

Ecole Doctorale
Ingénierie – Matériaux,
Mécanique, Environnement,
Énergétique, Procédés,
Production (I-MEP²) - N° 510

UNIVERSITÉ
GRENOBLE
ALPES

CONTRATS DOCTORAUX 2015/2016
Pour le 3 Avril 2015, dernier délai.

I - INFORMATIONS NECESSAIRES POUR SAISIE DU SUJET

Intitulé français (ou anglais) du sujet de thèse proposé (limitée à 200 caractères) :

Défauts de surface et croissance cristalline des dépôts électrochimiques

Coordonnées de l'Unité de recherche :

- Nom et le label de l'unité de recherche ;

Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, LEPMI

- Localisation ;

1130, rue de la Piscine

38402 Saint Martin d'Hères

Domaine scientifique principal de la thèse :

(libellé DSPT : colonne B fichier excel Codes DS_RSD-SD):

401 : chimie théorique, physique, analytique

Nom, prénom et courriel du directeur de thèse (HDR ou demande d'agrément) :

SIBERT Eric eric.sibert@lepmi.grenoble-inp.fr

Section CNU :

Nom, prénom et courriel du co-directeur (HDR) ou du co-encadrant (non HDR) de thèse : GILLES Bruno bruno.gilles@simap.grenoble-inp.fr

Section CNU :

Spécialité pour la thèse :

2MGE (Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie)

GI (Génie Industriel : conception et production)

MEP (Mécanique des fluides, Énergétique, Procédés)

II ARGUMENTAIRE SCIENTIFIQUE (1 page maximum)

La réalisation de dépôts métalliques par voie électrochimique joue un rôle clé dans de nombreux domaines comme la conception de catalyseurs bimétalliques, la fabrication de couches de protection contre la corrosion ou encore l'exécution des interconnexions cuivre dans les puces électroniques. En vue d'optimiser la qualité de ces dépôts, il est crucial de comprendre les mécanismes qui gouvernent leur croissance à l'échelle atomique et de les relier aux paramètres macroscopiques que nous contrôlons (potentiel électrique, température, concentration en espèce active et en additifs...).

Nous menons depuis plusieurs années des études à caractère fondamental sur les dépôts de métaux par voie électrochimique sur monocristaux [1-5]. Jusqu'à présent, nous avons travaillé sur les dépôts complets que nous avons caractérisés à l'aide de différentes méthodes, à savoir l'analyse de leur signature électrochimique en milieu acide, l'imagerie par microscopie à force atomique (AFM : *atomic force microscopy*) *ex situ* [1] et la diffraction de surface des rayons X utilisée *in situ* en milieu électrochimique (mesures à l'ESRF) [2-4]. Ces techniques sont très complémentaires, la première fournissant une information macroscopique sur tout l'échantillon, la seconde une information morphologique à l'échelle atomique et la dernière des informations structurales, toujours à l'échelle atomique mais moyennées sur une zone plus large (mm²). Ces informations nous ont permis de relier la structure des dépôts de Pd avec leur réactivité vis-à-vis de l'insertion de l'hydrogène [4].

Actuellement, nous nous focalisons sur les mécanismes de croissance de ces dépôts. Par exemple, pour le dépôt de la première couche atomique de Pd sur Au(111) [5], l'étude des courants transitoires électrochimiques montre un mécanisme élémentaire avec au moins trois étapes dont une adsorption et une nucléation/croissance bidimensionnelle. De telles cinétiques mettant en évidence un nucléation/croissance avait déjà été observées pour le dépôt de Cu sur Au(111) [6]. Cependant, dans ces deux cas, nous ignorons les processus physiques sous-jacents. Nous constatons aussi une variabilité significative d'une expérience sur l'autre. Elle semble provenir de différences dans la préparation des surfaces de monocristaux. L'existence de défauts résiduels pourrait en être la cause.

Dans le cadre du présent projet, nous voulons coupler des approches de physique des surfaces et d'électrochimie pour bien séparer les différentes contributions aux mécanismes de dépôt. L'utilisation des techniques d'ultra-vide (UHV : *ultra high vacuum*), sous la direction de Bruno Gilles (SIMAP) permettra de bien préparer les surfaces, éventuellement en ajoutant des défauts de manière contrôlée, et de les vérifier avant dépôt. Les cinétiques de dépôts sur ces surfaces seront étudiées avec les méthodes électrochimiques classiques, sous la supervision d'Éric Sibert (LEPMI). Une fois achevés ou interrompus en cours de fabrication, les dépôts seront caractérisés électrochimiquement, par microscopie à effet tunnel (STM: *scanning tunnelling microscopy*) *ex situ* (équipement existant) ou par retour en UHV. Enfin, nous voulons développer des méthodes de caractérisation *in situ* en temps réel pendant le dépôt. La première méthode sera la diffraction de surface en collaboration avec l'Institut Néel. La seconde concernera le STM à appliquer *in situ* en milieu électrochimique.

Rares sont les équipes dans le monde qui travaillent sur les mécanismes de croissance des électrodépôts en utilisant des surfaces bien définies. Seul le groupe du Pr. Magnussen (U. de Kiel) mène des études systématiques sur ces mécanismes à l'échelle atomique. Néanmoins, ils se focalisent sur l'influence des additifs et non l'effet des défauts [7]. Le recours en amont aux méthodes de science des surfaces pour la préparation et le contrôle des substrats nous donnera un avantage pour la compréhension des mécanismes intervenant à l'échelle atomique.

III PROJET DE THESE EN FRANCAIS ou EN ANGLAIS (2 pages maximum) :

Les travaux envisagés s'inscrivent à cheval entre les thématiques de stockage électrochimique de l'énergie et environnement du laboratoire. L'aspect électrocatalyse, c'est-à-dire l'influence du matériau d'électrode et en particulier de son interface sur les vitesses de réaction correspond aux aspects énergétiques du thème *Électrochimie interfaciale* alors que le dépôt des métaux est en amont des problèmes de récupérations des métaux du thème *Physicochimie et procédés*. Ces travaux visent, par des études à caractère fondamental, à comprendre les paramètres influençant la croissance des dépôts métalliques. En particulier, le projet de thèse est d'étudier la croissance de dépôts sur des surfaces bien ordonnées à l'échelle atomique et par le recours à des défauts générés volontairement sur ces surfaces afin d'élucider les mécanismes de croissance.

La première partie du travail consistera à maîtriser la préparation des surfaces de monocristaux. À partir de monocristaux achetés dans le commerce, pour chaque campagne de mesures, l'extrême surface des électrodes doit être régénérée et leur qualité cristallographique contrôlée par les méthodes de l'ultravide (recuit, caractérisations LEED, Auger...). Ensuite, toujours en ultravide, des défauts pourront être créés par bombardement ionique ou formés par dépôt d'îlots.

Les électrodes seront ensuite transférées en milieu électrochimique. Une valise de transfert ultravide/électrochimie a été développée dans le cadre d'un précédent projet [8]. Un contrôle par signature électrochimique en milieu acide permet de s'assurer que la surface n'a pas été dégradée durant le transfert. L'étude des dépôts électrochimiques peut alors être engagée. Les dépôts peuvent comporter deux régimes distincts. Le premier correspond au dépôt en sous-tension (UPD : *Under Potential Deposition*) c'est-à-dire le dépôt à un potentiel supérieur au potentiel de Nernst. Il se produit lors du dépôt d'un métal moins noble sur un substrat plus noble. Il se limite généralement à une couche atomique mais peut aller jusqu'à deux couche comme pour Pd sur Pt(100) [9]. Il peut aussi se décomposer en plusieurs étapes comme pour Cu sur Au(111) ou Pt(111) en présence de chlorure [10]. En raison de son caractère limité, ce type de dépôt est thermodynamiquement stable à certains potentiels. Inversement, le second régime de dépôt, le dépôt en sur-tension (OPD : *Over Potential Deposition*) correspond à un état thermodynamique instable et se poursuit indéfiniment en étant seulement limité par les paramètres cinétiques. La détermination des paramètres cinétiques des dépôts, aussi bien en UPD qu'en OPD, mais aussi éventuellement de leur dissolution, sera réalisée avec les méthodes classiques de l'électrochimie, principalement la voltampérométrie cyclique à balayage linéaire de potentiel et la chronoampérométrie à saut de potentiel.

Une fois les dépôts réalisés (UPD) ou interrompus en cours de croissance (OPD ou UPD quand suffisamment lents comme Pd sur Au(111)), ils seront caractérisés par différentes méthodes. La signature électrochimique sera la première technique. Ensuite, la microscopie à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*) permettra d'observer la morphologie des dépôts et en particulier des éventuels îlots à l'échelle atomique [11]. Finalement, le retour dans l'ultra-vide permettra de mettre en évidence l'organisation des dépôts vis-à-vis du substrat (pseudomorphe, surstructure, désorganisé...).

Enfin, une part significative du travail consistera à suivre en temps réel la croissance des dépôts à l'aide de méthodes de caractérisation physique. Il s'agit non seulement de réaliser des mesures physiques *in situ* en milieu électrochimique sous contrôle de potentiel mais aussi de mesurer en même temps les courants de dépôt. Le fait d'utiliser plusieurs méthodes simultanément sur le même échantillon permet d'éliminer les biais expérimentaux introduits

par la variabilité des défauts de surface. La première méthode envisagée est la diffraction de surface des rayons X. Nous avons déjà réalisé des mesures *in situ* en temps réel mais sans mesure correcte des courants électrochimiques correspondants [5]. Nous sommes en train d'améliorer la cellule pour ça. La seconde technique prévue est la microscopie à effet tunnel. À partir de l'équipement disponible au LEPMI, nous voulons développer un environnement électrochimique permettant les mesures simultanées. Même si l'acquisition des images STM est relativement lente (plusieurs dizaines de secondes), nous maîtrisons les paramètres de dépôts pour que ceux-ci durent plusieurs minutes, même pour une seule couche atomique [5]. Concernant les systèmes envisagés, nous pensons dans un premier temps nous focaliser sur l'UPD de Pd sur Au(111) pour lequel nous avons déjà une certaine connaissance [5]. Le second système pour être le dépôt (UPD et OPD) de Pd sur Pt(111) qui produit des nanofilms assez lisses jusqu'à une vingtaine de couches atomiques [3]. Enfin, l'UPD de Cu sur Pt(111) qui présente une forte sensibilité aux anions présents en solution nous intéresse également [10].

Le candidat devra avoir une formation de base en chimie, idéalement en électrochimie, avec de bonnes connaissances en physico-chimie. Néanmoins, un profil de physicien en science des surfaces prêt à s'investir en électrochimie est le bienvenu. Les aspects expérimentaux, qui demandent un travail soigneux, constitueront une part importante du travail.

1. Lebouin, C., et al., *Electrochemically elaborated palladium nanofilms on Pt(1 1 1): Characterization and hydrogen insertion study*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009. **626**: p. 59-65.
2. Lebouin, C., et al., *Evidence of the Substrate Effect in Hydrogen Electroinsertion into Palladium Atomic Layers by Means of in Situ Surface X-ray Diffraction*. Langmuir, 2009. **25**: p. 4251-4255.
3. Soldo-Olivier, Y., et al., *Hydrogen Electro-Insertion into Pd/Pt(111) Nanofilms: An in Situ Surface X-ray Diffraction Study*. Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(24): p. 12041-12047.
4. Soldo-Olivier, Y., et al., *H electro-insertion into Pd/Pt(111) nanofilms: an original method for isotherm measurement coupled to in situ surface X-ray diffraction structural study*. Electrochimica Acta, 2013. **112**(0): p. 905-912.
5. Sibert, E., et al., *Mechanisms of the initial steps in the Pd electro-deposition onto Au(111)*. Electrochimica Acta, 2014. **135**(0): p. 594-603.
6. Hölzle, M.H., U. Retter, and D.M. Kolb, *The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111)*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **371**(1-2): p. 101-109.
7. Taranovskyy, A., T. Tansel, and O.M. Magnussen, *Quantitative Measurements of Adsorbate-Adsorbate Interactions at Solid-Liquid Interfaces*. Physical Review Letters, 2010. **104**(10): p. 106101.
8. El-Jawad, M., et al., *A portable transfer chamber for electrochemical measurements on electrodes prepared in ultra-high vacuum*. Review of Scientific Instruments, 2013. **84**(6): p. 064101.
9. Alarcon Fernandes Previdello, B., *Orientation effect on Pd/Pt(hkl) nanofilms: electro-deposition, characterization and electrochemical Pd-H isotherms*. Thesis (Grenoble), 2013.
10. Soldo, Y., et al., *In situ X-ray absorption study of copper under potential deposition on Pt(111): role of the anions on the Cu structural arrangement*. Electrochimica Acta, 2002. **47**: p. 3081.
11. Sibert, E., et al., *Diffusion-limited electrodeposition of ultrathin Au films on Pt(111)*. Surface Science, 2004. **572**: p. 115.