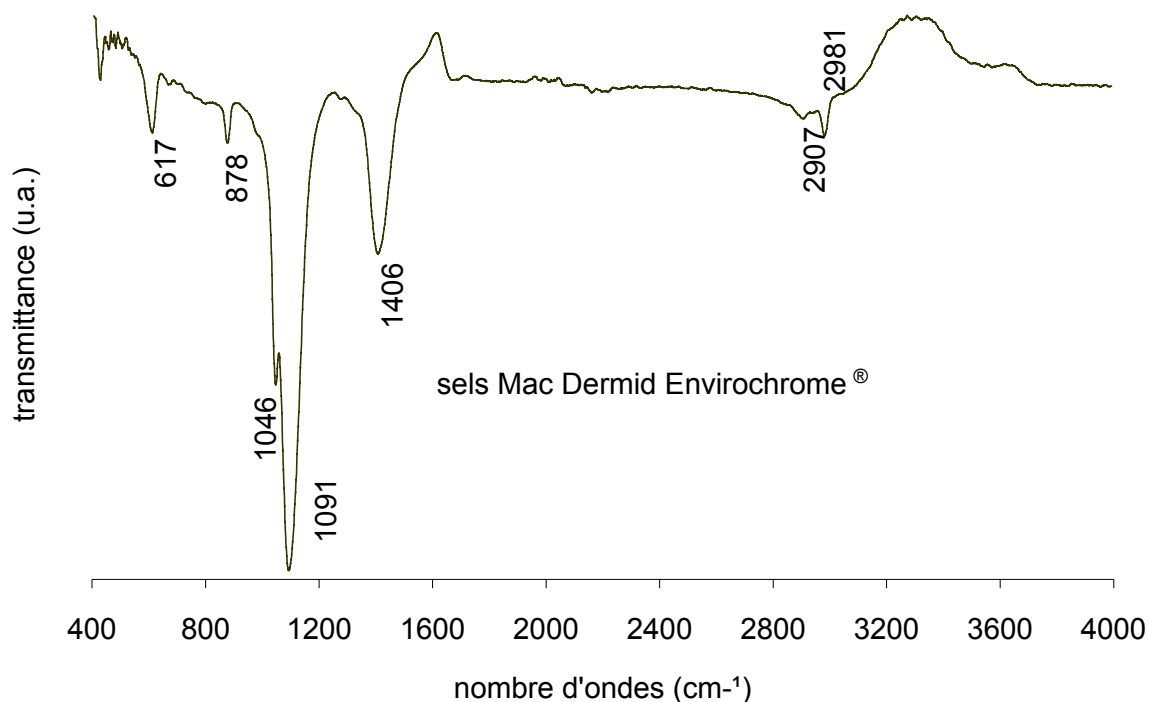


Cependant, la formation de liaisons hydrogène assez fortes

- gênent le *bending* H–N–H, ce qui explique le décalage observé précédemment;
- rigidifient les liaisons N–H qui résonnent alors à des fréquences plus élevées, jetant le doute sur le pic à 3047, qui pourrait bien correspondre aux élongations N–H attendues à 3040: toutefois, nous ne considérerons pas cette éventualité, car nous verrons que dans les sels conducteurs qui contiennent l'ion  $NH_4^+$ , cette élongation n'apparaît pas.

### 8.3.5. Sels conducteurs Envirochrome®

Ne connaissant pas la composition exacte du mélange de sels, il va être difficile d'interpréter le spectre expérimental dont voici la représentation.



Classiquement, les mélanges de sels ioniques combinent cations alcalins et ammonium ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ) et sulfates et halogènes ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ). Les ions sont généralement libres dans l'eau afin de conduire le courant plus facilement, et seuls les édifices polyatomiques tels ammonium et sulfate entreront en vibration.

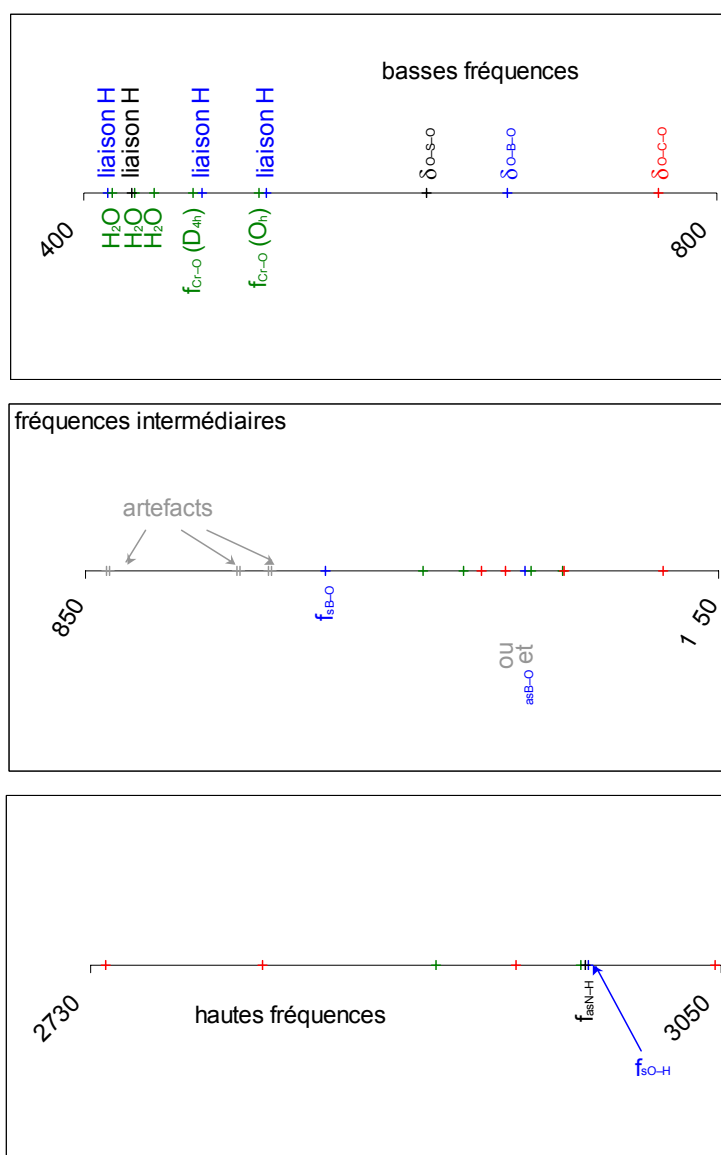


molécule	géométrie	$\Gamma$	$\Gamma_{\text{vib}}$	pics FT-IR <sup>[Nak]</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	T <sub>d</sub>	A <sub>1</sub> +E+T <sub>1</sub> +3T <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> +E+2T <sub>2</sub>	1400, 1680, 3040, 3145cm <sup>-1</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				613, 1104cm <sup>-1</sup>

Des deux raies attendues pour chaque espèce, Nakamoto trouve expérimentalement quatre raies pour l'ammonium (vibrations A<sub>1</sub> et E actives) et deux pour le sulfate.

Les pics observés à 617 (compris entre 400 et 700<sup>[Nak]</sup>) et 1091 (compris entre 900 et 1500<sup>[Nak]</sup>) sont les *bending* O–S–O et élongation antisymétrique S–O du sulfate. Celui à 1406 correspond au *bending* H–N–H. Restent les pics à 430, 2907 et 2981. Ces trois pics pourraient correspondre à la formation de liaisons hydrogène interatomiques, ces liaisons vibrant à faible fréquence et déplaçant du même coup les deux pics à haute fréquence de l'ammonium. Ces liaisons hydrogène expliqueraient du même coup la formation des paires d'ions dont nous avons parlé auparavant.

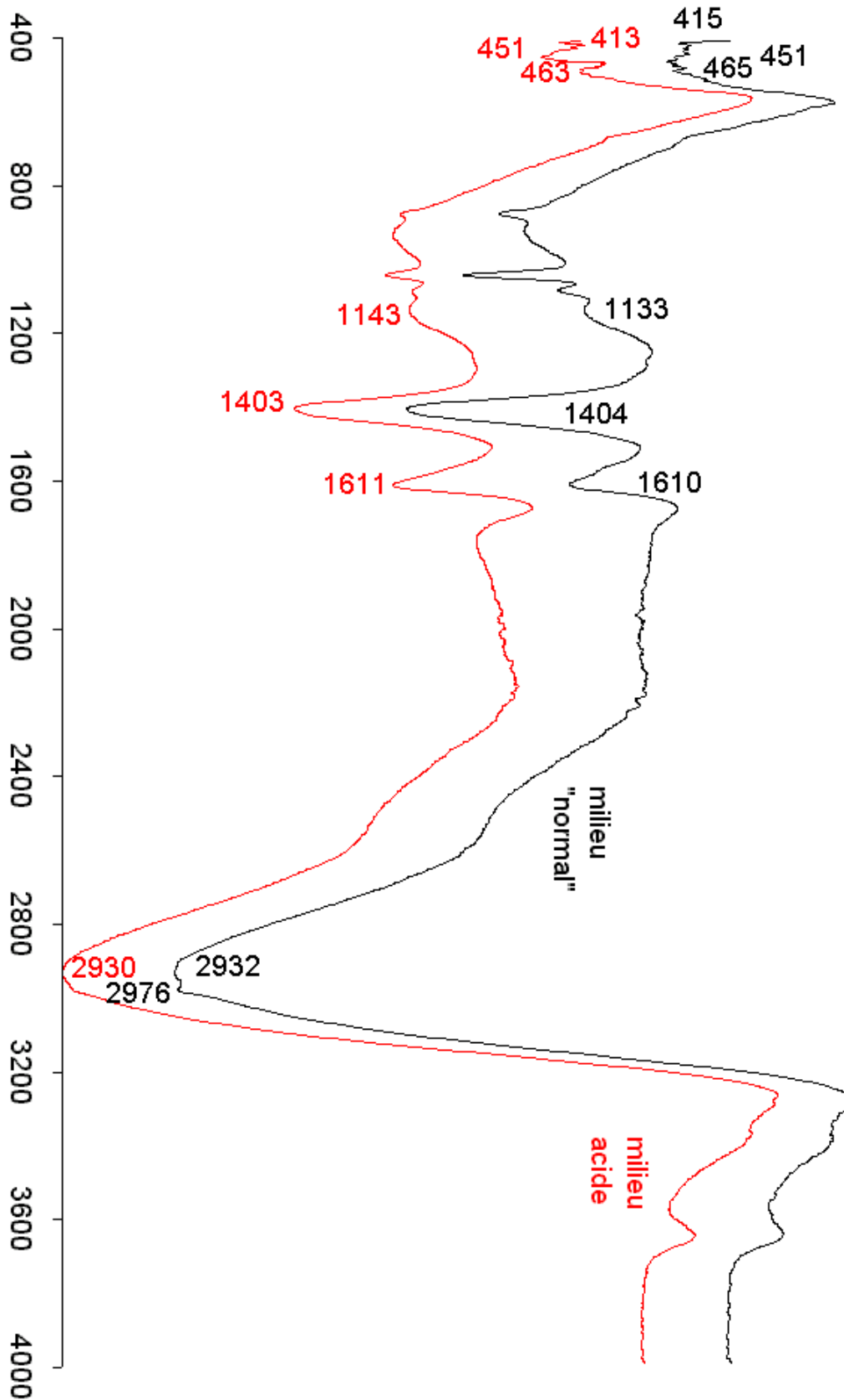
### 8.3.6. Récapitulatif



artefacts	chlorure de chrome	acide borique	formate d'ammonium	sels conducteurs	
				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
876-880 1042-1046 1082-1086	418 (H <sub>2</sub> O)	415 (ℓH)		430 (ℓH)	617 (δ <sub>O-S-O</sub> )
	432 (H <sub>2</sub> O) 444 (H <sub>2</sub> O)				
	469 $\left( f_{Cr-O}^{D_{4h}} \right)$	475 (ℓH)			
	511 $\left( f_{Cr-O}^{O_h} \right)$	515 (ℓH)			
		668 (δ <sub>O-B-O</sub> )	763 (δ <sub>O-C-O</sub> )		
		1153 (f <sub>sB-O</sub> )			
	1277 (δ <sub>H-O-H</sub> ) 1327 (δ <sub>H-O-H</sub> )		1350 (f <sub>sC-O</sub> ) 1381 (δ <sub>H-C-O</sub> ou ρ <sub>O-C-O</sub> )		
	1413 (δ <sub>H-O-H</sub> ) 1453 (δ <sub>H-O-H</sub> )	1406 (f <sub>asB-O</sub> )		1406 (δ <sub>H-N-H</sub> )	
	1350-1540 (δ <sub>H-O-H</sub> )		1455 (f <sub>N-H</sub> )		
	1606 (δ <sub>H-O-H</sub> )		1580 (f <sub>asC-O</sub> )		
	2905 (f <sub>sO-H</sub> )		2738 (f <sub>O-H</sub> ) 2817 (f <sub>C-H</sub> )		
	2979 (f <sub>asO-H</sub> )			2907 (f <sub>sN-H</sub> )	
		2983 (f <sub>sO-H</sub> )		2946 (f <sub>O-H</sub> )	
				2981 (f <sub>asN-H</sub> )	
			3047 (f <sub>O-H</sub> )		

8.4. Etude spectrale de mélanges de composés

8.4.1. Mélange de chlorure de chrome et d'acide borique



spectres des mélanges de chlorure de chrome/acide borique

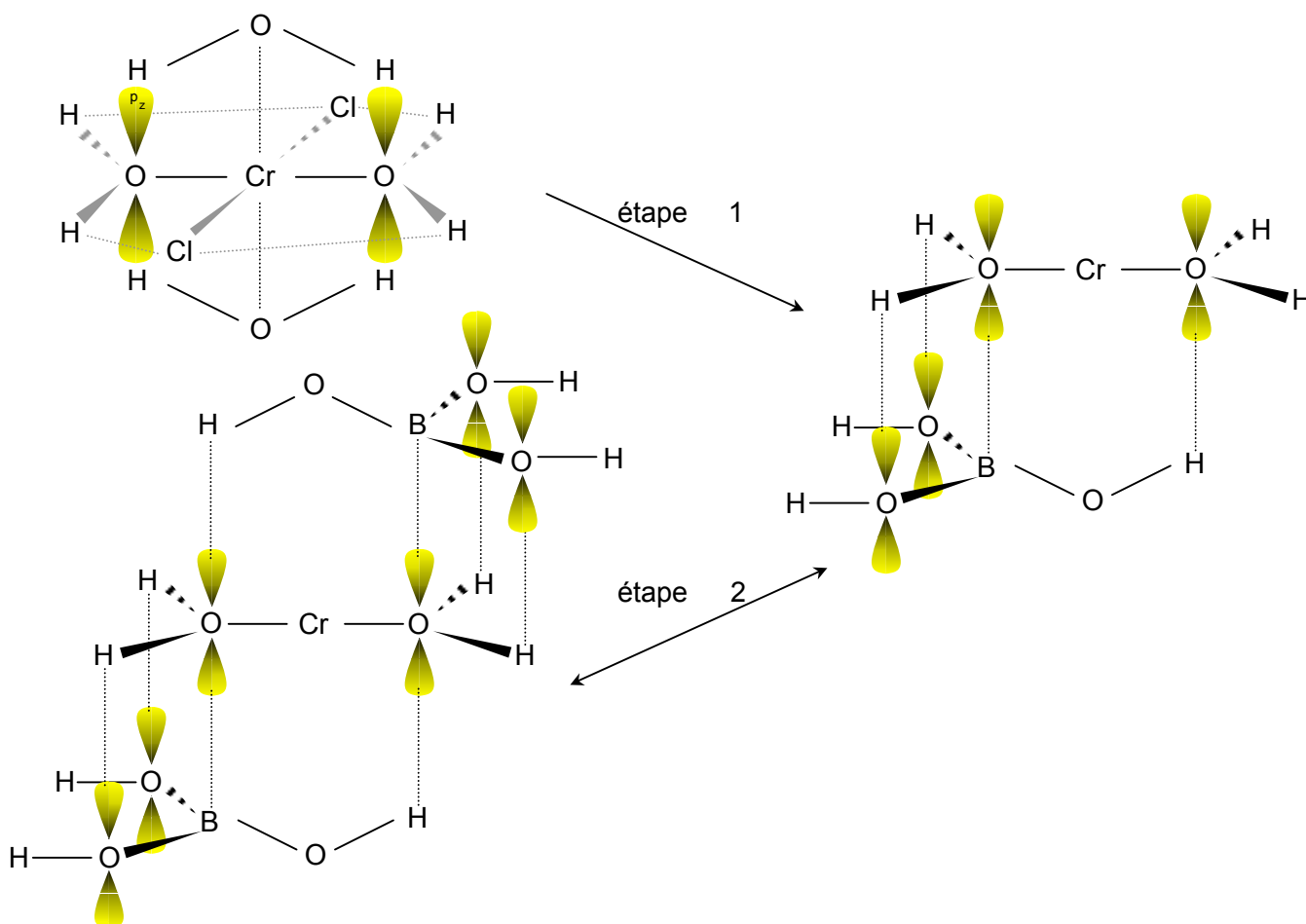
Expérimentalement, nous obtenons les spectres ci-dessous dont les pics sont référencés. Nous retrouvons sur les spectres les trois pics importants de l'acide borique (seul le signal  $\delta_{O-B-O}$  est nettement recouvert par une raie du chlorure de chrome).

mélange	raies FT-IR								
pH acide (0)	413	451	463	—	1143	1403	1611	2930	—
pH "normal" (0,1)	415	451(f)	465	517(f)	1133	1404	1610	2932	2976(f)
attribution	$\nu_H$ (415)	$\nu_{H_2O}$ (444)	$\nu_{Cr-O}$ (469)	$\nu_{Cr-O}$ (511) ou $\nu_H$ (515)	$\nu_{sB-O}$ (1153)	$\nu_{asB-O}$ (1406)	$\delta_{H-O-H}$ (1606)	$\nu_{sO-H}$ (2905)	$\nu_{asO-H}$ (2979)

*pics observés (f=faible/F=forte intensité). En vert, les raies sont dues au chlorure de chrome.*

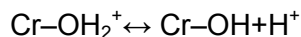
Selon l'attribution donnée au pic à 517, nous formulerons deux hypothèses et justifierons à posteriori pourquoi l'une d'entre elles nous paraît plus raisonnable.

Si le pic à 517 est attribué à la liaison H au sein de l'acide borique, en l'absence de renseignement sur les élongations Cr-Cl, la disparition de  $\nu_{Cr-O}$  à 511 d'origine  $O_h$  indique que les molécules d'eau qui n'étaient pas liées de manière covalente à l'édifice (voir section 8.3.2.1.) ont disparu. En outre, la disparition de la liaison H de l'acide borique seul à 475 nous laisser penser que ce dernier aurait pu prendre la place de l'eau de la manière indiquée ci-dessous.

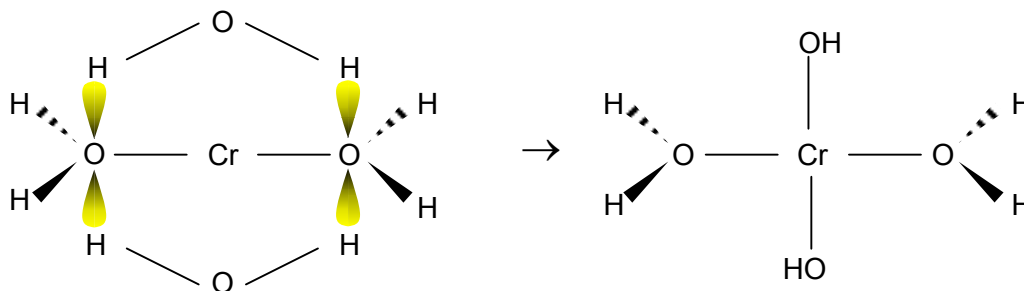


Si le pic à 517 est attribué à l'élongation Cr-O, le pH étant faible dans les deux cas (pH "normal"=0,2), nous pouvons proposer une explication plus simple ne faisant pas intervenir l'acide borique: la nécessaire dissociation des molécules d'eau facilite le départ de protons des ligands H<sub>2</sub>O appartenant à l'édifice, préférentiellement à partir des ligands faiblement

liés. Les liaisons H du plan  $O_h$  sont alors remplacées par des liaisons covalentes avec le chrome: il ne reste alors qu'un seul type de liaison Cr-O et le bilan



se traduirait alors par le mécanisme complexe suivant.

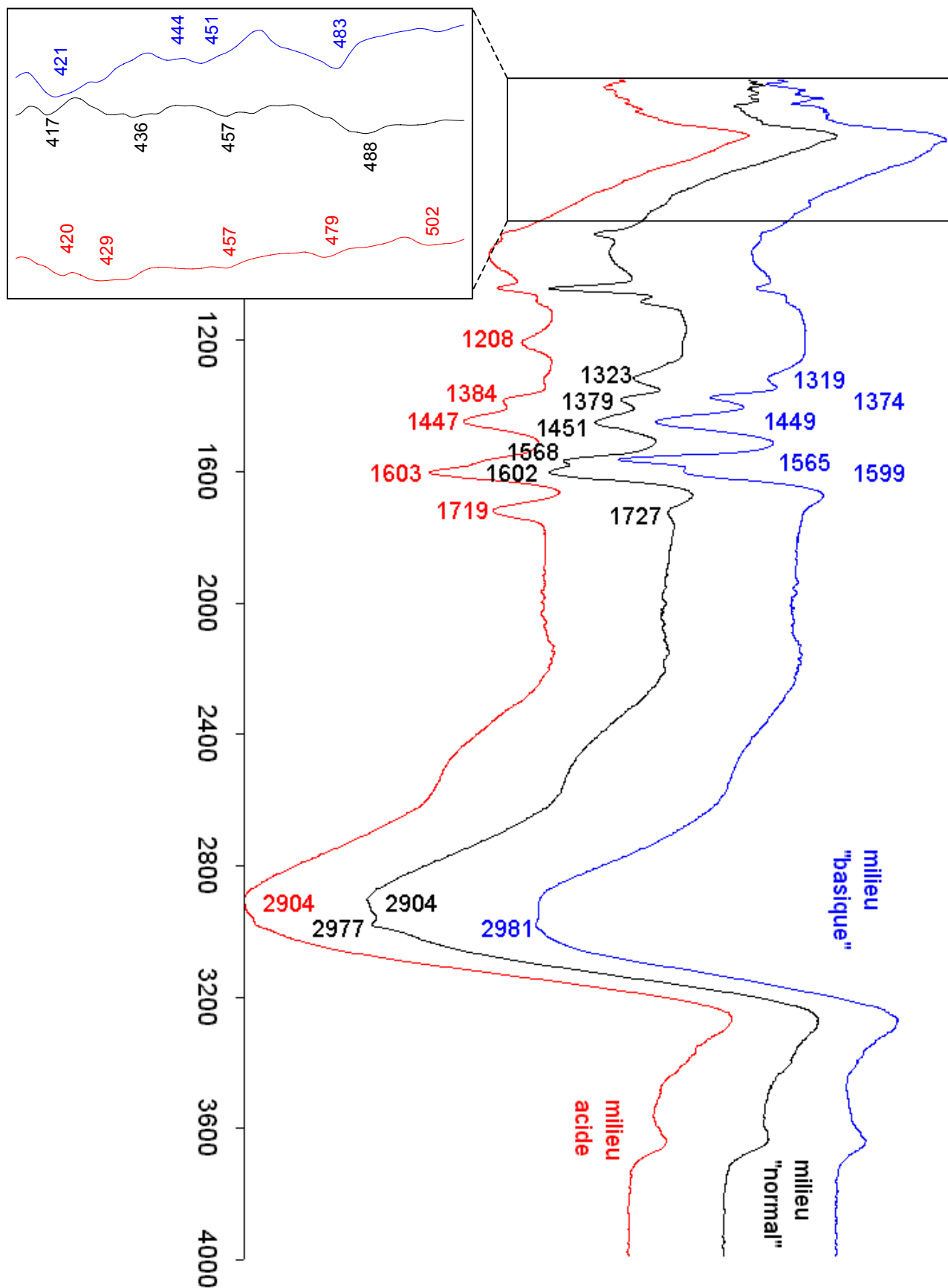


Cependant,  $f_{\text{asO-H}}$  est nettement atténué et l'élongation antisymétrique O-H est donc difficile en milieu acide. Cette vibration est difficile lorsque la molécule est soumise à des contraintes. Dans la première hypothèse, les *bendings* H-O-H et O-B-O sont liés, tout comme les élongations O-H et B-O à cause des liaisons hydrogène O-H et acido-basiques B-O. Dans la deuxième hypothèse, les liaisons O-H sont libres d'osciller indépendamment de toute autre liaison. Aussi, ceci renforce notre conviction que l'acide borique joue effectivement un rôle sur la complexation du chrome.

Ainsi, à faible pH

- la présence de  $\delta_{\text{H-O-H}}$  et  $f_{\text{sO-H}}$  permet de dire que le chrome est encore partiellement complexé par l'eau;
- la disparition de  $f_{\text{Cr-O}}$  d'origine  $O_h$  et le déplacement de  $f_{\text{Cr-O}}$  d'origine  $D_{4h}$  vers les hautes fréquences signifie que les molécules d'eau faiblement liées se sont détachées de l'édifice pendant que, dans le même temps, les liaisons dans le plan  $D_{4h}$  se sont renforcées. Le phénomène de fixation de l'acide borique est encore plus important, étant donné qu'en milieu acide, l'équilibre acide borique/borax est encore plus favorable à l'acide borique.

8.4.2. Mélange de chlorure de chrome et de formiate d'ammonium



spectres des mélanges de chlorure de chrome/formiate d'ammonium

mélange	pH acide (0)	pH "normal" (0,1)	pH "basique" (3)	attribution
raies FT-IR	420	417	421	H <sub>2</sub> O (418)
	430	436	—	H <sub>2</sub> O (432)
	—	—	444	H <sub>2</sub> O (444)
	<b>457</b>	<b>457</b>	<b>451</b>	<b>nouveau pic</b>
	479 } 502 }	488	483	f <sub>Cr-O</sub> (469)
	1208	1220-1250(f)	—	δ <sub>H-O-H</sub> (1277)
	1330(f)	1323	1319	δ <sub>H-O-H</sub> (1327)
	1384	1379	1374	δ <sub>H-C-O</sub> ou ρ <sub>O-C-O</sub> (1381)
	1447	1451	1449	f <sub>N-H</sub> (1455)
	—	1568	1565(F)	f <sub>asC-O</sub> (1580)
	1603	1602	1599	δ <sub>H-O-H</sub> (1606)
	<b>1719</b>	<b>1727</b>	—	<b>nouveau pic</b>
	2904(F)	2904	—	f <sub>sO-H</sub> (2905)
	—	2977	2981(F)	f <sub>asO-H</sub> (2979)

pics observés (f=faible/F=forte intensité). En vert, les raies sont dues au chlorure de chrome.

La dénomination des raies ne présente pas de difficulté particulière, excepté le pic à 1447-1451 qui pourrait correspondre à l'élongation N-H (1455) ou au *bending* de l'eau (1453), mais l'intensité de ce pic comparée à celle du *bending* de l'eau à 1606 (qui apparaît nettement) sur le spectre du chlorure de chrome seul ne laisse aucun doute.

Le pic f<sub>Cr-O</sub> d'origine D<sub>4h</sub> a subi des modifications: sa fréquence augmente lorsque le pH diminue et il finit par se dédoubler à pH=0. Le tableau de dégénérescence explique ce dédoublement: en passant de la symétrie D<sub>4h</sub> à D<sub>2h</sub>, le pic de symétrie E<sub>u</sub> éclate en B<sub>2u</sub>+B<sub>3u</sub> tous deux actifs en infrarouge.

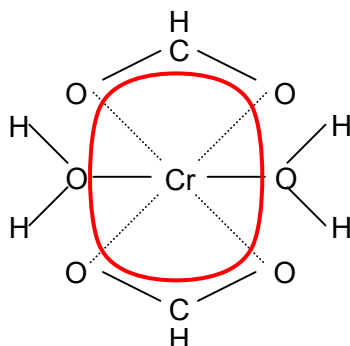
Ont disparu:

- les *bendings* de l'eau ligand, même si étrangement, ses élongations ont été conservées: l'eau demeure mais est moins libre, la complexation modifiant la structure et la rigidifiant par des liaisons hydrogène plus fortes;
- la vibration d'élongation f<sub>Cr-O</sub> à 511 du chlorure de chrome et l'élongation symétrique f<sub>sC-O</sub> à 1350 du formiate. Ceci s'explique par la disparition de l'eau liée par liaisons hydrogène et par la rigidité des liaisons accentuée du formiate, d'autant plus que ceci coïncide avec la très nette baisse de f<sub>asC-O</sub>;
- la zone analytique de l'acide formique et le *bending* δ<sub>O-C-O</sub> à 763, mais ces derniers ont été écrasés par les variations importantes du spectre du chlorure de chrome, f<sub>O-H</sub> étant encore visible à 2946 en milieu acide.

Deux nouveaux pics font leur apparition à 450-460 et 1720-1730. Le pic à 1720-1730 n'apparaît qu'à pH faible: il ne peut donc s'agir que d'un pic caractéristique de l'acide formique, étant donné que ce dernier n'était présent ni dans le spectre du chlorure de chrome, ni dans le spectre du formiate d'ammonium.

Le pic à 450-460 se situe exactement dans la gamme de fréquence des élongations Cr-O et nous a immédiatement aiguillés vers un nouveau type de liaison entre chrome et oxygène,

ce dernier appartenant à une molécule de formiate. Nous avons vu auparavant que le calcul de la différence  $f_{as}-f_s$  pour l'élongation C–O renseigne sur la manière dont complexe le formiate (unidentée, bidentée...), mais nous sommes malheureusement dans l'impossibilité d'effectuer ce calcul. Cependant, nous la complexation bidentée (mono- ou bi-complexée) que nous avons représentée ci-dessous (cas bi-complexé) nous semble la plus probable, pour plusieurs raisons.



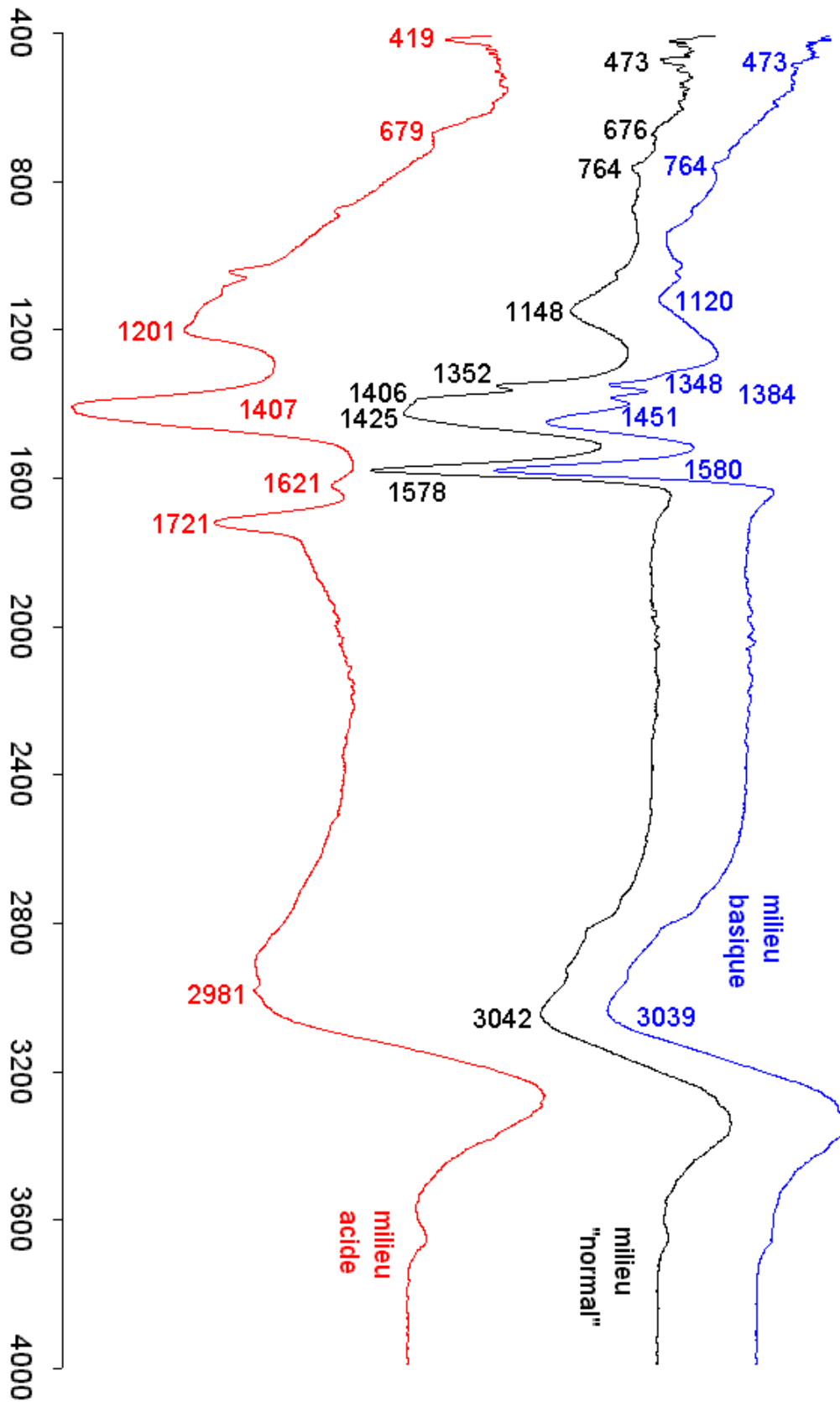
Tout d'abord, le remplacement d'un ligand  $H_2O$  bidenté donnant lieu à un complexe très stable (complexe de Werner) par un autre ligand bidenté semble naturel.

Ensuite, la délocalisation  $\pi$  via les orbitales  $p_z$  des oxygènes et carbones appartenant aux formiates et les oxygènes des ligands  $H_2O$ , voir même les orbitales du chrome est possible. Ainsi, l'eau ligand du plan  $O_h$  s'est détachée au profit des ions formiates, et la stabilisation s'est accrue par rotation des autres  $H_2O$  ligands. Il serait alors intéressant d'obtenir le spectre dans les infrarouges lointain, car les liaisons covalentes avec les chlorures doivent s'en trouver affaiblies et le pic correspondant décalé.

Enfin, signalons que la zone analytique propre à l'acide formique seulement permet d'estimer plus ou moins précisément la concentration en formiate du bain. Un suivi analytique efficace, rapide et simple à mettre en œuvre permettra alors de connaître le moment où le bain devra faire l'objet d'un réajustement (voir dernière section de ce chapitre).



8.4.3. Mélange d'acide borique et de formiate d'ammonium



spectres des mélanges d'acide borique/formiate d'ammonium

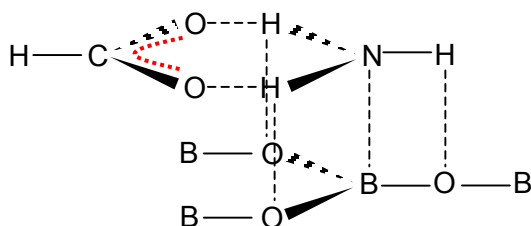
mélange	pH acide (0)	pH "normal" (0,35)	pH basique (9,2)	attribution
raies FT-IR	419	—	—	liaison H (415)
	—	473	473(f)	liaison H (475)
	679	676(f)	—	$\delta_{O-B-O}$ (668)
	—	764	764	$\delta_{O-C-O}$ (763)
	1201	1148	1120	$f_{sB-O}$ (1153)
	—	1352	1348	$f_{sC-O}$ (1350)
	recouvert	recouvert	1384	$\delta_{H-C-O}$ ou $\rho_{rO-C-O}$ (1381)
	1407(F)	1406	—	$f_{asB-O}$ (1406)
	—	1425	1451	$f_{N-H}$ (1455)
	1621	1578	1580	$f_{asC-O}$ (1580)
	1721	—	—	nouveau pic
	2981	—	—	$f_{O-H}$ (2983)
—	3042	3039	$f_{O-H}$ (3047)	

*pics observés (f=faible/F=forte intensité): en rouge, les raies sont dues au formiate d'ammonium*

La fréquence de l'élongation symétrique B–O diminue lorsque le pH augmente, ce qui prouve qu'à pH basique ( $\approx 9$ ), le borax qui présente des liaisons plus fragiles est majoritaire. L'affaiblissement lorsque le pH augmente du *bending* O–B–O semble confirmer cette hypothèse, la molécule polymérisée étant plus rigide. La rétractation progressive de l'élongation antisymétrique B–O coïncide avec la rupture des liaisons hydrogène à 415 lorsque le pH augmente. Ceci vient conforter la formation d'un édifice polymérique

- plus rigide et plus stable, donc peu sujet aux résonances antisymétriques;
- le borax tétracoordiné ne pouvant accueillir de liaison H.

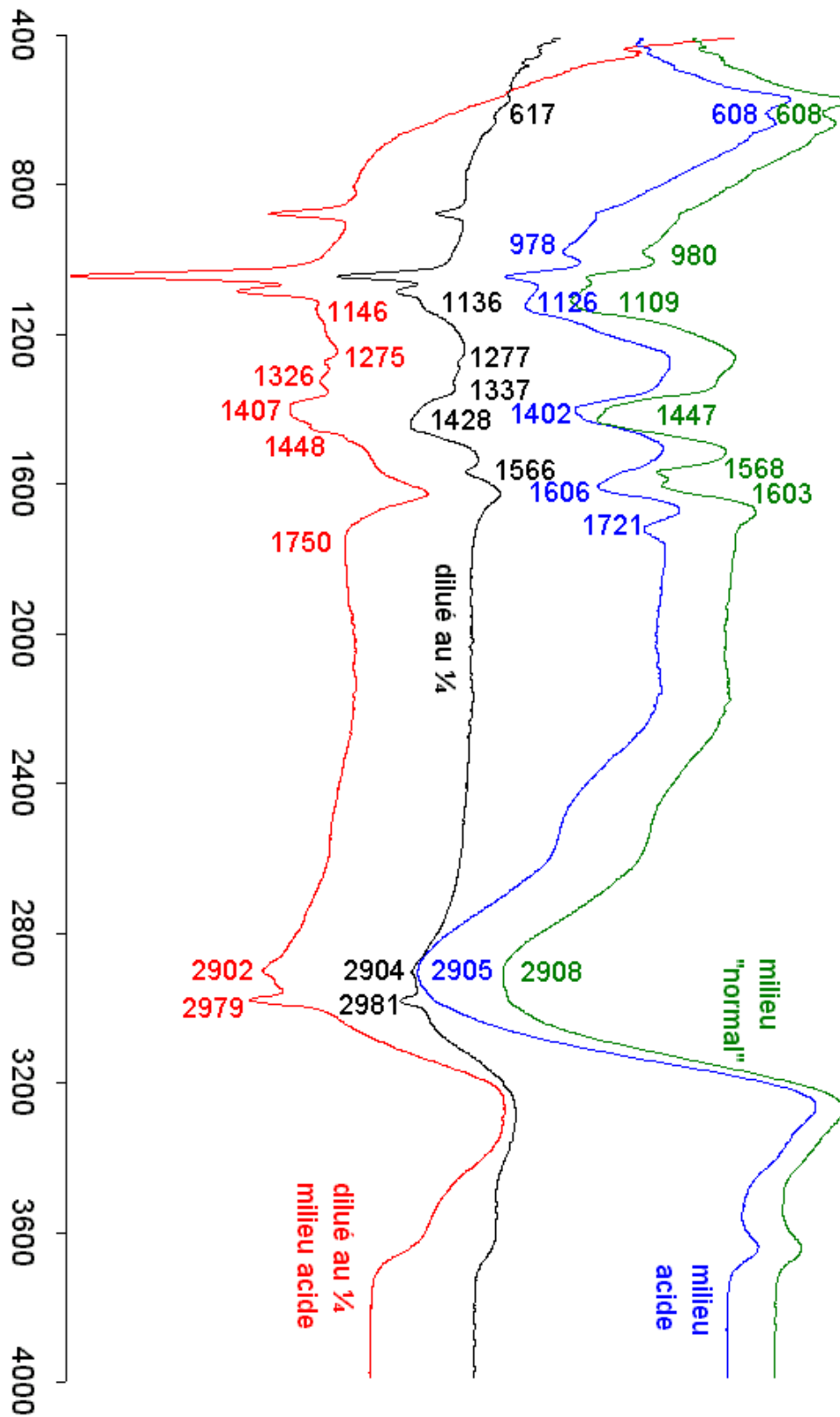
A pH élevé, l'apparition de la liaison H à 473 coïncide avec l'apparition et le déplacement progressif de l'élongation N–H vers les hautes fréquences. Il pourrait ainsi s'agir à fort pH de la formation d'une structure du type représenté ci-dessous.



*apparition des liaisons hydrogène à 473 et formation de  $NH_3$  en milieu basique*

Même si les pics de l'ion formiate sont plus ou moins marqués avec le pH (la présence d'acide formique perturbe les vibrations, et nous confirmons ici l'hypothèse effectuée dans la section précédente, à savoir que le pic à 1721 est caractéristique de l'acide formique), leur très faible déplacement en fréquence prouve que les interactions avec cet ion avec l'acide borique sont minimales. La structure schématisée ci-dessus est alors simplifiée en éliminant les liaisons hydrogène avec le formiate qui est alors libre en solution, le déplacement des élongations N–H étant alors dû à la rigidité provoquée par le couplage de l'ammonium avec l'acide borique (pour être plus juste, du borax avec l'ammoniac).

8.4.4. Bains EMSE



spectres des bains EMSE

mélange	dilué ¼ pH acide (0,3)	dilué ¼ pH "normal" (4,3)	pH acide (0)	pH "normal" (2,4)	attribution
raies FT-IR	recouvert	617(f)	608	608	$\delta_{O-S-O}$ (617)
	<b>(tf)</b>	<b>(tf)</b>	<b>978</b>	<b>980</b>	<b>nouveau pic</b>
	1146(f)	1136(f)	1126	1109	$f_{sB-O}$ (1153)
	1275	1277	—	—	$\delta_{H-O-H}$ (1277)
	1326	1337	(tf)	(tf)	$\delta_{H-O-H}$ (1327)
	1407	(f)	1402	(f)	$f_{asBO}$ (1406)
	1448	1428	(f)	1447	$f_{N-H}$ (1455) ou $\delta_{H-O-H}$ (1453)
	(f)	1566	(f)	1568	$f_{asC-O}$ (1580)
	—	—	1606	1603	$\delta_{H-O-H}$ (1606)
	1721	—	1750	—	HCOOH
	2902	2904	2905	2908	$f_{sO-H}$ (2905)
2979	2981	(f)	(f)	$f_{asO-H}$ (2979)	

pics observés (f=faible/F=forte intensité)

Le pic à 1402-1407 peut aussi bien représenter le *bending* de l'ammonium libre que l'élongation antisymétrique de B–O (superposé(e) au *bending* de l'eau à 1413 qui élargit le pic). Etant donné que le pH influence peu la conductivité mais qu'il transforme rapidement l'acide borique en borax, la deuxième solution semble plus plausible.

Les pics observés à haute fréquence pourraient également correspondre à des élongations N–H, mais le long décrochement est caractéristique de l'eau et ne laisse pas de doute quant à l'interprétation.

Les sels conducteurs ressortent très peu et le pic à 1428-1448 que nous pourrions croire dû à  $f_{N-H}$  (1455) est sûrement plutôt dû au *bending* de l'eau, ce que l'intensité du pic en milieu dilué semble confirmer.

En milieu concentré,  $\delta_{H-O-H}$  à 1606 sont davantage marqués tandis que les *bendings* de l'eau à 1277 et 1327 et  $f_{asO-H}$  de l'eau ligand sont plus marqués en milieu dilué. Les pics de l'eau sont évidemment sensibles à la dilution. Plus il y a d'eau dans le milieu, plus le complexe de Werner ou des espèces s'en approchant (chrome lié à 4 ou 5 molécules d'eau) auront de chance de se former. Le *bending* à 1606 est donc celui des H<sub>2</sub>O liés par liaison covalente au chrome; en milieu concentré, ils restent solidement fixés à l'édifice et leur intensité ne faiblit pas. Une application immédiate de ce résultat est la possibilité de différencier les *bendings* dus à l'eau ligand et ceux dus à l'eau "libre", soit une méthode directe d'appréciation du taux de complexation dans un bain de chrome trivalent.

En milieu concentré,  $f_{sB-O}$  est plus marqué. En milieu dilué, il forme beaucoup de liaisons hydrogène. Il est ainsi plus rigide et ses vibrations sont moins intenses.

Sont sensibles aux changements de pH les pics  $f_{asB-O}$  (1406) et  $f_{asC-O}$  (1580), c'est à dire les pics correspondant aux vibrations antisymétriques des composés intervenant dans le changement de structure du complexe de chrome déjà mis en évidence.

Un nouveau pic est apparu à 980. Ce pic, très peu marqué, avait déjà été observé lors du mélange du chlorure de chrome et du formiate d'ammonium. Nous pensons qu'il pourrait s'agir de  $\pi_{O-C-O}$  attendu aux alentours de 1069 qui, par complexation et délocalisation plus importante (comme nous l'avons mis en évidence dans notre hypothèse de complexation par le formiate), ressort légèrement, l'artefact étant d'intensité plus faible.

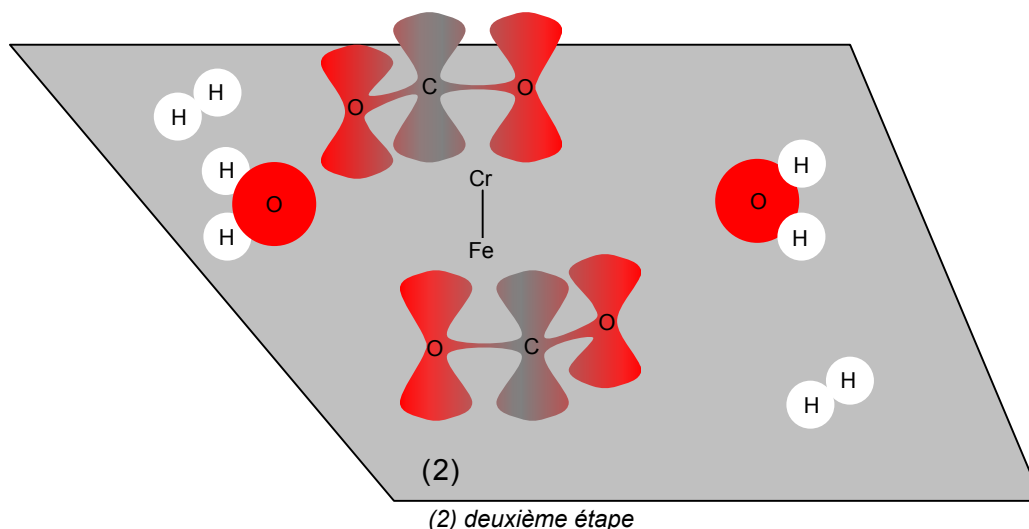
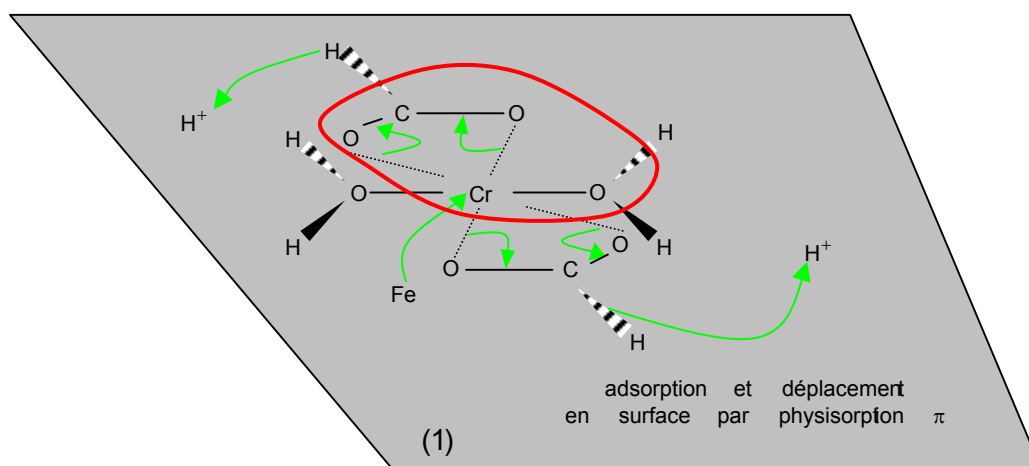
### 8.5. Proposition de mécanisme

L'étude précédente confirme un résultat consigné dans le brevet concernant le bain EMSE<sup>[Ben1]</sup>, à savoir que ce dernier peut fonctionner sans acide borique. Aussi, il est peu probable que l'acide borique joue un rôle direct sur le mécanisme de dépôt du chrome. Il agirait plutôt comme un catalyseur, ses deux rôles principaux étant de

- fixer le chrome en substituant une ou deux molécules d'eau ligand fixée(s) par simple(s) liaison(s) hydrogène;
- faciliter le transfert électronique par effet de pontage avec le substrat métallique par adsorption. Cette adsorption n'est "utile" qu'à pH élevé, dans la couche diffuse.

En revanche, le complexant est absolument nécessaire au bon fonctionnement du bain. Une étude approfondie a mis en évidence un appauvrissement en formiate avec le temps, nécessitant une régénération du bain tous les 15AhL<sup>-1</sup> (ajout de 15-20g.L<sup>-1</sup> d'acide borique afin de restaurer la brillance et de 20-25g.L<sup>-1</sup> de formiate d'ammonium).

Ainsi, en milieu réducteur, nous pouvons imaginer le mécanisme suivant afin d'expliquer cette consommation tout en utilisant nos résultats précédents.



mécanisme de réduction concerté du chrome trivalent

La délocalisation du système  $\pi$  riche en électrons permet une adsorption et un déplacement en surface de l'édifice sans véritable liaison chimique (physisorption). La réduction du proton et celle du chrome se produisent simultanément. La consommation d'acide formique est expliquée par la formation de dioxyde de carbone gazeux lors d'une réaction concertée, l'eau étant libérée du complexe. Un mécanisme similaire peut également être proposé pour un complexe unidenté, avec formation d'une seule molécule de  $\text{CO}_2$ .

## 9. Conclusions & questions ouvertes

L'étude spectroscopique nous a permis d'identifier quelques pics importants des composés du bain de chrome de l'Ecole des Mines, mais il reste de nombreuses incertitudes: pour les lever, il serait intéressant de

- remplacer certains atomes par leurs isotope(s) et/ou de travailler à plus basse température. Comme cela est décrit dans l'article de Šopotranov<sup>[Sop]</sup>, le "marquage" d'atomes (substitution par les isotopes) permet de suivre les mouvements des atomes et d'identifier les différentes vibrations avec davantage de certitudes, et la diminution en température fait varier les fréquences de diverses manières selon les types de liaison<sup>[Fal2]</sup>;
- travailler dans l'infrarouge plus lointain, à des fréquences plus intéressantes pour caractériser le complexe de chrome, la spectroscopie Raman pourrait même apporter des compléments d'information intéressants. En effet, le manque de renseignements inhérent aux liaisons Cr-Cl ne nous permet d'émettre que des hypothèses que nous espérons voir confirmées par des travaux futurs. Les règles de sélections différentes en spectroscopie Raman et la possibilité d'obtenir des raies beaucoup plus marquées par cette dernière technique nous laisse bon espoir d'amener des compléments d'information en ce qui concerne les natures des liaisons;
- construire un dispositif d'étude FT-IR localisé, i.e. avec possibilité d'étudier une couche très mince autour de la cathode et pendant l'électrolyse. Un tel dispositif existe<sup>[Pea]</sup>, mais nous manquons d'information quant à sa mise en œuvre et son utilisation.

Ainsi, si notre hypothèse est validée, la géométrie du complexe du composé principal de chrome devrait pouvoir être identifiée grâce au tableau d'étude en 8.3.2.1.

Cette étude nous a cependant permis de modéliser un mécanisme réaliste de dépôt du chrome trivalent, ce qui (à notre connaissance) n'avait jamais été fait auparavant. Cette théorie est séduisante, car elle explique la consommation de complexant dans notre bain.

Elle permet également de prévoir un rendement molaire maximal de une mole de chrome formée pour une mole de  $\text{CO}_2$  et une mole de  $\text{H}_2$  produites, soit un rendement massique maximal de 53%.



## **CHAPITRE 4**

### **ETUDE DE SYSTEMES MULTICOUCHES ET D'ALLIAGES ELECTRODEPOSES PAR SBT**

**Après avoir étudié en profondeur quelques bains de chrome, nous allons détailler l'étude de systèmes multicouches et d'alliages obtenus par la technique du bain unique : il s'agit de déposer électrochimiquement des couches de métaux de natures différentes à partir d'une solution contenant les ions métalliques correspondants. Ces revêtements suscitent un intérêt croissant de la part des industriels: non contents de minimiser les volumes de matière, ils réunissent la plupart des propriétés des corps purs.**

**Cohen<sup>[Coh]</sup> a ainsi réalisé des contacts électriques multicouches de faible dimension alliant l'excellente conductivité électrique de l'argent à la tenue à la corrosion du palladium.**

**En outre, des propriétés mécaniques ou électroniques originales apparaissent, souvent de manière inattendue. Il peut s'agir d'une simple résistance accrue à la corrosion<sup>[Tor]</sup> ou encore d'une dureté accrue (comme dans les multicouches Cu-Ni<sup>[Ten]</sup>). Mais ces multicouches peuvent montrer des propriétés mécaniques et/ou électroniques exceptionnelles comme le supermodule<sup>[Yan]</sup>, la supraconductivité<sup>[Rug]</sup> ou la magnétorésistance géante<sup>[Bai]</sup> lorsque les couches sont extrêmement fines (superréseaux). Ce dernier phénomène a également été mis en évidence dans certains alliages<sup>[Hyl]</sup>.**

**Ces propriétés peu communes sont souvent dues au système de cristallisation ou à la texture particulière des dépôts.**

**Dans ce chapitre, nous allons proposer une méthode originale de réalisation de multicouches et d'alliages de chrome-cobalt. Les dépôts seront observés et caractérisés, et leur comportement fera l'objet d'une analyse. Nous verrons enfin en détail quels intérêts présentent ces dépôts.**

**NB: dans ce chapitre, nous appellerons abusivement le co-dépôt de chrome-cobalt "alliage" (noté Cr(Co)), la microdureté "dureté", les couches élémentaires d'égales épaisseurs des systèmes multicouches "sous-couches" et la première couche juxtaposant le substrat "pré-couche".**



## 1. Le système binaire chrome-cobalt (alliages élaborés par fusion)

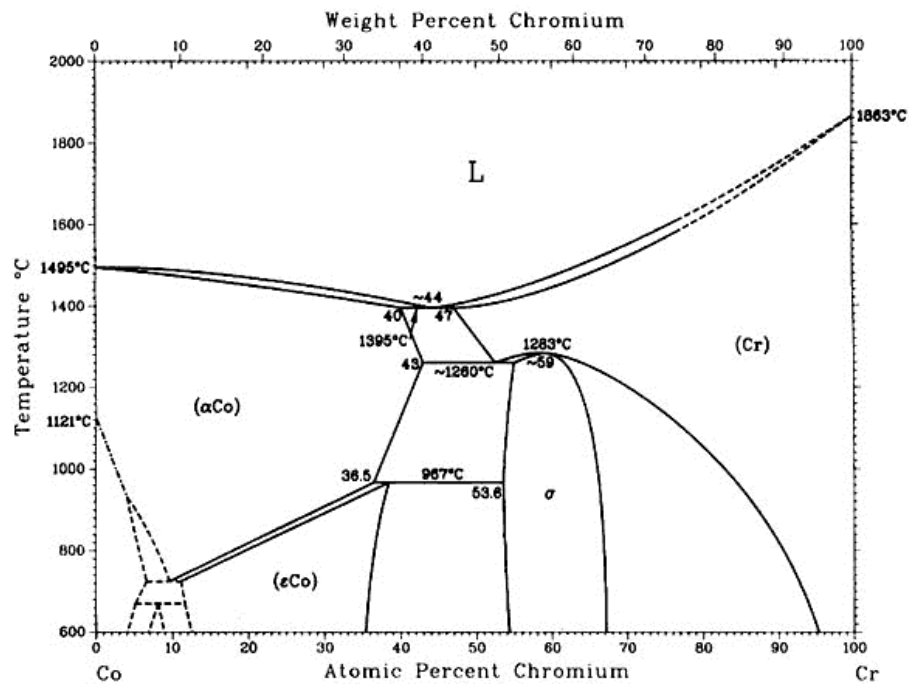


diagramme binaire du système chrome-cobalt

En préliminaire, nous avons examiné le diagramme d'équilibre du système binaire Co-Cr, afin de répertorier les différentes phases métallurgiques existantes. S'il existe de nombreux eutectiques et péritectiques, nous avons en revanche constaté qu'aucun composé défini n'existait dans ce diagramme. Ainsi, même si les dépôts électrolytiques ne procèdent pas du même mode opératoire, ne pourrions-nous invoquer l'apparition d'aucun composé nouveau venant augmenter la microdureté des systèmes multicouches ou co-dépôts.

## 2. Présentation des différentes méthodes de réalisation

Pour déposer des systèmes multicouches binaires par voie électrochimique, il existe deux techniques principales, dont chacune présente des avantages et des inconvénients.

La première méthode qui vient à l'esprit est celle dite du bain double (*dual bath technique* DBT). Elle consiste à considérer deux bains séparés comportant chacun une solution du métal à déposer. En plongeant successivement l'échantillon dans chaque solution avec des courants adéquats, on réalise un système multicouches de composition connue. Connaissant par avance la vitesse, l'épaisseur peut être soigneusement contrôlée en calculant au préalable la durée du dépôt. Cette méthode est très flexible car elle permet de déposer presque tous les métaux de la classification périodique. Cependant, le changement de bain implique deux problèmes majeurs :

- le nombre d'étapes de rinçage est au moins aussi important que le nombre de couches déposées, ceci afin d'éviter la contamination réciproque des différents bains. Le procédé génère donc des pertes de solution par entraînement et un retraitement onéreux des bains de rinçage. De plus, le procédé de fabrication multi-étapes est plus complexe.
- Le matériau, lorsqu'il passe d'un bain à l'autre, entre en contact avec l'air pendant quelques secondes et il peut se passiver<sup>[Ten]</sup> comme c'est le cas pour les dépôts de chrome hexavalent. La formation d'oxyde n'est pas toujours bénéfique et peut avoir des répercussions désastreuses sur les propriétés mécaniques et/ou électroniques. Ainsi, le fer pur ferromagnétique à température ambiante s'oxyde à l'air en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) spinelle ferrimagnétique stable.

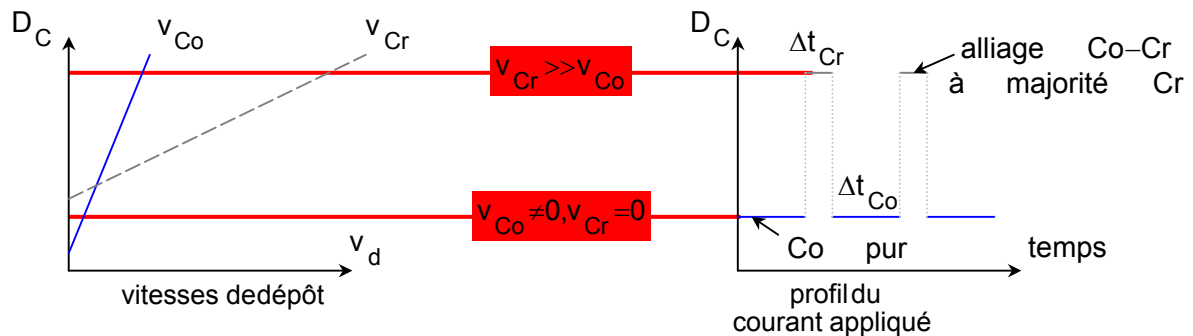
La deuxième méthode consiste à préparer un bain unique (*single bath technique* SBT) contenant les ions correspondant aux métaux à déposer et à moduler le potentiel, et donc la densité de courant pendant le dépôt. Pour que la modulation de composition soit efficace, il faut que

- les densités minimales d'obtention de dépôt des deux métaux soient très différentes;
- les pentes des profils de vitesse  $v_d=f(D_c)$  soient éloignées;
- le bain unique permette la co-déposition.

Le choix des couples métalliques s'en trouve donc restreint.

Cette méthode semble cependant bien adaptée au bain combinant des ions de chrome trivalent et de cobalt bivalent car les plages d'intensité d'obtention de dépôts métalliques de chrome et de cobalt sont nettement distinctes. Les travaux sont effectués en mode potentiostatique afin que la vitesse de dépôt du chrome soit maintenue à une valeur constante<sup>[Rou2]</sup>. Cette méthode s'applique également bien au cas des premiers dépôts multicouches de cuivre-bismuth de composition modulée (*compositionally modulated multilayers* CMM) réalisés par Brenner en 1949.

Les variations grossières de vitesse et densités avec le temps du couple chrome-cobalt sont représentées ci-dessous.



L'application d'un courant en créneaux permet donc de déposer un système multicouches périodique comprenant des couches de cobalt pur déposées à basse densité de courant ( $v_{Cr}=0$ ) et des couches Cr-Co à majorité de chrome à haute densité de courant ( $v_{Cr} \gg v_{Co}$ ).

La méthode SBT permet d'éliminer les deux principaux problèmes posés par la méthode DBT, mais en ajoute également de nouveaux. En effet, les synergies entre ions métalliques et/ou ajouts des différents bains rendent parfois le contrôle des compositions impossible et peuvent même bloquer le dépôt. Les interactions observées sont

- le blocage de certains sites de croissance. Dans les bains de fer-nickel, il existe un blocage ionique sélectif<sup>[Yin]</sup> à la cathode. La formation d'un film d'hydroxyde de fer (II) constitue une membrane active pour le nickel, mais pas pour le fer. Le dépôt est dit *anormal*. Cet effet peut également faciliter et/ou accélérer le dépôt d'une espèce de manière inattendue;
- l'impossibilité de déposer, i.e. le blocage total, comme dans le cas du chrome hexavalent. Ce type de bain ne permet pas de co-déposer plusieurs métaux, et l'on parle alors d'effet *poison*.

Ces synergies pourraient ainsi perturber les dépôts à partir de bains de chrome-cobalt où de nombreuses espèces (conférer chapitre précédent) sont nécessaires pour déposer le chrome. Nous verrons que leurs effets sont minimes dans le bain EMSE, contrairement à la plupart des bains de chrome (trivalent et hexavalent), ce qui rend celui-ci particulièrement intéressant.

Les dépôts multicouches à propriétés magnétiques sont habituellement déposés par des méthodes physiques en phase vapeur (PVD) nécessitant un vide poussé à l'extrême ( $UHV \approx 10^{-9} - 10^{-10}$  Torr). Le contrôle de la planéité des couches est assez simple (*molecular beam epitaxy* MBE) et la structure cristallographique, parfaitement définie, est celle à

l'équilibre. Les techniques plus directionnelles comme la pulvérisation cathodique donnent des épaisseurs fonctions de l'orientation et des structures comportant davantage de défauts cristallins. Mais notre méthode de préparation permet

- de réaliser des systèmes multicouches par une méthode électrolytique peu onéreuse et facile à mettre en place et à employer, et donc industriellement beaucoup plus intéressante que les méthodes physiques de dépôt. D'ailleurs, certains contacts nanométriques de cuivre de l'industrie microélectronique sont déposés par voie humide à l'heure actuelle;
- de moduler facilement la structure et/ou la texture d'un dépôt par variation des paramètres d'électrolyse (densité de courant, température, pH, produits chimiques et leurs concentrations respectives, etc). De plus, les interphases présentent une structure particulière: cet effet de "mixage" peut être propice à un rapport GMR élevé, comme c'est le cas pour les multicouches Cr-Co<sup>[Bus]</sup> (conférer paragraphe 5.3. du chapitre 2), mais peut également avoir une répercussion catastrophique comme dans les multicouches cobalt-cuivre.

### 3. Etude expérimentale du bain simple

#### 3.1. Etude des bains séparés à $T_{\text{bain}}=50^{\circ}\text{C}$

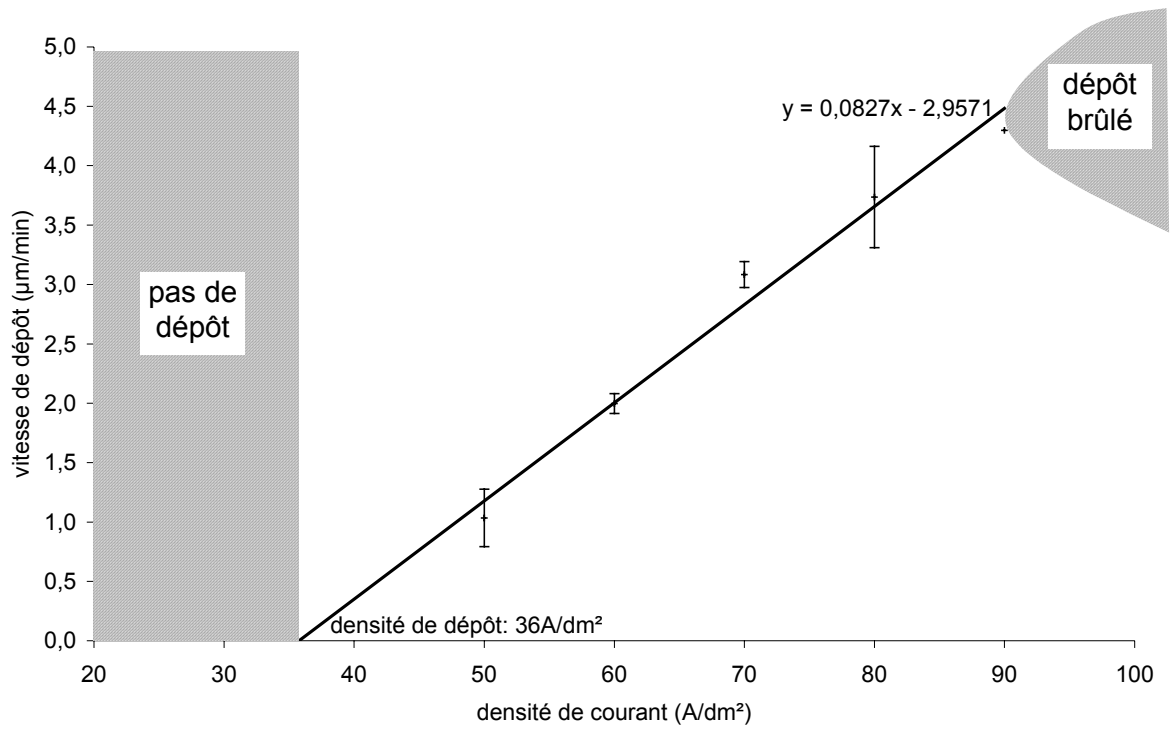
Les dysfonctionnements de la méthode SBT étant assez fréquents, nous avons dans un premier temps étudié les bains de chrome et de cobalt séparément, avec des ajouts identiques. Ceci nous permettra d'estimer l'influence directe d'un ion métallique sur l'autre et réciproquement après mélange avant de réaliser les systèmes multicouches.

##### 3.1.1. Profil de vitesse du bain de chrome à $T_{\text{bain}}=50^{\circ}\text{C}$

Le bain de chrome a été largement étudié au chapitre précédent. Nous ne rappellerons pas sa composition. Nous avons tracé la courbe d'évolution de la vitesse par différence de masse sur des dépôts de 10 minutes en mode potentiostatique (mode P). Cette durée est un compromis que nous avons choisi afin

- d'obtenir des dépôts suffisamment épais pour ne pas observer une incertitude trop grande lors de la mesure de différence de masse, mais pas trop épais non plus pour éviter une dégradation trop rapide de l'aspect aux fortes densités de courant;
- d'estimer la vitesse "réelle" lors de nos dépôts multicouches. Nous avons vu que la vitesse diminue rapidement (plus lentement en mode P) au cours des premières minutes. En effet, une baisse relative de 23-24% de la vitesse est observée entre des dépôts de 10 et 20 minutes en mode potentiostatique et ce, quelle que soit la densité de courant. Ainsi, lorsque nous réaliserons nos multicouches, les vitesses devront être estimées à nouveau sur des durées plus courtes pour ne pas être systématiquement sous-estimées.

Les incertitudes sur les épaisseurs ont cependant été minorées car nous avons réalisé 5 dépôts différents. La courbe n'est valable que sur une plage restreinte de densités un seul dépôt de qualité acceptable a été obtenu à  $90\text{A}/\text{dm}^2$  et lorsque la densité est plus élevée, le dépôt devient rapidement peu adhérent et/ou noir.

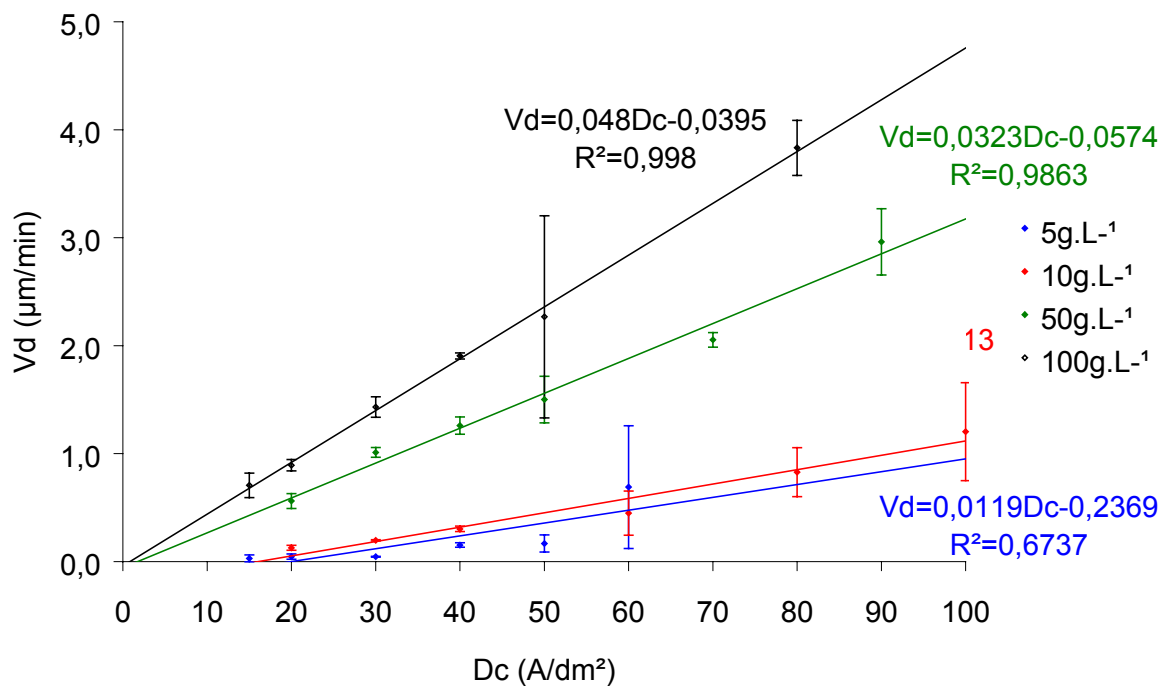


évolution de la vitesse de dépôt du bain de chrome EMSE à  $T_{bain}=50^{\circ}C$

### 3.1.2. Profil de vitesse du bain de cobalt

La composition du bain de cobalt a été alignée sur celle du bain de chrome, ce qui signifie que le bain contient la plupart des agents d'addition du chrome ( $30g.L^{-1}$  d'acide borique,  $100g.L^{-1}$  de sels conducteurs et  $5mL.L^{-1}$  de fumétrol): seul le chrome a été remplacé par du sulfate de cobalt hydraté  $CoSO_4,7H_2O$ , la concentration de ce dernier composé variant.

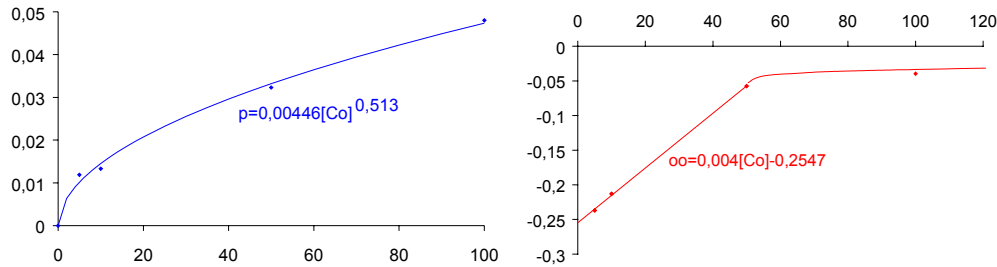
Les dépôts sont compacts et non noduleux, le pouvoir couvrant du bain est excellent. Les vitesses de dépôt du cobalt, stationnaires, croissent avec la densité de courant appliquée.



évolution de la vitesse de dépôt du bain de cobalt à différentes concentrations en  $CoSO_4,7H_2O$  à  $T_{bain}=50^{\circ}C$

Nous présentons dans la figure ci-dessus l'évolution des vitesses de dépôt avec la densité de courant pour différentes concentrations en sulfate de cobalt. Ces manipulations ont été effectuées au pH (voisin de zéro) pour lequel le chrome se dépose à la vitesse de 2 à 3µm/min à 70-80A/dm<sup>2</sup>.

Nous verrons par la suite que la réalisation de co-dépôts peut nécessiter l'ajustement assez précis de la concentration en cobalt du bain. Expérimentalement, l'évolution des pentes des vitesses de dépôt avec la concentration en cobalt est approximée par une fonction puissance. Les ordonnées à l'origine évoluent plutôt de manière linéaire dans un premier temps puis tendent asymptotiquement vers zéro ensuite.



évolution des pentes (p) en  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{dm}^{-2}$  (en bleu) et ordonnée à l'origine (oo) en  $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  (en rouge)

Ce résultat important nous permet, connaissant la vitesse de dépôt du cobalt que l'on souhaite obtenir, de proposer une estimation de la concentration en cobalt adéquate avant expérience. Ainsi, la vitesse extrapolée à  $15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  par les courbes précédentes est  $v_{\text{Co}} = 0,129 \times D_c - 5,1969$ .

### 3.2. Préparation du bain unique

Le bain étudié est composé de solution mère de chrome trivalent EMSE, de sulfate de cobalt hydraté, d'acide borique, de sels conducteurs Mac Dermid Envirochrome et de fumétrol<sup>®</sup> dans les proportions suivantes.

Cr (III) EMSE	$58\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	$30\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
sels conducteurs	$100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
fumétrol <sup>®</sup>	$5\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$

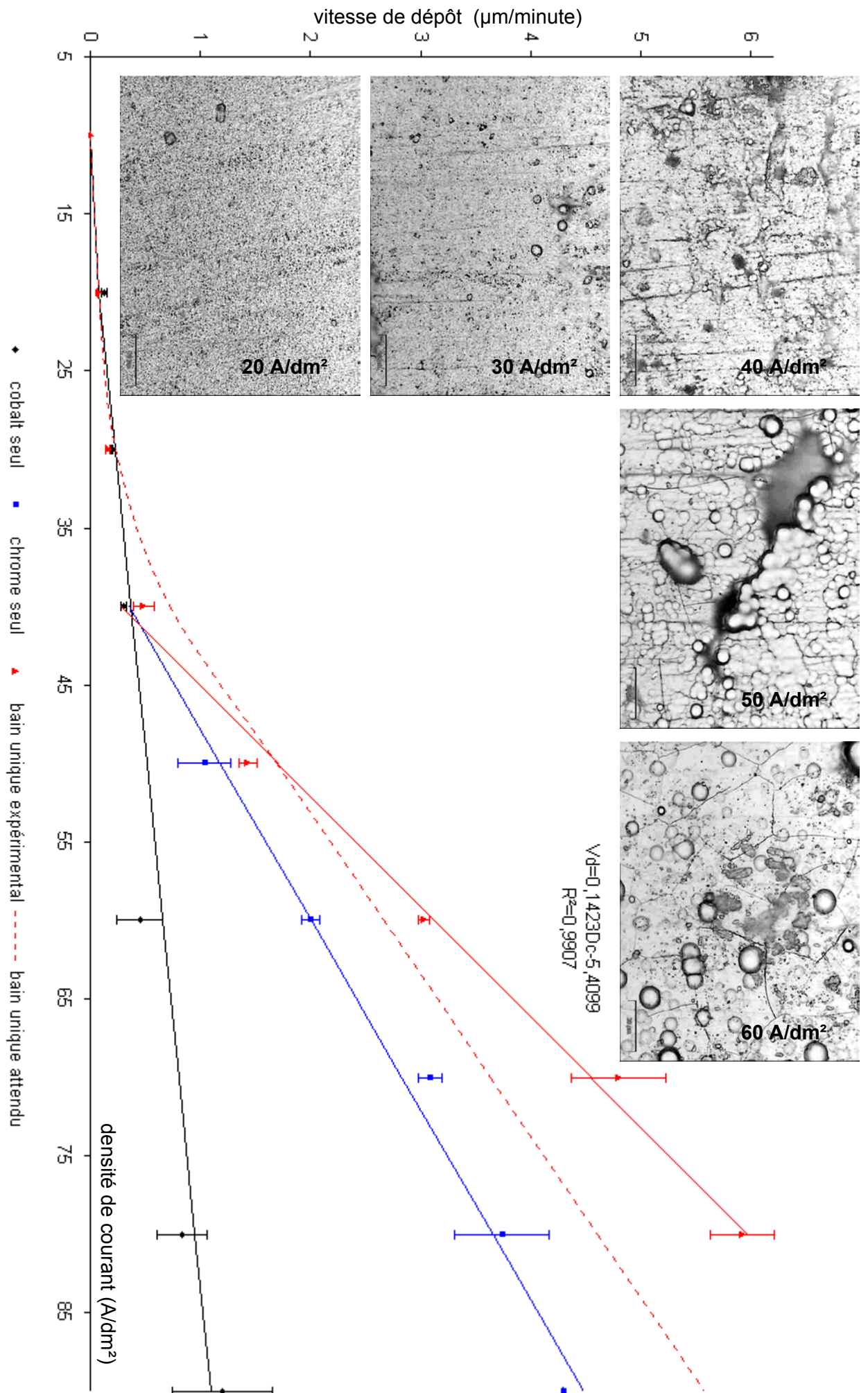
Le pH est ensuite ajusté à  $\text{pH} \approx 0$  à l'aide d'acide chlorhydrique (12N) afin d'abaisser la vitesse de dépôt du chrome. Le bain doit fonctionner ensuite 2 à  $3\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$  avant d'être utilisé.

#### 3.2.1. Comparaison bains séparés/bain unique

Dans la courbe qui suit, nous avons tracé les évolutions des vitesses de dépôt du bain de cobalt, du bain EMSE, du bain unique chrome-cobalt et la somme {bain de cobalt+bain EMSE}, les deux dernières courbes devant normalement se confondre.

Nous avons choisi une durée de dépôt décroissante lorsque la densité de courant augmente en mode P car la vitesse de dépôt est plus importante que précédemment lors du dépôt d'alliages Cr(Co) ( $v_d = v_{\text{Cr}}^h + v_{\text{Co}}^h > v_{\text{Cr}}^h$ , conférer définitions de  $v^h$  dans la section suivante).

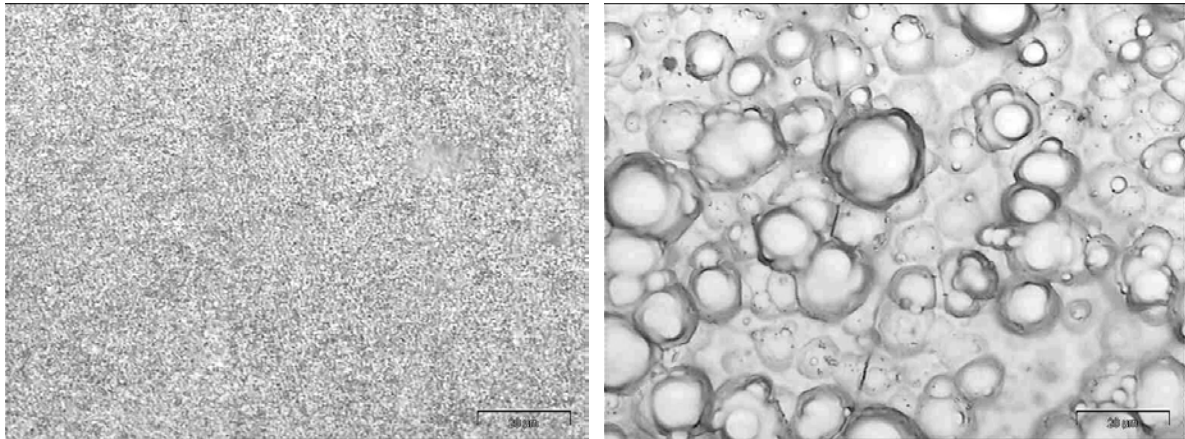
Ceci explique partiellement pourquoi le profil observé possède une pente plus importante que prévu. Ce décalage est exclusivement dû à la formation d'arborescences et d'excroissances au sein du chrome (effets de bords importants). Les dépôts seront ainsi naturellement plus riches en chrome que ce que l'on espérait au départ, ce qui constitue un atout de taille dans l'optique de la magnétorésistance géante.



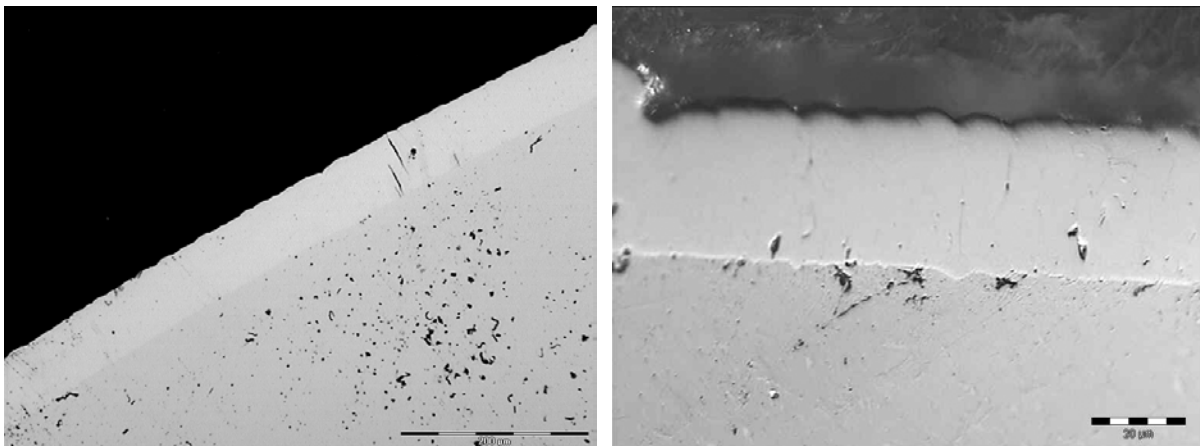
Le cobalt joue cependant un rôle notoire dans la minimisation de l'effet des nodules, car tout comme le nickel<sup>[Rou1]</sup>, il "adoucit" les défauts de surface laissés par le chrome.

Une nouvelle équation de la vitesse du chrome  $v_{Cr}=0,129 \times Dc-5,1969$  peut être obtenue en soustrayant celle du cobalt (considérée comme parfaitement déterminée). La densité minimale de dépôt est de 40A/dm<sup>2</sup> (contre 36A/dm<sup>2</sup> attendus pour l'approximation des dépôts de 10 minutes). Pour réaliser des systèmes multicouches ultra-fins ( $\leq 10\text{nm}$ ), une estimation précise de la vitesse par différence de masse devient impossible en raison du mauvais pouvoir de répartition du chrome. C'est pourquoi nous effectuerons régulièrement des mesures directes d'épaisseurs en coupe et microscopie optique.

aspect d'un dépôt de cobalt (à gauche) et d'un dépôt de chrome (à droite) (dépôt de 5 minutes à 30 et 80A/dm<sup>2</sup>)



- en surface



- en coupe

Deux dépôts témoins ont été réalisés: l'un en bain cobalt, l'autre en bain EMSE. Le dépôt de cobalt présente une structure très fine en surface. En coupe, le dépôt est très compact et parfaitement uniforme en épaisseur. Le dépôt de chrome est noduleux en surface et fissuré en coupe. Les dépôts réalisés en bain contenant à la fois chrome et cobalt présentent de légers nodules qui apparaissent à 30A/dm<sup>2</sup> et ces nodules deviennent nettement prépondérants à 50A/dm<sup>2</sup>. Ainsi, la densité limite de dépôt "réelle" du chrome se situe aux environs de 40-45A/dm<sup>2</sup>.

En considérant les fourchettes de vitesses autorisées selon les approximations à 80A/dm<sup>2</sup> (0,85-0,91µm/min pour le cobalt et 3,66-5,12µm/min pour le chrome), nous pouvons espérer des pourcentages de cobalt compris entre 14 et 21% au sein des alliages Cr(Co) entre la meilleure et la plus mauvaise approche à cette densité de courant.

## 4. Etude de systèmes multicouches chrome-cobalt

### 4.1. Préliminaire

Nous souhaitons réaliser des systèmes multicouches dont les épaisseurs de sous-couche sont égales. Notons  $v_{Cr}^h$  et  $v_{Co}^h$  les vitesses de dépôt du chrome et du cobalt à haute densité de courant. Si  $v_{Co}^b$  est la vitesse de dépôt du cobalt à basse densité de courant ( $v_{Cr}^b=0$ ), l'obtention de multicouches d'épaisseurs égales est subordonnée à l'équation

$$\Delta t_{Co} = \Delta t_{Cr} \frac{v_{Cr}^h + v_{Co}^h}{v_{Co}^b}$$

où  $\Delta t_{Co}$  et  $\Delta t_{Cr}$  sont respectivement les durées de dépôt des couches de cobalt pur et d'alliage à majorité chrome Cr(Co). Expérimentalement, lorsque les épaisseurs de sous-couche diminuent, les durées de dépôt (surtout celle du chrome) deviennent relativement faibles. Les équilibres au sein de la couche limite ne sont pas forcément atteints<sup>[Roy]</sup> et de nombreux phénomènes chimiques et électrochimiques (conférer chapitre 1, section 2) expliquent pourquoi les profils de courant appliqué et "vu par la solution" sont très différents. Expérimentalement, les éprouvettes cylindriques sont polies sur tourneuse par une succession de papiers abrasifs puis avec des feutres doux. Elles sont ensuite nettoyées aux ultra-sons, dégraissées à l'acétone puis activées par attaque anodique à environ 50A/dm<sup>2</sup> dans l'acide sulfurique à 20% à température ordinaire en volume pendant 10 secondes immédiatement avant le dépôt.

### 4.2. Variation de la vitesse avec la température

La vitesse de dépôt du cobalt chute très rapidement lorsque le pH diminue.

Nous avons observé dans notre étude du chapitre précédent que le chrome déposé à faible température présente un aspect mat et des dendrites nombreuses. Cependant, la structure du chrome change au sein de multicouches Cr-Co déposées par technique PVD<sup>[Lio3]</sup>, et nous pensons qu'il est également possible d'observer un tel phénomène dans des couches électrodéposées.

Nous avons réalisé des dépôts épais à 35, 50 et 65°C et à 30 et 80A/dm<sup>2</sup> en bain chrome-cobalt, puis nous les avons examinés. Pour une vitesse établie à 3-4µm/min à 80A/dm<sup>2</sup> et 50°C, les vitesses observées sont les suivantes lorsqu'on change la température à pH fixe.

$v_d$	30 A/dm <sup>2</sup>	80 A/dm <sup>2</sup>
35°C	0,19 µm/min	5,10 µm/min
50°C	0,19 µm/min	3,64 µm/min
65°C	0,11 µm/min	1,22 µm/min

*vitesses en bain séparés*

La vitesse de dépôt du chrome est largement influencée par la température contrairement à celle du cobalt qui reste à peu près constante.

Nous avons également remarqué que lorsque la température augmente, le potentiel à fournir pour obtenir le courant souhaité diminue fortement: la conductivité de la solution est meilleure à haute température et ceci s'explique par la théorie de la dissociation des électrolytes d'Arrhénius<sup>[Wes]</sup>.



### 4.3. Variation de la composition avec la température

Les échantillons précédents sont analysés à la microsonde de Castaing (EDX), et les résultats des analyses présentés ci-après. Par hypothèse<sup>[Rou2]</sup>, les couches déposées en mode P ont la même composition sur toute l'épaisseur du dépôt. Les analyses sont effectuées par cinq fois en des endroits différents. On part du principe que les dépôts contiennent uniquement du cobalt et du chrome.

T (°C)	densité A/dm <sup>2</sup>	% atomique Co	microdureté Vickers
35	30	94±2	627±14
	80	5±1	fissures
50	30	100	420±15
	80	17±4	fissures
75	30	100	437±19
	80	88±3	fissures

*composition des dépôts en bain unique, le résultat à 80A/dm<sup>2</sup> et 50°C est bien compris entre 14 et 21%*

A température élevée et haute densité, nous nous attendions à ce que le cobalt se dépose dix fois moins rapidement que le chrome et pourtant, le pourcentage du dépôt en cobalt est beaucoup plus élevé que celui de chrome. Ce dysfonctionnement à haute température peut s'expliquer thermodynamiquement: en effet,  $E_{Co^{2+}/Co} = -0,28V >> E_{Cr(III)_{complexé}/Cr} = -1,06V$  et le cobalt peut ainsi bloquer le dépôt de chrome car le cobalt se dépose plus facilement, alors que le chrome se dépose plus rapidement à des températures faibles pour des raisons d'ordre cinétique. Cette explication peut également s'appliquer:

- à la réduction de l'eau qui devient trop importante à haute température et explique les piqûres observées dans les dépôts de chrome (voir chapitre 3, section 5.4.4.);
- à l'emprisonnement d'hydrogène plus conséquent qui fragilise davantage le dépôt.

Il est évident qu'il existe de nombreuses autres interprétations possibles à ce "blocage" du dépôt de chrome.

En revanche, la différence de composition est plus importante à basse température: déposer des multicouches dans ces conditions semble intéressant dans l'optique d'une GMR élevée. Cependant, le chrome trop rapidement rend les systèmes multicouches nettement plus chaotiques. En outre, le cobalt également rapidement déposé ne corrige pas les aspérités laissées par le chrome à la surface. Au contraire, les structures sont davantage contraintes et les fissures de relaxation sont nombreuses, surtout lorsque les dépôts sont plus épais. Ainsi, les multicouches de 1µm réalisés à 35°C adhèrent peu au support et s'écaillent très facilement. La diminution des épaisseurs conduit à un effet de "mixage" qui minimise ces contraintes, et ceci explique pourquoi les multicouches ultra-fines réalisées à 35°C présentent un aspect tout à fait correct.

Notons enfin qu'en élaborant des systèmes multicouches à 50°C, une légère dissolution du chrome peut avoir lieu lors de la phase de dépôt de cobalt à 30A/dm<sup>2</sup>: la surface de chrome est moins noble<sup>[Roy]</sup> et la couche moins épaisse que prévue.

### 4.4. Nécessité d'une pré-couche de cobalt

Le problème du choix du type de la sous-couche par laquelle débiter à déposer notre système s'est alors posé. Cependant, commencer par une sous-couche de chrome ou de cobalt a donné de mauvais résultats, que le polissage préalable de la surface du substrat soit peu soigné (P320) ou très fin (feutre et pâte diamant ¼µm): il existe un problème fondamental qu'est l'adhérence du système.

Nous avons essayé de déposer une première couche épaisse de chrome (celle-ci étant plus rapidement déposée) de 2 à 15 $\mu\text{m}$  et appelée pré-couche, mais les dépôts multicouches ne sont pas plus adhérents. Par contre, une couche épaisse de cobalt a nettement renforcé l'adhérence du système.

La nature et l'état de surface de la cathode sont cruciaux, ainsi que l'épaisseur de la pré-couche. Il semble qu'une épaisseur de cobalt de 3 à 12 $\mu\text{m}$  soit suffisante. Nous avons mis également mis en évidence que cette épaisseur doit être augmentée lorsque l'épaisseur des sous-couches décroît et/ou la température décroît. Aux très basses épaisseurs de sous-couches, un excellent polissage de la surface est conseillé.

#### 4.5. Observation des dépôts

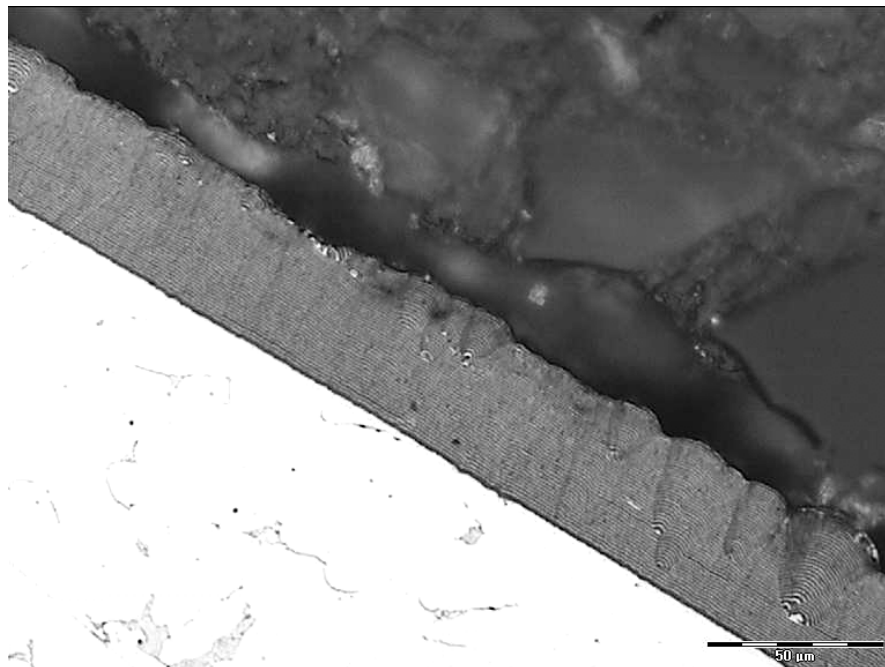
Les éprouvettes cylindriques de 4cm ont été sectionnées à mi-hauteur, enrobés dans une résine époxy puis polis successivement aux papiers émeris P240, P320, P800 puis au feutres doux avec pâtes diamant 3 $\mu\text{m}$  et 1/4 $\mu\text{m}$  et enfin au Mastertex<sup>®</sup> (feutre très doux) avec silice colloïdale légèrement basique.

La structure métallographique est révélée par attaque chimique au réactif de Murakami<sup>[Por]</sup>. Ce dernier contient un oxydant fort  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  et une base forte NaOH en quantité moindre. Portevin affirme qu'il réagit avec les carbures de chrome qui se situent au voisinage des défauts (fissures, joints de grain): en effet, le carbone est peu soluble dans le chrome à l'état solide (le chrome est trop compact pour permettre l'insertion d'atomes de carbone dans son réseau). Cependant, il semble que ce réactif permette de caractériser également les dépôts de chrome hexavalent, alors que ces derniers sont exempts de carbures: une réaction doit alors se produire directement avec le chrome.

Nous réduirons la proportion de soude pour éviter les décollements de chrome dans les systèmes. La durée d'attaque varie entre 30 et 40 minutes, et les observations sont effectuées par microscopie optique pour les sous-couches épaisses (0,2 $\mu\text{m}$  et plus) et en microscopie électronique (Jeol JSM 840) pour les plus fins (10nm à 0,2 $\mu\text{m}$ ). Pour les dépôts ultra-fins (10nm), il faudra employer une source à émission de champ (Jeol JSM 6500 F).

##### 4.5.1. Fortes épaisseurs (1 à 0,2 $\mu\text{m}$ )

Pour de telles épaisseurs de sous-couches, une observation en microscopie optique permet de distinguer les différentes couches; le chrome apparaît en noir (attaqué) et le cobalt en blanc. Nous distinguons nettement les couches ainsi que la pré-couche de cobalt, parfois décollée. Les épaisseurs des couches sont régulières.



systemes multicouches de 0,2 $\mu$ m réalisé à  $T_{\text{bain}}=35^{\circ}\text{C}$

L'incertitude sur la vitesse est plus élevée à basse température, et le contrôle de l'épaisseur des couches est plus difficile. Cet effet peut être modéré en diminuant le pH (la vitesse de dépôt du chrome chute alors rapidement), mais ce dernier ne doit pas être trop faible, car en dessous d'un certain pH, le cobalt ne se dépose plus, quelle que soit la densité.

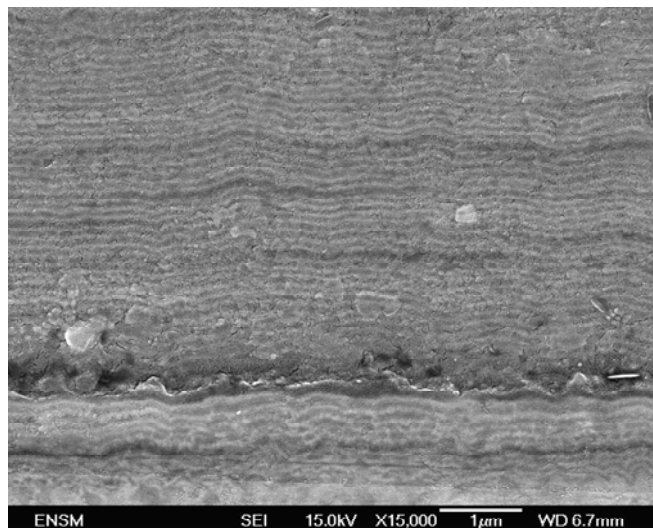
Les nodules liés à la croissance du chrome et les défauts de surface dus au polissage localement défectueux s'amplifient lors de l'empilement des couches. Contrairement aux systèmes Ni-Cr où les couches de nickel corrigeaient partiellement ces défauts, aucun nivellement ne s'effectue par le cobalt. Le dépôt du cobalt est peu affecté par la température mais à 35°C, on observe de très nombreuses fissures, car le chrome croît plus rapidement et est donc davantage contraint.

Plusieurs solutions ont été proposées afin d'améliorer la planéité des couches. Un pré-dépôt nivelant au nickel de Watts (280g.L<sup>-1</sup> de NiSO<sub>4</sub>, 40g.L<sup>-1</sup> de NiCl<sub>2</sub>, 30g.L<sup>-1</sup> de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et additifs organiques classiques) d'environ 4 $\mu$ m (vitesse 20 $\mu$ m.h<sup>-1</sup>) a été effectué au préalable pour améliorer l'état de surface, sans succès. L'adhérence a chuté et nous pensons que ceci s'explique par la rapide passivation du nickel pendant l'étape de rinçage: la couche d'oxyde formée diminue fortement l'adhérence, et une électroactivation directe dans le bain unique est inenvisageable, car le nickel polluerait les dépôts.

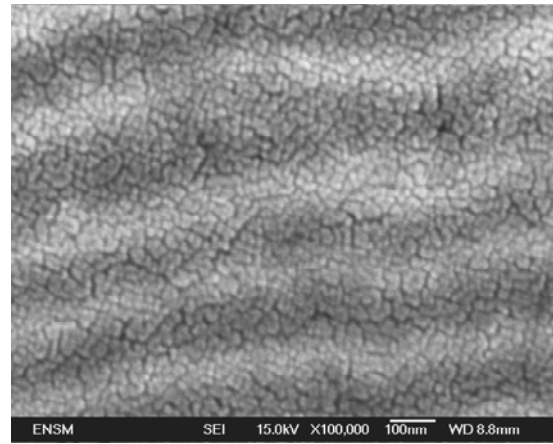
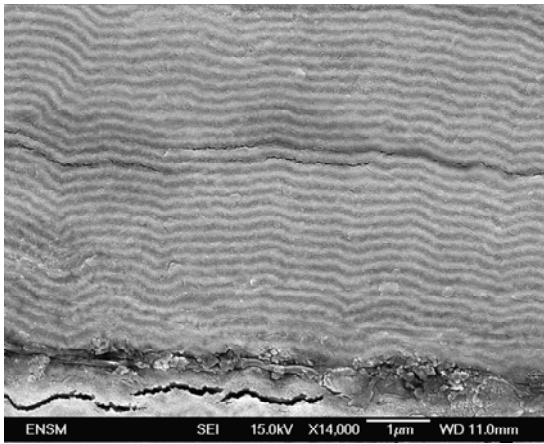
L'électropolissage de Weisberg et Levin<sup>[Jum]</sup> (mélange d'acides phosphorique, lactique et sulfurique) améliore nettement l'état de surface de l'acier, mais une pré-couche de cobalt (d'épaisseur moindre, certes) reste néanmoins nécessaire à la bonne adhérence du système. Les nodules ne disparaissent cependant pas et la planéité des couches n'est pas très bonne. Une couche de cobalt plus épaisse (jusqu'à 20 $\mu$ m) réduit mais ne résout pas complètement le problème.

#### 4.5.2. Epaisseurs très faibles ( $\leq 100\text{nm}$ )

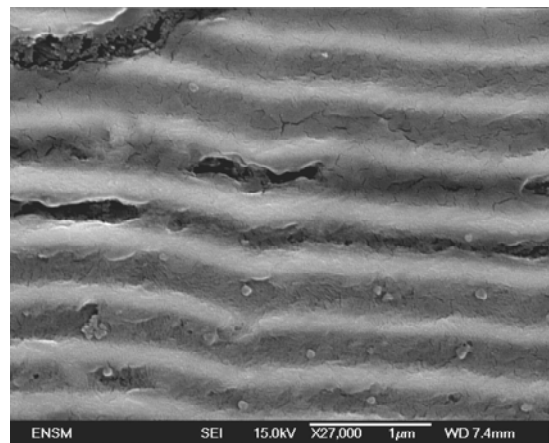
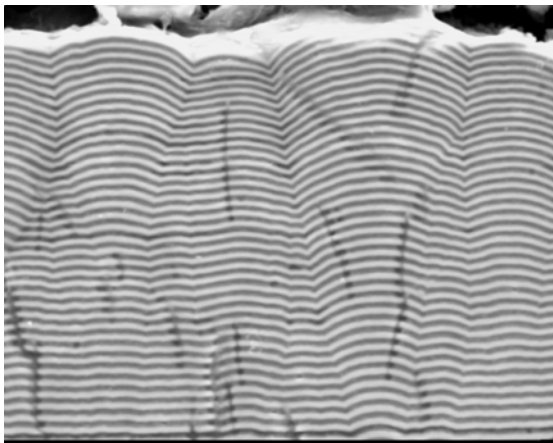
Pour des épaisseurs de 100nm et moins, un microscope électronique classique ne nous permet pas de distinguer correctement les couches. Il nous faudra employer une source à émission de champ qui délivre un faisceau électronique plus directionnel et améliore le contraste. Nous avons reporté ci-dessous la photographie d'un dépôt multicouches de 100nm.



Si nous observons des sous-couches plus épaisses (200nm) à grossissement élevé à l'aide de cette technique, les photos suivantes sont obtenues après attaque métallographique.



*multicouches de 0,2μm réalisé à 50°C*



*multicouches de 0,2μm réalisé à 35°C*

Dans tous les cas, l'image des sous-couches de chrome noircit mais les structures révélées à 50°C et 35°C sont très différentes: à 50°C, chrome et cobalt ont été attaqués de manière identique, tandis qu'à 35°C, le chrome est fortement attaqué alors que le cobalt l'est peu. Pourtant, épaisseurs des sous-couches, réactifs et temps d'attaque sont identiques. Nous expliquons ceci par plusieurs hypothèses:

- la différence de composition davantage accentuée à 35°C rend tout simplement l'attaque chimique moins uniforme: le Cr(Co) étant plus riche en chrome, ce dernier est davantage attaqué;
- la vitesse de cristallisation du chrome, beaucoup plus rapide à 35°C qu'à 50°C, produit des grains de plus faible taille et offre par conséquent une répartition des carbures sensiblement différente. La réactivité vis-à-vis du réactif de Murakami est différente. La structure plus éloignée de l'équilibre explique également la fissuration plus importante (car il y a davantage d'hydrogène emprisonné);
- il se peut également que les systèmes n'aient pas la même structure et/ou texture cristallographique à 35°C et à 50°C.

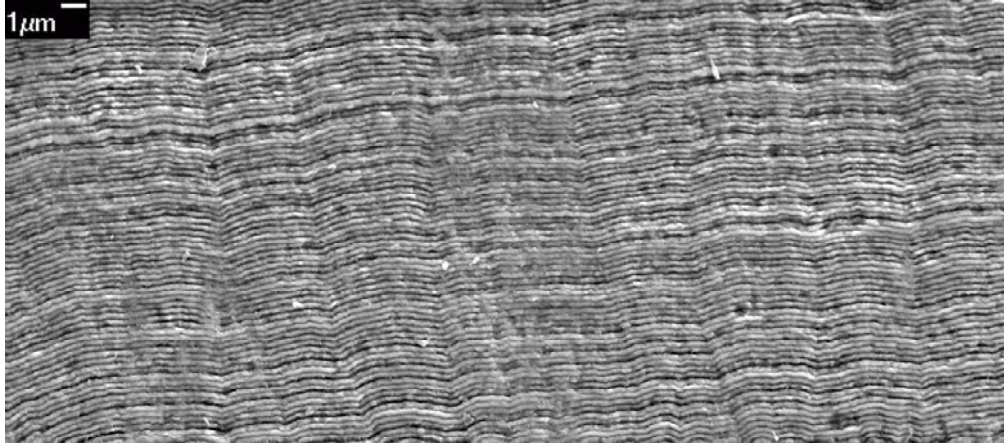
La première hypothèse est peu probable car la différence de composition est assez faible (passage de 5 à 17% de cobalt) comparé au radical changement de structure. La dernière peut être confirmée ou infirmée par une mesure de diffraction des rayons X.

En outre, s'il existait un changement de structure ou de composition, les conséquences en GMR pourraient être intéressantes, car nous disposerions de deux types de systèmes différents.

Lorsque les épaisseurs diminuent encore, le manque de contraste gêne la visualisation des couches. Nous avons d'abord essayé des méthodes chimiques d'attaque différentes, espérant que la différence de profondeur entre les couches s'améliorerait. Le Murakami

étant efficace pour les autres types de couches, nous avons fait varier les concentrations des composés du Murakami (élévation de la quantité de soude et élévation de la quantité de cyanure). N'obtenant aucun résultat probant, nous avons remplacé l'oxydant cyanure par de l'eau oxygénée  $H_2O_2$ , sans plus de résultats.

L'acide chlorhydrique censé attaquer le chrome rapidement et le cobalt lentement donne après dissolution (12N) pendant 10s à 1min une surface montagneuse dont le relief est trop important, et lorsque cet acide est dilué ( $0,001 mol.L^{-1}$ ), il attaque par piqûres. Ces piqûres sont visibles dans la figure ci-dessous.



*multicouches (0,1µm-35°C) attaqué à l'acide nitrique pur pendant 20s*

L'acide nitrique attaque le cobalt mais pas le chrome: il ne donne cependant pas de meilleurs résultats, dilué, pur ou mélangé à l'acide chlorhydrique en eau régale. Enfin, une attaque à l'acide perchlorique dilué de 10s montre des piqûres localement très profondes.

Un acide faible comme l'acide acétique (dilué ou non) n'attaque pas suffisamment pour observer la moindre différence de contraste.

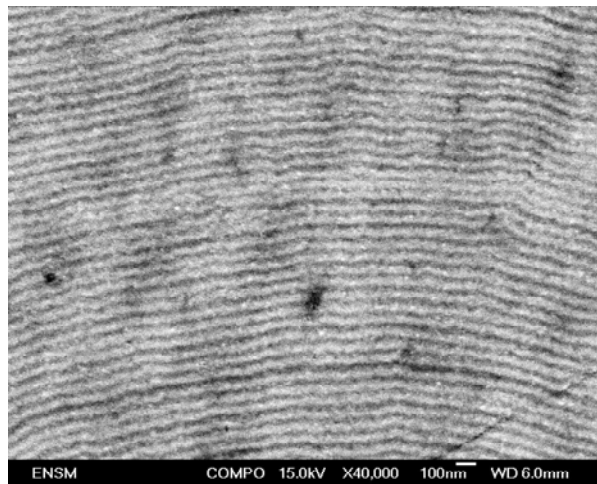
Enfin, un polissage électrolytique spécifique au cobalt (20% d'acide perchlorique (concentré à 70%) et 80% d'acide acétique glacial) ne résout encore pas notre problème.

L'éventail de possibilités devenant trop important, nous avons délaissé la solution d'une nouvelle attaque chimique pour nous essayer à une nouvelle technique d'observation en procédant à l'examen des surfaces par microscopie à force atomique<sup>[Rou1]</sup> (AFM) avec ou sans attaque métallographique. Cette méthode permet d'observer des différences de niveau de quelques nanomètres seulement. Nous pensons que tout comme pour les systèmes nickel-chrome<sup>[Rou1]</sup>, la différence de dureté Vickers entre cobalt (400-500) et chrome électrodéposés (700-1000HV) couplée à un polissage ultra-fin (nous avons complété notre polissage colloïdal par un passage de 12h au Vibromet 2<sup>®</sup> de chez Buehler (polissage ultra-fin de finition), avec silice colloïdale basique ou neutre) suffirait à faire ressortir le contraste de couches, ce qui n'a pas été le cas.

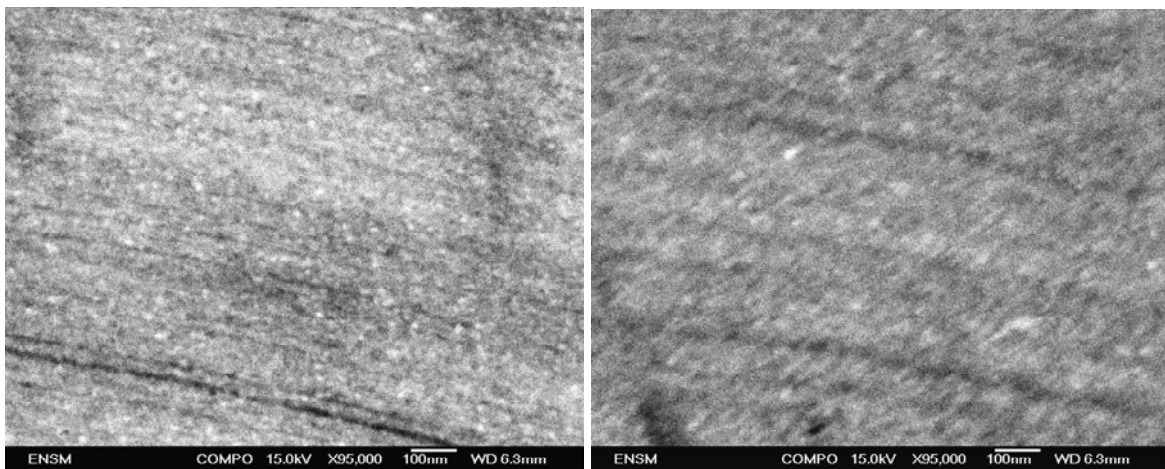
Nous pensons donc que la limite d'observation des couches par contraste de relief a été atteinte. C'est pourquoi nous avons opté pour une technique d'observation différente: la microscopie à balayage d'électrons rétro-diffusés et non plus d'électrons secondaires. Cette méthode s'appuie sur un contraste d'éléments. En théorie, le signal reçu ne devrait pas être très précis car

- le cobalt et le chrome ont des masses atomiques assez voisines;
- cette méthode repose sur l'analyse d'électrons plus profonds de la "poire" d'interaction et les signaux émis par les deux métaux peuvent se recouvrir.

Les résultats ont été au-delà de nos espérances: non seulement, les échantillons de 0,1 à 0,05µm ont pu être observés au MEB sans source à émission de champ et sans attaque chimique, mais le microscope électronique avec source à effet de champ (*field effect gun* FEG) nous a permis d'observer des épaisseurs beaucoup plus faibles jusqu'à 10nm. Néanmoins, à cette échelle, nous nous situons à la limite de résolution théorique de cet appareil. Nous présentons ci-dessous les photos de ces systèmes multicouches ultra-fins.



système multicouche de 50nm réalisé à  $T_{\text{bain}}=50^{\circ}\text{C}$



système multicouche de 10nm réalisé à  $T_{\text{bain}}=35^{\circ}\text{C}$ , non attaqué

et recouvert d'une couche conductrice d'or déposée par PVD à 10 mA pendant 10s

Lorsque les épaisseurs diminuent encore, l'observation devient très difficile. Les couches de 5nm sont inobservables par cette technique, même en modulant les différents paramètres.

Ainsi, un polissage ultra-fin a été pratiqué avant observation. Nous avons modifié les paramètres de dépôt (courant, temps) de la couche d'or évacuatrice d'électrons déposée par pulvérisation (PVD), pensant que cette couche perturbait partiellement le signal.

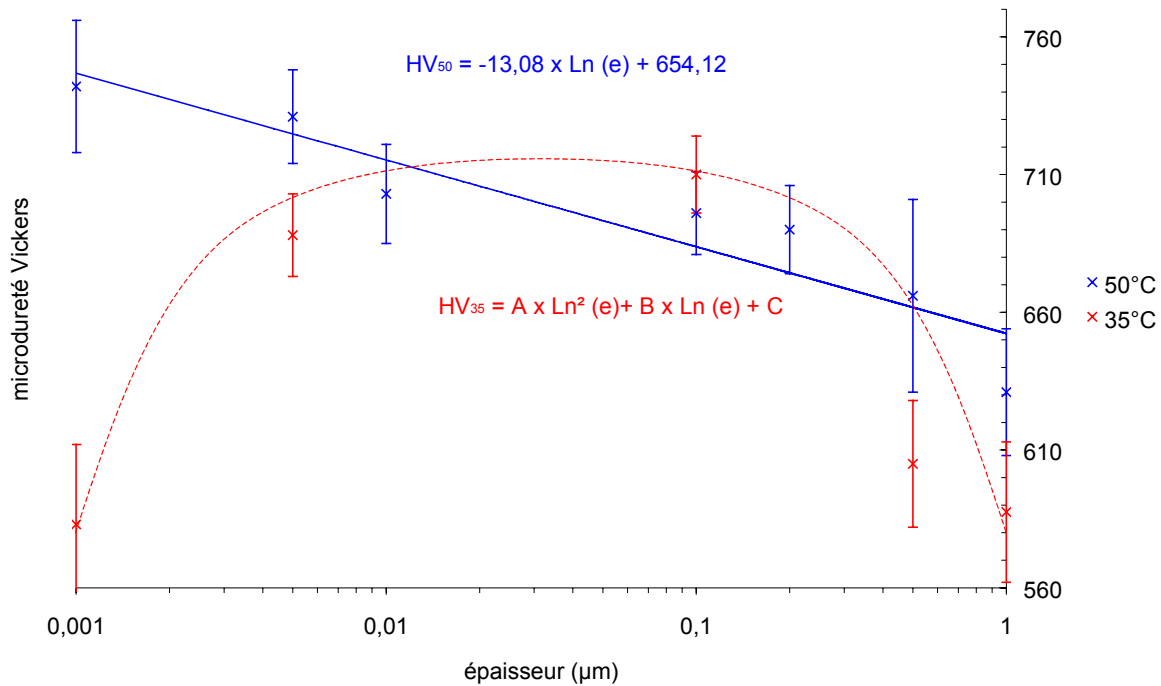
Nous avons également essayé de déposer un alliage noble plus léger Ag-Pd, sans résultat probant. Nous avons effectué un dépôt de carbone par évaporation thermique, mais le contrôle plus aléatoire de l'épaisseur a détérioré le signal.

Il semble cette fois-ci que la limite de résolution de cet outil ait été atteinte. Cependant, les épaisseurs observées, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, se rapprochent de plus en plus de notre objectif, qui est de réaliser des épaisseurs de l'ordre de quelques nanomètres pour observer le phénomène de GMR.

#### 4.6. Dureté

L'aspect à l'œil nu des systèmes multicouches est parfois très intéressant : ainsi, nous avons par exemple constaté une nette amélioration du pouvoir couvrant dans certaines conditions: les arêtes des cylindres étaient moins brûlées que celles de dépôts de chrome pur et les faces inférieure et supérieure étaient correctement couvertes dans le cas de sous-couches de  $0,1\mu\text{m}$  d'épaisseurs réalisées à température ambiante, avec une épaisseur de cobalt de quelques  $\mu\text{m}$  et une épaisseur totale de  $50\mu\text{m}$ .

C'est pourquoi nous avons cherché à savoir si ces systèmes multicouches étaient aussi durs et possédaient des propriétés analogues aux dépôts de chrome en vue de leur substitution à l'avenir.



évolution de la dureté des systèmes multicouches avec l'épaisseur de sous-couche selon la température du bain

Nous voyons nettement que la dureté des systèmes multicouches est différente selon l'épaisseur des sous-couches. La variation diffère selon la température du bain.

- A 50°C, la dureté augmente lorsque l'épaisseur de sous-couche diminue pour atteindre une dureté de 740 Vickers lorsque les couches sont ultra-fines (nous n'avons cependant pas pu observer la structure de ces dépôts et nous ne sommes par conséquent pas certains qu'il s'agisse bien de multicouches).
- A 35°C, la variation est plus arrondie: la dureté des systèmes comportant des sous-couches soit ultra-fines, soit assez épaisses est faible. La dureté présente un maximum à 30-40nm d'épaisseur de sous-couche.

Ces comportements en dureté rappellent bien sûr la loi de Hall et Petch. Cette loi prévoit une augmentation de la dureté inversement proportionnelle au carré du diamètre moyen des grains d'un matériau, le mécanisme de déformation s'effectuant alors principalement par accumulation de lacunes.

Cependant, lorsque la taille des cristallites diminue fortement, le mécanisme de déformation n'est plus le même: il semble que les joints de grain jouent alors un rôle prépondérant, faisant décroître la dureté lorsque l'épaisseur décroît. Ce phénomène a été mis en évidence dans les systèmes multicouches réalisés à  $T_{\text{bain}}=35^{\circ}\text{C}$ , mais nous ne l'avons pas observé dans les systèmes réalisés à  $50^{\circ}\text{C}$ . Cependant, il est possible que notre conclusion soit erronée étant donné l'incertitude en abscisse sur le point de plus faible épaisseur. En effet, nous n'avons pas pu mettre évidence l'épaisseur exacte de ces couches, et l'échelle logarithmique employée peut être trompeuse.

Les structures très différentes au sein des systèmes expliqueraient cependant la non-coïncidence de ces minima.

Yang et Tsakalkos<sup>[Yan]</sup> ont également montré que les multicouches ne suivent pas un comportement élastique hookien, elles présentent une anomalie élastique due à la propagation des dislocations au sein d'interfaces semi-cohérentes ou incohérentes: c'est le supermodule. La pente initiale (module d'Young) plus importante d'un facteur variable (de 2

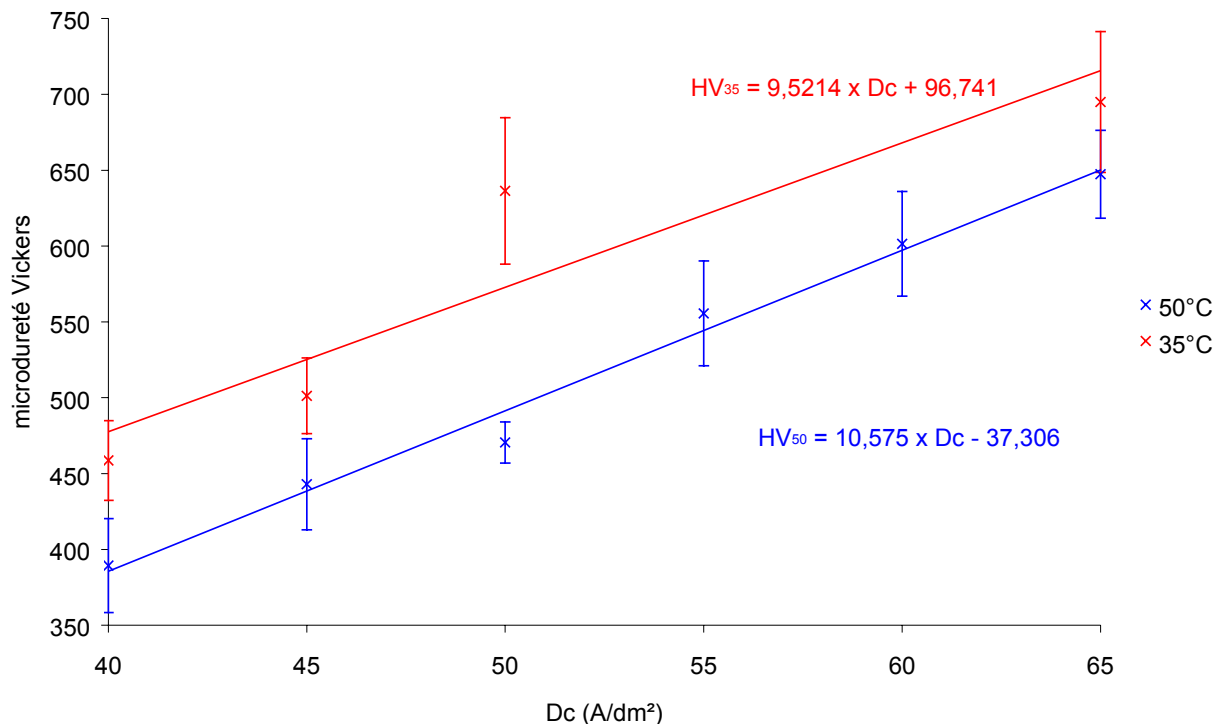
pour les multicouches Au-Ni à 4 pour les Cu-Pd) diminue sans que le matériau ne subisse une déformation plastique.

## 5. Etude de co-dépôts chrome-cobalt

Nombre de problèmes se posent lors de l'étude des co-dépôts. D'abord, est-il possible de réellement en moduler la composition à notre guise en ajustant simplement le pH, la densité et la température sans toucher à la composition du bain ? L'étude des multicouches a montré qu'à haute température, la thermodynamique reprenait le dessus et les co-dépôts attendus présentent une majorité de cobalt. Aussi, pour changer les compositions à notre guise, déposerons-nous à 50 ou à 35°C.

Ensuite, nous ne savons pas si la composition du dépôt va rester uniforme. Nous avons vu que la vitesse de dépôt du cobalt ne varie pas avec le temps, alors que celle du chrome diminue à mesure que le temps passe. Nous aimerions réaliser des co-dépôts à égalité chrome-cobalt, or pour ce faire, nous devons nous placer à des densités comprises entre 30 et 60 A/dm<sup>2</sup>, ce qui représente une vitesse faible pour le chrome et une durée de dépôt accrue. Cette variation plus ou moins définie (car elle dépend du nombre, de la nature et de la forme des dendrites et nodules) rend les propriétés des alliages plus ou moins aléatoires.

Néanmoins, nous avons réalisé plusieurs dépôts à 35 et 50°C, et aux densités de 30 à 60 A/dm<sup>2</sup>, avec des pas de 5 A/dm<sup>2</sup>. Il apparaît immédiatement que ces alliages sont difficilement reproductibles et leur étude n'en est que plus fastidieuse. Nous avons cependant remarqué qu'une pré-couche de cobalt était encore nécessaire à la bonne tenue du dépôt. Si la dureté est assez aléatoire, nous avons cependant dégagé des tendances assez nettes.



*évolution de la dureté des alliages avec la densité de courant de réalisation selon la température du bain*

Les limites extrêmes des courbes sont connues par la littérature. Le cobalt électrolytique est peu dur (400-500HV) et le chrome assez dur (700-1000HV).

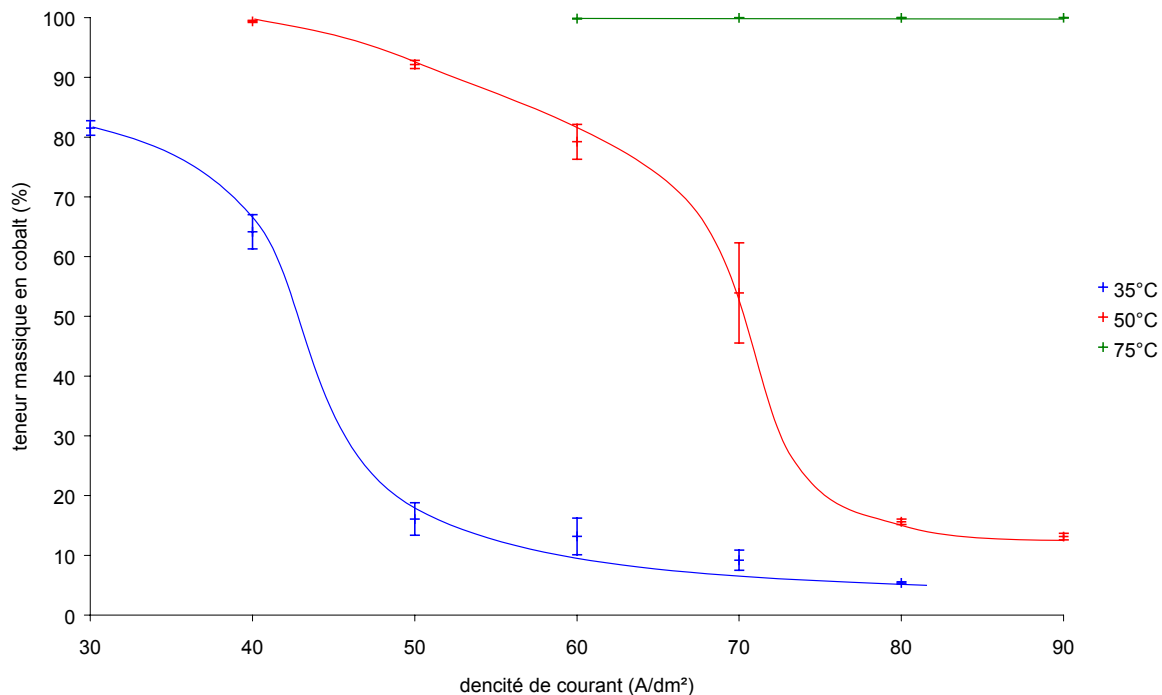
La dureté varie linéairement avec la densité de courant et/ou avec la composition des alliages. Le comportement est celui de deux matériaux miscibles qui ne donnent pas de composé défini, à savoir qu'aucune nouvelle phase formée ne viendrait augmenter la dureté des co-dépôts. Chrome et cobalt n'interagissent pas et croissent de manière indépendante,



comme s'ils étaient seuls. Le mélange ne comporte pas de grains plus fins que ceux des métaux (sinon, la loi de Hall et Petch imposerait une augmentation de dureté).

Remarquons enfin que la dureté des alliages réalisés à 35°C est toujours supérieure à celle de ceux réalisés à 50°C (elle-même supérieure à celle des alliages réalisés à 75°C), ce qui n'était pas systématiquement le cas pour les multicouches. Ceci est dû au fait qu'à densité égale, la proportion de chrome dans les alliages à 35°C est toujours plus importante, comme l'analyse EDX nous le montrera. L'absence d'existence de composés définis chrome-cobalt vient conforter l'évolution "intermédiaire" des duretés.

Aussi, la dureté des co-dépôts n'étant pas plus élevée que celle du chrome, ne pourrions-nous utiliser ces revêtements en substitution directe du chrome que si le cobalt apporte un plus indéniable, en matière d'anti-corrosion par exemple. Cependant, il faut encore noter le très bel aspect macroscopique des dépôts obtenus à  $T_{\text{bain}}=35^\circ\text{C}$ : le pouvoir couvrant est excellent, il n'y a quasiment pas de brûlure aux arêtes, même si microscopiquement, les dépôts deviennent assez noduleux dès que la densité dépasse 60A/dm<sup>2</sup>.



analyse EDX des co-dépôts de chrome-cobalt selon la température du bain

Une analyse EDX des alliages montre que la composition ne varie pas uniformément avec la densité. La proportion de cobalt, très élevée au départ chute très rapidement à 35 et 50°C. Les dépôts réalisés à 75°C contiennent exclusivement du cobalt, ce qui veut dire que lorsque la température augmente, la densité minimale à laquelle on dépose le chrome augmente. Plusieurs phénomènes viennent expliquer ceci, en particulier le changement de pH avec la température ou encore le contrôle cinétique du dépôt par une loi de type Arrhénius pour laquelle l'énergie d'activation du cobalt est très inférieure à celle du chrome.

Nous nous attendions également à ce que la vitesse de dépôt du chrome augmente d'autant plus rapidement que la température du bain est faible. Ainsi, la pente devrait être plus forte à 35°C qu'à 50°C. En réalité, la forme de la courbe est presque identique, mais la phase d'amorce du changement de composition est plus étalée en densité à 50°C.

## 6. Conclusions et questions ouvertes

Nous aurions pu poursuivre nos tentatives de caractérisation de multicouches par la préparation de coupes fines et l'observation de ces dernières au microscope électronique en transmission, ceci afin d'observer ce que nous n'avions pu caractériser par microscopie

électronique à balayage. Si cette préparation est très délicate, car il faut découper dans une direction bien précise, l'information obtenue serait incontestablement plus riche. Cette technique nous aurait permis de connaître précisément la structure cristallographique des couches et des interfaces, de connaître exactement la répartition et la nature des défauts.

Enfin, nous pensions également ajouter un réducteur de contraintes internes pour déposer des couches de compositions très différentes mais peu contraintes à basse température. Les ajouts organiques étant déconseillés<sup>[Ten]</sup>, il nous faudrait envisager d'autres solutions qui pourraient faire l'objet d'une étude à venir.

Pour "assouplir" la vague de décroissance en composition des alliages et moduler plus facilement leur composition, nous pensons qu'il pourrait être intéressant de rajouter du cobalt dans la solution tout en déposant à basse température afin de conserver une vitesse de dépôt élevée afin d'éviter les modulations de composition dues à l'augmentation de surface.



## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

***L'étude des dépôts multicouches que nous avons entreprise avait pour objectif une meilleure connaissance des bains de chrome trivalent et des phénomènes complexes de l'électrodéposition dans ces bains.***

***Le bain utilisé nous a également permis de réaliser des CMM et des co-dépôts de chrome-cobalt inédits. Nous souhaitons obtenir davantage d'informations sur les propriétés magnétiques et mécaniques de ces dépôts originaux.***

***Nous présentons dans la suite une synthèse des principaux résultats que nous avons obtenus.***

### **1. Conclusion générale**

D'un point de vue théorique, notre étude apporte de nombreuses réponses aux différentes questions posées au départ.

Ainsi, notre étude de la couche de diffusion par les laplaciens nous a permis de mieux comprendre le comportement des espèces en son sein et prévoir sur quels paramètres agir pour augmenter l'efficacité expérimentale des dépôts, même si le nombre de ces paramètres est assez restreint. La couche limite suit toujours un régime transitoire assez court (quelques secondes à quelques dizaines de secondes) et ce régime doit encore faire l'objet d'études expérimentales approfondies car il est à la base de l'étude des systèmes multicouches ultra-fins.

Cette étude nous a également permis de prédire quantitativement l'appauvrissement d'un bain en chrome trivalent, ce qui a été vérifié par la suite expérimentalement.

Nous avons également présenté les différents mécanismes de croissance, 2D et 3D, la compétition que ces modes se livrent lors de l'électrodéposition, et nous avons proposé un modèle de croissance des dendrites et compris pourquoi la désactivation en mode G est inévitable et très rapide.

Le modèle de croissance général d'Avrami, qui puise ses origines dans la croissance des métaux et des polymères à partir d'une phase condensée, nous a permis de modéliser l'évolution des vitesses de dépôt et des épaisseurs avec le temps. Ce modèle a été utilisé pour le bain ATP dont nous avons mieux compris le fonctionnement.

Enfin, le modèle expérimental de Fisher a apporté une nouvelle lumière sur nos interprétations: il peut être transposé à la qualité des dépôts avec comme paramètres déterminants un paramètre cinétique, la densité de courant, et un paramètre thermodynamique, la température (équivalent de l'intensité d'inhibition de Fisher). Ceci nous a permis d'expliquer l'évolution et la forme des domaines de brillance du bain ATP, mais ceci peut s'appliquer à la plupart des bains. Seule l'influence du pH reste encore à déterminer exactement par une étude complémentaire de la structure.

Concernant l'étude expérimentale des bains, les différents types de bains ont été analysés et l'influence des différents composants a tenté d'être élucidée.

Nous avons recensé les composés potentiellement présents en solution et engagé une réflexion sur leur crédibilité. Nous avons essayé de poser plus clairement les différentes réactions possibles dans les bains de chrome trivalent: nous avons ainsi établi une pyramide de complexation, donnant lieu elle-même aux réactions d'olation, d'oxolation et de

chélation. N'étant pas des mathématiciens et ne disposant pas d'outils appropriés, nous n'avons pu établir un modèle et tirer des conclusions de notre étude, mais ceci pourrait faire l'objet d'une étude à venir.

Notre étude spectroscopique dans l'infrarouge a permis d'imaginer un mécanisme plausible de réaction avec le formiate comme complexant. La délocalisation sur le complexe de chrome, plus stable avec un ou deux complexants formate, explique la physisorption sur le support et la diffusion de cette espèce peut s'effectuer avant la réduction, ces deux étapes rappelant la réaction de l'hydrogène bi-étape EC. Ce mécanisme n'a pas été mis en défaut par l'étude expérimentale et ce dernier semble logique. Une étude complémentaire dans l'IR lointain nous donnerait plus d'informations intéressantes. Nous ne disposons malheureusement pas du dispositif adéquat. Il serait également intéressant de monter un dispositif expérimental pour observer "in situ" ce qui se passe au niveau de la couche de diffusion cathodique, et déterminer si le mécanisme proposé est crédible ou non. Ce montage existe<sup>[Pea]</sup>, mais nous ne connaissons pas suffisamment sa mise en œuvre. La technique présente cependant un intérêt certain pour l'analyse quantitative

En outre, si ce mécanisme est confirmé, il nous permettra alors de comprendre en quoi la géométrie de la molécule complexante est importante. Nous pourrions ainsi prédire avant expérience si un ligand sera efficace ou non, les paramètres déterminant étant sa capacité à réaliser des liaisons  $\pi$  tout en respectant la géométrie complémentaire du complexe (liaisons H, nombre d'atomes entre les deux liaisons H, etc.). Nous pourrions également ainsi proposer de nouveaux ligands potentiels.

Enfin, nous avons démontré l'intérêt de la méthode SBT pour réaliser de nouveaux co-dépôts et nous avons réalisé des dépôts épais dont l'aspect extérieur est intéressant, et dont les propriétés magnétiques et mécaniques pouvaient se révéler également intéressantes. Ainsi, les structures d'interface des multicouches doivent être favorables à la magnétorésistance<sup>[Bus]</sup> même si expérimentalement, les résultats ne sont pas forcément très probants lorsque ces couches sont déposées par PVD. Des études de structure par diffraction X pourraient confirmer ou infirmer un éventuel changement de structure et/ou texture cristalline. Ce dernier, déjà été mis en évidence pour des bains de chrome hexavalent<sup>[Tor]</sup>, reste très probable. Il pourrait avoir des conséquences sur les propriétés magnétiques similaires à celles sur Cr-Co déposé par PVD<sup>[Lio2]</sup>. Cependant, un manque de moyen associé à un manque de temps ne nous a pas permis d'effectuer directement ces mesures.

En ce qui concerne les co-dépôts, les structures cristallographiques n'ont pas été élucidées, mais les grandes tendances de variation des duretés ont été résumées.

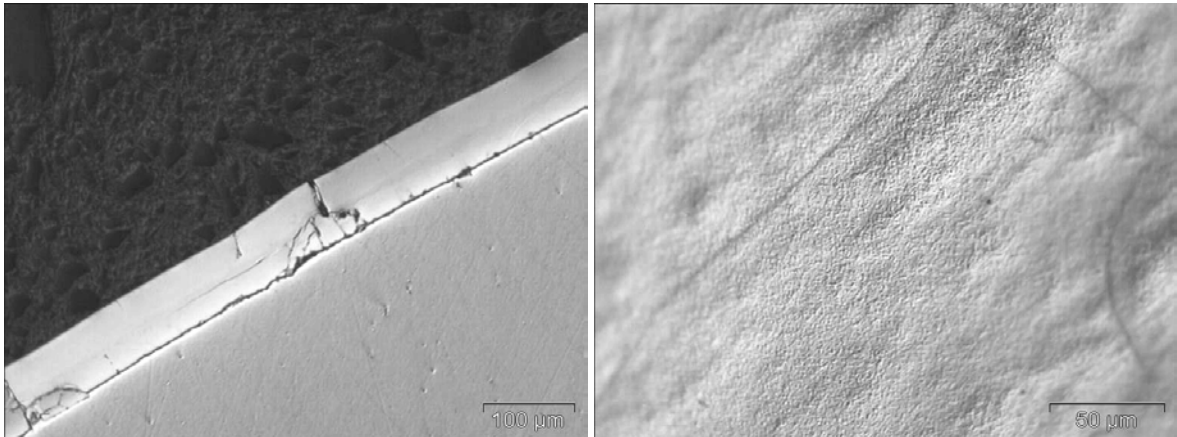
## 2. Réflexions et perspectives

Cette étude nous a permis de découvrir le large panel d'ouvertures sur l'avenir de l'électrochimie. Cette dernière, un peu malmenée par une administration toujours plus attentive aux effluents et aux problèmes de santé, se voit parfois dénigrée au profit de techniques "propres", mais ne proposant pas d'amélioration conséquente de la qualité des produits.

Nous avons démontré avec ce travail que le chrome, difficile à produire à pollution moindre, peut être avantageusement remplacé par un système multicouches ou un alliage de chrome et de cobalt. Mieux, ce système présente des propriétés inattendues qui pourront diversifier son usage.

Sa structure particulière pourra en faire un excellent aimant permanent, et il pourrait d'ailleurs être intéressant dans cette optique d'étudier des dépôts similaires à base de terres rares aux électrons fortement délocalisés et de cobalt Sm-Co ou Eu-Co, généralement intéressants lorsqu'ils ont été déposés par PVD. Ces aimants permanents sont intéressants dans la perspective de miniaturisation des "bits" de stockage en microélectronique, car ils permettront peut-être d'abaisser un jour la taille limite d'apparition du superparamagnétisme.

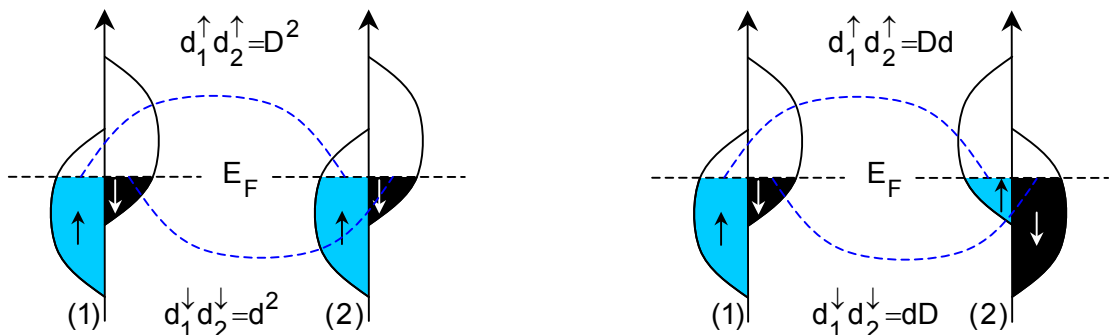
Dans l'optique de la magnétorésistance géante, les systèmes les plus avantageux sont les Fe-Cr. Nous avons étudié en préliminaire les dépôts de fer: il semble qu'un bain à base de chlorure ferreux présente un comportement identique à celui du cobalt, et les dépôts présentent un aspect agréable. Il est juste nécessaire d'y ajouter une dose importante d'acide ascorbique afin que ce dernier ne s'oxyde pas lors de la montée en température, car le fer (II) métastable disparaît très facilement au profit du fer (III).



dépôt de fer en coupe et en surface (bain contenant chlorure ferreux, acide ascorbique et acide borique)

Malheureusement, lors du mélange avec les composés du chrome, les dépôts réalisés à basse densité sont inexplicablement noirs et nous font immédiatement penser à une forme oxydée du fer. En milieu réducteur, l'apparition de Fe(III) semble peu probable.

Le dépôt de couches dont l'épaisseur est soigneusement contrôlée ouvre des perspectives intéressantes dans le secteur industriel de la microélectronique. La structure d'interface particulièrement dénuée de défauts rend intéressant le dépôt par voie humide pour d'autres types de magnétorésistances, comme la magnétorésistance tunnel (TMR), beaucoup plus importante que la GMR (de 40% à  $T_{amb}$  à près de 450 % à basse température pour des systèmes à interface soigneusement contrôlée). Cet effet est caractéristique des sandwichs minces ferromagnétique-isolant-ferromagnétique au sein desquels l'épaisseur d'isolant est faible (jonctions tunnel), permettant ainsi le passage d'un courant tunnel.



représentation schématique de la TMR: le spin est conservé pendant le transport (vrai lorsque le couplage spin-orbite est faible), les deux canaux de spin sont indépendants et le courant est proportionnel au produit des densités d'états au niveau de Fermi

L'isolant est généralement un oxyde métallique, et les métaux/alliages ferromagnétiques sont très polarisés en spin (alors que les alliages classiques CoFe et NiFe ne dépassent pas les 50%, il existe des matériaux à polarisation proche de 100% comme le LMSO réalisé par ablation laser  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,53}\text{MnO}_3$ ).



*jonction tunnel LMSO-SrTiO<sub>3</sub>-LMSO*

Or, nous savons également comment déposer des oxydes par voie humide: pourquoi ne pas envisager la réalisation de dispositifs TMR par voie humide ?

Enfin, notons que les co-dépôts réalisés par voie humide permettent de "mixer" deux éléments non miscibles dans les diagrammes d'équilibre. Ainsi, outre l'obtention de structures inédites, un traitement thermique de revenu modéré permettra de "démixer" partiellement la solution solide et de créer des îlots nanométriques, eux-même sujets à magnétorésistance, comme dans certains alliages granulaires tel Co-Cu<sup>[Ber]</sup> déposé par PVD et recuit, où les grains de cobalt de 50Å superparamagnétiques sont précipités dans la matrice de cuivre non magnétique. Dans les systèmes granulaires Co-Ag, la MR atteint 43%.

## Bibliographie

- [And] A.M.H. Anderson, A. Watson, M.R. El-Sharif, C.U. Chisholm, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **69**, (1991), p26
- [Aot] K. Aotani, *Journal of the Electrochemical Society of Japan*, **21**, (1953), p180
- [Atk] P.W. Atkins, *Chimie Physique*, traduction de la 6<sup>ème</sup> édition, De Boeck Université, (1999), p741
- [Ato] Atotech, *bain Trichrome plus, brochure documentaire*
- [Aus] J.B. Austin, R.L. Rickett, *Metals Technology*, (1938), p964
- [Bai] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, *Physical Review Letters*, **61**, (1988), p2472
- [Bar] D.J. Barclay, J.M.L. Vigar, *brevet américain n°4374007*, (1983)
- [Ben1] P. Benaben, R. Tardy, *brevet français n°8211488*, (1982)
- [Ben2] P. Benaben, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Matériaux métalliques, article M-1615
- [Ben3] P. Benaben, J. Popakul, *Deuxième conférence internationale sur le chromage*, Saint-Etienne, 22-24 avril 1998
- [Ber] A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Carey, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Physical Review Letters*, **68**, (1992), p3745
- [Blo] A. Blondel, J.P. Meier, B. Doubin, J.P. Ansermet, *Applied Physics Letters*, **65**, (1994), p3019
- [Bru1] P. Bruno, C. Chappert, *Physical Review Letters*, **67**, (1991), p1602
- [Bru2] P. Bruno, *Physical Review B*, **52**, (1995), p411
- [Bud] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochimica Acta*, **45**, (2000), p2559
- [Bur1] G. Burns, *Introduction to group theory with applications*, Academic Press, (1977), p78
- [Bur2] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philosophy Transaction of Royal Society*, **A243**, (1950), p299
- [Bus] K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials*, **12**, Elsevier, (1999), p3
- [Coh] U. Cohen, F.B. Koch, R. Sard, *Journal of the Electrochemical Society*, **130**, 10, (1983), p1987



- [Col] J.M. Colino, I.K. Schuller, V. Koreniski, K.V. Rao, *Physical review B*, **54**, (1996), p13030
- [Cot] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley, (1988)
- [Cro] J.C. Crowther, S. Renton, *Electroplating and Metal Finishing*, **28**, (1975), p6
- [Dat] S. Datta, B. Das, *Applied Physics Letters*, **56**, (1990), p665
- [Den] J.K. Dennis, T.E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, Butterworth, (1972), p199
- [Din] A. Dinia, cours de troisième année de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, (2002)
- [Dua] S. Duan, H. Li, X. Zhang, G. Sun, J. Dash, *Plating and Surface Finishing*, **6**, (1995), p84
- [ECO] <http://www.ecotec.com/>, site officiel de l'Ecotec Research and Consulting
- [Egu] M. Eguchi, Y. Komagine, Y. Momose, *200<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society*, San Francisco, 2-7 septembre 2001
- [Fal1] A.C. Faleiros, T.N. Rabelo, G.P. Thim, M.A.S. Oliveira, *Materials Research*, **3**, (2000), p51
- [Fal2] M. Falk, C.H. Huang, O. Knop, *Canadian Journal of Chemistry*, **52**, (1974), p2380
- [Fer1] J.R. Ferraro, *Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*, Plenum Press, (1971), p68
- [Fer2] A. Fert, J.L. Duvail, T. Valet, *Physical Review B*, **52**, (1995), p6513
- [Fer3] A. Fert, F. Pétroff, *Images de la Physique 2000*, publications en ligne du département SPM du CNRS, (2000), p74
- [Fis] H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokrystallisation von Metallen*, Springer Verlag, (1954), p729
- [Flo] G. Floridor, G. Nelissen, B. Van den Bossche, *Quatrième conférence internationale sur le chromage*, Saint-Etienne, 24-27 mai 2004
- [Flü] S. Flüge, J. Lecomte, *Encyclopedia of Physics*, **XXVI**, section 138 "Spectroscopie dans l'infrarouge", Springer, (1958), p520
- [Fra] T.C. Franklin, *Plating and Surface Finishing*, **4**, (1994), p62
- [Gib] J.W. Gibbs, *Collected Works*, Longman's Green and Co., (1878), p1928

- [Gre] N.N. Greenwood, A Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, (1998), p1002
- [Hoa] J.P. Hoare, *Plating and Surface Finishing*, **9**, (1989), p76
- [Hoo] R.Q. Hood, L.M. Falicov, *Physical Review B*, **46**, (1992), p8287
- [Hsi] A.K. Hsieh, K.N. Chen, *Metal Finishing*, **5**, (1994), p11
- [Hua] S.Z. Hua, D.S. Lashmore, L. Salamanca-Riba, W. Schwarzacher, L.J. Schwartzener, R.D. McMichael, L.H. Bennett, *Journal of Applied Physics*, **76**, (1994), p6519
- [Hwa] J.Y. Hwang, *Plating and Surface Finishing*, **5**, (1991), p118
- [Hyl] T.L. Hylton, K.R. Coffey, M.A. Parker, J.K. Howard, *Science*, **261**, (1993), p1021
- [IBM] www.ibm.com, site officiel de l'International Business Machines
- [Ibr] S.K. Ibrahim, A. Watson, D.T. Gawne, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **75**, 5, (1997), p181
- [Joh] B.L. Johnson, R.E. Camley, *Physical Review B*, **51**, (1991), p342
- [Jum] J.F. Jumer, *Metal Finishing, guidebook and directory issue*, **93**, 1A, (1995), p420
- [Kas] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 2<sup>ème</sup> édition, McGraw-Hill, (2002)
- [Kit] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7<sup>ème</sup> édition, Dunod, (1998)
- [Kiw] M. Kiwi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **234**, (2001), p584
- [Las] D.S. Lashmore, I. Weisshaus, E. NamGoong, *brevet américain n°4804446*, (1989)
- [Les] R. Lescards, *Dictionnaire des métaux non ferreux*, Marabout, (?), p?
- [Lev] P.M. Lévy, S. Zhang, A. Fert, *Physical Review Letters*, **65**, (1990), p1643
- [Lio1] Y. Liou, J.C.A. Huang, Y.D. Yao, C.H. Lee, K.T. Wu, C.L. Lu, S.Y. Liao, Y.Y. Chen, N.T. Lyang, W.T. Yang, C.Y. Chen, B.C. Hu, *Journal of Applied Physics*, **76**, (1994), p6516
- [Lio2] Y. Liou, J.C.A. Huang, Y.D. Yao, W.T. Yang, S.Y. Liao, C.P. Chang, *Journal of Applied Physics*, **79**, (1996), p6282
- [Lio3] Y. Liou, C.R. Chang, C.K. Lo, C.P. Chang, Y.D. Yao, I. Klik, *IEEE Transactions on Magnetism*, **33**, 5, (1997), p3652

- [Man] N.V. Mandich, *Plating and Surface Finishing*, **5**, (1997), p108
- [Men] A.K. Menon, B.K. Gupta, *Nanostructured Materials*, **11**, 8, (1999), p965
- [Mic] A. Michel, J. Bénard, *Chimie Minérale*, Masson et c<sup>ie</sup>, (1964), p550
- [Mor1] P. Morisset, *Chromage dur et décoratif*, 4<sup>ème</sup> édition, CETIM, (1993)
- [Mor2] B. Morosin, *Acta Crystallographica*, **21**, (1966), p280
- [Nak] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4<sup>th</sup> edition, Wiley, (1986)
- [Pea] D. Peak, G.W. Luther, D.L.Sparks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 14, (2003), p2551
- [Pir1] L. Piraux, S. Dubois, A. Fert, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **159**, (1996), pL287
- [Pir2] L. Piraux, S. Dubois, A. Fert, L. Belliard, *Europhys. Journal B*, **4**, (1998), p413
- [Por] A. Portevin, P. Bastien, *Réactifs d'attaque métallographique*, Dunod, (1973), p71
- [Pou] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars, (1963), p256
- [Rou1] A. Rousseau, *thèse de doctorat n°253TD*, (2001)
- [Rou2] A. Rousseau, P. Benaben, *Metal Finishing*, **2**, 2002, p92
- [Roy] S. Roy, *Surfaces and Coatings Technology*, **105**, (1998), p202
- [Rug] S.T. Ruggiero, T.W. Barbu, M.R. Beasley, *Physical Review Letters*, **45**, (1980), p1299
- [Sar] G.J. Sargent, *Transactions of the American Electrochemical Society*, **7**, (1920), p115
- [Sch1] R. Schad, C.D. Potter, P. Belien, G. Verbanck, V.V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, *Applied Physics Letters*, **76**, (1994), p6604
- [Sch2] W. Schwarzacher, W. Lashmore, *IEEE Transactions on Magnetics*, **32**, 4, (1996), p3133
- [Sek] M. Sekimoto, Y. Matsumoto, K. Kuroda, T. Hayashi, A. Nishi, M. Shibata, *brevet américain n°5,560,815*, (1996)
- [Smi] A.M. Smith, A. Watson, D.H. Vaughan, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **71**, 3, (1993), p106
- [Son] Y.B. Song, D.T. Chin, *Electrochimica Acta*, **48**, (2002), p349

- [Sop] B. Sopotrajanov, V. Stefov, M. Zugić, V.M. Petruševski, *Journal of Molecular Structure*, **482-483**, (1999), p109
- [Swa] H.J.M. Swagten, G.J. Strijkers, M.M.H. Willekens, W.J.M. de Jonge, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **156**, (1996), p329
- [Ten] D.M. Tench, J.T. White, *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 10, (1990), p3061
- [Tom1] T.W. Tomaszewski, *brevet américain n°4,477,315*, (1984)
- [Tom2] P. Tomkinson, *Chromage dur: Technique, marché et procédés concurrents*, Saint-Etienne, 10-12 mai 1995
- [Tor] J. Torres-González, *thèse de doctorat n°324TD*, (2003)
- [Tre] B. Trémillon, G. Durand, *Techniques de l'Ingénieur*, traité Génie des procédés, article J-1604
- [Tu] Z. Tu, Z. Yang, J. Zhang, M.Z. An, W.L. Li, *Plating and Surface Finishing*, **11**, (1993), p79
- [Uch] K. Uchiyama, I. Ishida, E. Hirota, K. Hamada, A. Okada, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **156**, (1996), p427
- [VSc] M. Van Schilfgaarde, F. Herman, *Physical Review Letters*, **71**, (1993), p1923
- [VVI] J.H. Van Vleck, *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, (1932)
- [War] J.J.B. Ward, C. Barnes, *brevet américain n°4,157,945*, (1979)
- [Wes] R.C. West, S.M. Selby, *Handbook of Chemistry and Physics*, 48<sup>th</sup> edition, The Chemical Rubber Co, (1967)
- [Wil] M.M.H. Willekens, T.G.S.M. Rijks, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge, *Journal of Applied Physics*, **78**, (1995), p7202
- [Win] R. Winand, *Hydrometallurgy*, **29**, (1992), p567
- [Yan] W.M.C. Yang, T. Tsakalkos, J.E. Hilliard, *Journal of Applied Physics*, **48**, (1977), p876
- [Yin] K.M. Yin, B.T. Lin, *Surface and Coatings Technology*, **78**, 1-3, (1996), p205
- [Zha] S. Zhang, P.M. Lévy, *Material Research Society Symposium Proceedings*, **313**, (1993), p53





C. Binet, *Propos irresponsables*, Tome 2

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

**N° d'ordre** : 413 SGM

**Prénom, Nom** : Arnaud Ollagnier

**Titre de la thèse** : STUDY OF MECHANICAL AND GIANT MAGNETORESISTANCE PROPERTIES OF MULTILAYERS OBTAINED BY MEANS OF ELECTRODEPOSITION

**Spécialité** : Materials Sciences

**Mots clefs** : Nanomaterials, multilayers, chromium plating, trivalent chromium, magnetoresistance, GMR

**Résumé**

Multilayered deposits are industrially employed since many years. Whereas they are used for decorative plating or as (multi)functional deposits, they are ever used in various domains such as mechanics (corrosion resistance, auto-lubrication) or optoelectronics (actuators). They are widely used for many reasons: they lower considerably matter costs, keeping most of bulk materials properties in the meantime, and they are interesting alternatives for miniaturization.

It has recently been discovered that when the thickness become extremely weak, new properties may appear, such as change in the crystallization network, supermodulus, superconductivity or even giant, tunnelling or anisotropic magnetoresistance (GMR, TMR and AMR). Such properties appear as opportunities for new applications areas, for example in microelectronics manufacturing. More efficient and high-speed magnetic reading and storing devices have been realized since the advent of "Spintronics" (A. Fert, 1988).

This research work aims to prepare these new nanomaterials by means of electrochemical method (electrodeposition in aqueous media) and to study their magnetic and mechanical properties. They were successfully elaborated with the single bath technique (SBT). It is an original electrochemical method related to the behaviour of chromium: an aqueous solution containing high concentration of trivalent chromium (non precious metal) and moderated concentration of cobalt sulphate (precious metal) has made it possible to obtain these original lamellar materials while varying the cathodic potential in a significant manner in the potentiostatic mode. This method also permitted to realize Cr-Co alloys presenting a new structure.

Regarding to increasing safety and sustainable development policy, this user- and environment-friendly (toxic hexavalent chromium is substituted by trivalent chromium), low-cost process should be an advantageous alternative to constraining preparation methods (CVD, sputtering or evaporation for multilayers, metallurgical casts for alloys) currently used.

**Ecole Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Etienne**

**N° d'ordre** : 413 SGM

**Prénom Nom** : Arnaud Ollagnier

**Titre de la thèse** : ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET DE MAGNETORESISTANCE GEANTE DE DEPOTS MULTICOUCHES OBTENUS PAR ELECTRODEPOSITION

**Spécialité** : sciences et Génie des Matériaux

**Mots clefs** : Nanomatériaux, multicouches, chromage, chrome trivalent, magnétorésistance, GMR

**Résumé**

Les dépôts multicouches sont largement utilisés industriellement depuis plusieurs années. Décoratifs ou véritables dépôts (multi)fonctionnels dans des domaines aussi variés que la mécanique (amélioration de l'endurance en fatigue, résistance à la corrosion, lubrification) ou l'opto-électronique (actuateurs), les raisons de leur emploi sont multiples : ils réduisent considérablement les coûts en matière tout en conservant la plupart des propriétés et proposent des alternatives intéressantes pour la miniaturisation.

A des épaisseurs extrêmement faibles, l'apparition de propriétés exceptionnelles récemment démontrées comme le changement de réseau cristallin, le supermodule, la supraconductivité ou encore la magnétorésistance géante (GMR) tunnel ou d'anisotropie leur promet un champ d'applications potentielles étendu. L'ère de la "spintronique" (A. Fert, 1988) ouvre la voie à la fabrication de dispositifs magnétiques d'enregistrement et de lecture plus performants et plus rapides.

Les travaux de recherches menés dans le cadre de la thèse sont consacrés à l'élaboration de ces nouveaux matériaux par voie électrochimique (électrodéposition en milieu aqueux) et à l'étude des propriétés mécaniques et magnétiques des nanomatériaux obtenus. Ces nouveaux matériaux sont élaborés à partir d'une méthode électrolytique de préparation originale pour ce qui concerne l'utilisation du chrome: la technique du bain unique ("single bath technique" SBT). Une solution aqueuse contenant du chrome (métal peu noble) trivalent complexé en forte concentration et du sulfate de cobalt (métal noble) en concentration modérée a permis, en faisant varier significativement la polarisation cathodique en mode potentiostatique, d'obtenir des nanomatériaux lamellaires originaux. Cette méthode rend également possible l'obtention "d'alliages Cr-Co", les co-dépôts en résultant présentant une structure inédite.

Dans la perspective du développement durable, ce procédé simple, de coût et d'impact sur l'environnement (substitution du chrome hexavalent par le chrome trivalent) réduits, pourrait être une alternative séduisante aux méthodes de préparation coûteuses et contraignantes employées à l'heure actuelle (CVD, pulvérisation cathodique ou évaporation thermique pour les multicouches, fusion pour les alliages).