

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE**



THÈSE DE DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie des matériaux et de l'environnement

Option : Physique et chimie des matériaux

SUJET

**ELABORATION DE NANOFILS DE
FeNi, FeCo ET (FeCo)_{1-x}V_x
DANS DES MEMBRANES NANOPOREUSES (Al₂O₃)**

Présentée par :

M^{elle} Naima MANSOURI

Soutenue publiquement le : 29 /12/ 2020.

Devant le jury composé de :

Hamid BOUZAR	Professeur	UMMTO (Tizi-Ouzou)	Président
Nassima BENBRAHIM	Professeur	UMMTO (Tizi-Ouzou)	Rapporteur
Eric CHAINET	Directeur de recherche	LEPMI UGA (Grenoble)	Co-rapporteur
Abderrahim GUITTOUM	Directeur de recherche	CRNA (Alger)	Examinateur
Dalila MOHELLEBI	Maître de conférences A	UMMTO (Tizi-Ouzou)	Examinatrice

Remerciements

*Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires : le laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et le laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interface (LEPMI) de Grenoble. Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux directeurs respectifs des deux Laboratoires pour m'y avoir accueillie : Mme **Nassima BENBRAHIM** succédée par Mr **Ahmed ADKHIS** pour le Laboratoire LPCM de l'UMMTO et Mr **Jean-Claude LEPRETE** directeur du laboratoire LEPMI-Grenoble.*

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de nombreuses personnes. Mes remerciements s'adressent donc inévitablement vers eux en espérant n'oublier personne.

*J'aimerais tout d'abord exprimer ma reconnaissance et mes profonds remerciements à Madame le Professeur **Nassima BENBRAHIM** pour m'avoir proposé ce sujet de thèse et dirigé ce travail qui, je sais, a duré plus qu'il n'en faut ! Vous avez toujours été disponible et à l'écoute de mes nombreuses questions et toujours su m'orienter dans les bonnes directions. Merci d'avoir fait preuve de beaucoup de patience et pour avoir suivi chaque étape de ce travail dans le moindre détail (c'est tellement rassurant de savoir que tout passe sous votre haute surveillance, soyons honnêtes, j'en ai beaucoup profité les derniers temps). Je resterai toujours impressionnée par votre capacité d'analyse et votre clairvoyance, par la qualité de l'encadrement que vous proposez mais surtout par votre manière atypique d'exercer ce métier. Vos précieux conseils et votre soutien quand le moral est au plus bas résonneront toujours dans ma tête.*

..... C'est sans doute grâce à vous que cette thèse arrive à sa fin. Pour tout cela MERCI.

*Je remercie ensuite mon co-directeur de cette thèse, **Mr Eric CHAINET**, Directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir aussi proposé ce sujet et pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire LEPMI à Grenoble et donné l'occasion de réaliser, pendant presque deux ans, une grande partie de mes travaux de recherche. Je le remercie d'avoir prolongé mon séjour et de m'avoir donné ainsi la possibilité d'avancer davantage dans mes manip et caractérisations. Je lui suis également profondément reconnaissante d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, entre autres d'avoir pris en charge toutes mes caractérisations pour mener à bien ce travail. Je tiens à le remercier aussi pour son implication, ses judicieux conseils et pour avoir partagé ses connaissances et expérience qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse. Enfin, merci d'avoir pris de votre temps pour examiner ce manuscrit et avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*J'aimerais aussi grandement remercier les membres de mon jury, Mr **Hamid BOUZAR**, professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté d'être président, Mr **Abderrahim GUITTOUM**, Directeur de recherche au CRNA et Mme **Dalila MOHELLEBI**, Maitre de conférences A à l'UMMTO pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail. Je les remercie d'avoir consacré une partie de leur temps à la lecture approfondie du manuscrit, pour leurs commentaires pertinents, tant sur le fond que sur la forme.*

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire LPCM où j'ai fait mes premiers pas dans mon travail de thèse. Mes remerciements vont en premier lieu au Professeur **Aziz KADRI** pour l'attention qu'il a manifesté à mon égard et pour toutes les discussions échangées en électrochimie. Je remercie aussi **Baya** et **Salem**, qui m'ont prêté main-forte à diverses reprises et beaucoup encouragée. Merci à tous les autres membres, Mme **Lamia MEZEGHRANE**, **Chaba**, **Lynda**, **Naima** de m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances que ce soit dans le domaine de la physique ou de la chimie. Je dédie un remerciement spécial à **Tahar** qui s'est montré disponible et m'a à maintes fois aidée dans les problèmes techniques au labo. Merci pour ta sympathie. Je remercie également **Saïfi** pour les premières caractérisations MEB de mes échantillons. Enfin un remerciement général à tous les doctorants. Merci également aux membres du labo LPCQ (entre autres mes enseignants et mes camarades doctorants) ainsi qu'à tous mes amis hors du labo aussi nombreux que je ne saurais tous les citer ici ... Ils se reconnaîtront certainement !

Au cours de mon séjour à Grenoble j'ai eu l'occasion de rencontrer des personnes extraordinaires, qui ont rendu mon séjour agréable malgré l'éloignement de mes proches.

Mes remerciements vont aux personnes qui m'ont apporté leur précieuse aide scientifique ou technique tout au long de ce travail et rendu la réalisation de cette thèse possible.

Je remercie tout d'abord le personnel de la plateforme CMTC pour leur disponibilité et leur aide précieuse quant à la caractérisation physico-chimique de mes échantillons. Pour les observations MEB-FEG, je remercie **Frédéric CHARLOT**, pour m'avoir fait découvrir le monde tout petit de mes échantillons. Je lui témoigne ma gratitude pour le nombre de caractérisations qu'il m'a fait et toutes les intéressantes discussions et suggestions pour améliorer la qualité de mes échantillons. Merci pour ta remarquable gentillesse et pour les belles images de nanofils que tu m'as faites. Je remercie également **Joëlle CALABRO**, pour les caractérisations MEB et analyses EDS impossibles à compter ainsi que **Thierry ENCINAS** pour les analyses DRX sur mes nombreux échantillons qui n'étaient pas du tout faciles, vu leur taille réduite. Merci aussi à **Gilles RENOU** pour la caractérisation TEM, c'était juste magique de voir de plus près une telle technologie de pointe !

J'adresse également mes sincères remerciements aux acteurs de l'institut NEEL. **Philippe DAVID** que je remercie pour la métallisation de mes membranes qu'il a réalisé à plusieurs reprises, je le remercie également pour les discussions échangées et pour m'avoir donné la chance de voir de plus près le gros matériel propre aux dépôts par pulvérisation cathodique. Sa gentillesse et sa sympathie hors du commun m'ont beaucoup marquée. J'aimerais aussi remercier **Didier DUFEU** pour les caractérisations magnétiques qu'il m'a permis de réaliser sur plusieurs jours, merci pour m'avoir initié à la manipulation du VSM et m'avoir donné la liberté de faire les mesures toute seule. Mes remerciements s'adressent ensuite à **Richard HAETTEL**, pour le traitement de recuit sous ultra-vide qu'il m'a fait malgré la fragilité de mes échantillons et pour tous les moyens qu'il a mis à ma disposition. Merci de m'avoir toujours répondu si rapidement et de m'avoir facilité l'accès à l'institut Néel. Merci de m'avoir récupéré mon tout petit échantillon du four un jour ! MERCI surtout pour votre sympathie et votre bonne humeur ☺.

Je n'oublie pas l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé au LEPMI, Tout d'abord merci à ceux avec qui j'ai partagé le bureau, **Nicolas PAPAICONOMOU**, très peu présent mais quand il est là, c'est l'ambiance certaine ! **Matthieu**, ton humour est à part, je me

suis tellement sentie seule et triste le jour où tu as changé de bureau, même si, tu étais juste à côté ! Mon appréciation va à l'égard de la fille la plus vivante que j'ai eu le plaisir de côtoyer et avec qui j'ai partagé aussi la salle de manip, **Céline**, merci de me rassurer quand rien ne fonctionnait. Mes pensées vont également à **Fanny** avec qui j'ai partagé le montage d'anodisation pour la préparation de mes membranes d'alumine, merci d'avoir accepté que je fasse la rotation autour de la manip avec toi, c'était une étape importante pour la réalisation de mes travaux, merci infiniment. Un remerciement tout particulier à **Vijetha**, que j'ai beaucoup appréciée, (merci pour la dernière balade ensemble dans les rues de Grenoble la veille de mon retour). Enfin merci à l'ensemble des doctorants et à leur sourire au quotidien dans les couloirs. Je remercie également Mme **Isabelle BILLARD**, Mr **Marian CHATENET** et Mr **Frédéric MAILLARD** pour leur aide.

Un spécial remerciement à l'équipe administrative du laboratoire **Claire GIRARDI**, **Claire BENOIT** et **Yasmine BOUHADJAR**, pour leur sympathie. A **Claire GIRARDI**, merci de m'avoir beaucoup rassuré quand rien n'allait, tu es tellement exceptionnelle.

J'aimerais aussi remercier tous mes amis hors du labo avec qui je partageais les weekends et les vacances, **Wafa**, **Sana**, **Zahia** (merci pour les bons plats et d'avoir toutes veillées sur moi quand je suis malade et dans les moins bons moments), **Fatima** (pour le séjour à Barcelone), **Samira** (pour la bonne ambiance lors de nos sorties et vacances). Merci aussi à **Fatiha**, **Yasmina**², **Mami**, **Hakim** et tous les autres !

Pour finir je tiens à remercier vivement mon soutien sans failles : ma famille, qui avec cette question récurrente, "quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ?", bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'ont permis de ne jamais dériver de mon objectif final. Je vous remercie pour vos encouragements, pour votre soutien moral inestimable et croire en moi et de m'avoir accompagnée dans mes moments de doute. Et bien sûr, par-dessus tout, merci papa et maman. Je vous dois tout ça par votre éducation, vos encouragements et votre fierté. Qu'ils trouvent ici ma reconnaissance toute spécifique.

Ce travail a été soutenu par une bourse algérienne dans le cadre du PNE pendant 18 mois et dans le cadre d'un contrat de travail en tant qu'ingénieure doctorante pendant 4 mois dans l'Institut National Polytechnique de Grenoble. Je dédie une mention spéciale aux instances concernées qui m'ont permis financièrement de réaliser cette thèse.

Pour le mot de la fin, je tiens à rendre hommage, au nom du professeur **Nassima BENBRAHIM**, à Feu **Dominique GIVORD**, ancien Directeur du laboratoire Louis Néel, décédé le 04 février 2019. Il a été l'initiateur de cette collaboration entre l'UMMTO de Tizi-Ouzou et l'UGA de Grenoble sur les nanostructures magnétiques élaborées par voie électrochimique. Son dynamisme sans limite, jusqu'au dernier moment de sa vie, sa positivité, sa passion pour le magnétisme, resteront un modèle pour des générations de chercheurs à travers le monde !

" Une grande âme sert tout le monde tout le temps. Une grande âme ne meurt jamais. Elle nous rassemble encore et encore "

Maya ANGELOU

..... à toute ma famille

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	22
<hr/>	
Chapitre I : Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions	25
<hr/>	
I.1 INTRODUCTION	26
I.2 PRESENTATION GENERALE DU FERROMAGNETISME ET DES MATERIAUX FERROMAGNETIQUES	26
I.2.1 L'origine du magnétisme	26
I.2.2 Classification des matériaux magnétiques	28
I.2.3 Cas du ferromagnétisme	29
I.2.4 Contribution des énergies en magnétisme : L'énergie d'anisotropie effective.....	30
I.2.4.1 L'énergie de Zeeman	30
I.2.4.2 Energie d'échange	30
I.2.4.3 L'énergie d'interaction dipolaire magnétostatique	32
I.2.4.4 L'énergie d'anisotropie magnétocristalline	34
I.2.4.5 La magnétostriction et l'énergie magnétoélastique	37
I.2.5 Domaines magnétiques et parois de Bloch	38
I.2.5.1 La répartition en domaines magnétiques	38
I.2.5.2 Limite mono-domaine	38
I.2.5.3 Les parois magnétiques	39
I.2.5.4 Mécanismes d'aimantation	40
I.2.5.5 Retournement de l'aimantation – Modèle de Stoner-Wohlfarth	41
I.2.5.6 Rôle des défauts dans le retournement de l'aimantation	42
I.2.5.7 Cycle d'hystérésis et définitions générales	43
I.2.6 Classe des matériaux ferromagnétiques	44
I.2.6.1 Notion de matériaux doux et durs	44
I.2.6.2 Cas des matériaux doux et leurs applications	46
I.2.6.3 Cas des matériaux durs et leurs applications	49
I.2.6.3.1 Matériaux à anisotropie magnétocristalline	49
I.2.6.3.2 Matériaux à anisotropie de forme : les nanofils	53
I.3 LES ALLIAGES FER-NICKEL ET FER-COBALT	59
I.3.1 Propriétés physico-chimiques du fer, cobalt et nickel	59
I.3.2 Structures cristallographiques et diagrammes de phases	60
I.3.2.1 Le système FeNi	60
I.3.2.2 Le système FeCo	63
I.3.2.3 Motivation de l'étude des composés du type FeCoV	65
I.3.3 Voies de synthèses des nanofils	68
I.3.3.1 Dépôts physiques en phase vapeur	69
I.3.3.2 Dépôts chimiques en phase vapeur	69
I.3.3.3 Dépôt chimique autocatalytique	70
I.3.3.4 L'électrodéposition assistée par "Template"	71
I.3.4 Cas de la synthèse électrochimique – Eléments théoriques	72
I.3.4.1 Rappels et définitions	72
I.3.4.1.1 Réaction d'équilibre	73
I.3.4.1.2 Potentiel d'électrode	73
I.3.4.1.3 Polarisation et surtension	74
I.3.4.2 Cinétique d'électrodéposition	75
I.3.4.2.1 Principe et généralités	75
I.3.4.2.2 Mécanismes d'électrodéposition	76

I.3.4.2.3	Différents modes d'électrodéposition des nanofils	78
I.3.4.2.4	Courant faradique	78
I.3.4.2.5	Compétition entre réactions électrochimiques et rendement d'une réaction...	79
I.3.4.3	<i>La codéposition anormale dans les alliages FeNi et FeCo</i>	80
I.3.4.4	<i>Le comportement électrochimique du vanadium dans les milieux aqueux</i>	82
I.4	CONCLUSION	85
	Références bibliographiques	87

Chapitre II : Techniques expérimentales 96

II.1	INTRODUCTION	97
II.2	TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ELABORATION	98
II.2.1	Techniques de caractérisation et de dépôt électrochimiques	98
II.2.1.1	<i>La voltammétrie</i>	98
II.2.1.2	<i>La potentiométrie et ampérométrie</i>	102
II.2.2	Montage et dispositifs électrochimiques	106
II.2.2.1	<i>Potentiostat / Galvanostat</i>	107
II.2.2.2	<i>La cellule électrochimique - montage à trois électrodes</i>	107
II.2.3	Préparation des solutions électrolytiques	110
II.2.4	Préparation des électrodes	111
II.2.4.1	<i>Préparation de la surface des substrats plans (Pt, Ag, Cu)</i>	112
II.2.4.2	<i>Préparation des substrats nanoporeux - métallisation par pulvérisation cathodique</i>	113
II.2.4.2.1	Principe de la pulvérisation cathodique	114
II.2.4.2.2	Description du dispositif de pulvérisation cathodique	114
II.3	TECHNIQUES DE CARACTERISATION	115
II.3.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	116
II.3.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	121
II.3.3	Diffractomètre à rayons X (DRX)	128
II.3.4	Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)	130
II.4	CONCLUSION	132
	Références bibliographiques	133

Chapitre III : Les membranes d'alumine : contexte et mise en œuvre134

III.1	INTRODUCTION	135
III.2	LA MATRICE D'ALUMINE NANOPOREUSE HAUTEMENT ORDONNEE	136
III.2.1	Méthodes de fabrication par anodisation	136
III.2.1.1	<i>Méthode par double anodisation</i>	137
III.2.1.2	<i>Méthode par pré-indentation</i>	139
III.2.1	Processus de croissance de l'alumine poreuse auto-organisée	141
III.2.2	Morphologie et grandeurs caractéristiques	143
III.2.3.1	<i>Diamètre de pore</i>	145
III.2.3.2	<i>Distance interpore (diamètre de cellule)</i>	145
III.2.3.3	<i>Epaisseur de paroi</i>	146
III.2.3.4	<i>Porosité</i>	146
III.2.3.5	<i>Epaisseur de la couche barrière</i>	147

III.2.3	Intérêt et applications émergentes des alumines pour les nanotechnologies.....	147
III.3	SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE ET CHOIX DES CONDITIONS D'ELABORATION	148
III.3.1	Synthèse bibliographique	148
III.3.1.1	<i>Effet du type d'électrolyte</i>	149
III.3.1.2	<i>Effet de la concentration de l'électrolyte</i>	149
III.3.1.3	<i>Effet de la tension d'anodisation</i>	150
III.3.1.4	<i>Effet de la température</i>	150
III.3.1.5	<i>Effet du temps d'anodisation</i>	151
III.3.1.6	<i>Effet du type d'aluminium et des prétraitements</i>	152
III.3.1.7	<i>Effet de la diminution du potentiel et du traitement chimique sur la couche barrière</i>	155
III.4	PROTOCOLE D'ELABORATION DES SUPPORTS EN ALUMINE.....	159
III.4.1	Préparation et optimisation de la surface de l'aluminium	159
III.4.1.1	<i>Dégraissage et nettoyage de la surface de l'aluminium</i>	160
III.4.1.2	<i>Polissage mécanique</i>	160
III.4.1.3	<i>Polissage électrochimique</i>	160
III.4.2	Déroulement de la double anodisation	161
III.4.3	Traitements d'ouverture de la couche barrière.....	162
III.4.3.1	<i>Le processus par diminution du potentiel</i>	162
III.4.3.2	<i>Le processus par traitement chimique</i>	163
III.5	RESULTATS EXPERIMENTAUX	164
III.5.1	Caractérisation morphologique de la surface des membranes	164
III.5.1.1	<i>Anodisation de l'aluminium commercial</i>	164
III.5.1.1.1	<i>Influence du polissage électrochimique</i>	164
III.5.1.1.2	<i>Influence du traitement chimique dans de l'acide phosphorique</i>	165
III.5.1.1.3	<i>Influence du recuit</i>	165
III.5.1.2	<i>Anodisation de l'aluminium ultra pur (99.999%)</i>	167
III.5.2	Caractérisation de la couche barrière	168
III.5.2.1	<i>Effet de la diminution du potentiel</i>	168
III.5.2.2	<i>Effet du traitement chimique</i>	171
III.6	CONCLUSION	172
	Références bibliographiques	174

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des alliages FeCo, FeNi et (FeCo)_{1-x}V_x181

	PARTIE I : L'ALLIAGE FER-COBALT	182
IV.I.1	INTRODUCTION	183
IV.I.2	SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE L'ALLIAGES FeCo	183
IV.I.2.1	Analyse électrochimique	183
IV.I.2.2	Influence de la concentration et du potentiel sur la stœchiométrie des films FeCo ...	187
IV.I.3	SYNTHESE ET CARACTERISATION DES NANOFILS FeCo	189
IV.I.3.1	Evaluation des membranes d'alumine élaborées.....	190
IV.I.3.2	Electrodéposition du réseau final de nanofils FeCo	193
IV.I.3.3	Analyse structurale et microstructurale	195
IV.I.3.4	Propriétés magnétiques	199
IV.I.4	CONCLUSION	203

PARTIE II : L'ALLIAGE FER-NICKEL	205
IV.II.1 INTRODUCTION	206
IV.II.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE L'ALLIAGE FeNi.....	206
IV.II.2.1 Analyse électrochimique	206
IV.II.2.2 Influence de la concentration et du potentiel sur la stœchiométrie des films FeNi... ..	210
IV.II.3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOFILS FeNi	212
IV.II.3.1 Influence de la concentration du bain et du potentiel appliqué sur la composition des nanofils	212
IV.II.3.2 Electrodeposition des réseaux de nanofils FeNi.....	214
IV.II.3.3 Analyse structurale	216
IV.II.3.4 Propriétés magnétiques	218
IV.II.4 CONCLUSION	222
PARTIE III : L'ALLIAGE FER-COBALT-VANADIUM	224
IV.III.1 INTRODUCTION	225
IV.III.2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COUCHES MINCES DE L'ALLIAGES (FeCo) _{1-x} V _x	225
IV.III.2.1 Etude de la stabilité des espèces vanadium et des dépôts (FeCo) _{1-x} V _x	226
IV.III.2.1.1 Essais préliminaires de dépôt	227
IV.III.2.1.2 Etude de l'action de l'acide ascorbique et analyse UV-visible des solutions vanadium (IV) et (III).....	229
IV.III.2.2 Analyse électrochimique	233
IV.III.2.3 Influence de la concentration en ions vanadium sur la stœchiométrie des films (FeCo) _{1-x} V _x	236
IV.III.2.4 Analyse structurale de l'alliage (FeCo) _{1-x} V _x (x = 0, 0.5, 1 et 2)	237
IV.III.2.5 Propriétés magnétiques	240
IV.III.3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU RESEAU DE NANOFILS (FeCo) _{1-x} V _x	241
IV.III.3.1 Caractérisation MEB du réseau de nanofil (FeCo) _{1-x} V _x	242
IV.III.3.2 Evaluation de la composition des nanofils en fonction de la concentration en ions vanadium	242
IV.III.3.3 Analyse structurale	244
IV.III.3.4 Propriétés magnétiques	246
IV.III.4 CONCLUSION	250
Références bibliographiques	252
CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES	256

LISTE DES FIGURES & TABLEAUX

Liste des figures

FIGURE I.1.	Classification des matériaux en fonction de leur comportement magnétique, J_{ij} représente l'intégrale d'échange.	28
FIGURE I.2.	Illustration de l'effet de l'interaction d'échange à courte portée sur l'ordre magnétique macroscopique dans les matériaux ferromagnétiques.	31
FIGURE I.3.	Transition de l'ordre ferromagnétique à l'ordre paramagnétique pour une température égale à la température de <i>Curie</i>	32
FIGURE I.4.	Champ démagnétisant d'un échantillon cylindrique court ayant une aimantation M (a) ; les pôles magnétiques qui apparaissent en surface induisent la distribution de champ magnétique représentée en (b) et à l'intérieur de l'échantillon les champs magnétiques s'opposent à l'aimantation. La distribution spatiale de l'induction B est représentée en (c)	33
FIGURE I.5.	Présentation des mailles et de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour des échantillons monocristallins de fer (a) , de cobalt (b) et de nickel (c) pour diverses orientations du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallographiques du cristal. Ces résultats sont donnés à température ambiante.	36
FIGURE I.6.	Exemples de configurations en domaines magnétiques : aimantation en structure monodomaine (a) ; aimantation en deux domaines antiparallèles (b) , aimantation en domaines antiparallèles alternés (c) ; domaines antiparallèles alternés accompagnés de domaines de fermeture (d)	38
FIGURE I.7.	Illustration schématique de deux domaines séparés par une paroi de <i>Bloch</i> (a) et une paroi de <i>Néel</i> (b)	39
FIGURE I.8.	Rotation progressive des moments magnétiques dans l'épaisseur d'une paroi : fine avec renversement brutal d'aimantation (a) , ou paroi étalée avec renversement progressif de l'aimantation (b)	40
FIGURE I.9.	Illustration schématique du processus d'évolution de l'aimantation au fur et à mesure que le champ extérieur augmente.	41
FIGURE I.10.	Illustration du mouvement des parois magnétiques : matériau saturé (a) ; nucléation d'un domaine inverse et dépiégeage de la paroi du défaut (b) ; expansion de la paroi de <i>Bloch</i> avec accrochage de celle-ci sur des défauts (c) et formation d'un domaine saturé d'aimantation inverse (d)	43
FIGURE I.11.	Schéma d'un cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique	43
FIGURE I.12.	Cycles d'hystérésis représentatifs d'un matériau magnétique doux (a) ; mi-dur (b) et dur (c)	45
FIGURE I.13.	Les grandes classes de matériaux magnétiques industriels ¹³	46
FIGURE I.14.	Schéma des champs dipolaires dans les réseaux. Réseau magnétisé uniformément le long de la direction verticale positive, donnant naissance à un champ dipolaire, qui est déstabilisant, et dont le champ moyen est exactement le long de la direction opposée (a) . Précession uniforme de l'aimantation. La périphérie des NFs est en permanence légèrement polarisée, créant ainsi un champ d'interaction dipolaire contrebalançant le champ magnétostatique de chaque fil (b) . Courbe d'aimantation résultante du réseau de nanofils sous l'effet des interactions dipolaires (c) ⁶⁸	56
FIGURE I.15.	Diagramme de phases du système FeNi ⁸⁰	61
FIGURE I.16.	Structures cristallographiques des alliages ordonnés : FeNi ($L1_0$ -tétraгонаle),	

	Fe ₃ Ni (<i>L1₂-cfc</i>) et FeNi (<i>B₂-bcc</i>).	63
FIGURE I.17.	Diagramme de phases de l'alliage FeCo en fonction du pourcentage atomique de Co ⁸⁶	64
FIGURE I.18.	Structures cristallographiques des alliages: FeCo (<i>L1₀-tétragonale</i>), FeCo (<i>B₂, ordonnée-bcc</i>) et FeCo (<i>A₂, désordonnée-bcc</i>).	65
FIGURE I.19.	Exemples d'images MEB d'alumine nanoporeuse ¹²⁰	72
FIGURE I.20.	Représentation schématique des réactions de transfert d'électrons à l'interface électrochimique.	73
FIGURE I.21.	Représentation schématique du potentiel relatif d'électrode.	74
FIGURE I.22.	Illustration schématique du transport des espèces électroactives.	76
FIGURE I.23.	Les trois méthodes d'électrodéposition pour la croissance de NF's à l'intérieur des membranes AAO, méthode continue (a), méthode alternative (b) et méthode pulsée (c) ¹²⁴	78
FIGURE I.24.	Diagramme de potentiel du vanadium dans une solution fortement acide (a) et dans une solution faiblement acide de pH 3,0--3,5 (b) ¹⁴⁶ . (V vs. ESH).	83
FIGURE I.25.	Diagramme d'équilibres tension-pH du système vanadium-eau, à 25 °C ¹⁴⁷ . (V vs. ESH).	84
FIGURE II.1.	Balayage linéaire du potentiel (a) et représentation d'une courbe typique (b) de voltammétrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution. E_p^a , E_p^c , i_p^a et i_p^c sont les potentiels et courants des pics anodique et cathodique respectivement et $E_{1/2}$ le potentiel de demi-vague.	99
FIGURE II.2.	Illustration schématique de l'électrodéposition d'une couche mince (a) et de nanofils (b) avec une représentation des étapes : (I) la phase de nucléation, (II) stabilisation du courant avec le gradient de concentration, (III) courant stable signature d'une croissance stable sur une surface active et constante et enfin, l'étape (IV) qui illustre l'augmentation du courant en fin de palier, signe d'un dépôt plus important généralement observé lors d'un dépôt de nanofils avec débordement.	106
FIGURE II.3.	Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.	107
FIGURE II.4.	Schéma représentatif de l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl _(saturé dans l'eau)	108
FIGURE II.5.	Schéma d'u montage à trois électrodes avec l'électrode de travail et conte électrode parallèle et avec la représentation de la répartition des lignes de champ.	109
FIGURE II.6.	Captures images du porte-substrat (a) et des différents substrats utilisés : embout en Pt (b) et en Ag avec une pastille amovible (c) adapté pour l'électrode tournante ; substrat Cu (d) et membranes d'alumine (e) adaptés pour le port-substrat représenté sur la figure (a).	112
FIGURE II.7.	Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.	114
FIGURE II.8.	Présentation d'une vue transversale de l'enceinte de dépôt par pulvérisation magnétron avec un plasma toroïdal.	115
FIGURE II.9.	Schéma de l'ensemble des signaux pouvant êtres émis par l'interaction électrons-échantillon.	116
FIGURE II.10.	Représentation schématique d'un atome en interaction avec un faisceau primaire d'électrons et les différentes émissions qui en découlent : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires et RX (a). Zone d'émission des différents rayonnements (électrons et RX) dans l'échantillon (poire d'interaction) (b).	118

FIGURE II.11.	Schéma simplifié du montage du microscope électronique à balayage.	119
FIGURE II.12.	Localisation des contributions "image" et "diffraction" vis-à-vis de la lentille objectif.	123
FIGURE II.13.	Schéma représentant la formation d'une image TEM: en champ clair (a) en champ sombre (b)	124
FIGURE II.14.	Obtention d'un diagramme de diffraction électronique.	125
FIGURE II.15.	Vue de dessus de grilles à maillages carrés (a,b) et vue de côté de la grille recouverte d'un film en carbone, montrant des nanofils suspendus dans le vide en dessus du film (c)	126
FIGURE II.16.	Photographie du microscope électronique en transmission JEOL-JEM 2100F.	127
FIGURE II.17.	Principe de la diffraction des rayons X.	128
FIGURE II.18.	Schéma de principe du réfractomètre à réflexion de type « <i>Bragg-Brentano</i> »	130
FIGURE II.19.	Schéma d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM). (1) enceinte acoustique, (2) tige du porte-échantillon, (3) plaque en laiton, (4) tube en verre, (5) porte-échantillon, (6) alimentation électrique, (7) orifice à vide, (8) fil chauffant, (9) capteur de température, (10) bobine primaire, (11) bobines de détection, (12) échantillon, (13) récipient de refroidissement, (14) couvercle en plexiglas.	131
FIGURE II.20.	Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM-Oxford).	132
FIGURE III.1.	Dispositif expérimental d'anodisation de l'aluminium et les réactions d'oxydation anodique de l'aluminium et de la réduction cathodique des protons.	137
FIGURE III.2.	Schéma des étapes de la double anodisation; (a) première anodisation (b) élimination de la première couche d'oxyde formée (c) deuxième anodisation.	138
FIGURE III.3.	Schéma des étapes de la fabrication de l'alumine poreuse idéalement ordonnée par la méthode de la pré-indentation.	139
FIGURE III.4.	Image MEB de cellules (A, C, E) et ouvertures sur la face arrière (B, D, F) et en tranche (G) de l'alumine anodique formées par indentation en structure hexagonale (A, B) triangulaire (C, D) et carrée (E, F, G) ²⁷	140
FIGURE III.5.	Illustration schématique du développement d'un pore lors de l'oxydation anodique de l'aluminium.	142
FIGURE III.6.	Schéma du processus de la formation et d'auto-organisation des pores obtenus par anodisation électrochimique. Étapes de la croissance des pores: (I) formation d'une couche d'oxyde; (II) formation de creux par les hétérogénéités locales du champ électrique; (III) la formation initiale des pores; (IV) la croissance des pores dans des conditions d'équilibre ⁵⁶	143
FIGURE III.7.	Structure idéale de l'alumine poreuse anodique (A) et vue en coupe de la couche anodisée (B)	144
FIGURE III.8.	Schéma montrant la structure de l'alumine nanoporeuse hautement ordonnée et ses domaines d'applications ⁷³	148
FIGURE III.9.	Images SEM-FEG de la face avant avec transformée de Fourier (FFTs) de l'alumine poreuse formée dans une solution d'acide oxalique 0.3 mol/L à avec. Al-99.999%(A) et Al-99.5% (B) à 40V et 0 °C. La durée de la deuxième anodisation était de 8 h ⁷⁷	153

FIGURE III.10.	Images MEB de la surface d'alumine obtenue après les (A) trois premiers traitements de la surface d'aluminium (B) cinq traitements de la surface. (a) vue de dessous après la 1 ^{er} anodisation; (b) vue de dessus après la 2 ^{ème} anodisation. Conditions d'anodisation : $t_{anod}=1$ h ; $j_{anod}=1$ A/dm ² ; acide oxalique 0.60 mol/L ; T= 20 °C ³⁵154
FIGURE III.11.	Images SEM-FEG en vue de dessus de la couche d'alumine obtenue (a) sans recuit, (b) avec recuit ¹⁰⁴155
FIGURE III.12.	Micrographies électroniques à balayage en vue de (a) dessous, (b) dessus et (c) en tranche d'une membrane d'alumine obtenue dans du H ₃ PO ₄ 0.4 mol/L à 160 V après le processus de diminution selon le schéma du processus joint ⁸³156
FIGURE III.13.	Images SEM-FEG de la membrane d'alumine vue (a) de dessus, (b) en coupe transversale ⁸⁵157
FIGURE III.14.	Images SEM-FEG d'un échantillon avant et après la perforation complète de la couche barrière. (a) Coupe transversale avant la perforation de la couche barrière; (b) Coupe transversale à la fin du processus de diminution; (c) Vue en coupe oblique de l'alumine après que la couche barrière a été complètement perforée ¹⁰⁸158
FIGURE III.15.	Images SEM-FEG de la membrane d'alumine avec différents temps d'ouverture et d'élargissement des pores (a) vue du dessus avant la gravure chimique, (b) vue du dessous avant la gravure chimique, (c) vue du dessous à 18 min, (d) vue du dessous à 20 min, (e) vue du dessus à 25 min, (f) vue du dessous à 25 min, (g) vue du dessus à 30 min et (h) vue du dessous à 30 min ¹⁰⁵159
FIGURE III.16.	Illustration de l'état de surface de l'aluminium avant toute anodisation.161
FIGURE III.17.	Illustration de l'état de surface de l'alumine obtenue après la 2 ^{ème} anodisation. Conditions : Al (99.999%), acide oxalique 0.5 mol/L, 17 °C, 40 V et 17 et 5 h 1 ^{ère} et 2 ^{ème} anodisation.162
FIGURE III.18.	Etapas de la fabrication d'une membrane par attaque chimique : (A) Gabarit AAO après anodisation, (B) Libération de la membrane après dissolution de l'aluminium, (C) dissolution de la couche barrière, (D) pulvérisation d'une couche d'Ag sur la face arrière de la membrane.163
FIGURE III.19.	Images MEB de membranes élaborées avec l'aluminium pur à 99.5%, (a) sans, (b) avec polissage électrochimique.164
FIGURE III.20.	Images MEB de membranes élaborées avec l'aluminium pur à 99.5% après (a) 0 min, (b) 10 min et (c) 15 min de traitement chimique dans l'acide phosphorique 5 wt.% 35 °C.165
FIGURE III.21.	Images MEB de membranes élaborées avec de l'aluminium pur à 99.5%, (a,c) sans recuit (b,d) avec traitement de recuit à 500°C pendant 3h sous atmosphère d'argon hydrogéné.....166
FIGURE III.22.	Image SEM-FEG à deux grossissements différents, de la surface d'alumine obtenue sur Al commercial après recuit à 500°C pendant 3h, sous atmosphère d'argon hydrogéné.166
FIGURE III.23.	Images MEB de membranes élaborées sur de l'Al commercial (a), et sur de l'Al ultra pur à différents temps de la première anodisation, (b) 7 h, (c) 17 h, deuxième anodisation 5 h, tension de 40 V et température- 17 °C.168
FIGURE III.24.	Images SEM-FEG de la membrane d'alumine obtenue par le processus de diminution du potentiel jusqu'à 5 V et maintenus à : (a,b,c) 10 min, (d,e,f) 20 min, (g,h,i) 30 min. (a,d,g) vue de la face avant, (b,e,h) vue de la face arrière, (c,f,i) vue transversale.170

FIGURE III.25.	Images SEM-FEG de la membrane d'alumine obtenue par le processus de traitement chimique dans l'acide phosphorique (a) vu de la face avant, (b) vue de la face arrière (c) vue transversale après métallisation.171
FIGURE IV.I.1.	Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative en Pt à deux bornes cathodiques de -1 V et -1.1 V vs. Ag/AgCl, dans un bain de fer-cobalt . Vitesse de rotation : 250 tr/min, vitesse de balayage : 20 mV/s.184
FIGURE IV.I.2.	Courbes chronoampérométriques (a) et calcul du rendement cathodique (b) enregistrés sur une électrode rotative en Pt (250) à différents potentiels de dépôt de -0.9 V à -1,3 V vs. Ag/AgCl, dans le bain fer-cobalt186
FIGURE IV.I.3.	Effet du potentiel de dépôt et des rapports molaires Fe ²⁺ / Co ²⁺ sur la composition (a) et le rapport de sélectivité SR (b) des films FeCo; substrat Cu.188
FIGURE IV.I.4.	Courbe d'électrodéposition des nanofils FeCo dans une membrane AAO avec illustration des remplissages caractéristiques des différents paliers. Potentiels de dépôt de -1 V vs. Ag/AgCl.189
FIGURE IV.I.5.	Courbes chronoampérométriques enregistrées au cours du remplissage par les nanofils FeCo. Potentiels de dépôt de -1 V vs. Ag/AgCl.191
FIGURE IV.I.6.	Images MEB de coupes transversales des membranes remplies de nanofils FeCo, (a) membrane Al ₂ O ₃ /Al et (b) membrane Al ₂ O ₃ /Ag.193
FIGURE IV.I.7.	Images MEB de coupes transversales d'AAO rempli de nanofils FeCo à différentes longueurs (a) 7 μm, (b) 19.3 μm, (c) 27 μm et (d) image haute résolution.194
FIGURE IV.I.8.	Images SEM-FEG en face avant de nanofils FeCo après élimination partielle de la partie supérieure de la membrane dans laquelle sont encastrés les fils.195
FIGURE IV.I.9.	Diagramme (a) et déconvolution (b) des spectres DRX des nanofils FeCo avant et après recuit à 300°C pendant 20h. λ _{Cu} = 1.541 °Å.196
FIGURE IV.I.10.	Image TEM haute résolution en champ clair d'un lot de nanofils FeCo (a) et d'un nanofil isolé (b)197
FIGURE IV.I.11.	Orientation des grains dans trois nanofils FeCo déposés (a,c,d) . Diagramme de diffraction d'un cristallite (b) . Code des couleurs adopté pour la cartographie de phase (e)198
FIGURE IV.I.12.	Courbes d'hystérésis des nanofils de FeCo de différentes longueurs : (a) 7 μm, (b) 19.3 μm, (c) 27 μm; le champ extérieur étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des fils.200
FIGURE IV.I.13.	Variation de la coercivité parallèle et de la rémanence en fonction de la longueur pour les nanofils FeCo déposés.201
FIGURE IV.I.14.	Courbes d'hystérésis des nanofils de FeCo avant et après recuit à 300°C pendant 20h, le champ extérieur étant appliqué parallèlement à l'axe du fil.202
FIGURE IV.II.15.	Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative Pt (RDE) pour deux potentiels cathodique de -1 V et -1,1 V vs. Ag/AgCl, dans le bain fer-nickel . Vitesse de rotation : 250 tr/min, vitesse de balayage : 20 mV/s.208
FIGURE IV.II.16.	Courbes chronoampérométriques (a) et calcul du rendement cathodique (b) enregistrés sur une électrode rotative Pt (250 rpm) à trois potentiels de dépôt de -0.9 V, -1 V et -1,1 V vs. Ag/AgCl, dans le bain fer-nickel contenant : 0.02 mol/L Fe ²⁺ et 0.2 mol/L Ni ²⁺210
FIGURE IV.II.17.	Effet du potentiel de dépôt et des rapports molaires Fe ²⁺ / Ni ²⁺ sur la composition (a) et le rapport de sélectivité (b) des films FeNi; substrat Cu.211

FIGURE IV.II.18.	Effet du potentiel de dépôt et des rapports molaires Fe^{2+}/Ni^{2+} sur la composition (a) et le rapport de sélectivité (b) des nanofils FeNi.213
FIGURE IV.II.19.	Effet du rapport molaire Fe^{2+}/Ni^{2+} sur la composition (a) et le rapport de sélectivité -SR (b) des nanofils de FeNi à -1V/Ag/Ag/AgCl.213
FIGURE IV.II.20.	Images SEM-FEG de coupes transversales d'AAO rempli de nanofils FeNi à différentes longueurs (a) 7.5 μm , (b) 21 μm et (c) 29 μm et (d) image haute résolution obtenus à -1 V/Ag/Ag/AgCl dans le bain de fer-nickel contenant : 0.02 mol/L Fe^{2+} et 0.2 mol/L Ni^{2+}215
FIGURE IV.II.21.	Modèles (a) et déconvolution (b) des spectres XRD des nanofils FeNi avant et après recuit à 300°C pendant 22h.217
FIGURE IV.II.22.	Courbes d'hystérésis des nanofils de FeNi de différentes longueurs : (a) 7,5 μm , (b) 21 μm , (c) 29 μm ; le champ extérieur étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des fils.219
FIGURE IV.II.23.	Variation de la coercivité parallèle et de la rémanence en fonction de la longueur pour les nanofils FeNi déposés.220
FIGURE IV.II.24.	Courbes d'hystérésis des nanofils de FeNi avant et après recuit à 300°C pendant 20h, le champ extérieur étant appliqué parallèlement à l'axe du fil.221
FIGURE IV.III.25.	Images MEB (a) et analyses EDS (b,c) de couche mince FeCoV obtenue à -1 V dans un bain contenant : 0.2 mol/L Co^{2+} , 0.15 mol/L Fe^{2+} , 0.05 mol/L VO^{2+} et 0.005 mol/L d'acide ascorbique, pH=3, pendant 1h.228
FIGURE IV.III.26.	Images MEB (a) et analyse EDS (b) d'un dépôt FeCoV obtenu à -1 V dans un bain contenant : 0.2 mol/L Co^{2+} , 0.15 mol/L Fe^{2+} , 0.05 mol/L VO^{2+} et 0.05 mol/L d'acide ascorbique, pH=3 pendant 1h.229
FIGURE IV.III.27.	Captures instantanées de solutions d'électrolyte support contenant du vanadium VO^{2+} (0.03 mol/L) : avec 0.005 mol/L $C_6H_8O_6$ à pH=3 (a) et avec 0.05 mol/L de $C_6H_8O_6$ à pH=3 : à t= 0 min (b) et au bout de 15 min environ (c).230
FIGURE IV.III.28.	Spectres UV-visible d'une solution de $C_6H_8O_6$ ($[C_6H_8O_6] \approx 1.7 \times 10^{-4}$ mol/L) (a) et de différentes solutions de vanadium avec différentes concentrations en $C_6H_8O_6$ (b). Pics d'absorption du $C_6H_8O_6$ et des ions V (II), V (III), V (IV) observés à des longueurs d'onde d'environ 248 nm, 855 nm, 615 nm et 765 nm respectivement. $[VO^{2+}] = 0.03$ mol/L. 231
FIGURE IV.III.29.	Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative Pt (RDE) à un potentiel limite cathodique de -1.2 V vs. Ag/AgCl dans des bains d'électrolyte supports contenant 0.005mol/L (courbe noire) et 0.05mol/L (courbe en tiret rouge) d'acide ascorbique. Vitesse de rotation : 250 tr/min; vitesse de balayage: 20 mV/s.233
FIGURE IV.III.30.	Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative en Pt (RDE) à un potentiel limite cathodique de -1.1 V vs. Ag/AgCl dans des bains de fer-cobalt et fer-cobalt-vanadium ($[VO^{2+}] = 0.03$ mol/L). Vitesse de rotation : 250 tr/min; vitesse de balayage: 20 mV/s.234
FIGURE IV.III.31.	Courbes chronoampérométriques (a) et calcul du rendement cathodique (b) enregistrés sur une électrode rotative en Pt (250 rpm) à différents potentiels de dépôt de -1 V à -1,3 V vs. Ag/AgCl, dans le bain de fer-cobalt et/ou bain fer-cobalt-vanadium . $[VO^{2+}] = 0.03$ mol/L.....236
FIGURE IV.III.32.	Effet de la concentration en ions vanadium sur la composition des films minces $(FeCo)_{1-x}V_x$; substrat Ag, potentiel de dépôt -1 V/Ag/AgCl.237
FIGURE IV.III.33.	Diffractogrammes des films minces $(FeCo)_{1-x}V_x$ obtenues à différents teneurs en V.238
FIGURE IV.III.34.	Diffractogrammes centrés autour des pics caractéristiques (110) et (211) des films minces $(FeCo)_{1-x}V_x$ obtenues à différents teneurs en V.239

FIGURE IV.III.35.	Taille du grain et micro contraintes déterminée à partir des pics (110) en fonction de la teneur en vanadium.	240
FIGURE IV.III.36.	Courbes d'hystérésis (a) et variation de la coercivité parallèle et de la rémanence en fonction de la longueur pour les (b) des films minces $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ à différentes teneurs (x), le champ extérieur étant appliqué parallèlement aux films minces.	241
FIGURE IV.III.37.	Images SEM-FEG en coupe transversale (a) et en face avant après élimination partielle de la membrane d'alumine remplie de nanofils FeCoV (b)	242
FIGURE IV.III.38.	Effet de la concentration en ions vanadium sur la composition des nanofils FeCoV; (a) bas des nanofils et (b) haut des nanofils. Substrat AAO.	243
FIGURE IV.III.39.	Modèles (a,c) et déconvolution du pic 110 (b,d) des spectres XRD des FeCo et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ (0.02 mol/L) avant (a,b) et après (c,d) recuit à 300°C pendant 20 h.	245
FIGURE IV.III.40.	Courbes d'hystérésis des nanofils de FeCo et FeCoV obtenus à différentes concentrations en ions VO^{2+} : (a,d) 0 mol/L, (b,e) 0.01 mol/L, (c,f) 0.02 mol/L; avant (a,b,c) et après (d,e,f) recuit à 300 °C pendant 20h; le champ extérieur étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des fils.	248
FIGURE IV.III.41.	Variation de la coercivité (a) et de la rémanence (b) en fonction de la concentration en ions $\text{VO}^{(II)}$ pour les nanofils $(\text{FeCo})_{x-1}\text{V}_x$ avant et après recuit à 300 °C pendant 20 h.	249

Liste des tableaux

TABLEAU I.1	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU FER, DU COBALT ET DU NICKEL ^{76,77}	60
TABLEAU II.1.	COMPOSITIONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DES DIFFERENTS ALLIAGES.	111

LISTE DES SIGLES, ABREVIATIONS, SYMBOLES ET CONSTANTES

Liste des constantes

a	activité (adimensionnel)
A_{ech}	constante d'échange [J/m]
$(BH)_{max}$	produit d'énergie volumique maximal [kJ/m ³]
C	concentration [mol/L]
d ou D_p	diamètre de pore [m]
D	coefficient de diffusion [m ² /s]
D_c	taille des cristallites [m]
D_{int}	distance inter-pore [m]
e	épaisseur du dépôt (m)
E	potentiel [V]
E^0	potentiel électrique standard [V vs. Ref]
E_{eq}	potentiel d'équilibre [V vs. Ref]
E_p	potentiel de pic [V vs. Ref]
g_L	facteur de Landé
H_{A-eff}	champ d'anisotropie effectif [A /m]
H_C	champ coercitif [A /m]
H_{Cri}	champ cristallin
H_{dem}	champ démagnétisant [A /m]
H_{dip}	champ dipolaire [A /m]
H_{ext}	champ magnétique externe [A /m]
H_{mc}	champ d'anisotropie magnétocristalline [A /m]
H_{me}	champ d'anisotropie magnétoélastique [A /m]
H_{ret}	champ de retournement [A /m]
H_S	champ à saturation [A /m]
$H_{//}$	champ appliqué parallèle ou axial [A /m]
H_{\perp}	champ appliqué perpendiculaire ou transverse [A /m]
I	densité de courant [A/m ²]
i_{lim}	densité de courant limite de diffusion [A/m ²]
I	courant faradique [A]
K	constante d'anisotropie [J /m ³]
K_u	constante d'anisotropie uniaxiale [J /m ³]
l_{ech}	longueur d'échange [m]
L	longueur des nanofils [m]
L_C	longueur critique [m]
M	masse [Kg]
m_{at}	moment magnétique absolu d'un atome [A m ²]
M	aimantation [A m ⁻¹]
M_r	aimantation rémanente [A m ⁻¹]
M_S	aimantation spontanée [A m ⁻¹]
n	nombre d'électrons
N	tenseur démagnétisant
P	porosité de la membrane

Q	charge électrique [C]
r	rayon atomique [Å]
R_f	rendement faradique d'une déposition électrochimique
R_s	résistance de la solution [Ω]
S	surface de dépôt [cm ²]
T	temps [s]
T_C	température de <i>Curie</i> [°C ou K]
U	énergie magnétique [J]
v	vitesse de balayage [V/s]
W	épaisseur de la paroi [m]
μ_r	perméabilité relative [H/m]
λ	longueur d'onde [m]
ε	contrainte [N]
δ	épaisseur de la paroi de domaine
H	surtension [V]
Ω	vitesse de rotation, vitesse angulaire ou pulsation [rad/s ou rpm]
ρ	masse volumique [g/cm ³]

Liste des constantes

c	vitesse de la lumière ($= 2.99792 \times 10^8$) [m/s]
E	charge de l'électron ($= -1.602177 \times 10^{-19}$) [C]
F	constante de <i>Faraday</i> ($= 96485,338$) [C / mole d'électrons]
\hbar	constante de <i>Planck</i> , réduite de 2π ($= 1.05457 \times 10^{-34}$) [J s]
m_e	masse de l'électron ($= 9.1093826 \times 10^{-31}$) [kg]
R	constante des gaz parfaits ($= 8.314$) [$J. / K mol$]
μ_0	perméabilité magnétique du vide ($= 4\pi \times 10^{-7}$) [H/m]
μ_B	magnéton de <i>Bohr</i> ($= e\hbar / 2m_e = 9.274009 \times 10^{-24}$) [J/T]

Liste des abréviations

1D	Unidimensionnel
AAO	Anodic Aluminium Oxide (oxyde d'aluminium anodique)
ACOM	Automated Crystal Orientation Mapping
AC	Alternatif Current (courant alternatif)
ADA	Axe de Difficile Aimantation
AFA	Axe de Facile Aimantation
AMA	Axe de Moyenne Aimantation
Bcc	Body-Centered Cubic (cubique centré)
Bct	Body-Centered Tetragonal (maille tétragonale centrée)
BDD	<i>Bockris-Drazic-Despic</i>
BSE	Backscattered Electrons (électrons rétrodiffusés)
CB	Couche Barrière
CE	Contre Electrode
CMTC	Consortium des Moyens Technologiques Communs
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CVD	Chemical Vapour Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
ddp	différence de potentiel

DC	Direct Current (courant directe)
DRX	Diffraction des Rayons X
ECS	Electrode au Calomel Saturé
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie)
ER	Electrode de Référence
ET	Electrode de Travail
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
fcc	Face-Centered Cubic (cubique à faces centrées)
FEG	Field Emission Gun (canons à émission de champ)
<i>hc</i>	hexagonal compacte
HER	Hydrogen Evolution Reaction (reaction d'évolution d'hydrogène)
ICDD	International Center of Diffraction Data (Centre international de données sur la diffraction)
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
LEPMI	Laboratoire d'Electrochimie et Physico-chimie des Matériaux et Interface
LPCM	Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux
LP-CVD	Low-Pressure Chemical Vapour Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression)
MCA	Magnetocrystalline Anisotropy (anisotropie magnétocristalline)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOCVD	Métallo-Organiques Chemical Vapour Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur Métallo-Organique)
NF's	Nanofils
<i>Ox</i>	Oxydant
PED	Pulse Electro-Deposition (Électrodéposition par courants pulsés)
PLD	Pulsed Laser Deposition (L'ablation laser pulsé)
PMR	Perpendicular Magnetic Recording (enregistrement magnétique perpendiculaire)
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
RDE	Rotating Disk Electrodes (électrode à disque tournant)
<i>Red</i>	Réducteur
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SE	Secondary Electrons (électrons secondaires)
SIMaP	Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés
TEM	Transmission Electronic Microscopy (microscope électronique en transmission)
TR	Terre Rare
UMMTO	Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou
VSM	Vibrating Sample Magnetometer (magnétomètre à échantillon vibrant)
WDS	Wavelength Dispersive Spectroscopy (spectroscopie dispersive en longueur d'onde)

La conversion du système CGS vers le système SI est la suivante :

- pour le champ magnétique, $1 \text{ Oe} = 1000/4\pi \approx 80 \text{ A/m}$; pour l'aimantation, $1 \text{ emu/cm}^3 = 10^3 \text{ A/m}$;
- pour le moment magnétique, $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A.m}^2$; pour l'induction magnétique, $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$.
- pour la conversion des longueurs, $1 \text{ m} = 10^6 \text{ } \mu\text{m} = 10^9 \text{ nm}$.

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, nous vivons une avancée technologique extraordinaire grâce au contrôle minutieux de la matière à l'échelle nanométrique qui nous permet de nous rapprocher de son plus petit constituant : "l'atome". Les recherches qui visent à produire, manipuler et mettre en œuvre des objets et des matériaux à cette échelle, ont révélé que presque tous les métaux ont des comportements radicalement différents par rapport au même matériau massif. Les nanostructures possèdent en effet des propriétés optiques, électroniques et magnétiques nouvelles. Ainsi, la communauté scientifique fait face à un monde nouveau et vit une nouvelle renaissance grâce aux nanostructures métalliques et de leurs potentielles applications. La course accélérée vers les hautes technologies a fait des nanomatériaux une motivation et un investissement sans recul, que ce soit de la part des industriels ou des laboratoires de recherche, les objectifs recherchés étant toujours la miniaturisation, l'innovation et la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les nanomatériaux magnétiques par exemple, connaissent un intérêt particulier vu leur utilisation en nanomédecine, catalyse, stockage de l'information ...etc. La demande toujours croissante en capacité de stockage de l'information nécessite l'élaboration de nouveaux matériaux permettant non seulement d'accroître la densité de stockage, mais aussi d'accélérer les processus d'écriture/lecture. Dans ce contexte, les matériaux à base des éléments du groupe de fer (Fe, Co et Ni) sont des alliages jouissant de caractéristiques très intéressantes qui s'adaptent à ces applications. Ces alliages sont connus pour avoir les aimantations à saturation les plus élevées. Par ailleurs, ces systèmes ferromagnétiques en forme de nanofils (NF's) élaborés dans des matrices nanoporeuses peuvent avoir des propriétés ajustables, qui permettent de répondre à des besoins spécifiques dans le monde des nanotechnologies (l'électronique, le stockage d'informations, les télécommunications, les sciences de matériaux, le monde du vivant ...etc.). Les alliages FeNi et FeCo sont connus pour être des matériaux doux (faible champ coercitif) lorsqu'ils sont à l'état massif, mais lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanofils, grâce à leur grand rapport d'aspect, la coercivité peut augmenter et l'aimantation dirigée suivant une orientation

préférentielle le long de l'axe principal des fils (anisotropie de forme). L'ajout de certains additifs tels que le vanadium, qui est connu pour améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage FeCo (matériaux peu ductiles contrairement au FeNi), peut au-delà d'une certaine concentration contribuer à augmenter de manière encore plus significative la coercivité du matériau. Ainsi, ces objets présentent un grand intérêt comme unités de stockage magnétique ou bits. De plus, grâce à de très faibles diamètres des fils, on peut envisager une augmentation des densités de stockage de l'information.

L'intérêt suscité par la communauté scientifique pour le développement de nouveaux matériaux à forte anisotropie magnétocristalline intrinsèque sans terres rares (TR), a été de plus renforcé depuis la découverte de la phase $L1_0$ dans les alliages équi-atomiques fer-nickel (FeNi) et fer-cobalt (FeCo). L'engouement pour ces matériaux a été soutenu par le quasi-monopole dont dispose la Chine sur la production et l'exportation des terres rares, indispensables à la fabrication d'aimants permanents comme le NdFeB et le SmCo. Cette totale dépendance vis-à-vis de la Chine et cette exploitation minière, considérée irrespectueuse de l'environnement, incitent la communauté scientifique à limiter la dépendance aux terres rares et à trouver de nouvelles alternatives.

Du point de vue fondamental, la connaissance des propriétés individuelles et collectives des nanofils, la maîtrise de leur disposition, leur taille ou encore la composition des alliages en éléments qui les composent, constituent une avancée considérable pour accéder aux exigences liées à leurs potentielles applications. Par conséquent, l'obtention d'un réseau de nano-objets unidimensionnel (1D) uniforme et hautement ordonné est souhaitée. Dans ce contexte, la régularité que procurent les membranes nanoporeuses d'oxyde d'aluminium anodique (AAO de l'anglais : "Anodic Aluminium Oxide") est une alternative intéressante pour la fabrication de ces nano-objets à moindre coût. Par ailleurs, les caractéristiques magnétiques des nanofils sont étroitement liées à leurs conditions d'élaboration ; en effet, les procédés de fabrication modifient leurs propriétés et déterminent in fine leurs performances.

C'est donc tout ce cheminement, depuis la fabrication des supports nanoporeux à l'élaboration des nanofils par électrodéposition et jusqu'à leur caractérisation physico-chimique, structurale et magnétique, qui retiendra notre attention dans ce travail de recherche. Notre choix s'est porté sur les alliages équi-atomiques FeNi, FeCo et

$(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ pour les intérêts décrits ci-dessus.

Le présent manuscrit de thèse est subdivisé en 4 chapitres.

Le premier chapitre comprend une introduction sur la motivation et l'intérêt portés aux nanomatériaux magnétiques, en particulier aux alliages ferromagnétiques en forme de nanofils. On y trouve par la suite quelques définitions et généralités sur le magnétisme, quelques notions élémentaires en électrochimie et le principe théorique des méthodes utilisées pour la fabrication de nos matériaux.

Dans le second chapitre sont présentées en premier lieu les différentes méthodologies et techniques électrochimiques relatives à l'élaboration des divers alliages puis les différents moyens de caractérisation morphologique, physico-chimique, structurale et magnétique des nanostructures élaborées.

Les membranes d'alumine nanoporeuses étant le support principal de croissance des nanofils, le chapitre trois leur est entièrement dédié. Il sera question dans un premier temps de décrire leurs propriétés et leurs applications. Par la suite, une synthèse bibliographique des différents travaux publiés dans la littérature a été effectuée pour le choix des conditions d'élaboration par la méthode d'anodisation électrochimique de l'aluminium. On clôturera ce chapitre par l'exposé des résultats expérimentaux relatifs aux conditions de mise en œuvre utilisées dans le présent travail pour l'élaboration de nos membranes d'alumine.

Le quatrième et dernier chapitre décrit l'ensemble des travaux effectués sur la cinétique d'électrodéposition des alliages ferromagnétiques et les résultats obtenus des différentes caractérisations physico-chimiques, structurales et magnétiques auxquelles on a eu recours. Ce chapitre est divisé en trois parties. La première est dédiée à l'alliage FeCo, la seconde à l'alliage FeNi et enfin la troisième partie à l'alliage $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale de l'ensemble des résultats obtenus durant ce travail de thèse ainsi que les perspectives envisagées pour la suite de cette étude.

Chapitre I

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

Dans ce chapitre, nous introduirons dans un premier temps les motivations de notre étude et l'intérêt porté aux nanomatériaux magnétiques. Nous présenterons après cela, des rappels sur les notions du magnétisme en général et du ferromagnétisme en particulier visant à poser les bases nécessaires à la compréhension des résultats présentés dans la suite de l'étude. Dans un deuxième temps, nous établirons un état de l'art sur les matériaux ferromagnétiques doux et durs et sur leurs divers champs d'applications. Nous donnerons par la suite une présentation des propriétés physicochimiques des systèmes étudiés dans ce projet, à savoir les alliages FeNi, FeCo et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$. Nous terminerons enfin par donner des notions de base sur la voie de synthèse électrochimique utilisée dans ce travail.

I.1 Introduction

Ces dernières années, les matériaux magnétiques nanométriques ont attiré de nombreuses activités de recherche en raison de leur impact technologique dans de nombreux domaines tels que le stockage de données, la spintronique, la nanomédecine ou encore la nanobiologie¹⁻⁴. Dans ce contexte, les matériaux à base d'éléments du groupe du fer (Fe, Co et Ni) constituent un bon choix d'alliages aux caractéristiques très intéressantes qui peuvent être adaptées à ces applications notamment en enregistrement magnétique à haute densité⁵. Ce sont des matériaux ferromagnétiques caractérisés par une forte aimantation à saturation et des températures de *Curie* élevées (ce qui leur permet notamment d'être intégrés dans des dispositifs utilisés à haute température).

Dans notre travail, on parlera principalement des alliages FeNi, FeCo et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ et particulièrement de réseaux de nanofils (NF's) électrodéposés dans des membranes d'alumine nanoporeuses (AAO). Pour cela, nous allons dans un premier temps analyser à travers les données de la littérature, les caractéristiques physico-chimiques et magnétiques de ce panel d'alliages et les particularités qui en dérivent pour des nanostructures obtenues par électrodéposition.

I.2 Présentation générale du ferromagnétisme et des matériaux ferromagnétiques

I.2.1 L'origine du magnétisme

Nous attribuons l'existence du moment magnétique atomique au mouvement des charges électroniques de l'atome. Il existe deux contributions prépondérantes : (i) le moment magnétique orbital μ_l dû au mouvement de l'électron sur son orbite autour du noyau atomique et auquel on associe un moment cinétique orbital \vec{l} qui lui est proportionnel (ii) le moment magnétique de spin μ_s correspondant au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même et auquel on associe un moment cinétique de spin \vec{s} . Il existe une troisième contribution beaucoup plus faible, c'est le moment magnétique nucléaire qui intervient dans les techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN) ou d'imagerie médicale (IRM).

L'interaction entre les moments cinétiques de spin \vec{s} et orbital \vec{l} et par conséquent, entre les moments magnétiques associés est dénommée couplage spin-orbite dont l'énergie est donnée par :

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

$$U_{\vec{l}, \vec{s}} = \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (\text{éq. I. 1})$$

Cette énergie d'interaction montre que les orientations respectives du moment orbital et de celui du spin ne sont pas quelconques.

Lorsqu'un atome comporte plusieurs électrons, si les couches électroniques sont complètes, les différents moments magnétiques orbitaux et de spin se compensent entre eux et l'atome n'est plus magnétique. Mais si les couches électroniques sont incomplètes, la compensation des moments n'est plus totale et l'atome devient magnétique. Dans ce cas, les moments cinétiques orbitaux s'additionnent pour donner lieu au moment cinétique orbital total \vec{L} de nombre quantique L . De même, les moments cinétiques de spin s'additionnent pour donner le moment cinétique de spin total \vec{S} de nombre quantique S . Le moment cinétique total résultant \vec{J} est alors déterminé par le couplage Spin-orbite en fonction de L et S et il est relié au nombre quantique J à partir duquel on calcule l'amplitude du moment magnétique absolu de l'atome par la relation :

$$m_{at} = g_L \mu_B J \quad (\text{éq. I. 2})$$

où le facteur de Landé g_L s'exprime en fonction des nombres quantiques principaux (S , L , J).

$$g_L = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{éq. I. 3})$$

et μ_B le magnéton de Bohr donné par l'expression :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (\text{éq. I. 4})$$

avec \hbar la constante de Planck et m_e la masse de l'électron.

Les règles de Hund permettent de déterminer les configurations les plus stables et donc la valeur des nombres L , S et J .

On constate qu'au niveau fondamental de l'atome isolé, la grande majorité des éléments présentent des propriétés magnétiques, mais relativement peu d'entre eux restent porteurs d'un moment magnétique dès lors qu'ils sont intégrés à un édifice polyatomique (molécule,

crystal, composés et alliages...). Cela résulte du fait que les liaisons au sein d'un édifice reposent sur la mise en commun sur une même orbite d'électrons provenant d'éléments différents pour donner lieu à de nouvelles orbitales, généralement non magnétiques. Dans ces conditions, seuls les éléments dont les électrons responsables du magnétisme appartiennent à des couches internes et donc "protégées" sont capables de préserver leur caractère magnétique au sein d'un édifice. C'est le cas des éléments du groupe du fer (couche incomplète 3d) et des éléments de la série des Terres rares (couche incomplète 4f).

I.2.2 Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques se partagent comme suit :

- ‡ Les matériaux magnétiques non ordonnés regroupant les diamagnétiques et les paramagnétiques, caractérisés par un comportement statistique non coopératif des moments magnétiques.
- ‡ Les matériaux magnétiques ordonnés regroupant les ferromagnétiques, les antiferromagnétiques et les ferrimagnétiques, qui sont caractérisés par un comportement coopératif, les moments magnétiques individuels interagissent par l'intermédiaire d'interactions d'échange J (figure I.1).

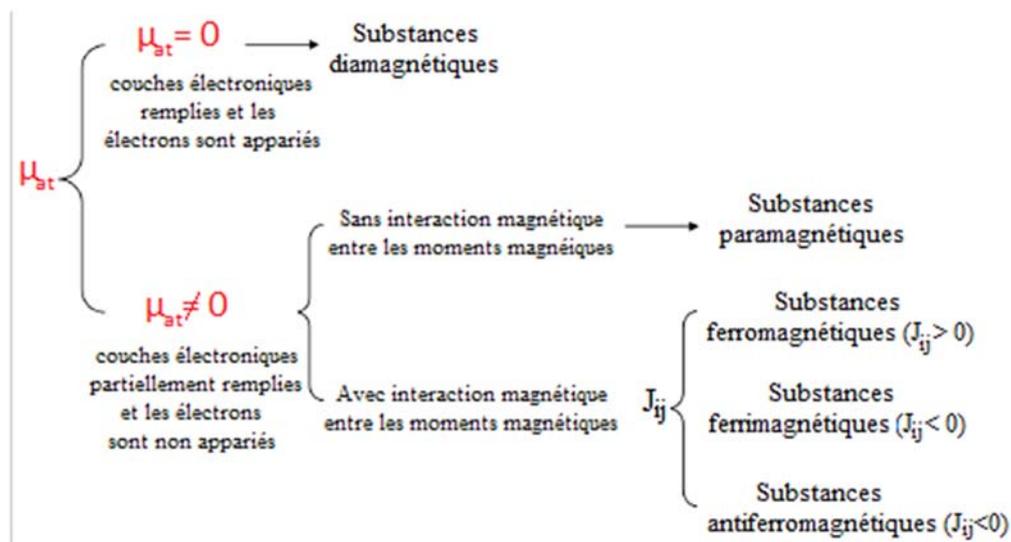


FIGURE I.1. Classification des matériaux en fonction de leur comportement magnétique, J_{ij} représente l'intégrale d'échange.

I.2.3 Cas du ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est l'un des domaines classiques où se sont affrontées les deux approximations fondamentales de la physique du solide et de la chimie, celles des orbitales "atomiques" et "moléculaires". La première, suppose les électrons liés chacun à un atome déterminé et est à la base des premières études du ferromagnétisme, les théories de *Weiss* et d'*Heisenberg* en particulier. La seconde donne lieu aux théories de bandes, où les électrons sont aux contraires supposés se déplacer dans tout le métal⁶. Le ferromagnétisme caractérise les substances qui comportent des atomes, dont les moments magnétiques interagissent fortement. Ceux-ci, appartiennent aux deux grandes familles que sont : **(i)** les terres rares (Sm, Pr, Nd...) où les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la sous-couche 4f. **(ii)** les métaux de transition (Fe, Ni, Co) où les électrons responsables du magnétisme appartiennent à la sous-couche 3d. Du fait du caractère localisé de la couche 4f, le comportement magnétique des terres rares est assez bien décrit par le modèle des électrons localisé, et du fait du caractère externe de la sous couche 3d, le comportement magnétique des éléments de transition est assez bien décrit par le modèle des électrons itinérants. Ces deux grandes familles de matériaux ferromagnétiques sont caractérisées par des comportements magnétiques différents :

↔ dans les terres rares, le couplage spin-orbite est élevé, de ce fait le moment magnétique orbital est maximum et il est fortement lié au spin, par ailleurs le couplage entre les orbitales 4f et le réseau cristallin (appelé champ cristallin H_{Cri}) est fortement anisotrope en raison de la symétrie uniaxiale (hexagonales) des métaux 4f ce qui donne lieu à une forte anisotropie magnétocristalline. Les interactions d'échanges ne sont pas très élevées, par conséquent les températures de *Curie* de ces éléments sont faibles (en dessous de la température ambiante).

↔ dans les métaux de transition, la position externe de la couche 3d rend les électrons très sensibles au champ cristallin H_{Cri} des ions environnants (qui est très élevé) et compte tenu de la symétrie cubique de ces systèmes cela conduit à une suppression presque complète du moment orbital et à l'existence d'une faible anisotropie magnétocristalline. Par ailleurs, en raison des fortes interactions d'échange, les températures de *Curie* sont élevées.

I.2.4 Contribution des énergies en magnétisme : L'énergie d'anisotropie effective

D'une manière générale le comportement macroscopique d'un système magnétique résulte de la compétition entre différentes énergies mises en jeu qui sont : (1) l'énergie de Zeeman (U_{zee}); (2) l'énergie d'échange (U_{ech}); (3) l'énergie de champ démagnétisant (U_{dem}), (4) l'énergie dipolaire (U_{dip}); (5) l'énergie d'anisotropie magnétocristalline (U_{mc}), et enfin, (6) l'énergie d'anisotropie magnétoélastique (U_{me}).

L'énergie magnétique effective (U_{eff}) est définie par la somme de toutes ces contributions. Elle est exprimée comme suit :

$$U_{eff} = U_{zee} + U_{ech} + U_{dem} + U_{dip} + U_{mc} + U_{me} \quad (\text{éq. I. 5})$$

Un champ d'anisotropie effectif H_{A-eff} lui est associé. Il caractérise la réponse magnétique intrinsèque du matériau face à une sollicitation magnétique.

I.2.4.1 L'énergie de Zeeman

Dès qu'on applique un champ magnétique externe, les moments magnétiques vont s'aligner progressivement suivant la direction de ce champ jusqu'à saturation (orientation totale des moments) afin de minimiser son énergie. Une aimantation macroscopique M est ainsi créée. Cette énergie est nommée énergie *Zeeman*, elle est déterminée par les interactions entre l'aimantation M et le champ magnétique externe H_{ext} selon l'équation :

$$U_{Zee} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (\text{éq. I. 6})$$

I.2.4.2 Energie d'échange

L'énergie d'échange est une énergie qui se manifeste à courte portée en raison de sa dépendance du recouvrement des orbitales atomiques. Elle est responsable de l'alignement parallèle des moments magnétiques dans un matériau ferromagnétique (ou antiparallèlement dans un antiferromagnétique) selon une direction relative préférentielle. En effet, chaque moment magnétique atomique tend à s'aligner parallèlement avec le moment magnétique atomique voisin dans un ordre magnétique microscopique à travers une zone d'interaction, celle-ci, dite *interaction d'échange d'Heisenberg*^{7,8}, agit comme un champ magnétique interne appelé couramment champ moléculaire. Cet effet est illustré sur la **figure I.2** ci-dessous.

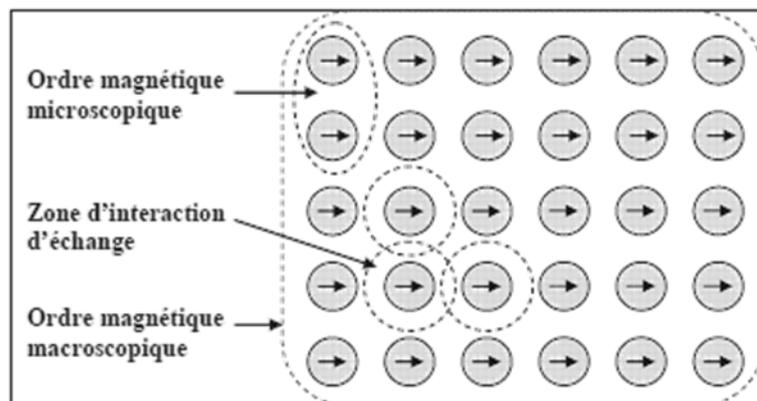


FIGURE I.2. Illustration de l'effet de l'interaction d'échange à courte portée sur l'ordre magnétique macroscopique dans les matériaux ferromagnétiques.

Cette énergie (U_{ech}), qui est purement électrostatique, a une origine quantique qui est une conséquence directe du principe d'exclusion de *Pauli*. Elle peut s'écrire en fonction des moments magnétiques de spin S_i et S_j de deux atomes voisins i et j :

$$U_{ech} = -2 J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{éq. I. 7})$$

J_{ij} désigne l'intégrale d'échange, elle dépend du taux de recouvrement des orbitales électroniques. J_{ij} dépend alors de la distance des porteurs i et j et décroît rapidement si cette distance augmente. J_{ij} peut prendre une valeur, positive : si les spins et par conséquent les moments magnétiques voisins du système sont parallèles entre eux ($\uparrow\uparrow\uparrow$), on parle d'interaction ferromagnétique, négative : si les spins ont une orientation antiparallèle ($\uparrow\downarrow\downarrow$), et on parle d'interaction antiferromagnétique.

La portée sur laquelle cette énergie couple les moments magnétiques voisins (zone d'interaction d'échange) est définie par la longueur d'échange⁹:

$$l_{ech} = \sqrt{\frac{2A_{ech}}{\mu_0 M_S^2}} \quad (\text{éq. I. 8})$$

A_{ech} est appelée constante d'échange.

La somme des moments magnétiques orientés les uns par rapport aux autres dans cette zone d'échange est appelée aimantation spontanée (M_S) du matériau. Celle-ci dépend de la température (T) car l'agitation thermique a tendance à détruire l'ordre des moments

magnétiques. De ce fait, l'aimantation (M_s) est maximale à température nulle et décroît avec la température jusqu'à s'annuler à une température critique dite température de Curie (T_C), au-delà de laquelle le matériau redevient paramagnétique. Ce comportement est représenté de manière générale sur la **figure I.3**. Plus l'interaction d'échange est élevée plus haute est la température de Curie, c'est le cas des métaux de transition où la température de Curie du fer, du cobalt et du nickel sont respectivement de 769, 1131 et 358 °C. Dans le même ordre, ces métaux ont des moments magnétiques à saturation de 2.2, 1.8 et 0.6 T.

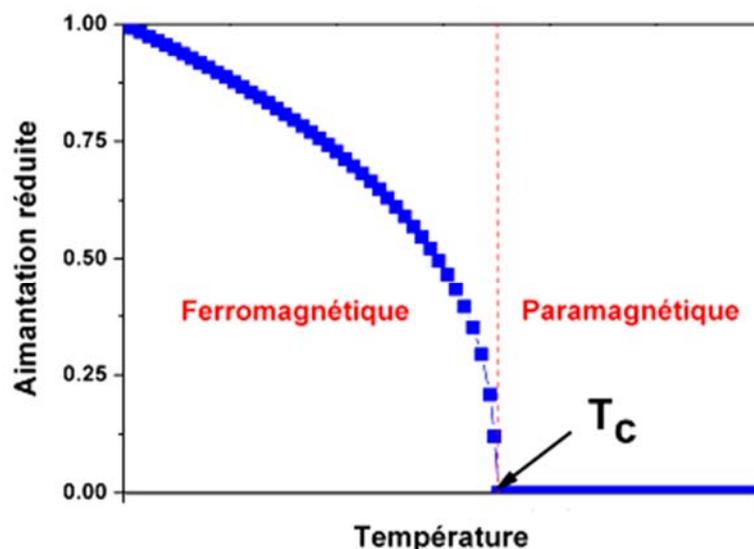


FIGURE I.3. Transition de l'ordre ferromagnétique à l'ordre paramagnétique pour une température égale à la température de Curie.

I.2.4.3 L'énergie d'interaction dipolaire magnétostatique

L'interaction dipolaire est une interaction négligeable à courte distance mais d'une importance considérable à grande portée.

Dans un volume limité de matériau ferromagnétique à aimantation uniforme, il y a apparition de densités surfaciques $+M$ (pôle magnétique nord (N)) et $-M$ (pôle magnétique sud (S)) en raison de la discontinuité de l'aimantation aux extrémités du matériau (**Fig. I.4-a**). Ces dernières créent à l'intérieur de l'échantillon un champ dipolaire appelé champ démagnétisant \vec{H}_{dem} qui s'oppose à l'aimantation (**Fig. I.4-b**). À l'extérieur de cet échantillon, le champ dipolaire rayonné est appelé champ de fuite.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

Le champ démagnétisant \vec{H}_d a pour expression :

$$\vec{H}_{dem} = -N \cdot \vec{M} \quad (\text{éq. I.9})$$

où N est un tenseur appelé coefficient de champ démagnétisant, il est lié à la forme de l'objet magnétique. Les axes \vec{Ox} , \vec{Oy} et \vec{Oz} sont pris suivant les axes principaux de l'objet, le tenseur N est diagonal et vérifie les relations : $N_x + N_y + N_z = 1$ (4π en cgs), $0 \leq N_i \leq 1$.

Les valeurs de N_x , N_y et N_z sont pour certaines géométries données, comme suit :

↪ pour la sphère, cas le plus simple d'un ellipsoïde, on obtient par symétrie $N_x = N_y = N_z = \frac{1}{3}$, ce qui donne : $\vec{H}_{dem} = -\frac{1}{3}\vec{M}$.

↪ pour une surface plane infinie, d'aimantation uniforme perpendiculaire à la surface (suivant Oz), $N_z = 1$ et $N_x = N_y = 0$, ce qui donne $\vec{H}_{dem} = -\vec{M}$.

↪ et pour un fil (cylindre infini d'axe Oz), dont l'aimantation est dans l'axe du cylindre, on a $N_z \approx 0$ et $N_x = N_y \approx \frac{1}{2}$, $\vec{H}_{dem} = -\frac{1}{2}\vec{M}$.

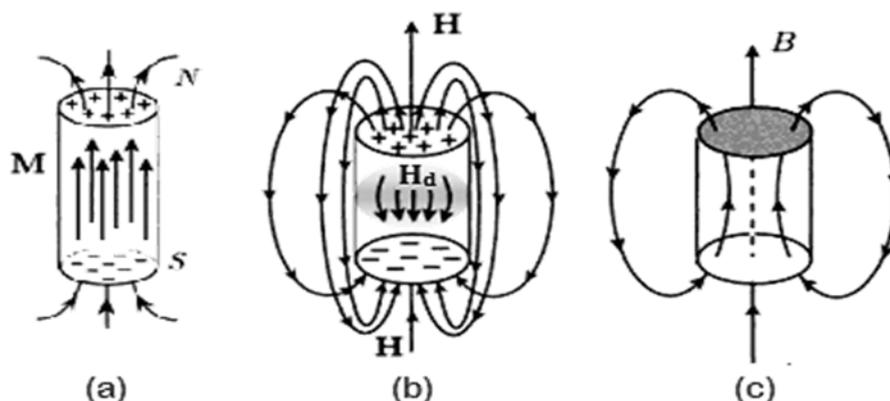


FIGURE I.4. Champ démagnétisant d'un échantillon cylindrique court ayant une aimantation M (a); les pôles magnétiques qui apparaissent en surface induisent la distribution de champ magnétique représentée en (b) et à l'intérieur de l'échantillon les champs magnétiques s'opposent à l'aimantation. La distribution spatiale de l'induction B est représentée en (c).

L'énergie dipolaire (U_{dip}) est l'énergie issue de l'interaction entre le champ démagnétisant \vec{H}_{dem} et l'aimantation \vec{M} , elle est donnée par :

$$U_{dip} = -\frac{1}{2} \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_{dem} \quad (\text{éq. I. 10})$$

Le système va évidemment chercher à minimiser cette énergie. Pour cela, il faut qu'il réduise autant qu'il le peut le champ démagnétisant H_d , dont on a vu qu'il est lié à l'aimantation macroscopique par la relation **I.9**. Pour cela :

↪ soit il faut minimiser le tenseur N de telle manière qu'à une aimantation donnée corresponde un champ démagnétisant H_{dem} minimum. Cela conduira à orienter correctement M en fonction de la forme de l'échantillon et par conséquent à définir une "anisotropie de forme" associée au champ démagnétisant. Dans ce cas, un échantillon sous forme de film mince verra son aimantation s'orienter préférentiellement dans le plan de la couche, et un échantillon sous forme d'un cylindre long, verra son aimantation s'orienter préférentiellement le long de l'axe du cylindre.

↪ soit il faut éviter les charges magnétiques. En particulier, pour éliminer les charges de surface il faut qu'à la périphérie de l'échantillon l'aimantation soit toujours parallèle à la surface, ce qui exclut l'aimantation uniforme. Une conséquence directe est la création de domaines magnétiques, dits domaines de *Weiss*.

I.2.4.4 L'énergie d'anisotropie magnétocristalline

L'anisotropie magnétocristalline, représente le fait que l'orientation des moments magnétiques est plus facile selon certains axes cristallographiques, dit axes de facile aimantation. Ils correspondent aux axes où l'énergie magnétique est minimisée. Par opposition, il existe des axes selon lesquels l'alignement des moments est difficile et selon lesquels l'énergie est maximisée. L'origine de cette anisotropie est l'interaction entre les moments magnétiques et le champ cristallin via leur composante orbitale.

La grandeur qui quantifie cette anisotropie est le champ d'anisotropie magnétocristalline H_{mc} . C'est le champ nécessaire pour faire basculer l'aimantation dans le cristal de la direction de facile aimantation vers une direction de difficile aimantation. Il s'écrit :

$$\vec{H}_{mc} = \frac{2K}{\mu_0 M_S^2} (\vec{M} \cdot \vec{u}) \vec{u} \quad (\text{éq. I. 11})$$

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

avec \vec{u} est la direction de l'axe de facile aimantation et K la constante d'anisotropie.

L'énergie d'anisotropie magnétocristalline est de valeur très variable d'un matériau à l'autre et se distingue selon la nature cristalline du matériau : cubique, hexagonale ou quadratique. Sous l'effet de l'énergie magnétocristalline, seule l'aimantation spontanée aura donc tendance à s'aligner parallèlement aux arrêtes du cristal.

À titre d'exemple, pour un cristal à symétrie cubique, l'énergie magnétocristalline s'exprime par :

$$U_{mc} = K_1(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_2(\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2) + \dots \quad (\text{éq. I. 12})$$

où $K_{1,2}$ sont les constantes d'anisotropie magnétocristalline qui dépendent de la température et α_x , α_y et α_z sont les cosinus directeurs du vecteur aimantation par rapport aux trois directions cristallographiques du cristal. $K_2 \ll K_1$ est la plupart du temps négligé. Dans le cas des systèmes de structure cristalline cubique centré (*bcc*) comme le Fe, l'axe de facile aimantation (AFA) est suivant la direction [100], l'axe de moyenne aimantation (AMA) est [110] et l'axe de difficile aimantation (ADA) est suivant la direction [111]. Pour le Ni massif de structure cristalline cubique à faces centrées (*fcc*) (ainsi que Co (*fcc*)), l'AFA, AMA et ADA sont respectivement suivant les directions [111], [110] et [100].

Dans un cristal à symétrie hexagonale, l'énergie magnétocristalline s'exprime comme suit :

$$U_{mc} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\phi + \dots \quad (\text{éq. I. 13})$$

Dans le cas du cobalt hexagonal (*hc*) par exemple, où la symétrie est plus basse, l'axe \vec{c} [0001] représente l'axe de facile aimantation et l'axe [1010] l'axe de difficile aimantation. Dans ce cas de symétrie, on n'enregistre pas d'axe d'aimantation intermédiaire d'où une forte anisotropie magnétocristalline.

Les termes de degré plus élevé sont très faibles devant le premier terme, pour cela, cette dernière formulation (éq. I.13) limitée donc à l'ordre 2, va coïncider avec l'expression de la densité d'énergie magnétocristalline pour les systèmes quadratiques ou rhomboédriques.

En effet, limitée au premier terme, cette formulation va simplement exprimer une densité d'énergie d'anisotropie, dite uniaxiale, qui peut aussi se rencontrer dans les matériaux amorphes souvent induite par l'application d'un champ magnétique ou d'une contrainte mécanique uniaxiale pendant l'élaboration ou encore pendant le recuit. L'énergie magnétocristalline est alors donnée de manière générale par l'équation : $U_u = K_u \sin^2(\theta)$, avec K_u , la constante d'anisotropie uniaxiale.

La **figure I.5** ci-dessous, montre les configurations et l'évolution de l'aimantation des substances ferromagnétiques : Fe, Co et Ni mesurées selon les différentes directions du cristal en fonction du champ magnétique appliqué. Comme on peut le remarquer, le champ extérieur nécessaire pour atteindre la saturation, et donc l'énergie à fournir, est différent selon que le champ soit parallèle à l'axe de facile aimantation ou perpendiculaire à celui-ci. On remarque aussi que l'anisotropie magnétocristalline est plus marquée dans les systèmes de basse symétrie (Co) que dans les systèmes de haute symétrie (Fe et Ni).

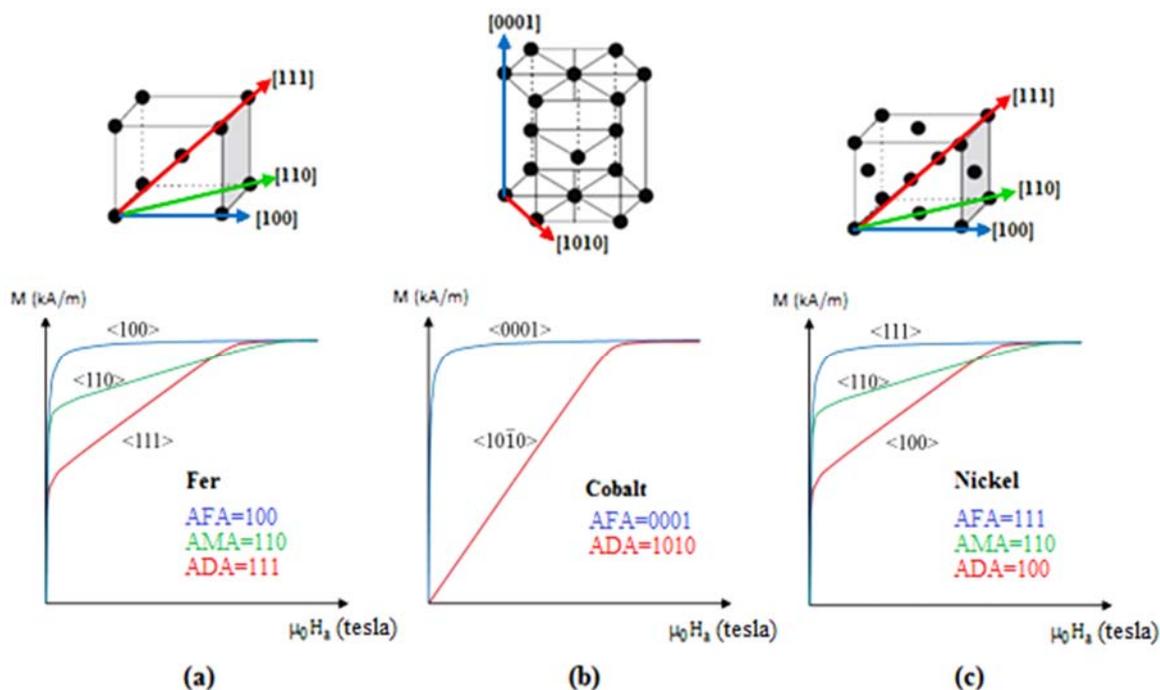


FIGURE I.5. Présentation des mailles et de l'aimantation en fonction du champ appliqué pour des échantillons monocristallins de fer (a), de cobalt (b) et de nickel (c) pour diverses orientations du champ magnétique appliqué par rapport aux axes cristallographiques du cristal. Ces résultats sont donnés à température ambiante.

I.2.4.5 La magnétostriction et l'énergie magnétoélastique

Un matériau ferromagnétique s'allonge ou se contracte lorsqu'on l'aimante : c'est le phénomène de magnétostriction. Inversement, l'application d'une contrainte peut modifier la direction de l'aimantation. En effet, le moment magnétique étant fortement lié aux orbitales atomiques, toute déformation du réseau cristallin sous l'action d'une contrainte extérieure induit une modification dans la direction de l'aimantation. L'anisotropie magnétoélastique est donc due à l'interaction entre l'aimantation et les déformations mécaniques du réseau cristallin. La variation relative de la longueur du cristal est maximale lorsque le matériau est saturé, et elle dépend de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes du cristal. Dans un cristal cubique par exemple, les coefficients de magnétostriction à saturation mesurés suivant les axes principaux λ_{100} ou bien suivant les diagonales λ_{111} sont de l'ordre de 10^{-5} . L'expression de la constante d'anisotropie magnétoélastique et par conséquent de l'énergie magnétoélastique est assez complexe, elle dépend des coefficients élastiques C_{ij} du matériau⁸.

Dans le cas où $\lambda_{100}=\lambda_{111}=\lambda_s$, le matériau est considéré comme isotrope. Lorsque la contrainte appliquée σ est située dans le domaine élastique, l'énergie d'anisotropie par unité de volume s'exprime par :

$$U_{me} = -K_{me} \cos^2\theta = -\frac{3}{2} \lambda_s \sigma \cos^2\theta \quad (\text{éq. I. 14})$$

où θ représente l'angle entre l'aimantation à saturation (matériau aimanté à saturation) et la contrainte appliquée ; K_{me} est la constante d'anisotropie magnétoélastique.

$$K_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad (\text{éq. I. 15})$$

Le champ d'anisotropie magnétique qui en découle, dit "champ d'anisotropie magnétoélastique", s'écrit généralement comme suit :

$$H_{me} = \frac{2K_{me}}{M_S} \quad (\text{éq. I. 16})$$

I.2.5 Domaines magnétiques et parois de Bloch

I.2.5.1 La répartition en domaines magnétiques

Nous avons vu ci-dessus que pour minimiser son énergie magnétostatique, le système doit éviter les charges en surface, donc exclure une aimantation macroscopique uniforme. *Pierre Weiss*¹⁰ dès 1907, a émis l'idée que ces matériaux ferromagnétiques sont subdivisés en petits domaines appelés "*domaines magnétiques*" (ou *domaines de Weiss*) à l'intérieur desquelles, les moments (ou l'aimantation) sont uniformément orientés selon les axes de facile aimantation. Ces derniers ayant différentes directions, l'aimantation macroscopique globale du matériau est alors nulle¹¹.

La **figure I.6 (a-d)** représente différentes structures en domaines possibles : pour la configuration monodomaine **(a)** les pôles magnétiques formés en surface induisent une grande valeur de l'énergie magnétostatique, pour les configurations multi-domaines **(b et c)** le champ créé par ces distributions est moins étendu donc l'énergie magnétostatique diminue, pour la configuration **(d)** le flux se referme dans le cristal, on parle alors de "domaine de fermeture" et l'énergie magnétostatique est nulle.

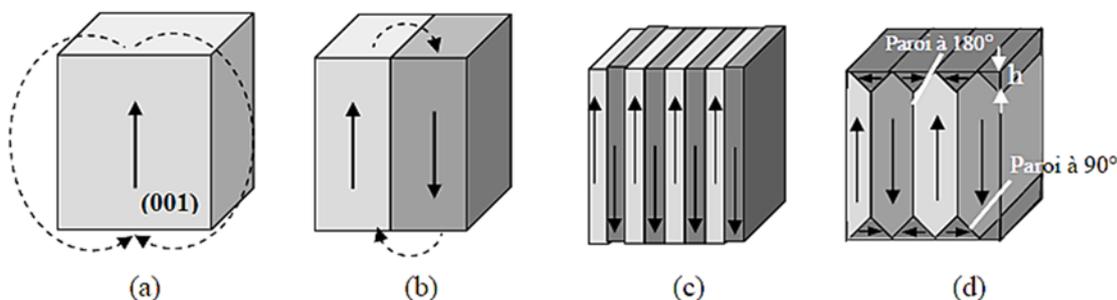


FIGURE I.6. Exemples de configurations en domaines magnétiques : aimantation en structure monodomaine **(a)**, aimantation en deux domaines antiparallèles **(b)**, aimantation en domaines antiparallèles alternés **(c)**, domaines antiparallèles alternés accompagnés de domaines de fermeture **(d)**.

I.2.5.2 Limite mono-domaine

On vient de voir que dans un matériau magnétique, la structure interne de l'aimantation est déterminée par un compromis entre différents termes d'énergie (les énergies d'échange, magnétocristalline et dipolaire...). La longueur d'échange l_{ech} , permet de délimiter les zones d'influence des énergies d'échange à courte distance et celle du couplage dipolaire à longue distance. Ainsi, pour un système magnétique de dimension l , lorsque $l < l_{ech}$ l'échange prédomine et les moments magnétiques sont colinéaires ; par conséquent le

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

matériau est monodomaine. Pour des dimensions $l > l_{ech}$, les interactions dipolaires peuvent l'emporter et le matériau sera structuré en domaines magnétiques au sein desquels les moments sont parallèles aux axes de facile aimantation (sous l'action de l'énergie magnétocristalline), d'où l'apparition de parois magnétiques.

I.2.5.3 Les parois magnétiques

Deux domaines de Weiss voisins sont séparés systématiquement par une zone de transition appelée de manière générale "parois magnétiques", dans laquelle l'orientation des moments magnétiques passe progressivement de la direction de facile aimantation dans l'un des domaines à celle régnant dans l'autre domaine. Il existe deux types de parois définies en fonction de la rotation de l'aimantation à l'intérieur de celle-ci : les "*parois de Bloch*" où la rotation des moments est hélicoïdale ou hors du plan des domaines (**Fig. I.7-a**) et les "*parois de Néel*" dans laquelle la rotation des moments se fait dans le plan des domaines (**Fig. I.7-b**).

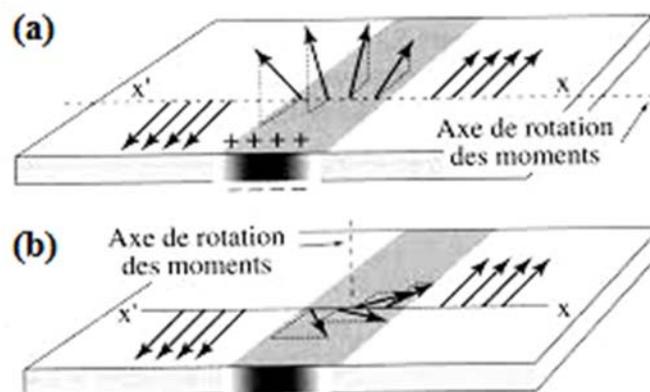


FIGURE I.7. Illustration schématique de deux domaines séparés par une paroi de Bloch (a) et une paroi de Néel (b).

Lors de la rotation des moments, la transition d'une direction facile aimantation à une autre ne peut se faire de manière brutale (via une paroi fine) (**Fig. I.8-a**) car cela induirait une perte importante en énergie. Pour que cette transition soit alors possible avec un minimum de pertes d'énergie d'échange, le retournement devrait se répartir sur le plus grand nombre possible d'atomes de sorte que deux moments atomiques voisins fassent un angle petit en eux, on a donc une paroi étalée (**Fig. I.8-b**).

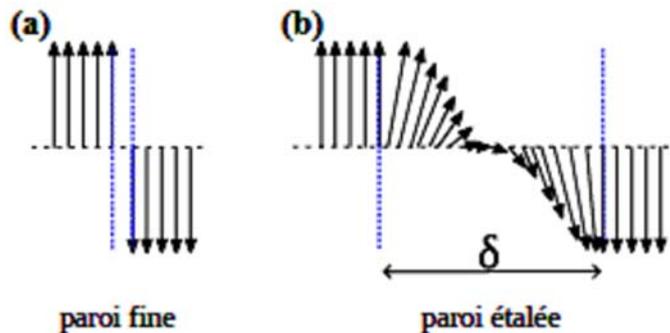


FIGURE I.8. Rotation progressive des moments magnétiques dans l'épaisseur d'une paroi : fine avec renversement brutal d'aimantation (a), ou paroi étalée avec renversement progressif de l'aimantation (b).

Ces parois étalées, sont ainsi des interfaces nécessaires pour assurer une transition angulaire "douce" entre les domaines¹², sauf que dans ce cas, les moments de ce nombre important d'atomes se trouveraient éloignés de la direction de facile aimantation et ce serait sous forme d'énergie magnétocristalline que le système perdrait alors une grande quantité d'énergie. C'est donc de la compétition entre l'énergie d'échange, (C^{te} d'échange A_{ech}) qui tend à augmenter l'épaisseur et l'énergie magnétocristalline, (C^{te} d'anisotropie K_1) qui tend à la diminuer, que sera déterminée l'épaisseur de la paroi (δ)⁸ donnée par l'équation :

$$\delta = \sqrt{\frac{A_{ech}}{K_1}} \quad (\text{éq. I. 17})$$

I.2.5.4 Mécanismes d'aimantation

Par l'application d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques dans certains domaines se retournent progressivement dans le sens du champ. De sorte que les domaines convenablement orientés par rapport au champ voient leur volume croître au détriment des autres. Tout se passe comme si la paroi s'était déplacée et reformée un peu plus loin. Ce mécanisme est réversible pour de faibles champs, le système retourne donc naturellement à l'état initial si le champ appliqué est annulé. Pour des champs extérieurs moyens, le mécanisme devient irréversible car les parois interagissent avec les imperfections du cristal ce qui provoque le franchissement de certaines barrières de potentiel. Lors de l'annulation du champ magnétique appliqué, on ne retrouve donc plus

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

la même répartition initiale en domaines, le système garde alors une aimantation rémanente en champ nul. Enfin, pour de fortes excitations magnétiques, il se produit une rotation des aimantations de tous les domaines dans la direction du champ extérieur jusqu'à disparition complète des parois et l'obtention d'un matériau monodomaine, aimanté dans la direction du champ appliqué (**Fig. I.9**).

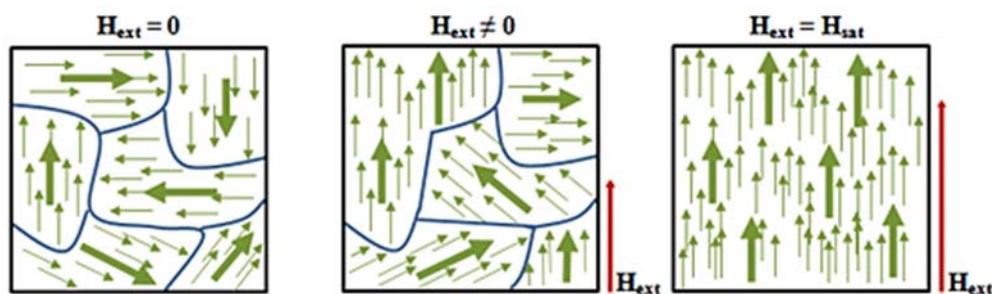


FIGURE I.9. Illustration schématique du processus d'évolution de l'aimantation au fur et à mesure que le champ extérieur augmente.

I.2.5.5 Retournement de l'aimantation – Modèle de *Stoner-Wohlfarth*

Le renversement de l'aimantation est un phénomène physique caractérisé par le franchissement d'une ou plusieurs barrières d'énergie liées aux propriétés magnétiques du matériau qui sont : l'aimantation à saturation, l'énergie d'anisotropie magnétocristalline et l'énergie d'échange. En effet, il existe de nombreux mécanismes qui permettent de décrire le retournement de l'aimantation d'une particule magnétique, qui après saturation sous champ très élevé, suivant l'axe facile aimantation, est soumise à un champ inverse. Le modèle de *Stoner-Wohlfarth* est le modèle le plus simple pour décrire le retournement magnétique au sein d'une particule uniaxiale monodomaine sans interaction avec d'autres particules, à 0 K. Ce modèle, dit "collectif" et "cohérent" (ou uniforme), se base sur l'hypothèse que la variation de l'aimantation ne peut résulter que d'une rotation à l'unisson de tous les moments magnétiques.

Si l'anisotropie se limite à un terme uniaxial d'anisotropie magnétocristalline $K_1 \sin^2 \theta$, le champ de retournement s'identifie au champ d'anisotropie donné par la relation :

$$H_{ret} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad (\text{éq. I. 18})$$

I.2.5.6 Rôle des défauts dans le retournement de l'aimantation

Selon le modèle de *Stoner-Wohlfarth*, l'application d'un champ magnétique externe inverse sur un matériau préalablement et parfaitement homogène et sans défaut, va produire un retournement impliquant tous les moments à la fois (§ 1.2.5.5). Dans ce cas, le champ capable de produire ce phénomène est obligatoirement égal au champ d'anisotropie total du système, soit la somme du champ d'anisotropie magnétocristalline et du champ d'anisotropie de forme. Selon le théorème de *Brown*, il est impossible théoriquement de renverser l'aimantation d'un système ferromagnétique homogène avec un champ appliqué inférieur à la somme de ces champs. Or, dans les matériaux magnétiques réels, constitués de grains présentant une structure hétérogène avec des défauts, les champs de retournements mesurés expérimentalement sont toujours trouvés très inférieurs au champ calculé. Ce désaccord entre théorie et expérience est connu sous le nom de : *Paradoxe de Brown*. Réellement, dans le cas d'un matériau réel, le mécanisme de renversement d'aimantation est gouverné par ses hétérogénéités structurales et défauts (pour lesquels on associe la formation de noyaux où localement, s'amorce le retournement de l'aimantation sous l'influence d'un champ inverse. En effet, le processus débute avec la nucléation d'un domaine d'aimantation inverse proche d'un défaut. La paroi créée pendant la nucléation se propage ensuite dans tout le système. Le comportement global de ce dernier au cours du renversement peut être divisé schématiquement en quatre étapes (**Fig. I.10**) qui se succèdent et qui correspondent chacune à un mécanisme caractéristique avec un champ critique spécifique dont :

- nucléation pour un champ caractéristique H_n : formation d'un domaine d'aimantation inverse avec apparition d'une paroi dans une zone où l'anisotropie est la plus faible
- passage caractérisé par le champ H_p : dépiégeage de la paroi du défaut
- expansion pour un champ H_{exp} : progression de la paroi
- ancrage : accrochage de la paroi sur des défauts (hétérogénéités magnétiques) ou sur des pièges dus aux contraintes topologiques de la paroi. Un champ poussé H_{dp} est nécessaire pour dépiéger la paroi.

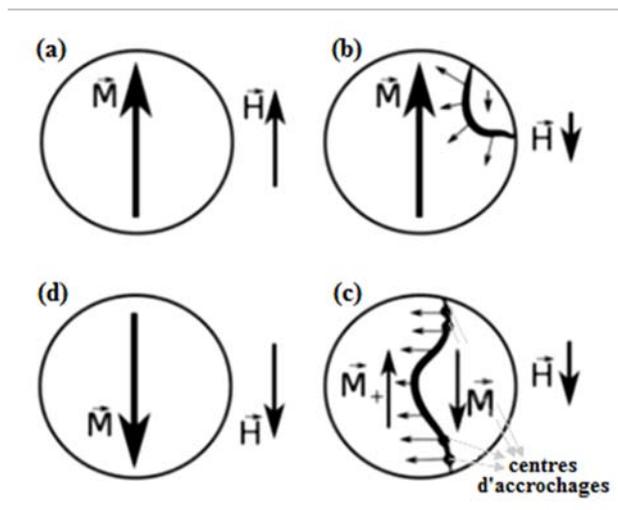


FIGURE I.10. Illustration du mouvement des parois magnétiques : matériau saturé (a), nucléation d'un domaine inverse et dépiégeage de la paroi du défaut (b), expansion de la paroi de Bloch avec accrochage de celle-ci sur des défauts (c) et formation d'un domaine saturé d'aimantation inverse (d).

I.2.5.7. Cycle d'hystérésis et définitions générales

Un cycle d'hystérésis se produit dans un milieu magnétique lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un champ d'excitation cyclique. Celui-ci prend des valeurs différentes lors de son aimantation face à celles prises lors de sa désaimantation. Un cycle d'hystérésis est toujours symétrique comme illustré sur la **figure I.11**. On dit que le matériau magnétique garde la mémoire de son état d'aimantation antérieur par l'intermédiaire des domaines élémentaires (domaines magnétiques).

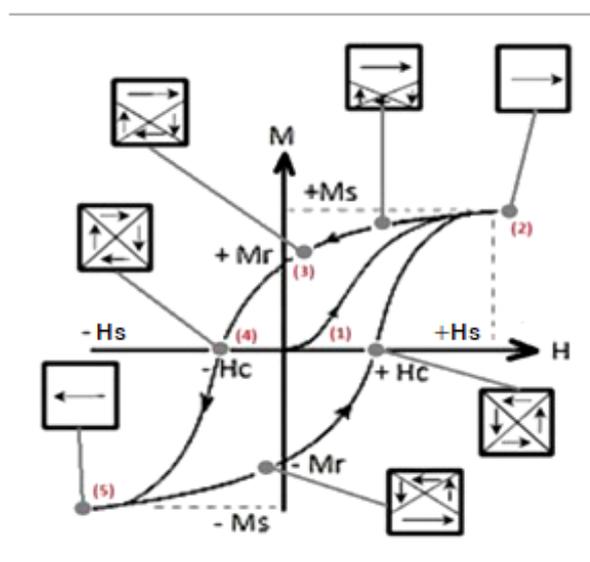


FIGURE I.11. Schéma d'un cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique.

On obtient donc une courbe d'hystérésis en faisant varier le champ H entre deux valeurs identiques mais de sens opposé ($+H$ et $-H$). Celle-ci permet de définir plusieurs principales caractéristiques que l'on décrit comme suit :

- En allant d'un matériau à l'état macroscopiquement désaimanté et sous l'effet du champ appliqué, son aimantation augmente progressivement selon une courbe dite de première aimantation (**étape 1**) pour atteindre une valeur maximale appelée aimantation à saturation M_S (**étape 2**). C'est une grandeur limite, correspondant à un alignement parfait et total de tous les moments magnétiques (un seul domaine magnétique) obtenue pour une valeur de champ à saturation $+H_S$. L'aimantation acquise ne peut donc dépasser la valeur de M_S quel que soit $H > H_S$.
- Lorsqu'à partir de M_S , on applique au corps aimanté un champ continument réduit, on observe que l'aimantation M décroît selon une trajectoire différente de la courbe de première aimantation. À champ d'excitation nul, le matériau garde une aimantation résiduelle appelée aimantation rémanente, M_r (**étape 3**). Celle-ci représente le flux maximal qu'un aimant est capable de produire dans les conditions d'un circuit fermé.
- Le champ coercitif H_C est la valeur du champ extérieur inverse qu'il est nécessaire d'appliquer pour faire disparaître l'aimantation rémanente dans le matériau après saturation (**étape 4**). À la suite de l'application d'un champ d'excitation et pour une valeur de champ appliqué inverse $-H_S$, l'aimantation à saturation est marquée de nouveau par une orientation totale des moments magnétiques et ce, selon une direction opposée (**étape 5**) à l'état de saturation obtenu pour un champ externe $+H_S$.

I.2.6 Classe des matériaux ferromagnétiques

I.2.6.1 Notion de matériaux doux et durs

Chaque matériau magnétique peut être caractérisé par son cycle ainsi que par différents paramètres tels, l'aimantation à saturation, l'aimantation rémanente ou encore le champ coercitif. Cette dernière, principale caractéristique des substances ferromagnétiques, varie sur une large échelle d'un type de matériaux à l'autre. À la limite inférieure, existe ce que l'on appelle les matériaux magnétiques doux. Ils sont faciles à magnétiser et possèdent donc une susceptibilité élevée. Ils se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit (**Fig. I.12-a**), et par conséquent un champ coercitif petit. À l'extrémité supérieure, il y a les

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

matériaux magnétiques durs, ils ont une valeur d'aimantation rémanente sensiblement égale à sa valeur à saturation. Ils se caractérisent par la largeur de leur cycle qui traduit l'importance de leur champ coercitif (**Fig. I.12-c**). Ils sont d'autant plus performants que leur cycle d'hystérésis est plus large et carré. Enfin, dans l'intermédiaire de cette échelle, on trouve les matériaux dits semi-rémanents ou mi-durs aux caractéristiques intermédiaires à celles des moins doux et des moins durs (**Fig. I.12-b**).

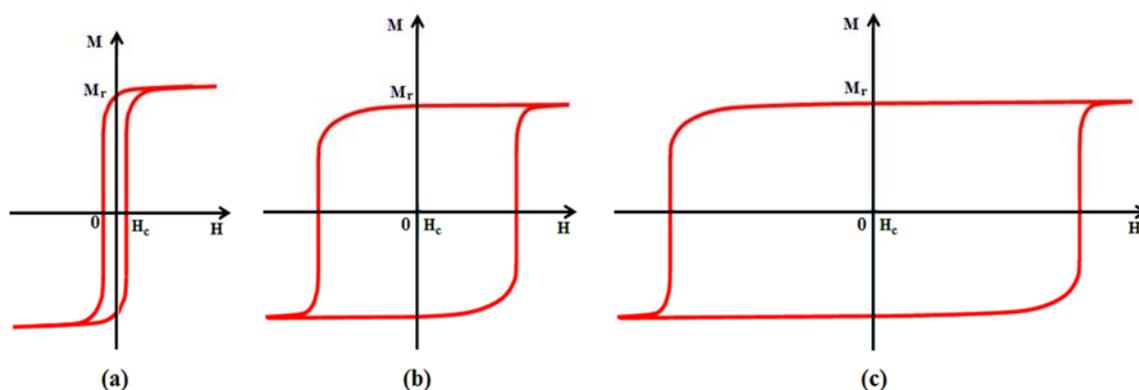


FIGURE I.12. Cycles d'hystérésis représentatifs d'un matériau magnétique doux (a) ; mi-dur (b) et dur (c).

La **figure I.13** ci-dessous illustre quelques exemples de matériaux ferromagnétiques, ayant des coercivités intrinsèques allant de 0.1 A/m ($12.5 \cdot 10^{-4} \text{ Oe}$) pour les très bons matériaux doux à 10^6 A/m ($12.5 \cdot 10^3 \text{ Oe}$) pour les matériaux durs les plus connus et ce en fonction de leurs aimantations à saturation données en tesla¹³. Le rapport des valeurs des champs coercitifs entre les deux extrêmes est d'un facteur 10^7 .

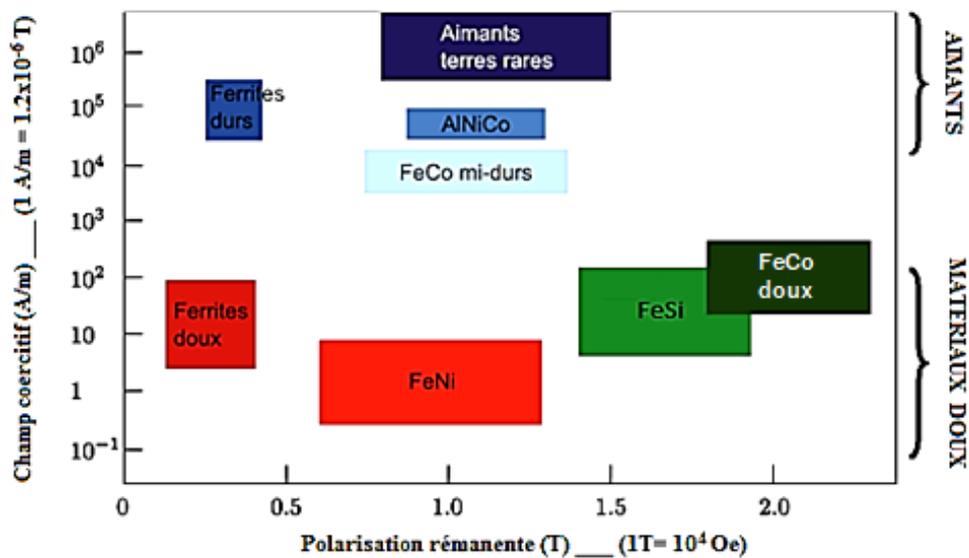


FIGURE I.13. Les grandes classes de matériaux magnétiques industriels¹³.

I.2.6.2 Cas des matériaux doux et leurs applications

Les matériaux doux, sont donc les ferromagnétiques ayant un champ coercitif inférieur à 1000 A/m (~ 12.5 Oe)^{14,15} (Fig. I.13) et une perméabilité maximale. La substance qui les compose doit en effet posséder une anisotropie intrinsèque très faible (constantes d'anisotropies magnétocristalline et de magnétostriction à la fois proche de zéro) qui laisse les moments libres de tourner facilement. Idéalement ces matériaux devraient avoir en outre un grand nombre de parois extrêmement mobiles, permettant des changements d'aimantation importants sous l'effet de la moindre excitation de champ. Ceci dit, ces matériaux pour qu'ils soient les plus doux doivent présenter une bonne pureté et peu de défauts, qu'elles soient chimiques (impuretés, précipités, ...etc.), physiques (lacunes, dislocations, joints de grains) ou mécaniques (contraintes), de manière à permettre justement des déplacements aisés des parois de domaines.

Il existe une très grande variété de ces matériaux magnétique tels, le fer pur, le fer allié au silicium, les ferrites ou encore le fer allié au nickel et/ou au cobalt.

| Le fer pur (*Fe*), présente dans les meilleures conditions, une aimantation à saturation égale à 2.2 T, une perméabilité relative μ_r de l'ordre de 10⁵ et une coercivité aussi faible que 0.05x10⁻⁴ T¹⁴. Il s'agit par contre, d'un métal qui compte une conductivité électrique élevée, ce qui lui cause d'énormes pertes d'énergie et une altération de la

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

perméabilité du circuit magnétique à cause du courant induit. De plus il possède une dureté et une élasticité médiocres, ajouté à cela qu'il est fortement oxydable, ce qui réduit considérablement son utilisation.

| Le *fer-silicium* ($FeSi$), est un alliage qui a été produit pour remplacer le fer pur et parer aux inconvénients que présente ce dernier et améliorer plusieurs de ces qualités. En effet, les atomes de silicium s'intègrent facilement dans la structure cristalline du fer¹⁶ et son ajout (généralement entre 1 et 5%) peut augmenter sa perméabilité relative μ_r par la diminution de l'anisotropie magnétocristalline et diminuer considérablement le champ coercitif qui permet ainsi la diminution des pertes par hystérésis. Il permet également l'augmentation de la résistivité électrique du fer qui permet de réduire davantage les pertes par courants de *Foucault*.

| Les *ferrites doux* sont des ferrimagnétiques à base d'oxyde de fer aux propriétés magnétiques très intéressantes. Ces matériaux dérivent de la magnétite (Fe_3O_4), la substance magnétique la plus anciennement connue. Ces composés, de structure cristalline cubique faces centrées du type spinelle (d'où l'appellation de ferrites spinelles) sont isotropes et ont des températures de *Curie* comprises entre 100 et 600 °C¹⁷. Ils présentent une très basse coercivité et une grande résistivité électrique (10^8 à 10^{13} $\mu\Omega.cm$)¹⁸ qui leur permet donc une utilisation à des fréquences très élevées, puisqu'il n'apparaît pas de courants de Foucault. Seul leur aimantation à saturation est altérée en raison de la forte proportion d'ions oxygène non magnétiques qui les composent.

| Le *fer allié au nickel ou cobalt* ($FeNi$ ou $FeCo$), constituent des alliages métalliques capables de s'adapter aux besoins industriels de plus en plus exigeants.

Les alliages binaires *fer-nickel* ($FeNi$), sont un groupe de matériaux à haute perméabilité et fort moment magnétique ayant une température de *Curie* élevée et une résistivité mécanique qui permet de les manipuler facilement à différentes températures. Ces propriétés ont fait d'eux, l'objet d'une attention continue et appréciée depuis longtemps pour des applications diverses sous forme de matériau massif ou encore en couches minces. Le permalloy (80 % en Ni) a été historiquement utilisé comme matériau de choix pour ses propriétés magnétiques, dont une perméabilité très élevée (voir la plus élevée) et une anisotropie magnétique quasi nulle qui va lui procurer le plus bas

champ coercitif et faire ainsi de lui le matériau doux par excellence. Grâce à sa forte teneur en nickel, il est également apprécié pour sa résistance à la corrosion. Leur induction à saturation (1 T) est par contre la plus basse de la série des alliages FeNi industriels¹⁹. Le besoin pour des matériaux robustes à moment magnétique plus élevé a conduit à explorer d'autres alliages à plus forte teneur en fer. Depuis les travaux de *Robertson et al.*²⁰ en 1997, les alliages autour de 45-50 % en Ni, ont fait l'objet de plusieurs études. Ils présentent tous les aspects positifs de propriétés magnétiques douces : une résistivité plus élevée, une perméabilité proche de celle du permalloy et enfin il a l'avantage d'une induction à saturation plus élevée (1.6 T).

Quant à alliage binaire *fer-cobalt* (*FeCo*), bien que présentant un handicap fort vis-à-vis du caractère doux (c'est le moins doux de la série) et de ses caractéristiques mécaniques (c'est un matériau fragile contrairement au FeNi qui est très ductile), comprend des compositions (45 à 70 % en poids de fer) qui possèdent la plus haute densité de flux à saturation qui soit (2.4 - 2.45 T) à température ambiante²¹. En effet, l'ajout du cobalt permet de relever légèrement l'aimantation à saturation du fer élémentaire pur initialement obtenue dans les meilleures conditions (2.2 T) ainsi que sa température de *Curie*. Ils possèdent une bonne perméabilité et résistance ainsi qu'une faible anisotropie magnétocristalline (structure *bcc*)²², bien que plus élevée que celle du FeNi. Les constantes d'anisotropie magnétoélastique y sont également un peu plus élevées¹⁷.

L'alliage ternaire *fer-cobalt-vanadium* ($Fe_{49}Co_{49}V_2$) avec $M_S = 2,4$ T, est l'alliage commercial le plus couramment produit à partir des alliages FeCo²³. Ces matériaux sont appréciés pour leur induction à saturation élevée, mais en raison de la cherté et rareté du cobalt, ils étaient réservés au domaine de l'aéronautique, du spatial et du médical. L'ajout de 2% de vanadium (Permendur) permet d'améliorer énormément les propriétés mécaniques du FeCo et repousser sa limite élastique tout en gardant des propriétés magnétiques intéressantes.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

En pratique, tous ces matériaux et bien d'autres à caractère doux, peuvent avoir des applications variées telles leurs utilisations dans les composants inductifs, les transformateurs d'impulsions et haute fréquence, filtres, capteurs, amplificateurs magnétiques, têtes d'enregistrement et de lecture ...etc. Le choix du matériau dépend de la fréquence d'utilisation dans laquelle la perméabilité est stable et les pertes sont faibles mais dépend aussi de la demande en induction à saturation.

I.2.6.3 Cas des matériaux durs et leurs applications

Les matériaux durs, appelés aussi aimants permanents, sont la classe des ferromagnétiques possédant un fort champ coercitif de valeur supérieure à 10^4 A/m (~ 125 Oe)¹⁵. Ces matériaux, lorsqu'ils sont aimantés, le restent en permanence même après suppression du champ magnétisant. Dans ces matériaux, il faut freiner au maximum le déplacement des parois, on choisit pour cela des matériaux à forte anisotropie et à magnétostriction élevée. On cherche à y créer également des inclusions et des contraintes qui empêchent le renversement de l'aimantation. Cette situation est réalisée dans les quatre familles de matériaux pour aimants permanents qui ont dominé l'essentiel des applications sur le marché actuel et qui sont : les alnico (alliage Al-Ni-Co) et les ferrites durs (oxydes de fer), dans lesquelles la coercivité a été augmentée grâce à leur microstructure et à l'anisotropie de forme, viennent ensuite les alliages à base de terres rares tels que les *samarium-cobalt* (*SmCo*) et les *néodyme-fer-bore* (*NdFeB*), dans lesquels l'anisotropie magnétocristalline rentre en jeu.

I.2.6.3.1 Matériaux à anisotropie magnétocristalline

Ce sont des matériaux qui cristallisent généralement dans des structures uniaxiales telles que le réseau hexagonal ou tétragonal où l'axe de facile aimantation est généralement dirigé suivant l'axe "c". Plusieurs alliages se présentent dans ce cas de figure et selon leur composition ils peuvent être partagés en deux familles : celle des matériaux classiques à base de terres rares et celle des nouveaux alliages sans terre rares.

↪ *Les matériaux classiques à base de terres rares*

Indispensables dans bon nombre d'applications, ces matériaux constitués d'alliages terres

rare – métaux de transition (appelés intermétalliques) – sont dotés de propriétés magnétiques hors normes dont une anisotropie magnétocristalline extraordinairement élevée, procurée par leur structure uniaxiale et le caractère de l'orbital 4f des terres rares qui les composent. Par ailleurs ils possèdent des moments magnétiques élevés et des températures de *Curie* au-dessus de l'ambiante, grâce au caractère 3d des métaux de transition qui les composent. Ils sont utilisés par exemple pour les aimants permanents hautes performances²⁴. Les intermétalliques *SmCo* sont les premiers matériaux magnétiques à base de terres rares qui ont été développés dans les années 1960 et ayant de remarquables performances comme aimants permanents. Ils cristallisent dans une structure hexagonale et leur constante d'anisotropie magnétocristalline atteint la valeur la plus élevée connue, soit $1.7 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ ¹⁷. Ils ont une température de *Curie* élevée de 720 °C (pour *SmCo₅*). Leurs inconvénients sont qu'ils s'effritent ou se cassent facilement et sont extrêmement coûteux. Les *NdFeB*, découverts dans les années 80, sont les aimants les plus puissants actuellement connus. La phase magnétique *Nd₂Fe₁₄B*, la plus performante, appartient au système quadratique dont la constante d'anisotropie magnétocristalline présente une valeur de $4.9 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ¹⁷. Ce composé présente cependant un certain nombre d'inconvénients dont une susceptibilité à la corrosion à cause du fer qu'il contient, une fragilité mécanique et une température de *Curie* assez basse (312 °C)¹⁷, ce qui limite en conséquence son fonctionnement à haute température.

↪ *Les nouveaux matériaux sans terres rares*

Les TR posent deux problèmes majeurs : le premier est leur exploitation minière extrêmement polluante qui rejette des matières acides et radioactives, et le second est géopolitique du fait que le monopole revient à la Chine. Le développement de nouveaux matériaux à forte anisotropie magnétocristalline intrinsèque s'avère donc capital.

Parmi ces nouveaux matériaux, nous citons les alliages métalliques *FePt*, *CoPt*, *FeNi* ou *FeCo* de structure cristallographique tétragonale (du type *bct* ou *L1₀*). D'autres matériaux présentent des propriétés magnétiques dures intéressantes, on cite entre autre les *MnAl*²⁵ et *MnBi*²⁶ qui cristallisent dans un système hexagonal. Ces matériaux ont un produit d'énergie volumique maximal $(BH)_{max}$ important, un champ coercitif considérable, une température de *Curie* élevée et une bonne stabilité chimique et thermique qui peuvent concurrencer les aimants à base de terres rares.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

Les alliages métalliques *fer-platine* ($Fe_{50}Pt_{50}$) et *cobalt-platine* ($Co_{50}Pt_{50}$) existent sous deux formes : la forme désordonnée, douce, de structure cristallographique cubique face centrée (*bcc*) (type A_1) et une phase ordonnée, de structure cristallographique quadratique face centrée (type $L1_0$). Du point de vue des propriétés magnétiques, la phase quadratique ordonnée FePt (ou CoPt) de structure $L1_0$ est la phase intéressante pour obtenir un matériau ferromagnétique dur. Cette structure peut être obtenue après un recuit à température élevée d'environ 600-720 °C de la phase désordonnée^{27,28}. Ainsi, ces alliages magnétiques, $Fe_{50}Pt_{50}$ et $Co_{50}Pt_{50}$, présentent une constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 très élevée de l'ordre de 6.6×10^6 et 4.9×10^6 J/m³ respectivement, grâce, à la fois à la structure anisotrope dans laquelle ils cristallisent et au fort couplage spin-orbite. Ils possèdent donc les plus fortes constantes d'anisotropie connues après l'alliage SmCo₅ et les températures de *Curie* parmi les plus élevées des principaux matériaux magnétiques durs. Ces matériaux sont cependant peu utilisés en raison de la rareté et du coût exorbitant qu'entraîne le métal précieux "Pt" dont le pourcentage est de 50 % atomiques. Toutefois, son utilisation peut être envisagée dans des applications où les quantités de matière requises sont beaucoup moins importantes.

Les alliages *fer-nickel* ($FeNi$) et *fer-cobalt* ($FeCo$), qui sont traditionnellement d'importants matériaux magnétiques doux, peuvent présenter une anisotropie magnétocristalline élevée s'ils sont obtenus dans leur structure quadratique ordonnée $L1_0$. Dans cette structure, la coercivité de ces matériaux augmente pour être du même ordre de grandeur que leurs homologues $L1_0$ -FePt et $L1_0$ -CoPt.

Observée dans les météorites la première fois, la phase ordonnée $L1_0$ du $FeNi$, dit tétrataénite, est formée dans l'univers dans des conditions extrêmes avec un taux de refroidissement lent d'environ 1 kelvin/millions d'années²⁹. Cet aimant dur présente une forte aimantation qui atteint environ 1.6 T, une température de *Curie* supérieur à 500-550 °C²⁹, une constante d'anisotropie magnétocristalline élevée de presque 1.3×10^6 J/m³^{30,31} proche des meilleurs aimants durs à base de terres rares récemment mis au point³². Théoriquement, il est très difficile de produire artificiellement la phase $L1_0$ -FeNi en raison des faibles coefficients de diffusion atomique du Fe et du Ni à proximité de la température de transition entre la phase ordonnée et celle désordonnée

(~ 320 °C)^{29,33}. Cependant, plusieurs travaux ont signalé l'obtention à l'échelle laboratoire de cette structure en optimisant différentes conditions, telles que l'irradiation par des faisceaux à haute énergie³⁴ de films minces constitués de dépôts alternés de monocouches de Fe et Ni³⁵, ou bien par dépôt épitaxial de monocouches de Fe et Ni sur substrat de Cu (100)³⁶.

Quant aux alliages FeCo dans leur structure tétragonale uniaxiale *bct*, il a été prédit, après un calcul théorique par *Burkert et al.*³⁷, qu'une forte déformation structurale de la phase cubique optimisée à un rapport $c/a=1.20-1.25$ et pour des compositions de 50-60 % en Co, permettraient d'atteindre une anisotropie uniaxiale très importante de l'ordre de 1×10^7 J/m³ et une aimantation M_s allant jusqu'à 2.1 T, soit environ deux fois l'anisotropie (4.9×10^6 J/m³) et l'aimantation (1 T) de l'alliage CoPt³⁸. Ainsi les alliages *L1₀*-FeCo pourraient être potentiellement beaucoup plus intéressants que les aimants de pointe actuels³⁹. L'obtention de la phase quadratique peut avoir lieu par induction d'une simple contrainte lors de la croissance épitaxiale sur un substrat approprié. Beaucoup de travaux ont récemment été menés dans cette optique et ont obtenu avec succès des anisotropies magnétocristallines élevées sur des couches minces FeCo déposées sur des substrats Pt (001)⁴⁰, Pd (001)^{41,42}, Rh (001)⁴²⁻⁴⁴ et Ir (001)⁴². Bien que cette méthode ait permis de confirmer l'étude théorique menée par *Burkert et al.*³⁷ sur la déformation tétragonale des alliages FeCo, vu qu'elle a donné des résultats intéressants, elle soulève l'inconvénient d'une relaxation structurale de la couche déposée, qui se produit rapidement avec l'augmentation de son épaisseur⁴⁵. À cet effet, différentes approches ont été adoptées pour maintenir cette distorsion tétragonale stable, comme le dopage avec des éléments tels, C, V, B le W ou encore le N⁴⁶⁻⁴⁹. Par exemple, dans leurs travaux, *kha et al.*⁴⁸ ont constaté que le dopage par B du système cubique FeCo induirait une distorsion tétragonale par l'agrandissement de la distance interatomique, ce qui aurait pour conséquence l'augmentation de l'anisotropie magnétocristalline. De plus, son calcul prédit qu'un $(BH)_{max}$ de 795,7 kJ/m³ et un H_C de 9300 Oe (740 kA/m) peuvent être atteints.

Ces alliages en plein boom, constituent une promesse d'avenir pour le développement d'une nouvelle génération de matériaux exempts de terres rares pour l'enregistrement magnétique³⁷. Leur anisotropie magnétocristalline (MCA de magnetocrystalline anisotropy)

peut être utilisée pour créer des domaines magnétiques avec l'axe facile d'aimantation perpendiculaire au film, stabilisant ainsi la magnétisation dans la direction normale⁵⁰. Ce type de support est communément appelé support d'enregistrement magnétique perpendiculaire (PMR de Perpendicular Magnetic Recording) et utilise l'anisotropie magnétique perpendiculaire pour stocker des bits binaires dans les domaines magnétiques en changeant l'aimantation vers le haut ou vers le bas de la normale au film⁵⁰.

I.2.6.3.2 Matériaux à anisotropie de forme : les nanofils

On a vu dans les sections précédentes que quand un objet magnétique n'est pas parfaitement sphérique mais plutôt de forme allongée, le champ démagnétisant n'est pas égal dans toutes les directions et un axe facile est créé (§1.2.4.3). Son moment magnétique a en conséquence une forte tendance à s'orienter et à rester aligné dans la direction allongée de l'objet. À cet effet, le contrôle de la forme permet l'optimisation des propriétés magnétiques de certains matériaux et ce malgré leurs propriétés à l'état massif (matériaux à anisotropie magnétocristalline faible). Ainsi, une grande anisotropie de forme (rapport d'aspect élevé - cylindre très allongé) peut conduire à des propriétés magnétiquement dures^{51,52} avec des coercivité et rémanence élevées ($M_r = M_s$) très appréciées pour l'enregistrement magnétique perpendiculaire. Il s'agit effectivement d'une idée ancienne, déjà utilisée dans les aimants AlNiCo. Les progrès récents dans la nanofabrication magnétique ont permis de revisiter l'idée et de l'appliquer à d'autres matériaux ayant une faible anisotropie magnétocristalline lorsqu'ils sont sous forme de films minces ou de matériaux massifs tels que le Fe, le Co, Ni ou encore certains de leurs alliages⁵²⁻⁵⁶.

| Les aimants *AlNiCo* composés de Fe, Co, Ni et Al, parus dans les années 30, sont l'un des matériaux durs à anisotropie de forme les plus connus. Le champ coercitif H_C élevé qu'ils présentent est développé à partir de l'anisotropie de forme des précipités ferromagnétiques de FeCo (phase α_1) finement dispersés dans une matrice NiAl non magnétique (phase α_2). En appliquant un champ magnétique pendant l'étape de recuit, une microstructure anisotrope allongée de FeCo peut être obtenue. Ce processus permet de développer des précipités de FeCo allongés et alignés qui possèdent une texture (001) et des H_C atteignant 2040 Oe (162,3 kA/m)^{57,58}. Des recherches théoriques

récentes ont proposé qu'un $(BH)_{max}$ prometteur de 170 kJ/m^3 et un H_C de 3900 Oe ($310,3 \text{ kA/m}$) peuvent être obtenus par l'optimisation des microstructures⁵⁹.

| Les *Nanofils ferromagnétiques* - cas du *FeNi* et *FeCo* : Nous avons déjà parlé dans les sections précédentes de l'intérêt des ferromagnétiques 3d et leurs alliages (forte aimantation et température de *Curie* élevée) ainsi que de la limite qu'ils présentent (faible anisotropie magnétocristalline). L'idée de développer ces matériaux avec une anisotropie de forme est venue avec le développement de la méthode " template " qui utilise des membranes nanoporeuses pour guider la croissance filiforme des éléments métalliques Fe, Co, Ni et leurs alliages. Ces matériaux ont ainsi suscité un plus grand intérêt pour le développement de matériaux à très grande anisotropie de forme obtenue grâce aux diamètres de l'ordre de quelques nanomètres et des longueurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres (rapport d'aspect très élevé). Dans ces matériaux, la direction de l'aimantation dans les nanofils magnétiques est généralement dominée par la contribution de l'anisotropie de forme. En effet, à moins d'introduire quelques paramètres (éléments d'ajout, torsion à haute pression, recuit sous champ ...etc), en comparaison avec la constante d'anisotropie de forme des nanofils FeCo et FeNi (de l'ordre de 10^5 J/m^3), la contribution de l'anisotropie magnétocristalline est négligeable, avec une constante de l'ordre de 10^4 J/m^3 ⁶⁰ et cela en raison de la nature polycristalline de ces alliages⁶¹. Dans leurs travaux, *Qin et al.*⁵⁶ ont rapporté dans le cas de l'alliage FeCo recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, une coercivité aussi élevée que 2800 Oe et une rémanence d'environ 0.9 selon l'axe facile parallèle à la direction de croissance des nanofils et dont les valeurs sont beaucoup plus élevées que celles du Co et Fe purs. *Han et al.*⁶², quant à eux, ont obtenu des alliages présentant une anisotropie magnétique principalement dominée par l'anisotropie de forme et ont enregistré des champs coercitif de 504, 577 et 1443 Oe pour le Fe, Fe₅₀Co₅₀ et Co ainsi que des rémanences de 0.34, 0.41 et 0.92 respectivement. Dans le cas du FeNi, *Almasi Kashi et al.*⁶³ ont rapporté des coercivités qui varient de 1000 à 1700 Oe en fonction de la composition des alliages élaborés. Dans un autre travail publié en 2013, *Almasi Kashi et al.*⁶⁴, ont constaté que la coercivité et la rémanence varient aussi en fonction de la longueur des nanofils. Les résultats obtenus sont tels que la coercivité diminue de

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

1050 à 705 Oe et la rémanence de 0.65 à 0.46 lorsque la longueur augmente d'environ 2 à 14 μm .

L'avantage des matériaux à anisotropie de forme et dont le rapport d'aspect est élevé, est qu'ils peuvent présenter une grande stabilité thermique car l'anisotropie de forme dépend moins de la température que l'anisotropie magnétocristalline⁶⁵ ; de plus, l'assemblage des nanofils selon un alignement parallèle dans des membranes en densité élevée, peut permettre de concevoir des aimants anisotropes qui trouvent une adaptation dans diverses applications. Ces avantages sont surtout prometteurs pour produire de nouveaux aimants pour l'enregistrement magnétique perpendiculaire haute densité, bien que certaines questions restent à résoudre telle la taille des objets qui devrait être très petites pour que les processus de retournement de l'aimantation ne forment pas de domaines magnétiques ou encore l'assemblage le plus régulier et le plus homogène (en matière de composition et taille) possible dans les supports poreux. En effet, bien que pour un fil individuel, l'anisotropie de la forme permet d'orienter l'aimantation parallèlement à l'axe des nanofils (effet du champ démagnétisant H_{dem}), dans le cas d'un réseau de nanofils, il faut tenir compte de l'interaction magnétostatique entre les fils (H_{dip}) qui peut modifier considérablement les propriétés magnétiques globales du réseau^{66,67} et changer la direction de l'aimantation de parallèle à perpendiculaire. Effectivement, les mesures magnétiques ont été pour la plupart du temps effectuées sur des ensembles macroscopiques de nanofils, maintenus dans leur matrice de croissance, en utilisant des techniques de résonance ou de magnétométrie. Les propriétés des nanofils individuels et du matériau constitutif sont souvent déduites de ces mesures, et donc dissociées de l'effet des interactions dipolaires inter-fils. La compréhension de ces interactions est essentielle dans le domaine des nanofils magnétiques. Elles sont à la fois importantes et complexes à aborder en raison de leur longue portée par rapport, par exemple, aux interactions d'échange⁶⁸.

↪ *Interactions dipolaires dans un réseau dense de nanofils – effets collectifs*

Dans un ensemble macroscopique de nanofils encastrés dans une matrice de dépôt nanoporeuse et dans le cas où leur aimantation est uniformément saturée le long de la direction verticale positive (axe facile), ces derniers vont se comporter comme des dipôles

magnétiques. Le champ magnétique généré par chaque nanofil entre en interaction avec celui généré par ses voisins via une action de couplage. Cette interaction peut être modélisée à partir de considérations magnétostatiques. Premièrement, cette interaction est de longue portée et essentiellement perpendiculaire à l'axe des nanofils. L'anisotropie perpendiculaire de chaque nanofil individuel ainsi entouré sera réduite ou annihilée sous l'influence d'un champ d'interaction dipolaire moyen de direction opposée à son aimantation qui, de par sa configuration (**Fig. I.14-a**), peut être vu comme le champ démagnétisant d'une couche magnétique infinie ($4\pi M_s$), pondéré par la fraction volumique des nanofils, autrement dit par la porosité de la membrane $P^{54,55,69-71}$.

$$H_{\text{dip-moyen}} (\uparrow) = -4\pi M_s \times P \quad (\text{cgs}) \quad (\text{éq. I. 19})$$

La porosité P se définit comme le rapport du volume magnétique sur le volume total (soit $P = 0$ pour un fil isolé, et $P = 1$ pour un film continu).

$$P = \frac{\pi (2r)^2}{2\sqrt{3} D_{\text{int}}^2} \quad (\text{éq. I. 20})$$

avec : r : le rayon des pores

D_{int} : la distance inter-pore

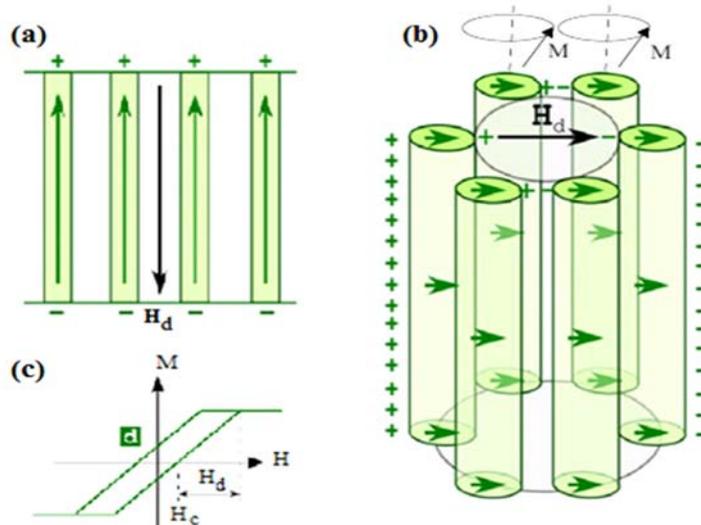


FIGURE I.14. Schéma des champs dipolaires dans les réseaux. Réseau magnétisé uniformément le long de la direction verticale positive, donnant naissance à un champ dipolaire, qui est déstabilisant, et dont le champ moyen est exactement le long de la direction opposée (a). Précession uniforme de l'aimantation. La périphérie des NF's est en permanence légèrement polarisée, créant ainsi un champ d'interaction dipolaire contrebalançant le champ magnétostatique de chaque fil (b). Courbe d'aimantation résultante du réseau de nanofils sous l'effet des interactions dipolaires (c)⁶⁸.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

La seconde source d'interaction dipolaire à tenir en compte vient des charges créées en périphérie des nanofils suite à la précession de l'aimantation (**Fig. I.14-b**). L'inclinaison de l'aimantation par rapport à l'axe des nanofils va induire une légère polarisation des fils sur leur périphérie. Il en résulte un champ d'interaction dipolaire qui est aussi assimilé à un champ démagnétisant, contrebalançant et réduisant le champ magnétostatique de chaque fil et pondéré par la porosité de la membrane^{54,55,69-71}. Cette autre contribution est exprimée par la relation :

$$H_{\text{dip-dém}}(\rightarrow) = -2\pi M_s \times P \quad (cgs) \quad (\text{éq. I. 21})$$

Finalement, en regroupant ces deux contributions à l'interaction dipolaire dans une seule et même expression (**éq. I.22**), nous définissons le "champ d'interaction dipolaire" tel que :

$$H_{\text{dip}} = -6\pi M_s \times P \quad (cgs) \quad (\text{éq. I. 22})$$

L'effet de cette interaction dipolaire collective est d'incliner le cycle d'hystérésis du réseau de nanofils comme dans la **figure I.14-c**, bien que le cycle d'un seul nanofil soit carré. En d'autres termes, cela revient à basculer l'aimantation globale perpendiculairement aux fils, malgré que l'aimantation dans chaque fil soit parallèle à son axe.

L'inconvénient des modèles de calcul ci-dessus est qu'ils ne tiennent pas compte de l'effet de la longueur L des nanofils, mais uniquement de la porosité P (c'est-à-dire du diamètre des pores -donc des nanofils et de la distance inter-fils). Une autre approche pour le calcul de l'anisotropie effective en présence des interactions dipolaires a été développée par *Grimsditch et al.*⁷² sur des particules de fer en assimilant chaque particule à un dipôle magnétique de moment : $m = M_s V$, où M_s est l'aimantation à saturation de la particule et V son volume. Ce modèle est ensuite repris par *Strijkers et al.*⁶⁶ pour analyser des réseaux de nanofils de Co.

En raisonnant de la même manière que ci-dessus et en tenant compte du volume des nanofils (donc de la longueur L des fils), l'anisotropie effective due aux interactions dipolaires peut être exprimée comme suit :

$$H_{dip} = -\frac{6.3\pi M_S L r^2}{D_{int}^3} \quad (\text{éq. I. 23})$$

avec : $V = L\pi r^2$: volume des nanofils
 D_{int} : distance inetr-fils.

Le champ d'anisotropie effectif (H_{A-eff}) en présence de l'anisotropie de forme (H_{dem}) et des interactions dipolaires (H_{dip}) devient :

$$H_{A-eff} = H_{dem} + H_{dip} = 2\pi M_S - \frac{6.3\pi M_S L r^2}{D_{int}^3} \quad (\text{éq. I. 24})$$

La compétition entre le champ démagnétisant H_{dem} qui tend à orienter les moments parallèlement à l'axe des fils et le champ dipolaire H_{dip} qui tend à orienter les moments dans la direction perpendiculaire, est bien mise en évidence en fonction de tous les paramètres géométriques de fils. Dans ce modèle, *Strijkers et al.*⁶⁶ ont montré dans leurs travaux, que l'axe de facile aimantation peut basculer de parallèle aux fils pour de faibles longueurs, à perpendiculaire pour des fils longs.

Notons qu'en présence des autres termes d'anisotropie (anisotropie magnétocristalline, anisotropie magnétoélastique), le champ d'anisotropie effectif total s'exprime comme :

$$H_{A-eff} = 2\pi M_S - \frac{6.3\pi M_S L r^2}{D_{int}^3} + H_{mc} + H_{me} \quad (\text{éq. I. 25})$$

Où : H_{mc} : est le champ d'anisotropie magnétocristalline qui dépend de la structure cristalline, de l'orientation cristallographique et de la composition du matériau, fera basculer l'aimantation des cristaux dans le sens favorable de l'axe facile aimantation, et cela dépendra donc de la manière dont les cristallites sont orientées à l'intérieur des fils.

H_{me} : est le champ d'anisotropie magnétoélastique qui dépend des contraintes mécaniques entre la matrice d'alumine et les nanofils.

Ainsi, le comportement magnétique et la forme de la courbe d'aimantation d'un réseau de nanofils résultera d'une compétition entre les différents termes mentionnés ci-dessus.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

Ce modèle a été utilisé pour justifier qualitativement l'effet des interactions dipolaires dans plusieurs études de réseaux de NF's magnétiques^{67,73-75}. C'est ce modèle que nous avons utilisé également dans le cadre du présent travail.

En conclusion, les deux prédictions ci-dessus, à savoir l'élaboration d'alliages *FeNi* et *FeCo* à anisotropie magnétocristalline (type *L10* ou *bct*) ou à anisotropie de forme (nanofils), afin d'obtenir un éventuel caractère magnétique semi-dur à dur, et une aimantation perpendiculaire, ont retenu notre attention dans ce travail de thèse. Il s'agit donc d'élaborer ces derniers dans leur phase équiatomique, en forme de nanofils encastrés dans des membranes d'alumine dans le but d'évaluer l'anisotropie de forme résultante. Nous avons rajouté un élément, le vanadium (V) et analysé son effet sur la structure cristalline et les propriétés magnétiques des nanofils d'alliage ternaire ainsi obtenus. Les détails sur les propriétés de ces alliages et leurs élaborations seront donnés dans les sections suivantes.

I.3 Les alliages fer-nickel et fer-cobalt

Les alliages ferromagnétiques présentent une grande variété de composition dont les propriétés magnétiques sont nombreuses et en général largement meilleures que celles des métaux purs qui les composent. C'est pourquoi, la préparation d'alliages magnétiques de composition appropriée est un sujet d'intérêt immense et d'une importance pratique. L'utilisation des alliages binaires ou ternaires augmente nettement la possibilité de satisfaire une variété d'application importante.

I.3.1 Propriétés physico-chimiques du fer, cobalt et nickel

Les trois éléments fer, cobalt et nickel dans l'ordre, sont la triade des éléments chimiques ferromagnétiques successifs dans le tableau de *Mendeleiev*. Cette situation fait que leurs propriétés physiques et chimiques sont similaires, comme par exemple l'exception d'être les seuls ferromagnétiques à la température ambiante. Quelques propriétés sont présentées dans le tableau **I.1**.

TABEAU I.1.
 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU FER, DU COBALT ET DU NICKEL^{76,77}.

	Fer	Cobalt	Nickel
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3 ⁷ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique (Z)	26	27	28
Rayon atomique (Å)	1.26	1.25	1.24
Point de fusion (°C)	1535	1682	1453
Densité à 22°C	7.9	8.2	8.9
Résistivité à 20 °C (10 ⁻⁸ Ωm)	10	8	7.8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	1131	361
Polarisation à saturation J _S (T)	2.19	1.82	0.65
Potentiel redox E [°] _{M²⁺/M (V)}	-0.44	-0.27	-0.25

I.3.2 Structures cristallographiques et diagrammes de phases

Le fer, le cobalt et le nickel, comme déjà précisé plus haut, sont des éléments ferromagnétiques à température ambiante. Que les alliages binaires (en particulier le FeNi et FeCo) qui en découlent soient aussi ferromagnétiques ne surprend pas ; seulement, leur nature montre différents comportements dépendant de leur composition en éléments majeurs qui va définir complètement la structure cristallographique (*bcc*, *fcc* ou *hc*) et les caractéristiques intrinsèques du matériau, telles que l'énergie d'échange, aimantation à saturation, point de Curie, résistivité électrique et thermique, énergies d'anisotropie...etc. On s'intéressera alors dans cette partie, à la compréhension des diagrammes d'équilibre de phases des alliages binaires FeNi et FeCo et à la présentation des différentes structures cristallines en fonction de la teneur en Ni ou Co respectivement et de la température.

I.3.2.1 Le système FeNi

Le nickel est un métal qui cristallise dans une structure cubique faces à centrées (*fcc*) et le fer dans une structure cubique centrée (*bcc*) à basse température. Ainsi, l'ajout du nickel au fer va constituer un alliage avec différentes structures cristallographiques. De

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

ce fait, les alliages riches en fer cristallisent dans un réseau prédominant *bcc* (α) alors que les alliages riches en nickel cristallisent dans un réseau prédominant *fcc* (austénites- γ) ; en situation intermédiaire et pour les alliages presque équi-atomiques, les phases mixtes *fcc* et *bcc* peuvent être toutes les deux présentes^{78,79}.

Plusieurs versions de diagramme de phases du FeNi ont été proposées sur une échelle de température allant de 1600 °C jusqu'à des valeurs basses inférieures à 400 °C⁸⁰⁻⁸², la construction a été fondée sur des travaux théoriques et expérimentaux existant dans la littérature. Nous présentons l'une d'entre elles sur la **figure I.15**.

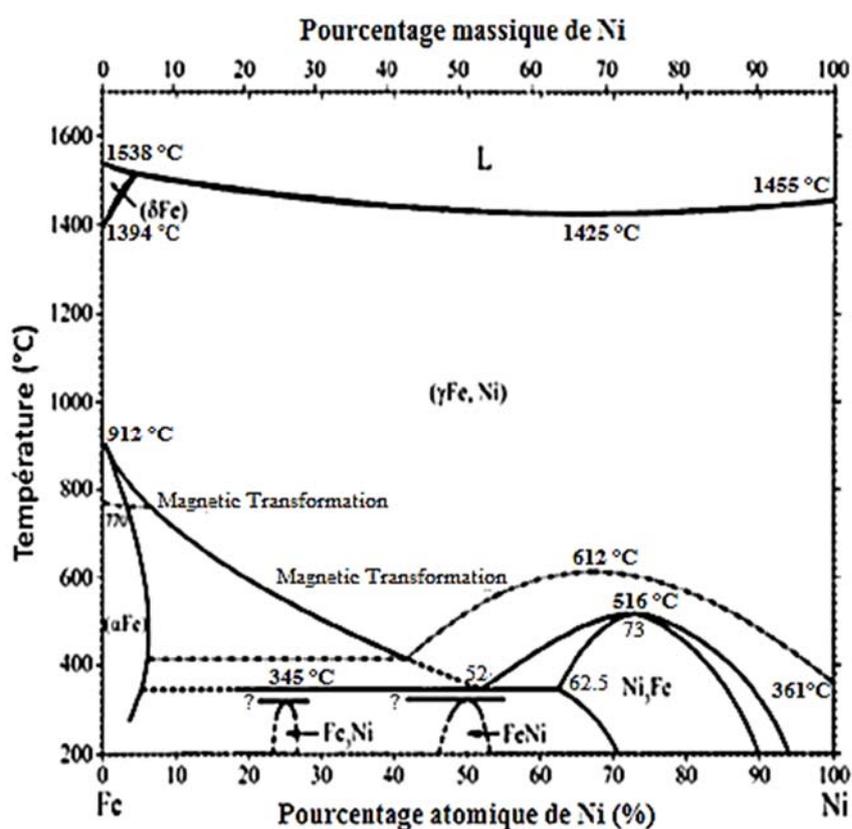


FIGURE I.15. Diagramme de phases du système FeNi⁸⁰.

D'une manière générale, les principales caractéristiques du diagramme de phases depuis les hautes températures aux plus basses existantes, sont :

- dans le domaine des hautes températures, le diagramme est marqué par la présence d'une solution solide γ -(Fe,Ni) de structure *fcc* existant pour toute la gamme de

concentrations en Ni. La limite avec la phase liquide admet un minimum autour de 1425 °C pour une concentration en Ni égale à 66 %⁸¹;

- pour de très faibles teneurs en Ni, on note l'existence des deux phases α -Fe à basses températures et δ -Fe à très hautes températures ayant des structures *bcc*. Dans cette zone du diagramme riche en fer et pour des concentrations en Ni allant jusqu'à 34%, des transformations martensitiques $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ à caractère non diffusif ont été répertoriées. Des transitions paramagnétiques (PM)-ferromagnétiques (FM) se produisent en diminuant la température. La première concerne la phase α -Fe pour $T_c = 770$ °C. La deuxième est la transition $\gamma\text{-(Fe,Ni)}_{PM} \rightleftharpoons \gamma\text{-(Fe,Ni)}_{FM}$ dont la température de Curie augmente de 361 °C dans le Ni pur à 612 °C pour une concentration en Ni de l'ordre de 66% puis décroît en diminuant la concentration du nickel dans le fer⁸³ pour augmenter de nouveau à partir d'environ 42 % en Ni.
- le diagramme de phases montre aussi une transformation de type ordre-désordre à basse température donnant, à partir d'une solution solide *fcc* désordonnée du type *A1*, des structures ordonnées du type *L1₂* (Fe₃Ni) et *L1₀* (FeNi). En effet, il est admis qu'à basse température (inférieures à 400 °C), l'équilibre thermodynamique de ce système nécessite des temps très longs pour qu'il soit atteint à cause de la diffusion lente du Ni dans le FeNi^{29,84}. Pour cette raison il présente des incertitudes qui affectent toujours les stabilités relatives des différentes phases, ce qui justifie le fait que la partie basses températures des diagrammes construits, soit basée sur des théories abstraites ou des calculs thermodynamiques. Ainsi, et afin de déterminer les frontières entre les phases du diagramme à basse température, Reuter et al.⁸⁵ ont par exemple étudié la microstructure et la composition chimique des phases présentes dans les météorites métalliques, qui sont essentiellement des alliages binaires FeNi avec une concentration d'environ 0 et 55 en wt.% en Ni.

Nous présentons dans **la figure I.16** quelques structures cristallographiques qui diffèrent, à la fois, par leurs structures et par leurs états magnétiques tels la *L1₂* pour le Fe₃Ni, la *B₂* et *L1₀* pour le FeNi.

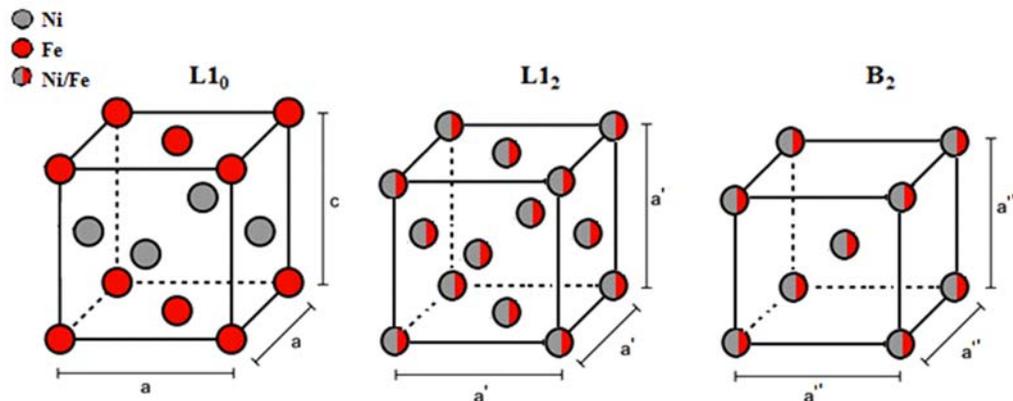


FIGURE I.16. Structures cristallographiques des alliages ordonnés : FeNi ($L1_0$ -tétragonale), Fe₃Ni ($L1_2$ -cfc) et FeNi (B_2 -bcc).

I.3.2.2 Le système FeCo

Dans le cas de l'alliage FeCo, dont le diagramme d'équilibre est présenté sur la **figure I.17**⁸⁶, l'ajout du cobalt au fer va aussi bien constituer un alliage avec différentes structures cristallographiques. De manière générale, deux principaux domaines sont présents : un domaine où l'on trouve la phase austénitique γ de structure fcc pour des températures comprises entre ~ 940 °C et ~ 1500 °C et un domaine ferritique se décomposant en deux : une phase α (A_2) de structure bcc , pour des températures comprises entre 720 °C et 940 °C pour le Fe-49%Co et entre 520 °C et 935 °C pour l'alliage Fe-27%Co, et une phase α_2 ordonnée de structure B_2 (bcc - type CsCl) pour des températures inférieures à 710 - 720 °C pour le Fe-49%Co et ~ 540 °C pour le Fe-27%Co (limite avec la phase A_2).

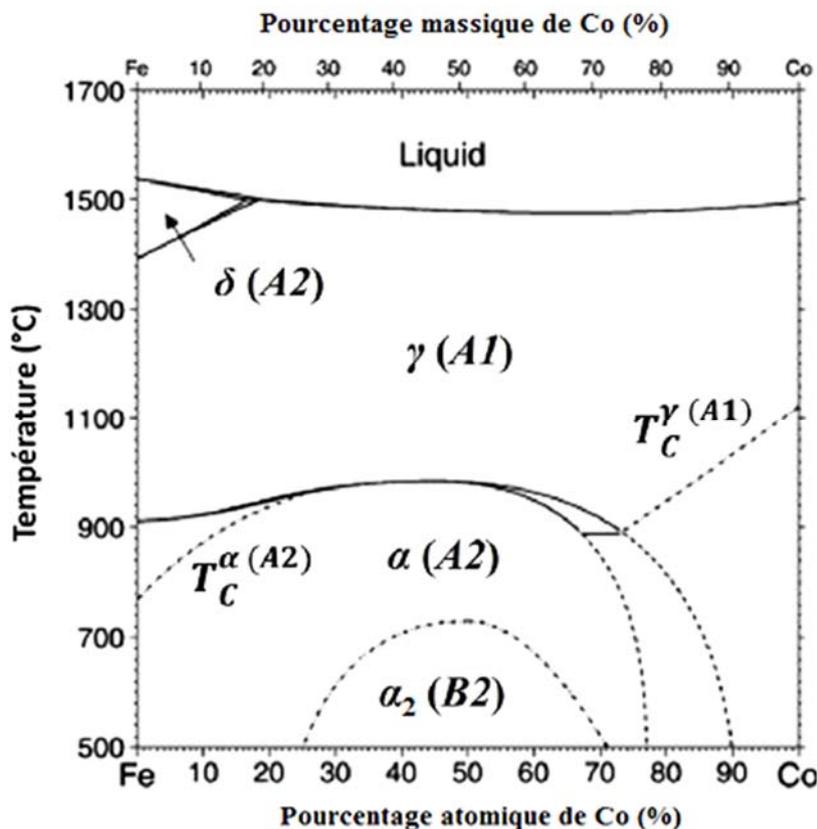


FIGURE I.17. Diagramme de phases de l'alliage FeCo en fonction du pourcentage atomique de Co⁸⁶.

L'alliage FeCo équi-atomique subit par exemple une réaction de transition ordre ($B2$) \rightleftharpoons désordre ($A2$) à la température d'environ 720°C. À cette température, la structure bcc ($A2$) désordonnée qui est composée, soit de mailles dont les sites sont occupés par des atomes de Fe, soit de mailles dont les sites sont par contre occupés par des atomes de Co, se réarrange en structure $B2$ ordonnée, où un atome de Fe (ou un atome de Co, respectivement) occupe le centre de la maille et les atomes de Co (ou les atomes de Fe, respectivement) occupent les sommets de la maille bcc . Les propriétés magnétiques de l'alliage FeCo varient légèrement suivant le type de phase adoptée.

Notons que ce diagramme de phases ne cite pas du tout la phase quadratique FeCo- $L1_0$; cela pourrait être expliqué par le fait que cette phase n'est obtenue que dans certaines conditions particulières (comme dans le cas du FeNi).

Sont présentées dans **la figure I.18** les structures cristallographiques possibles du FeCo, soit, les structures $L1_0$ (tétragonale), α_2 ($B2$) et α ($A2$).

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

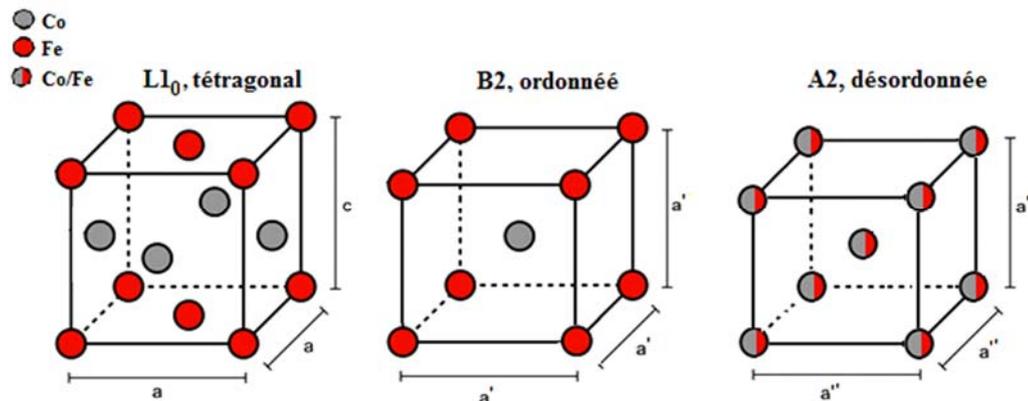


FIGURE I.18. Structures cristallographiques des alliages : FeCo ($L1_0$ -tétragonale), FeCo ($B2$, ordonnée-bcc) et FeCo ($A2$, désordonnée-bcc).

I.3.2.3 Motivation de l'étude des composés du type FeCoV

L'ajout d'une quantité allant jusqu'à 2% de vanadium, dans l'alliage binaire FeCo, est connu sous le nom de 2V-Permendur. Cet alliage à caractère magnétique doux, est surtout apprécié depuis très longtemps pour l'amélioration des propriétés mécaniques du FeCo, matériau trop fragile, et cela, sans que ses propriétés magnétiques ne soient détériorées. Des caractéristiques souvent appréciées pour des applications où une induction à saturation importante et une perméabilité relative élevées sont recherchées.

Notons aussi, que depuis le développement historique, au début du 20^{ème} siècle, des alliages à aimants permanents à base de fer-cobalt-vanadium avec 50-52% Co et 5-13% V, appelés "vicalloys"²¹, l'engouement de la part de la communauté scientifique vis-à-vis de ces matériaux a grandi vu leur potentiel technologique comme une alternance au développement de nouveaux matériaux durs exempts de terres rares. Ces alliages magnétiques, ont en effet révélé qu'ils appartiennent au groupe des matériaux magnétiques semi-durs⁸⁷. Cette dureté magnétique est encore sujette à de nombreuses discussions au sein de la communauté scientifique pour comprendre l'origine de sa haute coercivité⁴⁶.

Par exemple, les caractéristiques de ces aimants ont été expliquées, d'après Kimura⁸⁸ en 1963, par une anisotropie magnétique uniaxiale qui peut être induite soit par l'anisotropie de forme, soit par l'anisotropie de déformation de l'échantillon. Oron et al.⁸⁹ ont aussi en 1967, rapporté le rôle de l'anisotropie de forme dans la formation de la dureté magnétique du vicalloy mais aussi d'une possible contribution induite par l'anisotropie cristalline.

Beaucoup d'autres travaux, consacrés à l'étude de la nature de leur état de haute coercivité^{46,87,90-92}, ont lié surtout cette coercivité aux transformations de phases dans ces alliages.

De manière générale, les alliages FeCo à 50% de cobalt avec une faible addition de vanadium (<2%) sont définis comme des matériaux cristallins monophasés de type α (cubique centré) à température ambiante. Si la quantité de vanadium est portée au-dessus de 3% environ lors de la fabrication, il peut se produire à des températures moyennes (600 à 700 °C) une précipitation de la phase γ (cubique à faces centrées) qui conduit à un durcissement magnétique de l'alliage (augmentation du champ coercitif). Plus les additions de vanadium sont élevées, plus la quantité de phase γ précipitée au cours du recuit peut-être élevée et le champ coercitif grand⁹³.

La corrélation entre les changements de propriétés magnétiques et la transition d'ordre-désordre a d'abord été rapportée dans l'alliages commercial FeCo-2.5%V par plusieurs études⁹⁴⁻⁹⁷. *Clegg et Buckley*⁹⁴ ont montré une augmentation d'environ (4%) du moment magnétique à saturation pour la phase *B2* ordonnée ainsi qu'une anisotropie légèrement supérieure.

Puis, dans les alliages à quantité élevée en V, *Zakharov et al.*⁸⁷ ont étudié, par les méthodes dilatométrique et magnétométrique, les mécanismes qui se produisent dans l'alliage fer-cobalt-vanadium avec 52% de Co et 7% de V (vicalloy) lors d'un recuit à 1000 °C suivi d'un refroidissement. Il a été constaté que lors du chauffage, deux transitions de phase se produisent dans l'alliage, à savoir, une transition du type *B2* dans la phase α et une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ polymorphe, dont les intervalles de température de transitions diffèrent considérablement. Une analyse sur la dépendance de la coercivité par rapport à la température de recuit a montré que les valeurs maximales de H_C correspondent aux températures d'ordre dans la phase α . Ils ont donc supposé que le processus de retournement de l'aimantation dans l'alliage testé était lié au déplacement des parois des domaines ferromagnétiques et à leur piégeage dans les parois antiphase lors de la transition du type *B2*.

D'autres auteurs se sont plutôt intéressés à la transition de la phase *B2* vers la phase quadratique (*bct-L10*). En effet, comme discuté dans la section précédente (§ 1.2.6.3.1), selon *Burkert et al.*³⁷, si la constante d'anisotropie effective K_u du FeCo pouvait être

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

augmentée à une valeur suffisamment élevée, grâce à l'obtention de la phase tétragonale centrée (*bct-L10*), on pourrait obtenir l'un des aimants permanents les plus puissants avec une constante d'anisotropie uniaxiale des plus élevées de l'ordre de $1 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ ^{37,98-100}.

En effet, le réseau *bct* est généralement considéré comme une structure intermédiaire entre les réseaux *bcc* et *fcc*. Cette relation est connue sous le nom de *transformation de Bain* (*bcc-bct-fcc*), qui se produit généralement dans les matériaux martensitiques^{101,102}. À cet égard, la transformation *bcc-bct-fcc* peut être liée au rapport constant unifié *c/a*; le *c/a* du réseau *bcc* est de 1.0 et celui du réseau *fcc* est de $\sqrt{2}$ ⁴⁶. Dans le diagramme de phases d'équilibre construit pour FeCo (**Fig. I.17**), la phase *fcc* (*A1*) est stable à des températures supérieures à 940 °C. Sa transformation en phase *bcc* se produit à une température inférieure et conduisant à la formation de la structure *bcc* ordonnée (*B2*) à des températures en dessous de 730 °C sans aucune indication d'une production intermédiaire de la structure *bct*. Cependant, si l'on considère la *transformation de Bain*, cette structure *bct* peut être enfin considérée et deux méthodes peuvent être utilisées pour la stabiliser: (i) appliquer une contrainte uniaxiale au réseau FeCo via des effets épitaxiaux et (ii) ajouter un troisième élément à la structure FeCo⁴⁶. Beaucoup de travaux utilisant ces deux méthodes ont été cités dans la section précédente (§ I.2.6.3.1).

Dans une étude menée par *Takahashi et al.*¹⁰³, ces derniers ont élaboré par la méthode de pulvérisation cathodique, des films minces (2-50 nm) de deux alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{V}_{0.1}$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.9}\text{V}_{0.05}\text{C}_{0.05}$, déposés sur un substrat du type MgO/Rh. Le vanadium a été utilisé comme troisième élément d'additif en raison de sa capacité à former une solution solide *bcc* autour d'amas de $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ et qui a ensuite été transformée en phase *fcc* par l'augmentation de la teneur en V (à 10%). Ainsi, une stabilisation de la phase *bct* devait se produire à la frontière entre les phases *bcc* et *fcc*. Rappelons aussi que le mécanisme de durcissement magnétique de ces vicalloys n'a pas encore été entièrement élucidé. Cinq facteurs possibles peuvent être envisagés pour expliquer ce mécanisme : (i) épingle les parois du domaine au niveau de précipités non magnétiques ou aux limites d'antiphase *B2*, (ii) anisotropie de forme de la phase *bcc*, (iii) anisotropie induite par la contrainte, (iiii) anisotropie magnétique des aiguilles martensitiques et (v) anisotropie magnétique des précipités *bct* ordonnés *B2*⁴⁶. Les résultats de leur étude, ont montré qu'ils avaient obtenu des propriétés magnétiques semi-dures des vicalloys qui pouvaient être

principalement attribuées au cinquième facteur, soit : la présence de précipités ou d'amas déformés en phase tétragonale.

Dans une étude similaire, *Hasegawa et al.*⁴⁶ ont étudié la transformation de la structure *bcc* en la structure *fcc* par la formation intermédiaire de structure *bct* et ce, par addition de vanadium (V) et d'azote (N) à l'alliage Fe₅₀Co₅₀ obtenu par pulvérisation cathodique. La structure *fcc* de l'alliage (Fe_{0.5}Co_{0.5})_{90-x/2}V_{10-x/2}N_x) a été stabilisée après ajout au (Fe_{0.5}Co_{0.5})₉₀V₁₀ de teneurs en N suffisamment grandes ($x \geq 5,5$ at.%). La structure *bct* avec $1,05 < c/a < 1,30$ a été obtenue dans la plage de $1,0 < x < 5,5$ at.%. De leurs résultats, une stabilité élevée à une épaisseur du film de 100 nm est réalisée et ce, même après le dépôt sur le substrat de SiO₂ amorphe. Ils suggèrent ainsi une possible utilisation dans des systèmes massifs. La composante d'axe facile aimantation perpendiculaire a été observée dans la plage de $1,7 \leq x \leq 2,2$ at.% avec un maximum de K_u d'environ $1,24 \times 10^6$ J/m³. Cette valeur élevée de K_u obtenue dans leur étude a été attribuée à l'anisotropie magnétocristalline causée par la distorsion tétragonale.

I.3.3 Voies de synthèses des nanofils

Le présent travail est voué, comme précisé auparavant, à la fabrication de réseaux de nanofils ferromagnétiques FeNi, FeCo et FeCoV. Grâce à des méthodes d'élaboration contrôlées, diverses caractéristiques de ces nanomatériaux peuvent être maîtrisées comme, par exemple, la taille, la longueur, la composition ou encore la densité. La prise en main de tous ces paramètres est indispensable pour comprendre et maîtriser leurs propriétés physiques et chimiques, en vue de leurs diverses applications.

La croissance de nanofils peut être réalisée de manières variées et très différentes et ce, grâce à de nombreuses voies de synthèse. Ces méthodes peuvent être classées en deux grandes catégories : la voie physique et la voie chimique. Ces techniques sont présentées succinctement ci-dessous en s'intéressant particulièrement aux méthodes aboutissant à des nanostructures magnétiques du type 1D (nanofils ou nanotubes).

I.3.3.1. Dépôts physiques en phase vapeur

La pulvérisation cathodique ou dépôt en phase vapeur, plus couramment appelé PVD pour *Physical Vapor Deposition*, est un procédé qui consiste à faire passer un matériau en phase vapeur, soit en arrachant des atomes ou des agrégats par bombardement ionique, soit en le chauffant. Ces derniers viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Dans le cas des techniques de bombardement ionique, l'extraction des ions peut se faire soit par polarisation négative du matériau (pulvérisation cathodique ou directe), soit par accélération d'un faisceau d'ions dirigé vers le matériau (pulvérisation sous faisceau d'ions, ou pulvérisation indirecte). Le chauffage peut quant à lui être réalisé soit par effet Joule, soit par jet d'électrons. Il existe également d'autres techniques de dépôt par voie physique, tel que l'ablation laser pulsé (PLD de Pulsed Laser Deposition), où un faisceau laser est focalisé sur la cible du matériau à déposer. S'ensuit l'évaporation d'atomes ou molécules qui viennent se déposer sur un substrat en regard. Généralement, c'est le type du substrat sur lesquels sont pré-déposés des précurseurs ou des catalyseurs (nanoparticules métalliques, couches granulaires d'oxydes intermédiaires ...etc.), qui favorisent la croissance allongée des matériaux et qui identifient, selon leurs natures, les caractéristiques des nanofils en plus des conditions d'élaboration telle la pression, la température ...etc. Il existe plusieurs travaux qui utilisent ces techniques pour l'élaboration de nanomatériaux magnétiques^{74,104-108}.

I.3.3.2. Dépôts chimiques en phase vapeur

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, ou "Chemical Vapour Deposition" (CVD), consiste à déposer une couche de solide (Deposition) à partir des réactifs introduits sous la forme gazeuse (Vapour). Cette technique est caractérisée par l'existence d'une réaction chimique, qui produit le matériau final à partir de la transformation des réactifs introduits dans la phase gaz (Chemical Vapour)¹⁰⁹. La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800-1400 °C. Cependant, des techniques dérivées peuvent être utilisées pour réduire considérablement la température de travail et ce en abaissant la

pression de travail (on parle alors de "Low-Pressure Chemical Vapour Deposition" (LP-CVD)), ou en utilisant des précurseurs "Métallo-Organiques" (MOCVD). Ces métallo-organiques sont des composants pour lesquels un atome d'un élément (Zn, Al, Ga, Si, As, ...etc.) est lié à un ou plusieurs atomes de carbone d'un groupe hydrocarbure organique. Ces précurseurs se décomposent en général à une température peu élevée, c'est-à-dire inférieure à 500°C. Toutes ces techniques, en dépit de leur diversité, accomplissent la même fonction mais dans des conditions de température, de pression et de chimie différentes.

Pour cette méthode de fabrication, les nanofils sont obtenus par croissance, c'est-à-dire agrégation de matière, grâce à l'utilisation de catalyseurs. Ces derniers, jouent un double rôle dans la croissance de nanofils : *i*) ils constituent un site privilégié sur lequel la réaction chimique d'apport de matière est plus rapide qu'ailleurs et dans lequel les matériaux se concentrent à l'interface de croissance, *ii*) la sélection d'une direction de croissance particulière, comme le cas d'une direction cristallographique pour les matériaux cristallins, par laquelle le matériau déposé prend la forme d'une colonne solide, appelée "fil".

Enfin, ces procédés, tout comme ceux cités ci-dessus, sont donc utilisés pour obtenir des nanostructures. L'inconvénient de ces techniques réside dans le fait que les nanostructures obtenues ne sont pas très régulières et il n'est pas évident d'obtenir des nanofils (ou nanotubes) avec des géométries bien contrôlées (diamètre et longueur des nanofils ...etc).

I.3.3.3. Dépôt chimique autocatalytique

Le processus de dépôt d'électrolyse sans courant (dépôt autocatalytique ou electroless) est également l'une des techniques utilisée pour la croissance des nanofils et des nanotiges¹¹⁰⁻¹¹³. C'est un procédé autocatalytique dans lequel le substrat (membranes poreuses) développe un potentiel dans un bain de dépôt contenant des ions métalliques à réduire et ce, sans utilisation d'énergie électrique. C'est en fait un processus de dépôt chimique qui implique l'utilisation d'un agent chimique réducteur approprié, un agent complexant, un stabilisateur ou d'autres composants pour recouvrir, avec le matériau à déposer, la paroi des pores puis se poursuit vers l'intérieur¹¹⁴. L'un des avantages de cette technique, est qu'elle n'exige pas que les substrats ou les matériaux à déposer soient

électriquement conducteurs et permet l'absence d'effets de bord. La longueur des nanofils ou des nanotiges dépend uniquement de la longueur des canaux ou des pores de dépôt. La variation du temps de dépôt entraînerait une épaisseur de paroi différente des nanotubes et un dépôt prolongé n'aboutit que très rarement à des nanofils. Cependant, ce procédé de dépôt chimique est lui-même instable. Sa stabilité dépend entièrement du substrat, du processus de prétraitement, du type de solution utilisée, ainsi que du pH et de la température pendant le dépôt. De plus, la nature spontanée du processus de formation du dépôt impose des conditions thermodynamiques et cinétiques qui doivent être respectées pour permettre la formation du dépôt.

I.3.3.4. L'électrodéposition assistée par "Template"

L'électrodéposition (ou dépôt électrochimique) est une technique générale de croissance qui se réfère au dépôt de matériaux à partir d'un électrolyte par le passage d'un courant électrique à température et pression ambiantes (contrairement aux méthodes de dépôt sous vide poussé). D'autres caractéristiques intéressantes de cette méthode sont la rentabilité, la simplicité de fonctionnement, la possibilité de déposer sur des substrats à géométrie complexe et des rapports d'aspect vertical très élevés¹¹⁵. Par rapport aux autres méthodes physiques ou chimiques, l'électrodéposition offre donc de nombreuses possibilités de dépôt local dans des dimensions nanoscopiques qui présentent un potentiel technologique très élevé¹¹⁶.

Plusieurs techniques basées sur l'auto-assemblage dans des supports isolants sont utilisées pour obtenir des réseaux de nanofils magnétiques¹¹⁷⁻¹¹⁹ à rapports d'aspect élevés, qui sont difficiles à former par les procédés physiques. Les "templates" les plus intéressants pour obtenir des réseaux de fils réguliers sont les alumines poreuses Al_2O_3 (**Fig. I.19**). Cette dernière offre la possibilité de contrôler la forme, la taille, la densité et la distribution en réseau hexagonal de ses nanopores avec un simple contrôle des différents paramètres d'élaboration (anodisation) et, par la suite, des nanofils qui vont épouser ces derniers. Contrairement à d'autres méthodes, les fils électrodéposés ont ainsi tendance à être denses, continus et hautement organisés.

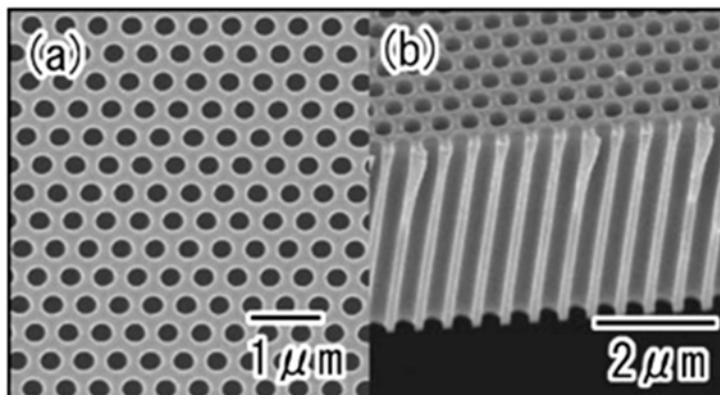


FIGURE I.19. Exemples d'images MEB d'alumine nanoporeuse¹²⁰.

Notons que les méthodes de croissance de nanofils (pur ou alliages) sur substrats nanoporeux par électrodéposition, ont essentiellement abouti à des structures polycristallines. Il est donc attendu à ce que l'anisotropie magnétique de forme soit prépondérante à l'anisotropie magnétocristalline et que l'axe facile aimantation soit parallèle à l'axe des nanofils, en contrôlant certains paramètres géométriques (notamment la distance inter-pore).

I.3.4 Cas de la synthèse électrochimique – Eléments théoriques

Depuis plusieurs années, les méthodes de dépôt faisant appel à l'électrochimie sont en voie d'expansion dans le but de synthétiser des matériaux, en particulier les nanomatériaux magnétiques pour des applications technologiques. Cette branche se retrouve dans de nombreux domaines tels que : la production d'énergie, la préservation de l'environnement, les explorations spatiales et océaniques, les traitements médicaux ...etc.

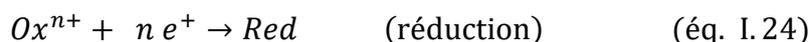
I.3.4.1. Rappels et définitions

Le processus électrochimique est défini par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface électrochimique formée par la mise en contact d'un conducteur électronique, constitué de deux électrodes permettant d'accueillir les réactions redox sur leurs interfaces, et d'un conducteur ionique (l'électrolyte) contenant notamment des espèces électroactives.

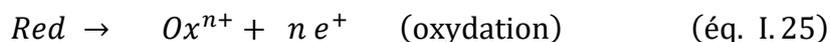
I.3.4.1.1 Réaction d'équilibre

Une chaîne électrochimique est donc un système physique hétérogène (conducteur électronique et ionique) où se produisent des réactions partielles à chaque électrode :

- soit une réaction de réduction correspondant au transfert électronique des espèces à réduire de l'électrolyte vers l'électrode : l'électrode est appelée cathode.



- soit une réaction d'oxydation, réaction inverse de la réduction : l'électrode est appelée anode.



L'espèce qui capte les électrons est donc appelée oxydant (Ox) et celle qui les fournit est appelée réducteur (Red), avec n le nombre de moles d'électrons échangé. Les deux espèces, oxydant et réducteur peuvent appartenir toutes deux à l'électrolyte ou l'une d'entre elles au conducteur électronique. L'ensemble des réactions qui se produisent à l'interface électrochimique sont représentées sur la **figure I.20**.

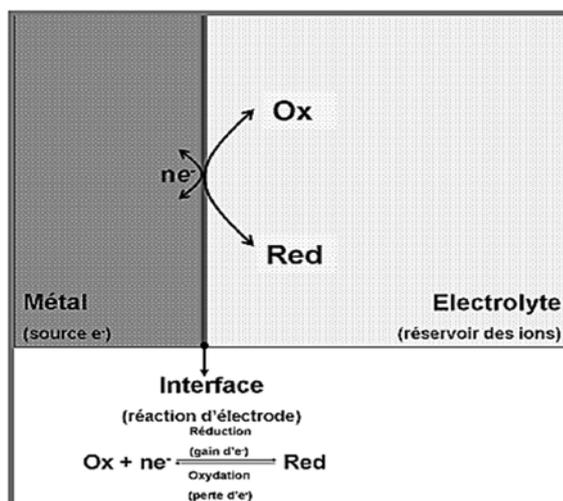


FIGURE I.20. Représentation schématique des réactions de transfert d'électrons à l'interface électrochimique.

I.3.4.1.2 Potentiel d'électrode

Lorsqu'un conducteur électronique (φ_m) est plongé dans un électrolyte (φ_s), la répartition des charges à l'interface est différente de la répartition au sein de chaque phase. Cette

distribution de charge constitue la double couche électrochimique. Il apparaît alors une différence de potentiel entre les deux phases, appelée potentiel absolu d'électrode. C'est une grandeur non mesurable mais il est possible de repérer le potentiel relatif de l'électrode, E , par rapport à celui d'une autre électrode, prit comme référence, dont la composition reste constante et le potentiel E est fixe (**Fig. I.21**).

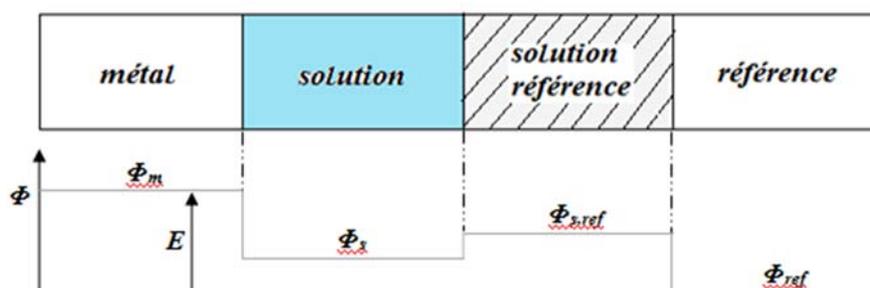


FIGURE I.21. Représentation schématique du potentiel relatif d'électrode. ϕ_x potentiel électrique de la phase x .

L'électrode de référence la plus citée dans les tables standard, et dont le potentiel est fixé conventionnellement à 0 V, est l'électrode standard ou normale à hydrogène, noté ENH : Pt, H_2 (1bar) / H^+ (1M). Cependant, en pratique, les potentiels sont souvent mesurés par rapport à d'autres électrodes de référence plus simples à mettre en œuvre, telles que l'électrode au calomel saturé, noté ECS : Hg/Hg₂Cl₂/KCl (saturé dans l'eau), définie par une valeur de potentiel de 0.24 V/ENH, prise dans les conditions normales et l'électrode d'argent-chlorure d'argent : Ag/AgCl/KCl (saturé dans l'eau), avec une valeur de potentiel de 0.197 V/ENH, prise également dans les conditions normales.

Dans nos travaux, l'électrode argent-chlorure d'argent : Ag/AgCl/KCl (saturé dans l'eau) est prise comme étant notre électrode de référence. Plus de détails seront présentés dans la section (§ II.2.2.2).

I.3.4.1.3 Polarisation et surtension

Si l'intensité I qui traverse un circuit électrochimique est non nulle, l'électrode est dite polarisée. Le potentiel d'une électrode, E , dans une cellule d'électrolyse traversée par un courant est différent de celui en l'absence de courant. Le potentiel à courant nul est le potentiel d'équilibre, E_{eq} , donné par l'équation de Nernst (**I.30**). La différence entre ces

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

deux potentiels, η , est appelée surtension :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{éq. I. 26})$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{\text{mesurée}}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_s selon l'équation (I. 27) :

$$\eta_{\text{mesurée}} = \eta + IR_s \quad (\text{éq. I. 27})$$

où R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.
 I : le courant d'électrolyse.

I.3.4.2. Cinétique d'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique ou une différence de potentiel (ddp), entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. D'une manière simple, elle consiste à faire migrer des ions métalliques en solution, sous l'effet d'un courant électrique, pour les amener à cristalliser sur une surface (le plus souvent elle aussi métallique).

I.3.4.2.1 Principe et généralités

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sels fondus...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse en présence d'une électrode auxiliaire et une référence. Celle-ci renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer et, selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...etc. sont incorporés.

Un générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes dont le potentiel diffère de leur potentiel d'équilibre. Alors, un échange électronique peut s'établir entre l'électrode et l'électrolyte selon la réaction équilibrée :



On définit le potentiel d'équilibre, E_{eq} , du métal dans l'électrolyte par la relation de *Nernst* (I.29). Elle permet de relier le potentiel thermodynamique E d'un couple redox en solution à son potentiel standard E^0 , en fonction des concentrations des espèces en solution et de la température.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox^{n+})}{a(Red)} \quad (\text{éq. I.29})$$

où E^0 : le potentiel standard du couple ox/red (V),
 R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}/\text{mol}$),
 T : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),
 n : le nombre de moles d'électrons mis en jeu,
 F : la constante de *Faraday* ($96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$),
 a : l'activité du réactif ou du produit ($a = \gamma \cdot \text{concentration [mol/L]}$, où γ (coefficient d'activité) n'est que très rarement égal à un).

I.3.4.2.2 Mécanismes d'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition par l'application d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, les ions en solution vont se déplacer et être réduits à la surface de la cathode. Pour que ce processus, appelé électrocristallisation, soit réalisé, l'espèce électroactive doit rester présente à l'interface de l'électrode. Cette condition implique que cette espèce électroactive arrive à la surface de l'électrode par transport au sein de l'électrolyte dans lequel elle se trouvait initialement répartie de façon homogène comme illustré sur la **figure I.22**:

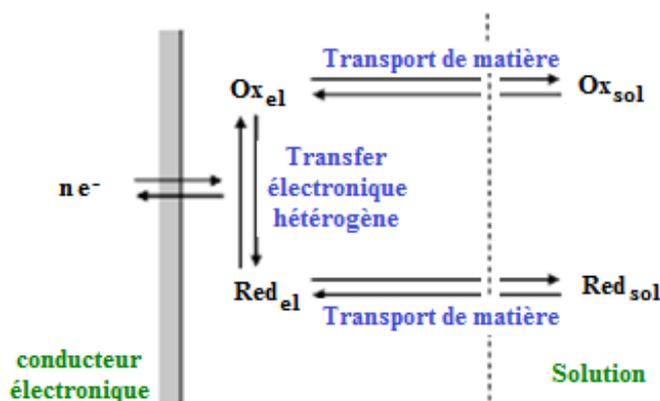


FIGURE I.22. Illustration schématique du transport des espèces électroactives.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

Transport de masse : le transport de masse du cœur du bain vers la surface se fait selon plusieurs mécanismes :

- **migration** : force due à la différence de potentiel entre les électrodes, cette force n'agit que sur les espèces chargées. Les phénomènes d'électromigration ionique sont liés à l'existence d'un champ électrique. Tous les ions mobiles présents subissent l'effet du champ électrique, migrent et participent au transport du courant ionique indépendamment de leur participation ou non aux réactions aux électrodes. Dans le cas d'espèces électroactives de faible conductivité ou en faible concentration ($<10^{-2}$ mol/L), l'ajout d'un électrolyte support ($C > 0.1$ mol/L) diminue le champ électrique au sein de l'électrolyte abaissant ainsi la contribution de la migration.
- **diffusion** : les phénomènes de diffusion sont liés à l'apparition d'un gradient de concentration du aux réactions électrochimiques, entre le cœur du bain (ou "bulk") et la surface de l'électrode (cathode) où l'espèce électroactive métallique est consommée.
- **convection** : c'est le transport hydrodynamique (agitations mécanique, thermique...) : il dépend de la viscosité du milieu. Cette convection ne transporte globalement pas de charge électrique puisqu'elle transporte autant de charges positives que négatives. Elle ne contribue donc pas au passage du courant en solution et son rôle est uniquement d'homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes dans l'espace.

Transfert de charge : L'échange ou transfert de charges est un processus relativement complexe qui s'effectue au voisinage de l'électrode dans la zone de contact électrode – solution, appelée la zone de la double couche électronique. Dans ce processus, les ions contenus dans la double couche, selon la théorie de *Lorenz*¹²¹, se dirigent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. La théorie, celle majoritairement retenue, stipule l'adsorption de l'ion solvaté sur la surface qui diffuse superficiellement sous forme d'ion solvaté et adsorbé vers un site d'incorporation où il se décharge^{122,123}.

Le transfert des charges à travers la double couche électrique dans chaque direction (métal = solution) s'effectue le plus souvent en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires ce qui fait apparaître des courants partiels

d'oxydation et de réduction de signe opposé. La vitesse de transfert de charge dépend du potentiel de l'électrode et est fortement dépendante de toutes les réactions intermédiaires.

I.3.4.2.3 Différents modes d'électrodéposition des nanofils

De manière générale, deux modes d'électrodéposition sont couramment utilisés. Le mode galvanostatique (courant constant) permet généralement d'obtenir des dépôts de bonne qualité structurale, mais nécessite au préalable de bien connaître la surface effective de la cathode sur laquelle seront déposés les métaux. Le mode potentiostatique (potentiel constant) est le modèle le plus répandu car il est le plus simple à mettre en œuvre. Il suffit de connaître le potentiel de réduction du ou des métaux à déposer.

De plus, en particulier dans le cas de dépôt des nanofils, trois méthodes de dépôt sont couramment utilisées : la méthode continue (DC- Direct Current), la méthode alternative (AC-Alternatif Current) et la méthode pulsée (PED- Pulse Electro-Deposition) (**Fig. I.23**). Celles-ci sont principalement mises en œuvre en fonction de la géométrie du substrat, la qualité structurale, chimique ou le type du métal à déposer¹²⁴.

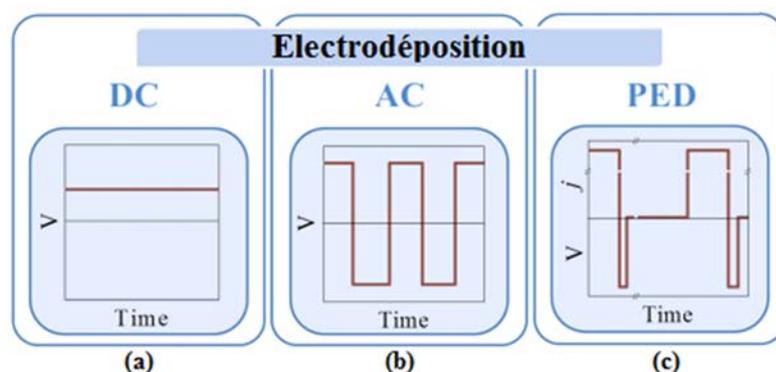


FIGURE I.23. Les trois méthodes d'électrodéposition pour la croissance de NF's à l'intérieur des membranes AAO, méthode continue (a), méthode alternative (b) et méthode pulsée (c)¹²⁴.

I.3.4.2.4 Courant faradique

La polarisation de l'électrode de travail à un potentiel suffisant, par rapport au potentiel d'équilibre, engendre un courant d'électrolyse. C'est le courant associé au transfert électronique permettant la réduction de(s) ion(s) métallique(s) à la surface de la cathode.

En régime stationnaire, ce courant électrolytique, dit courant Faradique, est composé

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

d'un courant de migration (I_m), d'un courant de diffusion (I_d) et d'un courant de convection (I_c).

$$I = I_F = I_c + I_m + I_d \quad (\text{éq. I. 30})$$

Il est cependant possible, pour les raisons citées dans la partie (§ I.3.4.2.2) de négliger le courant de convection et de migration. Dans ces conditions, on tient compte uniquement du courant de diffusion :

$$I = I_F = I_d \quad (\text{éq. I. 31})$$

I.3.4.2.5 Compétition entre réactions électrochimiques et rendement d'une réaction

L'obtention d'un métal à partir d'un sel métallique comprend toujours une étape de réduction de l'élément chimique correspondant jusqu'au degré d'oxydation zéro. Des réactions parasites peuvent accompagner les dépôts métalliques et influencer par la suite leurs propriétés physicochimiques ainsi que le rendement faradique.

La principale réaction parasite possible pour un dépôt d'un métal M ou d'un alliage réalisé à partir d'une solution aqueuse est la réaction d'évolution d'hydrogène par réduction du proton H^+ (HER - Hydrogen Evolution Reaction) (I.32).



Le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 est donné par la relation simplifiée (I. 33) dans les conditions standard ;

$$E = -0.06 \text{ pH} \quad (\text{éq. I. 33})$$

La HER prend place à la cathode. Ainsi le courant I mesuré à l'électrode de travail peut s'exprimer en fonction des courants partiels du métal (I_M) et de H_2 (I_H) :

$$I = I_M + I_H \quad (\text{éq. I. 34})$$

La (HER) réaction d'évolution de l'hydrogène peut modifier le pH interfacial électrode/électrolyte et entraîner ainsi un risque de co-dépôt du métal et de l'hydroxyde métallique correspondant. La réaction HER peut enfin modifier la structure du métal

déposé et faciliter l'inclusion de l'hydrogène dans ce métal, ce qui peut le fragiliser. L'étude cinétique de la réaction de formation du dihydrogène, des réactions de dépôt cathodiques des métaux et leur éventuelle compétition est donc intéressante d'un point de vue théorique et pratique, en particulier lorsque l'électrodéposition est effectuée dans un milieu confiné comme les membranes poreuses.

I.3.4.3 La codéposition anormale dans les alliages FeNi et FeCo

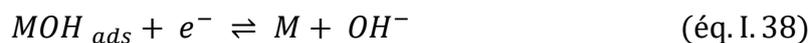
Le dépôt électrolytique d'alliages mutuels des métaux du groupe de fer présente des caractéristiques particulières du fait que la quantité du Fe dans le dépôt est anormalement plus grande que celle du Ni et de Co¹²⁵. En effet, les lois de la thermodynamique prévoient que les ions métalliques des couples ayant les potentiels les plus élevés réagissent les premiers à la cathode. Cependant, dans la triade du fer, cobalt, nickel, ces lois ne sont pas parfaitement respectées, où c'est l'élément le moins noble qui se dépose préférentiellement : ce phénomène est appelé la codéposition anormale. Ce phénomène a été largement étudié par *Brenner*¹²⁵. Il est maintenant bien admis, dans la plupart des conditions expérimentales, que le dépôt des alliages du groupe de fer est anormal. Ce phénomène a une conséquence directe sur la composition finale des matériaux déposés et, par conséquent, sur leurs propriétés structurales et leurs propriétés magnétiques (coercivité, aimantation rémanente, ...etc). La possibilité de contrôler la teneur de ces alliages, en modifiant simplement les paramètres de dépôt électrochimique, est par conséquent particulièrement délicate.

Plusieurs théories ont été développées dans la littérature pour expliquer ce phénomène. Selon *Dahms et Croll*¹²⁶, le phénomène de codéposition anormale est attribué à une très forte augmentation du pH à la surface du substrat, conduisant à la formation d'un hydroxyde du métal moins noble Fe(OH)₂ qui inhibe la formation de l'hydroxyde du métal le plus noble Ni(OH)₂. D'autre part, *Hessami et Tobias*¹²⁷ ont suggéré que le pH de la surface n'augmente pas suffisamment pour provoquer la formation d'hydroxydes. Ces derniers ont donc supposé que les ions monohydroxydes MOH⁺, qui sont thermodynamiquement plus stables à un pH plus faible, sont les espèces qui participent au transfert de charge électrochimique, conduisant à la formation de l'alliage FeNi. Dans leurs recherches sur l'électrodéposition de couches minces de FeNi, *Grande et Talbot*^{128,129} ont révélé que la

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

quantité d'espèces monohydroxydes comme FeOH^+ et NiOH^+ est beaucoup plus élevée que celle des espèces hydroxydes, Fe(OH)_2 et Ni(OH)_2 confirmant ainsi l'hypothèse de *Hessami et Tobias*¹²⁷. En conséquence, dans tous les bains du groupe du fer, le phénomène de codéposition anormale est principalement dû à la présence d'espèces monohydroxydes. Compte tenu des valeurs des constantes K de formation de ces espèces Fe(OH)^+ , Co(OH)^+ et Ni(OH)^+ , soit 4.5, 4.3 et 4.1 respectivement (valeurs données en $\log K$, selon *Smith et Martell*¹³⁰), leur prédominance relative en solution, correspond à l'ordre préférentiel suivant : $\text{Fe(OH)}^+ > \text{Co(OH)}^+ > \text{Ni(OH)}^+$ ^{131,132}. La co-déposition anormale des alliages du groupe du fer présente ainsi la tendance suivante : $\text{FeNi} > \text{FeCo}$, ce qui signifie qu'elle est beaucoup plus accentuée dans les alliages FeNi que dans les alliages FeCo, conformément à des travaux rapportés dans la littérature^{133,134}. Enfin, d'autres hypothèses ont attribué ce phénomène à un mécanisme d'absorption compétitive impliquant l'ion intermédiaire M^+ monovalent adsorbé¹³⁵⁻¹³⁷. D'autres mécanismes appelés mécanismes *Bockris-Drazic-Despic* (BDD) modifié impliquant le rôle de l'ion H^+ sont également proposés par différents auteurs^{138,139}.

Bien que l'origine de la codéposition anormale dans les métaux du groupe du fer soit toujours en débat, le mécanisme généralement adopté dans la littérature est basé sur la formation d'ions monohydroxydes, comme décrit dans les réactions suivantes¹²⁷⁻¹⁴⁰ :



Notons aussi que toutes les recherches réalisées jusqu'à présent ont été axées sur les couches minces^{126-129,131-134}. Cependant, jusqu'à présent, très peu d'attention a été accordée au phénomène de codéposition anormale des alliages du groupe du fer dans un environnement confiné tel que les nanopores des membranes AAO. Ce phénomène commence à peine à faire l'objet de quelques études¹⁴⁰⁻¹⁴⁴. Par exemple, *Dragos et al.*¹⁴¹

et *Llavona et al.*¹⁴² ont montré une diminution de la codéposition anormale dans les nanofils par rapport aux couches minces synthétisées exactement dans les mêmes conditions d'électrodéposition : le dépôt dans les nanofils devient moins anormal. Cette diminution de la codéposition anormale était liée aux bulles d'hydrogène piégées à l'intérieur des pores qui peuvent déformer les lignes de courant et, par conséquent, modifier le mode de dépôt, celui-ci sera plus contrôlé par le transport de masse et donc par la concentration des espèces dans le bain.

I.3.4.4 Le comportement électrochimique du vanadium dans les milieux aqueux

Le vanadium de numéro atomique 23, est essentiellement utilisé comme additif dans les aciers mais est également potentiellement intéressant pour des applications en catalyse, céramiques avancées et batteries. Comme on a vu dans la section précédente (§ I.3.2.3), son intérêt dans l'alliage magnétique doux (FeCo) est qu'il améliore ses propriétés mécaniques tout en gardant les propriétés douces du matériau lorsqu'il est ajouté à des proportions allant jusqu'à 2 at.%. Mais il peut aussi entraîner une augmentation de la coercivité et ramener sa valeur à celle des matériaux semi-durs ou durs lorsqu'on augmente la quantité de vanadium rajouté au-delà de 3%.

Dans la plupart des travaux cités dans la littérature sur la réalisation d'alliage FeCoV, les méthodes d'élaboration physiques sont souvent utilisées, comme la pulvérisation cathodique^{57,108,145}. Ces méthodes, sont techniquement difficiles à mettre en œuvre et onéreuses, mais parfois considérées comme étant les seules voies de synthèse de certains matériaux à base de terres rares (TR), vanadium (V), manganèse (Mn), tungstène (W) ou encore le molybdène (Mo)...etc. qui sont difficilement déposés par les techniques industrielles chimiques ou électrochimiques.

L'électrodéposition de l'alliage FeCoV est considérée difficile en raison de la relative complexité de la chimie du vanadium dans les milieux aqueux. Ceci est attribué à ses nombreux états d'oxydation existants : +II, +III, +IV (i.e. le vanadyle) et +V (généralement le vanadate) et du comportement de leurs espèces ioniques et moléculaires en solution qui se présentent sous diverses formes géométriques et complexes¹⁴⁶. En effet, les conditions d'oxydoréduction et le pH du milieu déterminent l'espèce qui domine.

Dans le cas du vanadium, le couple V^{2+}/V présente une valeur de potentiel assez basse

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

(environ -1.13 V ou -1.175 V¹⁴⁷ vs. ESH, selon la table). Les potentiels standard des couples de vanadium calculés par *Bard et al.*¹⁴⁶, sont représentés schématiquement dans les diagrammes de potentiel de la **figure I.24**.

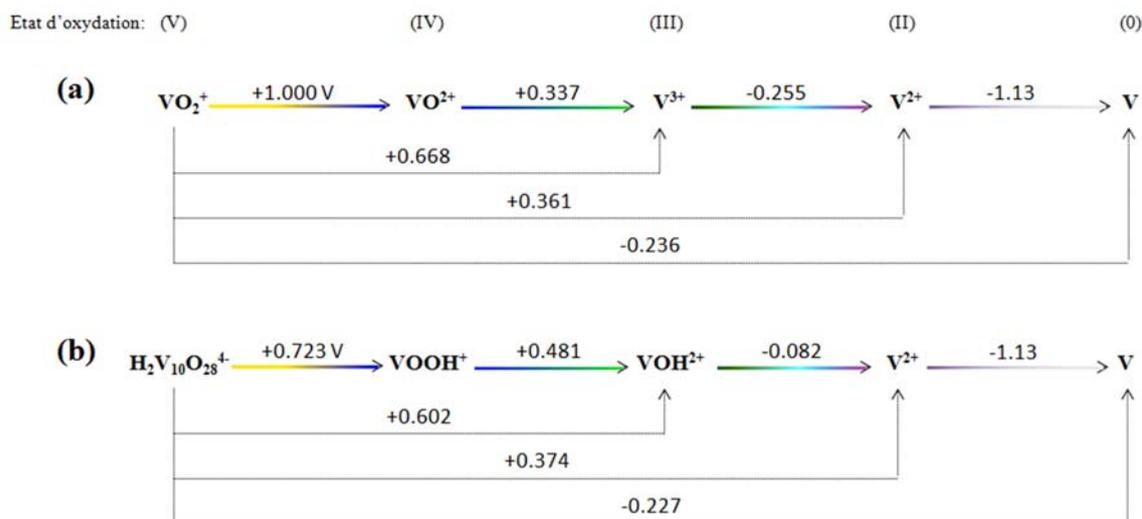


FIGURE I.24. Diagramme de potentiel du vanadium dans une solution fortement acide **(a)** et dans une solution faiblement acide de pH 3,0-3,5 **(b)**¹⁴⁶. (V vs. ESH).

D'après le diagramme de la figure ci-dessus, si l'on considère comme élément ionique de départ le vanadium à l'état d'oxydation (IV), qui est le plus stable dans de nombreuses conditions, en particulier dans des conditions acides¹⁴⁸, la réduction va se faire théoriquement selon trois chemins réductifs distincts pour atteindre son état métallique V(0). Son électrodéposition est en effet complexe, voire impossible qu'elle soit réalisée, et ce pour deux raisons : *(i)* étant donné que ces valeurs de potentiels ont été calculées à partir de données thermodynamiques pour un électrolyte aqueux acide, la réduction des protons (H^+) présents en grande quantité et qui se réalise à 0 V vs. ESH ainsi que la réduction de l'eau (le solvant) qui a lieu au potentiel de -0.83 V vs. ESH, seront une barrière pour atteindre le potentiel de réduction du vanadium à l'état d'oxydation 0 (i.e., -1.13 V vs. ESH) ; *(ii)* quel que soit l'élément ionique de départ, le chemin de réduction présente un passage nécessaire via l'espèce vanadium à l'état d'oxydation (II), qui se présente sous forme de V^{2+} , et celle-ci, n'est pas thermodynamiquement stable vu qu'elle se situe hors du domaine de stabilité de l'eau dans un milieu très réducteur et acide selon le diagramme E-pH donné par *Pourbaix et al.*¹⁴⁷ (**Fig. I.25**). Il est d'ailleurs

considéré le moins stable des états d'oxydation du vanadium dans les solutions aqueuses¹⁴⁶. Ceci exclut la possibilité d'aboutir au vanadium à l'état d'oxydation (0) dans les milieux aqueux, à moins d'introduire des paramètres qui peuvent stabiliser l'ion V^{2+} et/ou ramener son potentiel de réduction à des valeurs moins cathodiques.

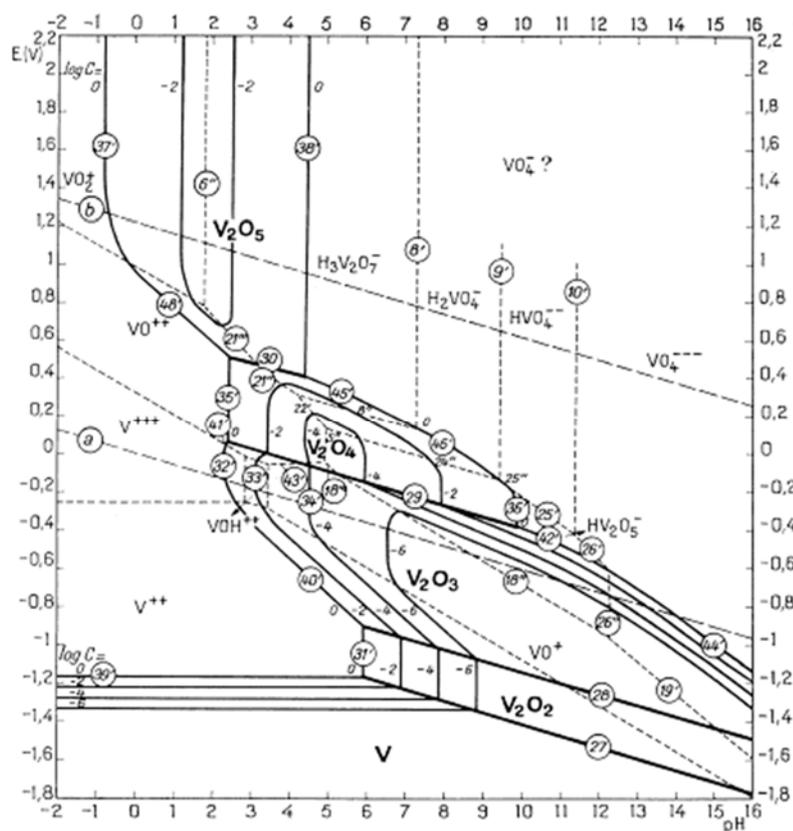


FIGURE I.25. Diagramme d'équilibres tension-pH du système vanadium-eau, à 25 °C¹⁴⁷. (V vs. ESH).

La possibilité de ramener le vanadium à l'état d'oxydation (0) dans les milieux aqueux, nécessite donc des conditions spécifiques de pH, potentiel ou encore des conditions essentielles comme celles de la présence d'agents complexants¹⁴⁹ ou en co-dépôt avec d'autres métaux¹⁴⁹⁻¹⁵¹.

Les travaux réalisés sur les dépôts électrochimiques du vanadium dans les milieux aqueux, ont souvent rapporté une électrodéposition en présence des métaux du groupe de fer¹⁴⁹⁻¹⁵¹. Selon *Schwartz et al.*¹⁴⁹, en l'absence des ions métalliques fer, cobalt et nickel, le vanadium élémentaire tout comme les métaux des TR ou encore le Mo et le W, ne peuvent pas être électrodéposés dans les milieux aqueux. En effet, les ions de ces

éléments forment des complexes avec les ions métalliques du groupe de fer pour leur électrodéposition¹⁵²⁻¹⁵⁷. Ceci, peu nous conduire à conclure sur un éventuel effet de codéposition anormale des TR, Mo et W en général et du vanadium en particulier en milieu aqueux à des potentiels moins cathodiques, comme dans le cas de la codéposition anormale du fer en présence du Co et Ni. En effet, il a été rapporté par *Gustafsson*¹⁴⁸, dans le cas du vanadium, que ce dernier à l'état d'oxydation (III) présente un environnement de coordination similaire à celui de Fe^{3+} et a également une chimie similaire avec l'eau. Cette conclusion pourrait nous amener à appuyer l'idée d'un même comportement de codéposition anormale de manière générale. Par ailleurs, *Yoo et al.*¹⁵⁰, ont montré que généralement, la quantité de V déposée augmente selon le métal avec lequel il est co-déposé comme suit: $Ni < Fe \ll Co$. Ce même groupe de chercheurs, a aussi souligné la nécessité d'utilisation des agents complexant comme le citrate d'ammonium ($C_6H_{11}NO_7$) pour obtenir des dépôts à base de vanadium. Dans la même étude, ces derniers ont étudié l'effet de l'ajout d'une solution basique d'ammoniaque NH_3 (aq.), sur la quantité de V déposée. Les solutions de dépôt contenant NH_3 ont entraîné une teneur en V plus élevée. Celui-ci semble avoir un effet complexant comme les citrates. Cette réaction de complexation essentielle selon leur résultat, pourrait mener les potentiels de réduction à des valeurs moins cathodiques.

I.4 Conclusion

Dans ce chapitre, après une introduction sur l'intérêt des nanomatériaux magnétiques nous avons présenté un rappel théorique sur le magnétisme et son origine en insistant un peu plus sur le ferromagnétisme ainsi que sur les termes d'énergies qui gouvernent les mécanismes de retournement de l'aimantation dans ces matériaux. Nous avons appliqué ces mécanismes dans le cas d'un réseau de nanofils pour lesquels nous avons discuté de la compétition entre l'anisotropie de forme et les interactions dipolaires. Ces notions nous permettront par la suite de comprendre et d'expliquer les résultats de nos travaux expérimentaux.

Un bilan sur les différents matériaux ferromagnétiques, doux et durs les plus fréquents, a été également présenté. Nous avons présenté en premier lieu les matériaux doux et leurs caractéristiques en insistant sur les alliages FeNi et FeCo, comme nous avons également

introduit le rajout du vanadium dans les alliages FeCo. Par la suite, nous avons présenté les matériaux durs à base de terres rares, usuellement utilisés comme aimants permanents, puis nous avons introduit les nouveaux matériaux à anisotropie magnétocristalline (type tétragonale- $L1_0$), à base des métaux de transition (Fe, Co et Ni), présentant des caractéristiques magnétiques qui peuvent rivaliser avec celles des matériaux à base de terre rares les plus performants et ce avec l'avantage d'une induction à saturation parmi les plus élevées. Nous avons enfin présenté les nanofils magnétiques qui peuvent être obtenus par dépôt électrochimique dans des membranes d'alumine AAO. Ces nanostructures, de par leur anisotropie de forme élevée, peuvent voir leur aimantation dirigée selon l'axe des fils et, par conséquent, offrir une alternative intéressante dans le domaine de l'enregistrement magnétique perpendiculaire à haute densité.

Tous ces rappels théoriques et bibliographiques nous ont permis de poser les bases qui nous ont motivés à mener ce travail de thèse. Deux principaux objectifs ont été retenus à savoir : l'élaboration en forme de nanofils d'alliages FeNi et FeCo encastré dans des membranes d'alumine dans le but d'évaluer l'anisotropie de forme résultante ainsi que l'étude de l'ajout d'un troisième élément d'alliage qui est le vanadium (V) dans des alliages notés $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$, pour étudier son effet sur la structure cristalline et les propriétés magnétiques.

Enfin, nous avons terminé ce chapitre par une revue des bases théoriques de la technique de dépôt électrochimique. Nous avons mis l'accent sur le comportement particulier des alliages du groupe du fer lors de leur électrodéposition, à savoir le phénomène de codéposition anormale qui peut avoir une grande influence sur la composition finale des nanofils et, par conséquent, sur leur comportement magnétique. Nous avons par ailleurs considéré le comportement électrochimique du vanadium dans le milieu aqueux pour tenter de comprendre les mécanismes d'électrodéposition possibles dans ce milieu.

Références bibliographiques

1. S.S.P. Parkin, M. Hayashi, L. Thomas. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory. *Science* **2008**, 320 (5873), 190–194.
2. L.-P. Carignan, A. Yelon, D. Menard, C. Caloz. Ferromagnetic Nanowire Metamaterials: Theory and Applications. *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* **2011**, 59 (10), 2568–2586.
3. J. Alonso, H. Khurshid, V. Sankar, et al. FeCo nanowires with enhanced heating powers and controllable dimensions for magnetic hyperthermia. *Journal of Applied Physics* **2015**, 117 (17), 17D113.
4. D.H. Reich, M. Tanase, A. Hultgren, et al. Biological applications of multifunctional magnetic nanowires (invited). *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (10), 7275–7280.
5. T.R. Albrecht, H. Arora, V. Ayanoor-Vitikkate, et al. Bit-Patterned Magnetic Recording: Theory, Media Fabrication, and Recording Performance. *IEEE Trans. Magn.* **2015**, 51 (5), 1–42.
6. J. Friedel. Sur l'origine du ferromagnétisme dans les métaux de transition. *J. Phys. Radium* **1955**, 16 (11), 829–838.
7. D. Jiles. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials Chapman and Hall, London (1991).
8. E. Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme: I - Fondements Presses universitaires de Grenoble (1999).
9. Coey, J. M. D. *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge Univ. Press, 2009).
10. P. Weiss. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.* **1907**, 6 (1), 661–690.
11. H. Gie, J. P. Sarmant, Electromagnétisme, Volume 1, Collection des sciences physiques, Technique et documentation, Lavoisier, 1985
12. A. Hubert, R. Schäfer. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
13. P. BRISSONNEAU, Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'électrotechnique, Editions Hermès, Paris 1997.
14. M. Gerl, J.-P. Issi. Physique des matériaux; PPUR presses polytechniques, 1997.
15. A.P. Guimaraes. Magnetism and Magnetic Resonance in Solids; Wiley-VCH, New York, 1998.
16. O.J. Delma. Étude des matériaux magnétiques composites à particules lamellaires : application à la conception des machines à flux transverse Clawpole à Stator Hybride. 2009.
17. E. Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme: II - Matériaux et applications Presses universitaires de Grenoble (1999).
18. J. Degauque. Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction. *J. Phys. IV France* **1992**, 02 (C3), C3-1-C3-13.
19. E.I. Cooper, C. Bonhote, J. Heidmann, et al. Recent developments in high-moment electroplated materials for recording heads. *IBM Journal of Research and Development* **2005**, 49 (1), 103–126.

20. N. Robertson, H.L. Hu, Ching Tsang. High performance write head using NiFe 45/55. *IEEE Transactions on Magnetics* **1997**, 33 (5), 2818–2820.
21. R.M. Bozorth. *Ferromagnetism*; Van Nostrand, New York, **1951**.
22. R.S. Sundar, S.C. Deevi. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties. *International Materials Reviews* **2005**, 50 (3), 157–192.
23. Q. Zhu, L. Li, M.S. Masteller, G.J. Del Corso. An increase of structural order parameter in Fe–Co–V soft magnetic alloy after thermal aging. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69 (25), 3917–3919.
24. X. De Logiviere « Terres rares: enjeux économiques et principales applications », *Techniques de l'ingénieur* in 158
25. A. Chaturvedi, R. Yaqub, I. Baker. A comparison of τ -MnAl particulates produced via different routes. *J. Phys.: Condens. Matter* **2014**, 26 (6), 064201.
26. N.V. Rama Rao, A.M. Gabay, G.C. Hadjipanayis. Anisotropic fully dense MnBi permanent magnet with high energy product and high coercivity at elevated temperatures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2013**, 46 (6), 062001.
27. X.H. Xu, T. Jin, H.S. Wu, et al. Nearly perfect (001)-oriented Ag/[CoPt/C]₅/Ag composite films deposited on glass substrates. *Thin Solid Films* **2007**, 515 (13), 5471–5475.
28. J.B. Newkirk, R. Smoluchowski, A.H. Geisler, D.L. Martin. Phase Equilibria in an Ordering Alloy System. *Journal of Applied Physics* **1951**, 22 (3), 290–298.
29. A. Makino, P. Sharma, K. Sato, et al. Artificially produced rare-earth free cosmic magnet. *Scientific Reports* **2015**, 5 (1), 1–8.
30. L.H. Lewis, F.E. Pinkerton, N. Bordeaux, et al. De Magnete et Meteorite: Cosmically Motivated Materials. *IEEE Magnetics Letters* **2014**, 5, 1–4.
31. T. Kojima, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, et al. Addition of Co to L1₀-ordered FeNi films: influences on magnetic properties and ordered structures. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47 (42), 425001.
32. L.H. Lewis, A. Mubarak, E. Poirier, et al. Inspired by nature: investigating tetraenaite for permanent magnet applications. *J Phys Condens Matter* **2014**, 26 (6), 064213.
33. J.F. Albertsen, J.M. Knudsen, N.O. Roy-Poulsen, L. Vistisen. Meteorites and Thermodynamic Equilibrium in f.c.c. Iron-Nickel Alloys (25-50% Ni). *Phys. Scr.* **1980**, 22 (2), 171–175.
34. L. Néel, J. Pauleve, R. Pauthenet, J. Laugier, D. Dautreppe. Magnetic Properties of an Iron–Nickel Single Crystal Ordered by Neutron Bombardment. *Journal of Applied Physics* **1964**, 35 (3), 873–876.
35. T. Shima, M. Okamura, S. Mitani, K. Takanashi. Structure and magnetic properties for L1₀-ordered FeNi films prepared by alternate monatomic layer deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 310 (2), 2213–2214.
36. T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi. Growth of L1₀-FeNi thin films on Cu(001) single crystal substrates using oxygen and gold surfactants. *Thin Solid Films* **2016**, 603, 348–352.
37. T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson, O. Heinonen. Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93 (2), 027203.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

38. Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and Their Applications: (formerly International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications); Including the Symposium Magnetic Micro-Actuators and Systems; Annecy, France; **2004**.
39. M. Gong, A. Kirkemünde, M. Wuttig, S. Ren. Phase Transformation-Induced Tetragonal FeCo Nanostructures. *Nano Lett.* **2014**, 14 (11), 6493–6498.
40. P. Warnicke, G. Andersson, M. Björck, J. Ferré, P. Nordblad. Magnetic anisotropy of tetragonal FeCo/Pt(001) superlattices. *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, 19 (22), 226218.
41. A. Winkelmann, M. Przybylski, F. Luo, Y. Shi, J. Barthel. Perpendicular Magnetic Anisotropy Induced by Tetragonal Distortion of FeCo Alloy Films Grown on Pd(001). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96 (25), 257205.
42. F. Yildiz, M. Przybylski, X.-D. Ma, J. Kirschner. Strong perpendicular anisotropy in Fe $1 - x$ Co x alloy films epitaxially grown on mismatching Pd(001), Ir(001), and Rh(001) substrates. *Phys. Rev. B* **2009**, 80 (6), 064415.
43. S. Blizak, G. Bihlmayer, S. Blügel. Ab initio investigations of magnetic properties of FeCo monolayer alloy films on Rh(001). *Phys. Rev. B* **2012**, 86 (9), 094436.
44. F. Yildiz, M. Przybylski, J. Kirschner. Perpendicular anisotropy and oscillatory interlayer coupling in Fe_{0.5}Co_{0.5}/Rh/Fe_{0.5}Co_{0.5} bilayers on Rh(001). *Journal of Applied Physics* **2009**, 105 (7), 07C312.
45. L. Reichel, G. Giannopoulos, S. Kauffmann-Weiss, et al. Increased magnetocrystalline anisotropy in epitaxial Fe-Co-C thin films with spontaneous strain. *Journal of Applied Physics* **2014**, 116.
46. T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, M. Oikawa. Stabilisation of tetragonal FeCo structure with high magnetic anisotropy by the addition of V and N elements. *Sci Rep* **2019**, 9 (1), 1–9.
47. I. Khan, J. Hong. Magnetic anisotropy of C and N doped bulk FeCo alloy: A first principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 388, 101–105.
48. I. Khan, J. Hong. Potential rare earth free permanent magnet: interstitial boron doped FeCo. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47 (41), 415002.
49. T. Gao, Y. Wu, S. Fackler, et al. Combinatorial exploration of rare-earth-free permanent magnets: Magnetic and microstructural properties of Fe-Co-W thin films. *Applied Physics Letters* **2013**, 102.
50. S. Iwasaki, Y. Nakamura. An analysis for the magnetization mode for high density magnetic recording. *IEEE Trans. Magn.* **1977**, 13 (5), 1272–1277.
51. M. Arefpour, M. Almasi-Kashi, A. Ramazani, E. Golafshan. The investigation of perpendicular anisotropy of ternary-alloy magnetic nanowire arrays using first-order-reversal-curve (FORC) diagrams. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 583, 340–344.
52. Y. Song, W. Lu, Y. Xu, J. Shi, X. Fang. Growth of single-crystalline Co₇Fe₃ nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 652, 179–184.
53. Y. Peng, H.-L. Zhang, S.-L. Pan, H.-L. Li. Magnetic properties and magnetization reversal of α -Fe nanowires deposited in alumina film. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87 (10), 7405–7408.

54. H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, et al. Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87 (9), 4718–4720.
55. K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, et al. Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79 (9), 1360–1362.
56. D.H. Qin, L. Cao, Q.Y. Sun, Y. Huang, H.L. Li. Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays. *Chemical Physics Letters* **2002**, 358 (5), 484–488.
57. F.E. Luborsky, L.I. Mendelsohn, T.O. Paine. Reproducing the Properties of Alnico Permanent Magnet Alloys with Elongated Single-Domain Cobalt-Iron Particles. *Journal of Applied Physics* **1957**, 28 (3), 344–351.
58. L. Ke, R. Skomski, T.D. Hoffmann, et al. Simulation of alnico coercivity. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 111 (2), 022403.
59. L. Zhou, M.K. Miller, P. Lu, et al. Architecture and magnetism of alnico. *Acta Materialia* **2014**, 74, 224–233.
60. S. Samanifar, M. Almasi Kashi, A. Ramazani, M. Alikhani. Reversal modes in FeCoNi nanowire arrays: Correlation between magnetostatic interactions and nanowires length. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 378, 73–83.
61. S. Samanifar, M. Alikhani, M. Almasi Kashi, A. Ramazani, A.H. Montazer. Magnetic alloy nanowire arrays with different lengths: Insights into the crossover angle of magnetization reversal process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 430, 6–15.
62. G. Han, J. Lu, Y. Gao. FeCo nanowires deposited in a magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 393, 199–203.
63. M. Almasi Kashi, A. Ramazani, S. Doudafkan, A.S. Esmaily. Microstructure and magnetic properties in arrays of ac electrodeposited Fe_xNi_{1-x} nanowires induced by the continuous and pulse electrodeposition. *Appl. Phys. A* **2011**, 102 (3), 761–764.
64. M. Almasi Kashi, A. Ramazani, V. Asgari, E. Jafari- Khamse. Magnetic Properties of Ni_{0.3}Fe_{0.7} Alloy Nanowires. *Journal of Nanostructures* **2013**, 3 (1), 11–15.
65. J. Mohapatra, M. Xing, J. Elkins, J.P. Liu. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 824, 153874.
66. G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina. *Journal of Applied Physics* **1999**, 86 (9), 5141–5145.
67. A.K.M. Bantu, J. Rivas, G. Zaragoza, M.A. López-Quintela, M.C. Blanco. Structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires. *Journal of Applied Physics* **2001**, 89 (6), 3393–3397.
68. M. Staño, O. Fruchart. Chapter 3 - Magnetic Nanowires and Nanotubes. In *Handbook of Magnetic Materials*; Brück, E., Ed.; Elsevier, **2018**; Vol. 27, pp 155–267.
69. A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Phys. Rev. B* **2001**, 63 (10), 104415.
70. J.M. Martínez-Huerta, J. De La Torre Medina, L. Piraux, A. Encinas. Configuration dependent demagnetizing field in assemblies of interacting magnetic particles. *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, 25 (22), 226003.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

71. M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirota, et al. Arrays of Ni nanowires in alumina membranes: magnetic properties and spatial ordering. *Eur. Phys. J. B* **2004**, 40 (4), 489–497.
72. M. Grimsditch, Y. Jaccard, I.K. Schuller. Magnetic anisotropies in dot arrays: Shape anisotropy versus coupling. *Phys. Rev. B* **1998**, 58 (17), 11539–11543.
73. G.C. Han, B.Y. Zong, P. Luo, Y.H. Wu. Angular dependence of the coercivity and remanence of ferromagnetic nanowire arrays. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (11), 9202–9207.
74. P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, et al. Magnetic response of cobalt nanowires with diameter below 5 nm. *Phys. Rev. B* **2010**, 82 (9), 094436.
75. A. Ghaddar, F. Gloaguen, J. Gieraltowski, C. Tannous. Magnetic crossover effect in Nickel nanowire arrays. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, 406 (10), 2046–2053.
76. K.L. Chopra. *Thin Film Phenomena*; McGraw-Hill, **1969**.
77. Y. Nakamura (auth.), H.P.J. Wijn (eds.). *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2, 1st ed.*; Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 19c : Condensed Matter; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1988**.
78. S.D. Leith. Characterization of Nix Fe1-x (0.10 < x < 0.95) Electrodeposition from a Family of Sulfamate-Chloride Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (4), 1431.
79. N.V. Myung, K. Nobe. Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (3), C136.
80. O. Kubaschewski. *IRON—Binary Phase Diagrams*; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1982**.
81. L.J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C.B. Alcock. The Fe-Ni (iron-nickel) system. *JPE* **1991**, 12 (3), 288–312.
82. C.-W. Yang, D.B. Williams, J.I. Goldstein. A revision of the Fe-Ni phase diagram at low temperatures (<400 °C). *JPE* **1996**, 17 (6), 522–531.
83. The magnetization of face-centred cubic and body-centred cubic iron + nickel alloys. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1963**, 272 (1348), 119–132.
84. H. Mehrer. Diffusion in Intermetallics. *Materials Transactions, JIM* **1996**, 37 (6), 1259–1280.
85. K.B. Reuter, D.B. Williams, J.I. Goldstein. Determination of the Fe–Ni phase diagram below 400°C. *MTA* **1989**, 20 (4), 719–725.
86. Okamoto, H.; Subramanian, P.R.; Kacprzak, L. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed.; ASM International: Materials Park, OH, USA, 1990.
87. V.M. Zakharov, M.A. Libman, E.I. Estrin. On the role of atomic ordering in the formation of a high-coercivity state in iron-cobalt-vanadium alloys. *Phys. Metals Metallogr.* **2012**, 113 (1), 43–47.
88. Y. Kimura. Dependence of the Magnetic Anisotropy on the Alloy Composition in Cold-Rolled Vicalloy Magnet. *Trans. JIM* **1963**, 4 (1), 22–27.
89. M. Oron, S. Shtrikman, D. Treves. Study of Co-Fe-V Permanent Magnet alloys (vicalloys). *J Mater Sci* **1969**, 4 (7), 581–591.

90. V.I. Zel'dovich, E.S. Samojlova, A.V. Doroshenko. Phase transformations in vikalloy 1. *Fizika Metallov i Metallovedenie* **1973**, 35 (1), 125–133.
91. V.I. Zel'dovich, E.S. Samojlova, R.V. Televich, V.D. Sadovskij. Influence of heating rate on dilatometric anomalies and $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in iron-cobalt-vanadium alloy. *Fizika Metallov i Metallovedenie* **1978**, 45 (1), 89–95.
92. D.R. Thornburg, D.A. Colling. Magnetic Effects of Long-Range Ordering in an Iron-Cobalt 2 Pct Vanadium Alloy. *MT* **1974**, 5 (10), 2241–2242.
93. G. Couderchon, Technique de l'ingénieur, Alliages fer – nickel et fer - cobalt, D 2 130, 1-24.
94. D.W. Clegg, R.A. Buckley. The Disorder \rightarrow Order Transformation in Iron–Cobalt-Based Alloys. *Metal Science Journal* **1973**, 7 (1), 48–54.
95. L. Li. High temperature magnetic properties of 49%Co–2%V–Fe alloy. *J. Appl. Phys.* **1996**, 79 (8), 4578.
96. J.E. Goldman, R. Smoluchowski. Influence of Order on the Saturation Magnetic Moment. *Phys. Rev.* **1949**, 75 (2), 310–311.
97. B. Nabi, A.-L. Helbert, F. Brisset, et al. Effect of recrystallization and degree of order on the magnetic and mechanical properties of soft magnetic FeCo–2V alloy. *Materials Science and Engineering: A* **2013**, 578, 215–221.
98. Y. Kota, A. Sakuma. Degree of Order Dependence on Magnetocrystalline Anisotropy in Body-Centered Tetragonal FeCo Alloys. *Appl. Phys. Express* **2012**, 5 (11), 113002.
99. Y. Kota, A. Sakuma. Mechanism of Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy in Transition Metal Alloys. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, 83 (3), 034715.
100. K. Hyodo, Y. Kota, A. Sakuma. Theoretical evaluation of perpendicular magnetic anisotropy of bct-Fe₅₀Co₅₀ stacked on Rh. *J. Magn. Soc. Jpn.* **2015**, 39 (2), 37–43.
101. J.S. Bowles, C.M. Wayman. The bain strain, lattice correspondences, and deformations related to martensitic transformations. *MT* **1972**, 3 (5), 1113–1121.
102. B. Roldan Cuenya, M. Doi, S. Löbus, R. Courths, W. Keune. Observation of the fcc-to-bcc Bain transformation in epitaxial Fe ultrathin films on Cu₃Au(001). *Surface Science* **2001**, 493 (1–3), 338–360.
103. K. Takahashi, M. Sakamoto, K. Kumagai, T. Hasegawa, S. Ishio. Uniaxial magnetic anisotropy of tetragonal FeCoV and FeCoVC films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, 51 (6), 065005.
104. F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, et al. Nanowires formation and the origin of ferromagnetism in a diluted magnetic oxide. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95 (15), 152510.
105. F. Vidal, Y. Zheng, P. Schio, et al. Mechanism of Localization of the Magnetization Reversal in 3 nm Wide Co Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109 (11), 117205.
106. P. Schio, F.J. Bonilla, Y. Zheng, et al. Grain structure and magnetic relaxation of self-assembled Co nanowires. *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, 25 (5), 056002.
107. H. Yuan, D.E. Laughlin. Grain size reduction for perpendicular magnetic recording media using an Ar-ion etched Ru seedlayer. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (10), 102511.
108. X. Liu, S. Hu, Y. Hong, et al. Growth of necklace-like In₂Se₃ nanowires using MoS₂ seed layer during PVD method. *Journal of Crystal Growth* **2019**, 526, 125215.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

109. H.O. Pierson. Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition: Principles, Technology and Applications; William Andrew, **1999**.
110. C.J. Brumlik, C.R. Martin. Template synthesis of metal microtubules. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (8), 3174–3175.
111. W. Han. Synthesis of Gallium Nitride Nanorods Through a Carbon Nanotube-Confined Reaction. *Science* **1997**, 277 (5330), 1287–1289.
112. P.M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, C. Colliex. Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature* **1995**, 375 (6532), 564–567.
113. H.-C. Chuang, T.-S. Chang, J. Sanchez. Fabrication of high aspect ratio NiP nanowires from blind-hole AAO templates by sc-CO₂ electroless plating. *Materials Letters* **2019**, 236, 657–660.
114. Mallory G. In: Mallory GO, Hajdu JB, editors. Electroless plating: fundamentals and applications. Orlando, FL: AESF; 1990.
115. J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, 256 (1–3), 449–501.
116. Electrocrystallization in Nanotechnology, 1 edition.; Staikov, G. T., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
117. H. Masuda, K. Fukuda. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268 (5216), 1466–1468.
118. C.A. Ross, M. Hwang, M. Shima, et al. Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays. *Phys. Rev. B* **2002**, 65 (14), 144417.
119. R.A. Farrell, N. Petkov, M.A. Morris, J.D. Holmes. Self-assembled templates for the generation of arrays of 1-dimensional nanostructures: From molecules to devices. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 349 (2), 449–472.
120. T. Yanagishita, K. Nishio, H. Masuda. Polymer Through-Hole Membranes with High Aspect Ratios from Anodic Porous Alumina Templates. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45 (No. 42), L1133–L1135.
121. W. Lorenz. Kristallisationsüberspannungen. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1954**, 9 (9), 716–724.
122. B.E. Conway, J.O. Bockris. On the calculation of potential energy profile diagrams for processes in electrolytic metal deposition. *Electrochimica Acta* **1961**, 3 (4), 340–366.
123. J.O. Bockris. Fundamental Aspects of ELECTROCRYSTALLIZATION; Springer US, **1967**.
124. C.T. Sousa, D.C. Leitao, M.P. Proenca, et al. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications. *Applied Physics Reviews* **2014**, 1 (3), 031102.
125. A. Brenner: Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice. Academic Press, New York and London 1963. Band I: General Survey, Principles, and Alloys of Copper and of Silver. 714 S. mit 212 Bildern und 45 Tab. DIN A5. Preis: \$ 24.-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1964**, 68 (3), 309–309.
126. H. Dahms, I.M. Croll. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1965**, 112 (8), 771.

127. S. Hessami, C.W. Tobia. A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (12), 3611.
128. W.C. Grande. Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron I. Experimental. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (3), 669.
129. W.C. Grande. Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron II. Modeling. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (3), 675.
130. R. M. Smith and A. E. Martell, "Critical Stability Constants," Inorganic Complexes, Vol. 4, Plenum Press, New York and London, **1976**.
131. K.Y. Sasaki. Electrodeposition of Binary Iron-Group Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (3), 775.
132. K.Y. Sasaki, J.B. Talbot. Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths. II. Modeling. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (1), 189.
133. N. Zech. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: I. Experimental Results. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (8), 2886.
134. N. Zech. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: II. Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (8), 2892.
135. M. Matlosz. Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (8), 2272.
136. B.C. Baker. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Nickel-Iron Deposition I. Experimental Results. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (1), 164.
137. B.C. Baker. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Nickel-Iron Deposition II. Theoretical Interpretation. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144 (1), 169.
138. J.O. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochimica Acta* **1961**, 4 (2-4), 325-361.
139. I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, M. Kautzky. Influence of Surface Roughness and Current Efficiency on Composition Gradients of Thin NiFe Films Obtained by Electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162 (3), D102-D108.
140. H. Hu, M. Tan, L. Liu. Anomalous codeposition mechanism of Co-Ni alloy nanowires. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, 715, 384-389.
141. O. Dragos, H. Chiriac, N. Lupu, M. Grigoras, I. Tabakovic. Anomalous Codeposition of fcc NiFe Nanowires with 5-55% Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (3), D83-D94.
142. Á. Llavona, L. Pérez, M.C. Sánchez, V. de Manuel. Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe-Ni alloys in nanopores. *Electrochimica Acta* **2013**, 106, 392-397.
143. K. Ersching, E.A. Isoppo, M.A. Tumelero, A.D.C. Viegas, A.A. Pasa. Uniformity and homogeneity of Fe X Ni 100-X nanowires electrodeposited in nanoporous alumina. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2017**, 104, 124-132.
144. D.M. Dryden, T. Sun, R. McCormick, et al. Anomalous Deposition of Co-Ni Alloys in Film and Nanowire Morphologies from Citrate Baths. *Electrochimica Acta* **2016**, 220, 595-600.
145. S.W. Fackler, V. Alexandrakis, D. König, et al. Combinatorial study of Fe-Co-V hard magnetic thin films. *Sci Technol Adv Mater* **2017**, 18 (1), 231-238.

Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

146. A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. Standard Potentials in Aqueous Solution; CRC Press, **1985**.
147. M.J.N. Pourbaix, N. de Zoubov. Atlas d'équilibres électrochimiques; Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
148. J.P. Gustafsson. Vanadium geochemistry in the biogeosphere –speciation, solid-solution interactions, and ecotoxicity. *Applied Geochemistry* **2019**, 102, 1–25.
149. M. Schwartz, B.Y. Yoo, K. Nobe. Aqueous Electrodeposition and Mechanism of Iron Group-Vanadium Ternary Alloys. *ECS Trans.* **2011**, 33 (34), 19.
150. B.Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe. Aqueous electrodeposition of iron group–vanadium binary alloys. *Electrochimica Acta* **2005**, 50 (22), 4335–4343.
151. I. Shao, P.M. Vereecken, C.L. Chien, R.C. Cammarata, P.C. Searson. Electrochemical Deposition of FeCo and FeCoV Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (3), C184.
152. M. Schwartz, N.V. Myung, K. Nobe. Electrodeposition of Iron Group-Rare Earth Alloys from Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (7), C468.
153. J.C. Wei, M. Schwartz, K. Nobe. Parametric Aqueous Electrodeposition Studies of Co-Sm Alloys. *ECS Trans.* **2006**, 1 (4), 273.
154. R.D. Noce, A.V. Benedetti, M. Magnani, et al. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co–Fe–W alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 611, 243–248.
155. Z. Ghaferi, S. Sharafi, M.E. Bahrololoom. Effect of current density and bath composition on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited FeCoW alloy. *Applied Surface Science* **2015**, 355, 766–773.
156. D.W. Ernst, M.L. Holt. Cathode Potentials during the Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1958**, 105 (11), 686.
157. R.A.E. Hooper, D.R. Gabe, J.M. West. A Study of the Electrochemistry and Morphology of Electrodeposited Nickel-Molybdenum Alloys. *Transactions of the IMF* **1970**, 48 (1), 182–190.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Le chapitre précédent a permis de situer cette étude dans son contexte. Nous allons à présent dans ce deuxième chapitre, présenter et décrire les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisations utilisées dans ce travail de thèse. Celui-ci est divisé en deux sections. La première décrit les méthodes utilisées pour l'analyse de la cinétique et des mécanismes entrant en jeu lors de l'électrodéposition des systèmes étudiés, à savoir les couches minces et nanofils FeNi, FeCo et $(\text{FeCo})_{100-x}\text{V}_x$. La deuxième est consacrée aux techniques que nous avons été amenés à utiliser pour leurs caractérisations du point de vue morphologique, physico-chimique, structural et magnétique.

II.1 Introduction

Les voies de synthèse exploitables pour l'élaboration de matériaux de faibles dimensionnalités sont diverses et variées et peuvent être classées en deux grandes catégories : les méthodes physiques et chimiques. Pour réaliser nos dépôts de couches minces et nanofils, nous avons retenu la voie de synthèse électrochimique. Celle-ci s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physiques faisant appel à des vides poussés. C'est la technique industrielle la plus utilisée depuis plusieurs années déjà pour la réalisation de différentes couches minces. Elle présente en effet plusieurs avantages conséquents vis-à-vis des techniques d'élaboration sous vide telles qu'une technologie de mise en œuvre économique, une gamme de vitesses de synthèse importante allant jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres par heure, des formes de substrats et de dimensions larges. D'autre part, en modifiant les paramètres chimiques et électrochimiques, il est possible d'ajuster la morphologie des dépôts, leur texture, ou encore leur composition en cas de dépôt d'alliages.

La méthode courante par pulvérisation cathodique sous vide, qui présente l'avantage d'effectuer des dépôts sur des substrats non conducteurs, a été également retenue pour la métallisation des matrices nanoporeuses d'oxyde d'aluminium anodique qui constituent les supports utilisés pour l'électrodéposition de nos nanofils.

Les caractérisations morphologiques, chimiques, structurales et magnétiques de nos échantillons ont été explorées grâce à des techniques de mesure usuelles avec des équipements de pointe. Les couches minces et nanofils électrodéposés ont été d'abord caractérisés par microscopie électronique à balaye (MEB) couplée à la microanalyse X (EDS) puis analysés par diffraction des rayons X (DRX). Les nanofils ont nécessité des caractérisations morphologiques et structurales approfondies. Celles-ci ont été réalisées par un microscope électronique haute résolution (MEB-FEG) et par la technique de microscopie électronique en transmission (MET). Enfin, les propriétés magnétiques des couches minces et nanofils ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Nous allons décrire ci-dessous toutes ces techniques ainsi que leurs appareillages.

II.2 Techniques expérimentales d'élaboration

Au cours de ces travaux de thèse, plusieurs techniques expérimentales d'élaboration ont été donc utilisées afin d'élaborer les couches minces et nanofils $FeNi$, $FeCo$ et $(FeCo)_{100-x}V_x$. Pour cela, les équipements électrochimiques disponibles au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de Tizi-ouzou en Algérie et du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (LEPMI) de Grenoble en France ont été utilisés. De plus, un dispositif de dépôt physique par pulvérisation cathodique du laboratoire *Louis Néel* (CNRS) de Grenoble a été également utilisé pour la métallisation des supports d'alumine nanoporeux.

II.2.1 Techniques de caractérisation et de dépôt électrochimiques

Nous donnons dans le paragraphe qui suit une présentation des méthodes électrochimiques généralement utilisées pour étudier les mécanismes des réactions électrochimiques, à savoir : la voltammétrie cyclique et linéaire ainsi que les méthodes d'électrodéposition telles que la potentiométrie et l'ampérométrie.

II.2.1.1 La voltammétrie

La voltammétrie (ou voltampérométrie) est l'une des techniques électrochimiques les plus polyvalentes pour l'étude des espèces électroactives. Elle présente la capacité d'observer rapidement le comportement redox sur une large plage de potentiel et d'acquérir simplement et rapidement des informations sur la cinétique des réactions de transfert de charge ou la réversibilité du système électrochimique étudié. Elle permet également d'approfondir les mécanismes des réactions, notamment en mettant en évidence la présence d'une espèce adsorbée ou en étudiant l'effet d'une réaction chimique couplée, particulièrement dans le cas des dépôts d'alliages que nous avons étudiés. Par ailleurs, cette technique constitue la première étape importante avant tout dépôt par électrolyse.

La voltammétrie est un protocole dont le principe est basé sur la mesure du courant d'électrolyse traversant l'électrode de travail pendant que celle-ci subit un balayage en potentiel (V) dont l'évolution en fonction du temps (s) et de la vitesse de balayage v (exprimée en mV/s) est donnée par l'équation II.1. Dans le cas de la voltammétrie linéaire, le potentiel évolue à partir d'un potentiel initial (E_i) prit le plus souvent égal au

potentiel à courant nul (tension d'abandon), jusqu'à une valeur limite (borne cathodique ($E_{inf} < E_i$) ou anodique ($E_{sup} > E_i$),) fixée par l'expérimentateur.

$$E = E_i \pm vt \quad (\text{éq. II.1})$$

Dans le cas de la voltammétrie cyclique, on effectue un balayage cyclique en potentiel de part et d'autre du potentiel d'abandon E_i : de E_i à E_{inf} , puis de E_{inf} à E_{sup} , pour revenir enfin de E_{sup} à E_i . Ce balayage cyclique peut se faire une seule fois (un cycle) ou plusieurs fois (plusieurs cycles).

On obtient un courant cathodique prit par convention inférieur à 0 (négatif) correspondant à une réduction des ions métalliques en solution, lors du balayage "aller", quand le potentiel appliqué est inférieur au potentiel d'équilibre. Inversement, lorsqu'on applique une tension supérieure au potentiel d'équilibre, lors du balayage dit "retour", on obtient un courant anodique prit par convention supérieur à 0 (positif) correspondant à une oxydation des ions métalliques en solution ou à une dissolution du dépôt ayant eu lieu lors du balayage cathodique.

La **Figure II.1** présente la rampe de potentiel (**Fig. II.1-a**) et le voltampérogramme typique (**Fig. II.1-b**) d'une voltampérométrie cyclique. Ce graphique présente la densité de courant en mA/cm² (courant normalisé par rapport à la surface de l'électrode) en fonction du potentiel (V). Dans le cadre de nos travaux, nous n'avons effectué qu'un seul cycle.

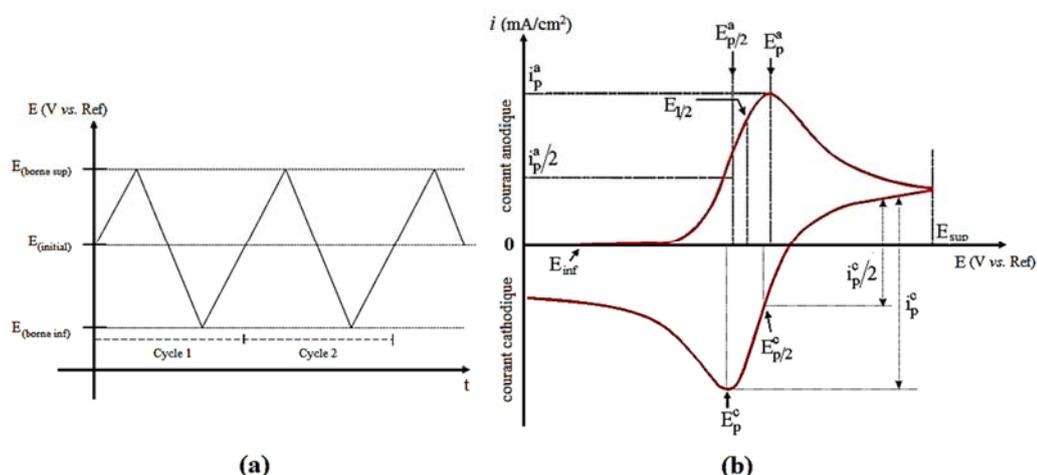


FIGURE II.1. Balayage linéaire du potentiel (a) et représentation d'une courbe typique (b) de voltammétrie cyclique d'une espèce redox diffusant en solution. E_p^a , E_p^c , i_p^a et i_p^c sont les potentiels et courants des pics anodique et cathodique respectivement et $E_{1/2}$ le potentiel de demi-vague.

À partir de l'allure des courbes intensité-potential (ou courbes voltammétriques), on peut identifier le comportement cinétique des systèmes redox présents en solution dont les pics de réduction et d'oxydation correspondent aux signatures chimiques de chaque substance. Par exemple, lors du balayage aller, l'observation d'un palier horizontal met en évidence l'existence d'un courant limite appelé courant limite de diffusion. La réaction électrochimique ayant lieu est alors cinétiquement rapide mais limitée par le transport de matière des espèces électroactives réagissant à l'électrode. Le palier de courant observé est en général proportionnel à la concentration en espèce consommée. Dans le cas d'un système réversible rapide, la valeur de la densité de courant d'un pic i_p^x (A/cm²) d'une espèce "x" est donnée par la relation de *Randles-Sevcik* (éq. II.2) :

$$i_p^x = -0.4463 n \mathcal{F} [C_x^*] \left(\frac{n \mathcal{F} \nu D_x}{RT} \right)^{1/2} \quad (\text{éq. II.2})$$

Le potentiel du pic de l'espèce "x" (E_p^x) est quant à lui donné par l'expression mathématique (éq. II.3).

$$E_p^x = E_{1/2} \pm 1.11 \frac{RT}{n\mathcal{F}} \quad (\text{éq. II.3})$$

avec **n** : nombre de moles d'électrons échangées dans la réaction d'oxydoréduction considérée

\mathcal{F} : constante de *Faraday* (96 485 C/mol)

$[C_x^*]$: concentration initiale de l'espèce x (mol/cm³)

ν : vitesse de balayage (V/s)

D_x : coefficient de diffusion de l'espèce x dans l'électrolyte (m²/s)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/ K)

T : température (K)

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague (au point d'inflexion) du couple (V)

Cette équation permet notamment de déterminer le coefficient de diffusion (*D*) de l'espèce électroactive en faisant varier la vitesse de balayage ν pour une même concentration en espèce redox. On peut également s'informer sur la réversibilité du système électrochimique en traçant la courbe i_p^x en fonction de $\nu^{1/2}$ et contrôler sa linéarité.

Une voltampérométrie cyclique peut également être réalisée sur une électrode de travail en rotation, dite, électrode à disque tournant (RDE de Rotating Disk Electrode). Elle fait partie des méthodes hydrodynamiques, pour lesquelles la convection de la solution est forcée et contrôlée afin de réaliser des mesures cinétiques et ce en imposant une vitesse de rotation donnée ω (en rad/s ou rpm) à l'électrode de travail. Ces conditions d'agitation entraînent un couplage entre la diffusion au voisinage de l'électrode et la convection au cœur de la solution (on parle de diffusion convective) et permettent de maîtriser au mieux la diffusion lorsque la réaction est limitée par le transport de matières. En effet, elle induit à l'interface de l'électrode, appelée couche de diffusion, un renouvellement perpétuel en espèces électroactives. Cette situation peut être analysée par l'application de l'équation de *Levich* (éq. II.4), qui donne l'expression mathématique de la densité de courant limite de diffusion de l'espèce x (i_{lim}^x). €

$$i_{lim}^x = 0.62 n \mathcal{F} D_x^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} [C_x^*] \quad (\text{éq. II. 4})$$

avec i_{lim}^x : densité de courant du palier de diffusion de la réaction de l'espèce x
 n : nombre de moles d'électrons échangées dans la réaction d'oxydoréduction considérée
 \mathcal{F} : constante de *Faraday* (96 485 C/mol)
 D_x : coefficient de diffusion de l'espèce x dans l'électrolyte (cm²/s)
 ω : vitesse de rotation de l'électrode de travail (rad/s)
 ν : viscosité cinématique (cm²/s)
 $[C_x^*]$: concentration initiale de l'espèce x (mol/cm³)

Dans le cadre de cette thèse, la voltampérométrie nous permettra d'une part de caractériser les systèmes à étudier et d'autre part à déterminer les potentiels de réduction des éléments à électrodéposer. Nous avons réalisé celle-ci sur une électrode à disque tournant avec une vitesse de rotation de 250 rpm. La vitesse de balayage a été fixée à 20 mV/s. Quant aux bornes de tensions appliquées, la valeur supérieure anodique a été fixée à -0.2 V vs. Ag/AgCl et celle inférieure cathodique a été variée de -1 à -1.2 V vs. Ag/AgCl).

II.2.1.2 La potentiométrie et ampérométrie

L'électrolyse à potentiel ou à courant imposé représente respectivement deux méthodes qui reposent sur la mesure du courant (potentiostatique ou chronoampérométrie) ou du potentiel (intensiostatique ou chronopotentiométrie) de l'électrode de travail. Ces méthodes peuvent être mises en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode et ce, en mode pulsé, alternatif ou continu.

On peut distinguer deux cas :

↪ Le premier cas représente la méthode utilisée pour définir le système en circuit ouvert (aucun courant ou potentiel imposé), soit un fonctionnement spontané. Le potentiel de l'électrode de travail mesuré, dit potentiel d'abandon ou potentiel libre (open circuit potential, E_{ocp}), se stabilise donc en fonction des conditions expérimentales (électrolyte et nature de l'électrode). Si dans l'électrolyte il y'a présence d'un seul couple redox, l'électrode est alors à l'équilibre et son potentiel E_{ocp} ou E_{eq} est égal au potentiel d'équilibre thermodynamique du couple décrit par la loi de *Nernst* (§ I.3.4.2.1 éq. I.30) qui dépend des activités des espèces présentes (couple redox), du nombre de moles des électrons impliquées et de la température. Autrement, si plusieurs couples redox sont présents, des réactions spontanées peuvent se produire à l'électrode dont le potentiel est hors équilibre. Ce dernier est appelé potentiel mixte.

↪ Le second cas représente une méthode qui se caractérise par la contrainte du système à conserver une valeur de potentiel ou de courant fixe (selon la méthode employée), on parle ici d'un fonctionnement forcé assuré par un générateur. Dans ce cas, si on impose par exemple à l'électrode de travail un potentiel $E < E_{eq}$, on tend à réduire l'oxydant. Si on impose $E > E_{eq}$, on tend à oxyder le réducteur. La charge (Q), i.e. la quantité d'électricité en *Coulomb* (C), mise en jeu lorsqu'un courant d'intensité instantanée $I(t)$ traverse l'électrode durant un temps " T " peut être calculée par la loi de *Faraday* (éq. II.5).

$$Q = \int_0^T I(t)dt \quad (\text{éq. II.5})$$

Si l'on considère la réaction dans le sens de réduction. D'après la loi de Faraday, la quantité de charge s'exprime par :

$$Q = n z F \quad (\text{éq. II.6})$$

avec n nombre de moles de l'espèce formée et z nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Si l'on considère la masse déposée, m (en gramme), donnée par la relation (éq. II. 7) ci-dessous :

$$m = \rho S e \quad (\text{éq. II. 7})$$

La relation entre la charge totale et la quantité de produit formé lors des réactions électrochimiques à la surface de l'électrode est alors donnée par l'équation (éq. II.8) :

$$Q = \frac{n \rho S e F}{M} \quad (\text{éq. II. 8})$$

où n : nombre de moles d'électrons échangées pour la réaction considérée

ρ : masse volumique (g/cm³)

S : surface de déposition (cm²)

e : épaisseur moyenne du dépôt (cm)

F : constante de *Faraday*.

M : masse molaire (g/mol)

Dans le cas d'une potentiométrie, le courant I est constant et l'équation II.5 de la charge Q se simplifie en $Q=I t$. Par contre, lorsqu'un potentiel fixe est imposé, la réponse du courant évolue en fonction du temps, cela correspond à la courbe chronoampérométrique $i = f(t)$. Dans ce cas, l'intégration de la courbe permettra la détermination de la quantité totale de charges ayant traversé l'électrode.

Si l'on considère que la charge Q_c la charge engagée dans le(s) processus de réduction et Q_a la charge réelle du dépôt obtenue par sa dissolution totale, on définit le rendement faradique (R_f) par :

$$R_f = \frac{Q_a}{Q_c} \quad (\text{éq. II. 9})$$

Habituellement, le rendement peut être égal ou inférieur à 100%.

↪ si $Q_a / Q_c < 1$, la quantité d'espèces réduites est supérieure à celle oxydées. Plusieurs hypothèses peuvent l'expliquer : soit, un film passif est présent à la surface du dépôt empêchant son oxydation ou qu'une partie du film se soit détachée de la surface de l'électrode. Il peut être aussi expliqué par des réactions incomplètes ou concurrentes, telle la réduction des ions H^+ ou du solvant qui peuvent avoir lieu lors du dépôt cathodique.

↪ si $Q_a / Q_c = 1$, aucune autre contribution ne génère un courant lorsqu'un dépôt électrochimique est effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité et que la totalité des espèces formées au cours de la phase de réduction sont totalement dissoutes.

Ceci n'exclut pas la possibilité d'obtenir des rendements supérieurs à 100 % ($Q_a/Q_c > 1$) ce qui peut être expliqué, soit par de possibles réactions de dépôt spontanées d'espèces indésirables (impuretés) qui se produisent à l'électrode au même temps que le dépôt du métal désiré et qui ne contribuent qu'à la charge totale des espèces oxydées, soit des réactions concurrentes, telle l'oxydation du solvant, du substrat ou autres espèces présente à la surface de l'électrode.

Enfin, ces méthodes sont couramment utilisées pour réaliser le dépôt des métaux purs ou de leurs alliages. Chacune de ces techniques offre des avantages et des inconvénients qui dépendent du milieu et des métaux à déposer. C'est pourquoi avant le choix de la méthode à employer, il convient de les comparer et de bien les définir.

Dans la méthode intensiostatique (chronopotentiométrie), basée sur la mesure du potentiel de l'électrode, l'électrolyse s'effectue à une vitesse constante. Immédiatement après la mise en route de l'électrolyse, la concentration de la substance électroactive à la surface des électrodes varie. L'électrode adoptant ainsi un potentiel qui varie au cours du temps, ce qui peut en conséquence induire d'importants changements dans les caractéristiques des dépôts, notamment au niveau de la composition¹. Cette méthode est aussi très sensible aux variations de surface. En revanche, le suivi de l'évolution du potentiel par la méthode intensiostatique permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent sur l'électrode lorsque le courant global imposé

est nul. De plus, d'un point de vue de l'instrumentation, la commande intensiostatique de l'électrode de travail d'un système électrochimique ne pose pas de problème particulier. Il suffit d'alimenter le système par un générateur de courant.

D'autre part, la méthode potentiostatique, la plus répandue pour la réalisation de dépôts d'alliages métalliques, présente beaucoup d'avantages dont : un contrôle relativement aisé de la nature des réactions prenant place sur l'électrode de travail, comme par exemple éviter une réaction non désirée si son potentiel est plus grand que celui appliqué. Ceci permet entre autres de contrôler finement la composition chimique des alliages. De plus, elle permet le contrôle de l'épaisseur du dépôt, grâce à la loi de *Faraday*, en supposant un rendement de 100%. Elle est aussi performante pour l'étude et la mise en évidence des phénomènes de nucléation et de croissance cristalline des dépôts métalliques.

Sur le plan pratique, cette dernière méthode semble plus efficace et plus appropriée pour l'étude des dépôts d'alliages métalliques, tels le fer-nickel et le fer-cobalt qui présentent un phénomène de codeposition anormal obtenus sous forme de couches minces. Cette méthode est aussi plus particulièrement utilisée pour l'électrodéposition des métaux et alliages en forme de nanofils dans un environnement confiné (membranes nanoporeuses) et dont la dimension et la forme (diamètre, longueur) doivent être homogènes et contrôlées pour l'étude des propriétés physico-chimiques. La figure ci-dessous (**Fig. II.2**), représente deux voltamogrammes obtenus par la méthode potentiostatique de dépôt à deux géométries différentes : couches minces (**Fig. II.2-a**) et nanofils (**Fig. II.2-b**), avec illustration des étapes clés du processus de croissance des dépôts.

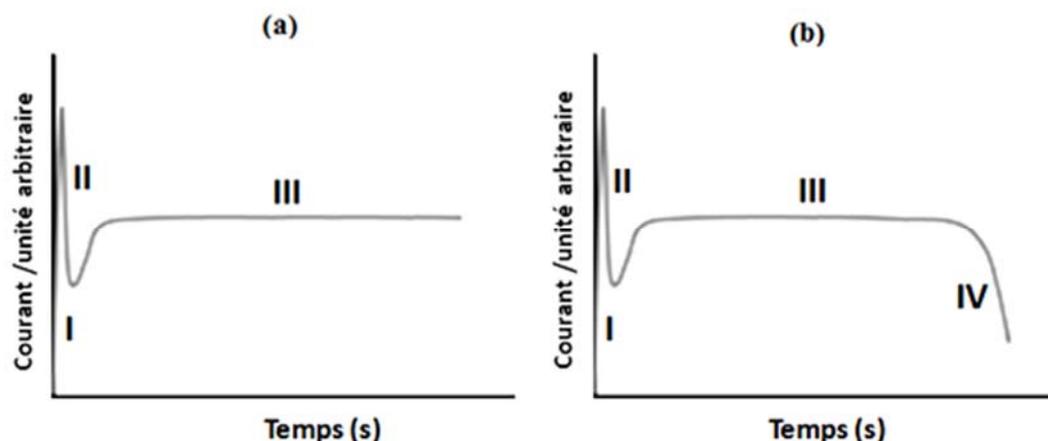


FIGURE II.2. Illustration schématique de l'électrodéposition d'une couche mince (a) et de nanofils (b) avec une représentation des étapes : (I) la phase de nucléation, (II) stabilisation du courant avec le gradient de concentration, (III) courant stable signature d'une croissance stable sur une surface active et constante et enfin, l'étape (IV) qui illustre l'augmentation du courant en fin de palier, signe d'un dépôt plus important généralement observé lors d'un dépôt de nanofils avec débordement.

La méthode potentiostatique est donc choisie dans le cadre de ce travail de thèse. Le potentiel constant à imposer pour l'électrodéposition des alliages étudiés est déterminé grâce à l'étude par voltammétrie cyclique.

II.2.2 Montage et dispositifs électrochimiques

Des montages simples sont utilisés pour la réalisation de l'ensemble des analyses électrochimiques par voltammétries cycliques et chronoampérométrie. Ils se composent en général d'une source de tension / courant appelée potentiostat / galvanostat reliée à une cellule double paroi à trois électrodes via un électromètre et un appareil enregistreur.

Ce dispositif électrochimique est représenté sur la **figure II.3**.

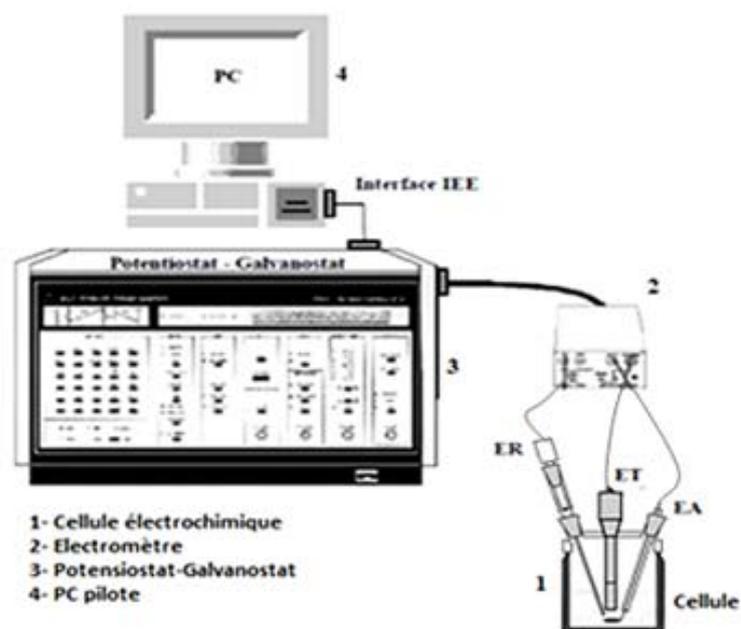


FIGURE II.3. Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.

II.2.2.1 Potentiostat / Galvanostat

Le Potentiostat / Galvanostat permet d'imposer et de mesurer le potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) et également d'imposer et de mesurer le courant des réactions électrochimiques dans la cellule à l'électrode de travail (ET) et à la contre électrode (CE). Dans le cadre de notre travail de thèse, nous avons utilisé un appareil modèle 273A (*EG&G Princeton Applied Research*). Celui-ci est piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel d'acquisition Power-suite qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie.

II.2.2.2 La cellule électrochimique - montage à trois électrodes

La cellule de mesure adoptée dans ce travail, représentée sur la **figure II.3**, est une cellule électrochimique à trois électrodes. Celle-ci comporte :

Une électrode de référence (ER), dont la composition reste constante, sert de référence des potentiels. Comme déjà précisé dans le chapitre précédent (§ I.3.4.1.2), dans le cadre de notre travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl (saturé dans l'eau) (0.197 V/ENH) représentée dans la **figure II.4**. Elle est constituée d'un fil d'argent terminé par un dépôt de chlorure d'argent

(AgCl), le tout plongé dans une solution saturée en KCl contenue dans un support en verre sous forme d'un tube équipé d'un verre fritté servant de jonction entre la solution à étudier et l'électrode. Généralement, l'électrode de référence est isolée dans une allonge se terminant également par un verre fritté contenant un environnement ionique en KCl saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel.

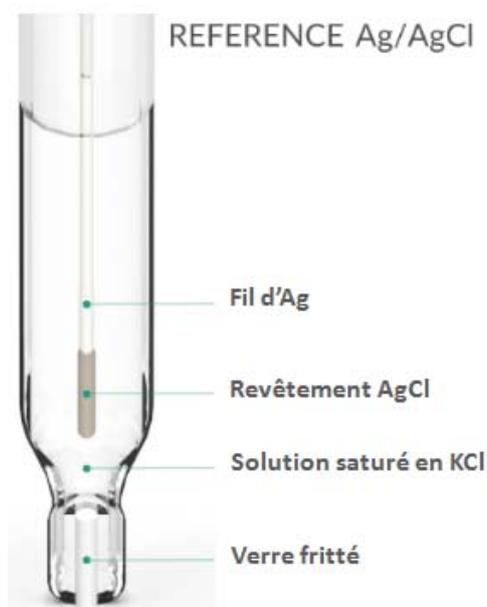


FIGURE II.4. Schéma représentatif de l'électrode de référence Ag/AgCl/KCl (saturé dans l'eau).

Une électrode de travail (ET) est le lieu de l'analyse des comportements électrochimiques du système. Celle-ci peut être de différentes natures (or, platine, carbone, argent, cuivre ...etc.). Ses différentes géométries (tailles, formes) jouent un rôle important dans les caractéristiques des dépôts. Dans le but de réduire la chute ohmique due à la résistance de la solution, on place l'électrode de référence très près de l'électrode travail.

Une électrode auxiliaire ou contre-électrode (CE) est constituée d'un fil en platine. Celui-ci est placé dans un compartiment anodique, dans lequel est introduit l'électrolyte support de notre solution de travail, séparé par un verre fritté pour éviter toute modification de la solution d'étude. La surface de ce dernier (verre fritté) est bien supérieure à celle de l'électrode de travail (voir **Fig. II.5**) afin d'éviter que la réaction

qui a lieu à la contre-électrode soit l'étape limitante des processus électrochimiques. Le fritté est maintenu parallèle à l'électrode de travail pour assurer une répartition aussi homogène que possible des lignes de courant (**Fig. II.5**).

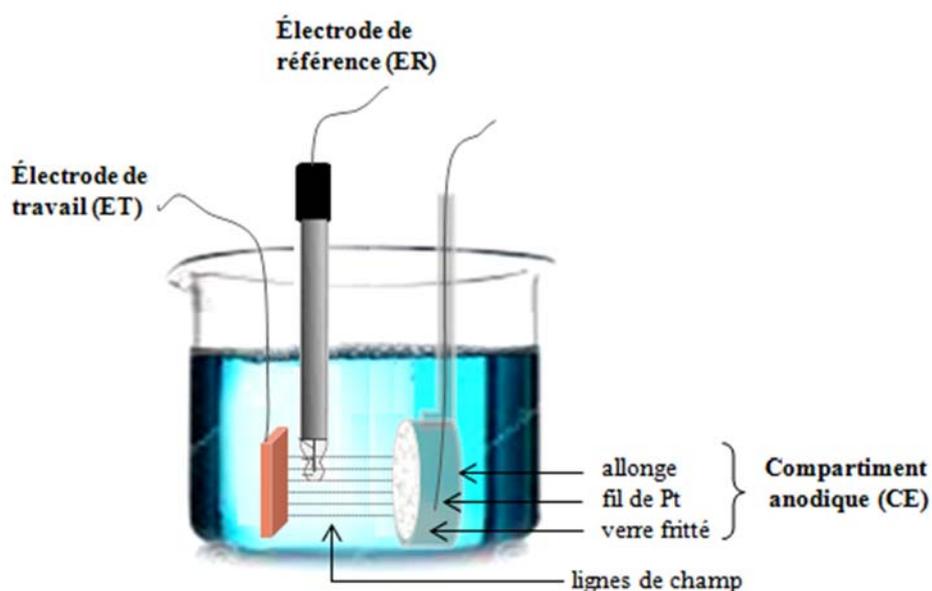


FIGURE II.5. Schéma d'un montage à trois électrodes avec l'électrode de travail et contre électrode parallèle et avec la représentation de la répartition des lignes de champ.

Avec ce montage à trois électrodes, une différence de potentiel est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, alors que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Enfin, la cellule utilisée est d'une contenance de 200 mL ; elle possède une double paroi (**Fig. II.3**) qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui correspond aux conditions standard, ainsi qu'un couvercle à 5 orifices, dont deux permettant le passage des tubes d'arrivée et de sortie de gaz en plus des trois électrodes principales (ET, ER et CE). Il est souvent privilégié d'avoir une cellule isolée de toute perturbation en fréquence ; pour cela, on utilise une cage de *Faraday*. Celle-ci permet de faire fonctionner correctement l'analyse électrochimique, en particulier lorsque de faibles courants sont enregistrés.

II.2.3 Préparation des solutions électrolytiques

L'ensemble des mesures électrochimiques a été réalisé dans des solutions préparées soigneusement comme suit :

L'électrolyte support est composé de 0.35 mol/L de chlorure de potassium (KCl), 0.4 mol/L d'acide borique (H_3BO_3) et 0.005 mol/L d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$), tous dissous dans de l'eau déionisée (résistivité : 18 M Ω /cm). Son pH a été réajusté à 3 par l'ajout de quelques gouttes de solutions KOH ou HCl concentrées.

Chaque solution de mesure ou de dépôt électrochimique d'alliage FeNi, FeCo ou FeCoV contient en plus, les ions électroactifs constituant l'alliage. Ces derniers ont été dissous dans l'électrolyte support selon un protocole par étapes bien précis.

↔ Pour la préparation des solutions fer-cobalt et fer-nickel, les ions métalliques cobalt (II) de concentration variable (0.15-0.225 mol/L) ou nickel (II) (0.2 mol/L) sont rajoutés en premier et les ions fer (II) (0.02-0.15 mol/L), très sensibles à l'oxydation, ont été rajoutés après que les solutions soient soumises à un barbotage d'argon pendant plusieurs minutes. Une pression d'argon a été maintenue tout au long des expériences à la surface des solutions pour conserver une atmosphère inerte. Le pH de la solution est régulièrement contrôlé.

↔ Le bain de dépôt fer-cobalt-vanadium est, quant à lui, préparé selon une démarche expérimentale qui consiste à faire dissoudre en premier lieu le vanadyle sulfate ($VOSO_4$), de différentes concentrations (0.01 à 0.05 mol/L) dans l'électrolyte support à pH=3 contenant exceptionnellement une quantité plus importante en acide ascorbique, soit 0.05 mol/L. Nous réajustons le pH de la solution électrolytique par ajout progressif de quelques gouttes d'une solution KOH concentrée jusqu'à pH 3. Enfin, comme dans le cas de la préparation de la solution fer-cobalt, on rajoute en premier les ions Co^{2+} (0.2 mol/L) suivi d'un barbotage d'argon avant l'ajout des ions Fe^{2+} (0.15 mol/L). Pour finir, on vérifie le pH de la solution finale et on le réajuste si nécessaire à 3.

La composition du bain et les conditions expérimentales sont résumées dans le **tableau II.1**.

TABLEAU II.1.
COMPOSITIONS ET CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE DES DIFFERENTS ALLIAGES.

		FeNi	FeCo	FeCoV
FeSO ₄ ·7H ₂ O	(mol/L)	0.02-0.06	0.15	0.15
NiCl ₂ ·6H ₂ O	(mol/L)	0.2	--	--
CoCl ₂ ·6H ₂ O	(mol/L)	--	0.2-0.225	0.2
VO ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	(mol/L)	--	--	0.01-0.05
KCl	(mol/L)	0.35	0.35	0.35
H ₃ BO ₃	(mol/L)	0.4	0.4	0.4
C ₆ H ₈ O ₆	(mol/L)	0.005	0.005	0.05
pH		3	3	3
température	(°C)	25	25	25

II.2.4 Préparation des électrodes

Différents matériaux d'électrodes de travail (embout Pt, Ag, pastilles en Cu et membranes d'alumine) ont été utilisés dans cette thèse. Le substrat de platine (**Fig. II.6-b**) est constitué d'une tige cylindrique, dont le diamètre de la surface active est de 0.2 cm, placée dans un embout en téflon destiné à être vissé sur l'axe de l'électrode à disque tournant (EDT). L'électrode de Pt ainsi obtenue a servi de support pour les caractérisations électrochimiques effectuées par voltammétrie cyclique. Les substrats d'argent (99.95% pureté, Goodfellow) sont sous la forme de pastilles circulaires amovible de 0.5 cm de diamètre et celles-ci sont fixées sur les embouts d'électrode à disque tournant (**Fig. II.6-c**). Les substrats de cuivre (pureté 99.95%) sont découpés sous forme de petites plaques rectangulaires de 0.2 cm d'épaisseur et d'environ 2 cm² de surface (**Fig. II.6-d**). Ceux-là sont montés sur un porte-échantillon (**Fig. II.6-a**) adapté et les bordures sont cachées de sorte à éviter les inhomogénéités des lignes de courant et la surface active est alors limitée à 1 cm². Ces deux substrats (Ag et Cu) ont fait office d'électrodes de travail pour la synthèse des couches minces. Enfin, pour l'électrodéposition des nanofils, des membranes d'alumine nanoporeuses sont utilisées. Celles-ci sont collées sur des substrats en cuivre à l'aide de la laque d'argent pour le contact électrique et délimitées par une résine inerte chimiquement (Caf4) comme illustré sur la **figure II.6-e**.

La préparation de ces substrats diffère selon qu'ils soient destinés pour le dépôt des couches minces ou des nanofils.

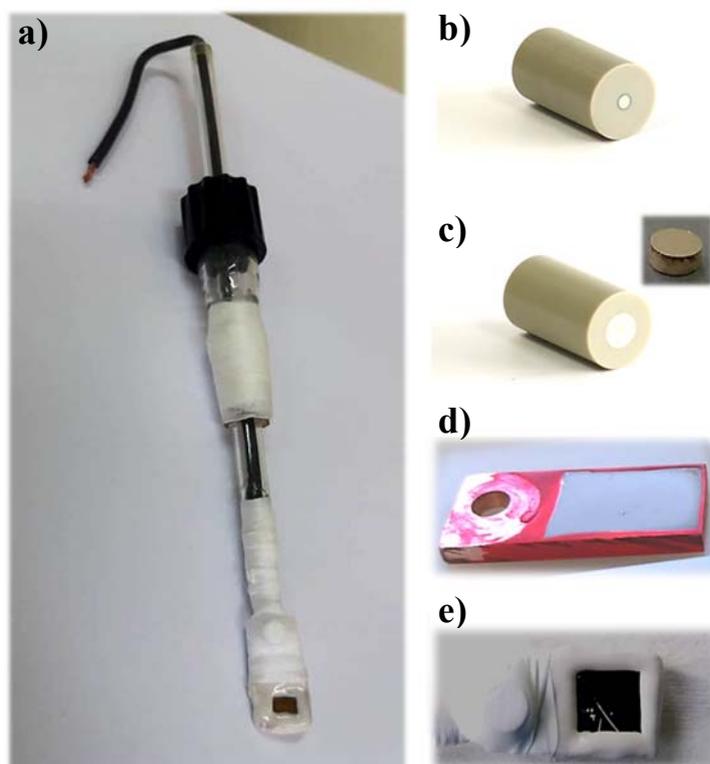


FIGURE II.6. Captures images du porte-substrat (a) et des différents substrats utilisés : embout en Pt (b) et en Ag avec une pastille amovible (c) adapté pour l'électrode tournante ; substrat Cu (d) et membranes d'alumine (e) adaptés pour le port-substrat représenté sur la figure (a).

II.2.4.1 Préparation de la surface des substrats plans (Pt, Ag, Cu)

La procédure de préparation de surface des électrodes de travail pour l'étude cinétique et le dépôt des couches est réalisée suivant les étapes ci-dessous :

- ① Rinçage à l'acétone et l'eau ultra pure des substrats.
- ② Polissage mécanique grossier du substrat Cu à l'aide de différents disques abrasifs en SiC de granulométrie décroissante sous un flux d'eau.
- ③ Rinçage à l'acétone et l'eau ultra pure.
- ④ Polissage manuel sur des tapis de feutre en rotation sur lesquels est déposée une pâte diamantée de granulométrie décroissante allant de 6 à 1 μm .
- ⑤ Rinçage à l'acétone et l'eau ultra pure.

- ⑥ Polissage de finition avec une suspension d'alumine à 0.05 μm déposée sur un tapis de feutre.
- ⑦ Rinçage à l'acétone, l'éthanol et l'eau ultra pure pendant 10 min chacun et ce, dans un bain ultrasons.
- ⑧ Séchage avec un mouchoir Kimtech.

II.2.4.2 Préparation des substrats nanoporeux - métallisation par pulvérisation cathodique

Pour utiliser les membranes d'oxyde d'aluminium nanoporeux (matériaux isolant) en tant qu'électrode de travail dans un montage électrochimique, le fond des pores doit présenter un substrat conducteur qui constituera l'électrode de travail sur la surface de laquelle sera initiée l'électrodéposition. Pour cela, un film métallique doit être déposé sur la face arrière des membranes après avoir éliminé sa couche barrière (**voir chapitre III § III.2.3.5**). Cette couche métallique doit être optimisée de sorte à recouvrir toute la surface arrière pour obstruer complètement les pores et assurer la continuité du contact électrique entre l'électrolyte contenant les ions métalliques et l'électrode conductrice contenant les électrons libres. Pour cela, son épaisseur ne doit pas être négligeable. La nature de ce substrat doit être adaptée aux applications envisagées. Il doit être électrochimiquement inerte ou stable dans le domaine de potentiels électrochimiques étudié. D'autre part, il ne doit pas diffuser dans la matrice des dépôts d'alliages magnétiques étudiés pour les températures de recuit utilisées, afin d'obtenir des mesures magnétiques propres aux systèmes en question. Plusieurs éléments connus pour leur stabilité électrochimique (métaux nobles) et leur haute conductivité ont été utilisés tels que l'or, le platine ou encore l'argent. Ce dernier, est l'élément le plus répandu dans la littérature en raison de sa haute conductivité électrique et son plus faible coût par rapport à l'or et au platine ; il est de plus immiscible avec les alliages constituant nos dépôts magnétiques. C'est l'élément utilisé dans notre étude et son dépôt a été réalisé par pulvérisation cathodique sous vide.

II.2.4.2.1 Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (Sputtering en anglais) est l'une des techniques d'élaboration de couches minces les plus répandues dans les laboratoires. Ce procédé s'applique à tout type de matériau : simple ou composé, conducteur ou diélectrique. De même, le substrat peut être indifféremment conducteur ou isolant. Il permet aussi d'obtenir des films minces d'une excellente uniformité, densité et adhérence, ce qui les rend idéaux pour de multiples applications.

Dans son principe, la pulvérisation cathodique utilise l'énergie d'un plasma composé généralement d'ions argon pour sa faible réactivité chimique. Ce dernier est créé par l'ionisation du gaz (Ar) pur au moyen d'une différence de potentiel de quelques kilovolts, appliquée entre une anode et une cathode se trouvant dans une enceinte à vide (P de 10^{-3} à 10^{-8} Torr selon les équipements). Ces ions Ar^+ sont accélérés et confinés à la surface d'un matériau cible (cathode) pour l'éroder et pulvériser ses atomes. Ces derniers, ayant suffisamment d'énergie, vont se déplacer librement en ligne droite et se déposer sur le substrat (anode) placé à quelques centimètres, en face de la cible (**Fig. II.7**).

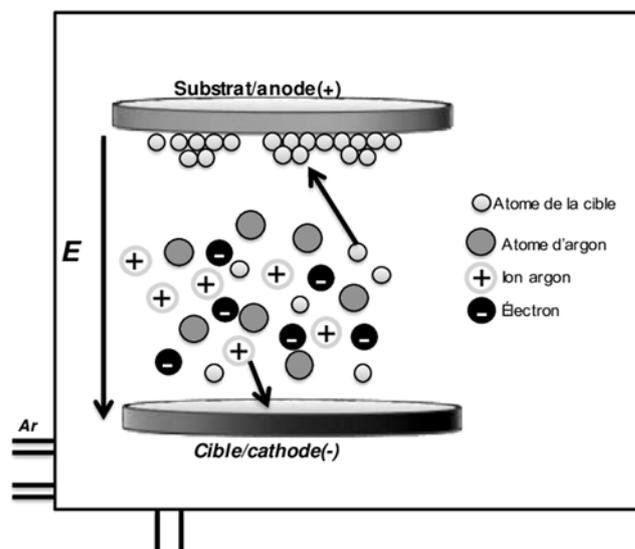


FIGURE II.7. Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.

II.2.4.2.2 Description du dispositif de pulvérisation cathodique

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons utilisé un système de pulvérisation dit magnétron de l'institut *Néel*. Dans ce système, on utilise l'action combinée d'un champ électrique (grâce à la ddp) et d'un champ magnétique (grâce à un aimant permanent placé

sous la cible) dont les lignes de champ sont fermées de manière à confiner davantage le plasma dans le voisinage de la cible. Les trajectoires électroniques sont alors courbées et allongées et les collisions ionisantes, beaucoup plus nombreuses conduisent à un taux d'ionisation plus élevée pour des pressions d'argon beaucoup plus faible (de l'ordre de $P=10^{-8}$ Torr). Par ailleurs, la focalisation du plasma sur la cathode (cible) limite considérablement l'échauffement du substrat pendant le dépôt (**fig. II.8** ci-dessous).

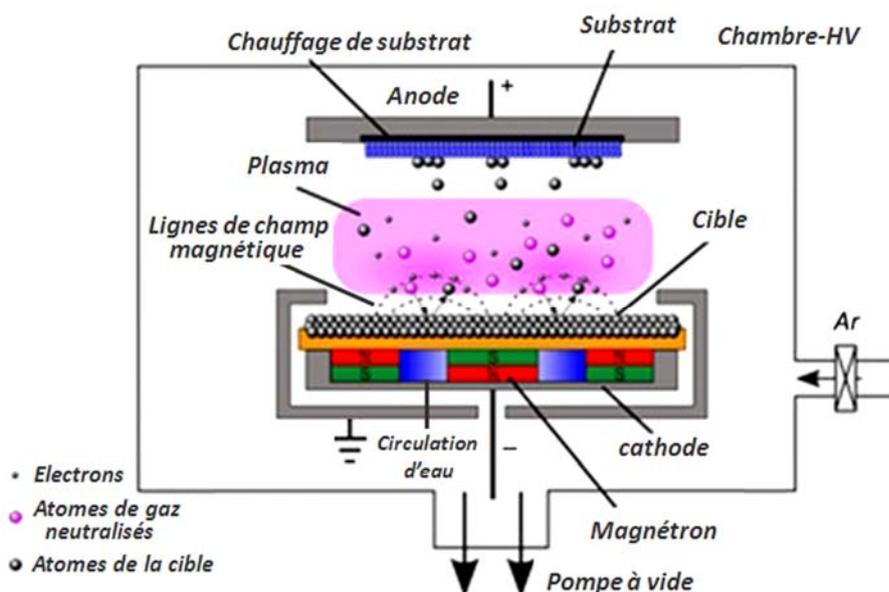


FIGURE II.8. Présentation d'une vue transversale de l'enceinte de dépôt par pulvérisation magnétron avec un plasma toroïdal.

II.3 Techniques de caractérisation

L'étape de caractérisation électrochimique et d'électrodéposition des alliages (Chapitre IV) est obligatoirement suivie d'une étape de caractérisation physico-chimique, structurale et magnétique des dépôts obtenus afin d'en identifier la nature, la structure et les propriétés. Pour obtenir ces informations, nous utilisons une multitude de techniques complémentaires : la spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS) et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'analyse physicochimique et morphologique des dépôts, la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffraction des Rayons X (DRX) pour l'analyse structurale (équipements disponibles au sein de la plateforme Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC), et enfin la magnétométrie

à échantillon vibrant (VSM) pour l'étude des propriétés magnétiques (équipement disponible à l'institut *Néel* de Grenoble-France). Le principe de base de ces techniques sera décrit ci-dessous.

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM "Scanning Electron Microscopy" en anglais) permet d'obtenir des images de haute résolution de la surface d'un échantillon, grâce au principe de l'interaction matière-rayonnement. Le rayonnement utilisé dans ce cas est un faisceau focalisé d'électrons de haute énergie qui va balayer point par point la surface de l'échantillon à analyser. Ce dernier va réémettre différents rayonnements, qui seront analysés par différents détecteurs appropriés et permettront ainsi de révéler des informations sur l'échantillon, telles que sa morphologie externe, sa composition chimique et sa microstructure ...etc². Ces différents rayonnements sont représentés sur la **Figure II.9**.

Dans le cadre de notre travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la morphologie de nos échantillons, grâce aux images formées par les électrons secondaires (ou SE pour Secondary Electrons) et électrons rétrodiffusés (ER ou BSE pour Backscattered Electrons), ainsi qu'à l'analyse chimique en composition de nos alliages grâce à la détection des RX émis par l'échantillon (technique EDS).

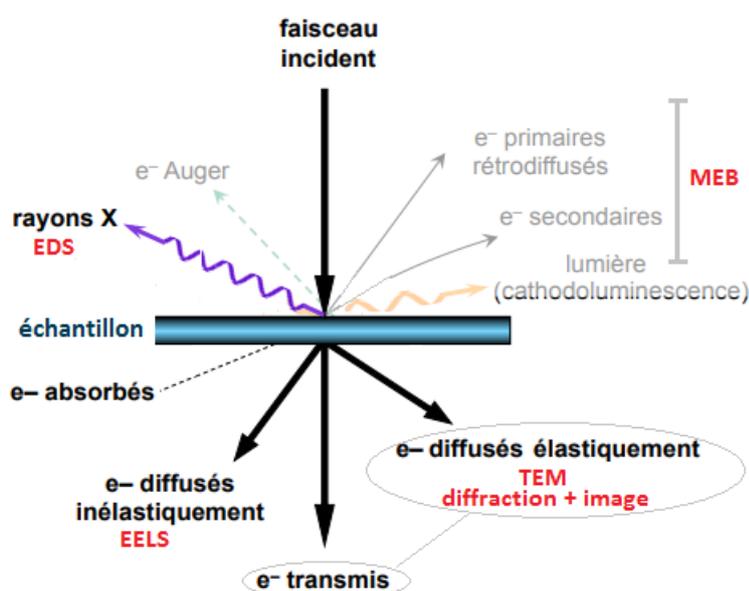


FIGURE II.9. Schéma de l'ensemble des signaux pouvant être émis par l'interaction électrons-échantillon.

Les électrons secondaires (SE) sont dus à l'ionisation des atomes de l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons primaires. Ces électrons possèdent une faible énergie (autour de 50 eV) ; par conséquent, ceux-ci proviennent de la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires sont donc très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon et permettent d'obtenir des renseignements sur la morphologie et la topographie des échantillons analysés.

Les électrons rétrodiffusés (BSE) résultent d'une interaction quasi élastique entre les électrons du faisceau primaire avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont alors réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ils ont alors une énergie élevée et proviennent des régions plus profondes de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des différents atomes constituant l'échantillon et permettent donc de faire ressortir un contraste chimique de l'échantillon. Un élément lourd donnera un signal intense et donc l'image correspondante paraîtra claire ; un élément léger donnera un signal faible et donc l'image correspondante paraîtra sombre.

Concernant l'analyse chimique par rayons X (EDS), le principe est le suivant : lorsqu'un faisceau d'électrons à haute énergie interagit avec un échantillon à analyser, des électrons des niveaux de cœur d'un ou des atomes de l'échantillon sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi excité se fait par des transitions électroniques d'un niveau supérieur vers la lacune pour revenir à son état fondamental (**Fig. II.10-a**). L'énergie libérée se fait soit par l'émission d'un photon X, soit d'un électron Auger. Les photons X émis, définis par un spectre discret de raies sont caractéristiques de la transition et donc des éléments chimiques (types d'atomes) présents dans l'échantillon. L'indexation des raies et de leur intensité renseigne sur la nature des atomes présents et sur la composition de l'échantillon. Celle-ci se fait soit en énergie (eV) (EDS, Energy dispersive X-Ray Spectrometry), soit en longueur d'onde (WDS, wavelength dispersive spectroscopy) associée (Å ou nm), selon la relation $\lambda = hc/E$, (λ longueur d'onde, h constante de Planck, c vitesse de la lumière et E énergie cinétique). Ces techniques, souvent associées au MEB, permettent d'effectuer une analyse quantitative avec une résolution de quelques nanomètres, moyennant certaines corrections. La première est une analyse peu coûteuse et souple d'utilisation avec une rapidité de mise en œuvre et la seconde constitue une

analyse plus fine avec une meilleure résolution. La profondeur d'émission de l'ensemble de ces rayonnements (électrons et RX) dépend de l'énergie du faisceau d'électrons incident, cette profondeur peut aller de 10 nm pour les e^- secondaires à quelques 500 nm pour les électrons rétrodiffusés et quelques micromètres pour les RX (**Fig. II.10-b**).

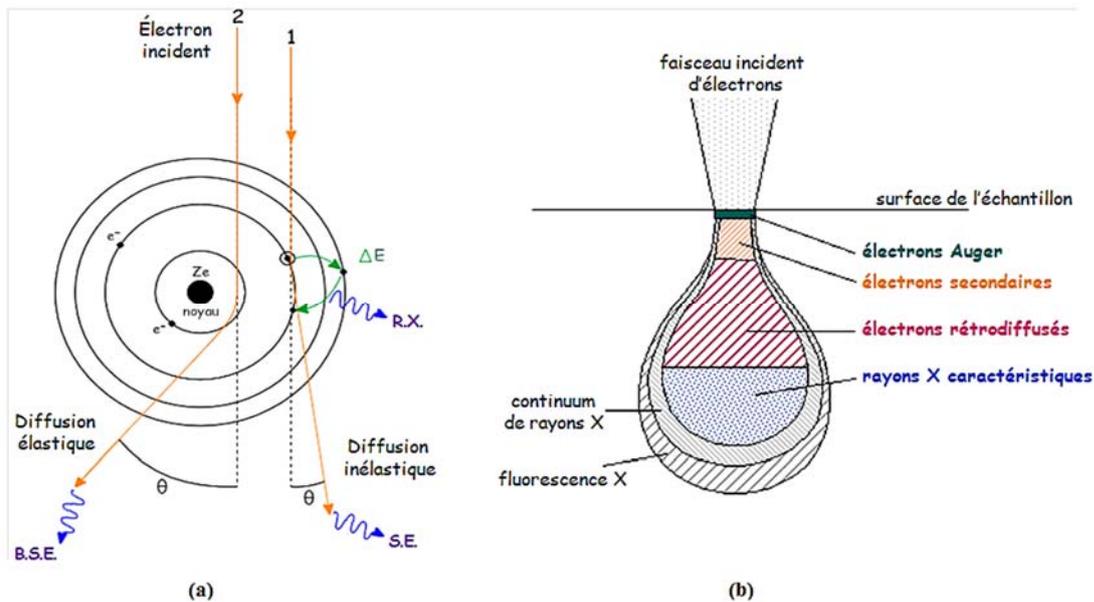


FIGURE II.10. Représentation schématique d'un atome en interaction avec un faisceau primaire d'électrons et les différentes émissions qui en découlent : électrons rétrodiffusés, électrons secondaires et RX (a). Zone d'émission des différents rayonnements (électrons et RX) dans l'échantillon (poire d'interaction) (b).

La microanalyse X que nous avons effectuée utilise donc le système à sélection d'énergie (EDS) obtenue avec un détecteur EDAX adapté aux MEB conventionnel " Leica LEO S440 ".

Le montage d'un microscope électronique à balayage est représenté schématiquement sur la **figure II.11**.

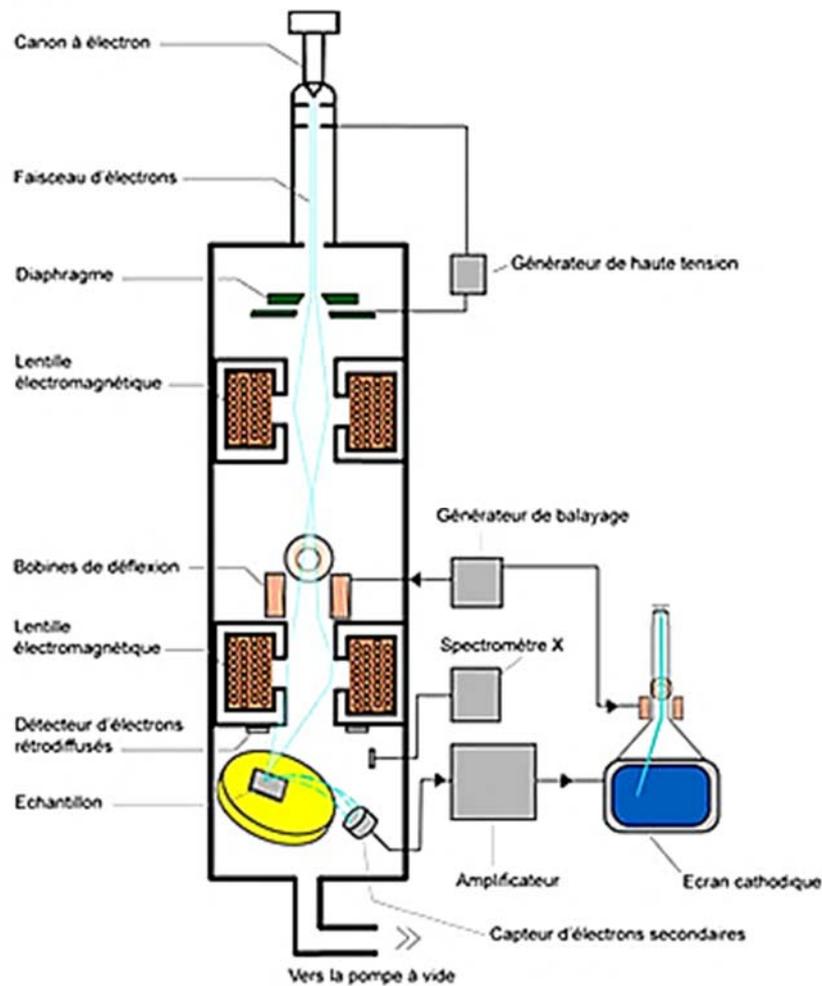


FIGURE II.11. Schéma simplifié du montage du microscope électronique à balayage.

Les composants essentiels de tous les microscopes électroniques sont les suivants:

- source d'électrons (canon)
- colonne électronique (lentilles condensatrices)
- dispositif de balayage
- platine porte-échantillon permettant le déplacement dans les 3 directions.
- détecteurs pour tous les signaux
- dispositifs d'affichage / de sortie de données

Le canon à électrons est un des composants essentiels d'un microscope électronique à balayage. C'est en effet la source du faisceau d'électrons qui viendra balayer la surface de l'échantillon. La qualité des images et la précision analytique que l'on peut obtenir

avec un MEB requièrent que la tache électronique sur l'échantillon soit à la fois fine, intense et stable. Le principe du canon à électrons est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur puis de les accélérer grâce à une tension accélératrice. Il existe deux familles de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons : *i*) l'émission thermoionique, avec les filaments de tungstène en forme de V et pointes LaB₆. Ces deux matériaux sont utilisés à cause de leur faible travail de sortie, ils sont parcourus par un courant qui permet de les chauffer et d'en extraire leurs électrons de conduction. Le filament est entouré d'un cylindre : le wehnelt qui forme une image du point d'émission, le cross-over, a pour rôle de focaliser le faisceau électronique. En dessous se trouve l'anode accélératrice, percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique, portée à une tension positive (ajustable de 0.1 à 30 kV). L'ensemble de ce dispositif constitue le canon à électrons. Ce type de canon est utilisé dans un MEB classique, la taille de la sonde peut aller à 30 000 nm pour un filament de tungstène à 5000 nm pour une pointe LaB₆. *ii*) l'émission par effet de champ (FEG en anglais ou Field Emission Gun), dans ce cas le principe consiste à utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 000 à 7 000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^7 V.cm^{-1} , à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. L'avantage du canon à effet de champ est une brillance plus élevée que le filament de W, en plus la taille de la source est beaucoup plus faible (15 nm) permettant ainsi d'avoir des images plus nettes et de meilleure résolution. Ce type de canon est utilisé dans les microscopes SEM-FEG.

La colonne électronique, maintenue sous vide, est essentiellement constituée de lentilles électromagnétiques. Ces lentilles sont destinées à focaliser le faisceau d'électrons venant du canon en un spot ponctuel, sur la surface de l'échantillon. On trouve également les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon, point par point et ligne par ligne, par le faisceau électronique. Les meilleures performances sont obtenues lorsqu'on peut focaliser un courant intense dans une tache aussi petite que possible. Les paramètres importants sont la brillance du faisceau (qui dépend du canon) et les propriétés optiques de la dernière lentille de focalisation (l'objectif).

Enfin, les microscopes sont munis d'une platine porte échantillon à 5 degrés de liberté : X, Y et Z, une rotation de l'échantillon sur lui-même et un tilt, basculement de la platine vers les détecteurs. La platine doit être mécaniquement et thermiquement stable, pour éviter les vibrations. Sa taille, et par la suite la taille ou le nombre maximum d'échantillons observables sans casser le vide, est déterminée selon la dimension de la chambre.

Dans le cadre de cette étude, les images de microscopie ont été obtenues soit avec un MEB conventionnel " Leica LEO S440 ", soit avec un microscope à émission de champ (SEM-FEG) " ZEISS Ultra 55 " d'une résolution de 1-1.7 nm, de la plateforme CMTC à Grenoble.

↪ *Préparation des échantillons*

L'utilisation d'un faisceau d'électrons dans la caractérisation par MEB induit une ionisation des atomes. Par conséquent, si l'échantillon analysé n'est pas suffisamment conducteur ou est isolé de son support, des effets de charge apparaîtront, diminuant la résolution du MEB. Pour cette raison, les échantillons sont souvent collés sur la platine avec du scotch-carbone conducteur électrique. Dans le cas des nanofils encastrés dans la membrane nanoporeuse d'oxyde d'aluminium de nature isolante, la caractérisation est précédée d'une préparation qui consiste à métalliser la surface des membranes avec une couche d'or de 1 Å avec un métalliseur. Une fois déposées sur le scotch-carbone, on renforce parfois la conductivité en utilisant de la laque d'argent sur le bord de la membrane métallisée.

II.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM pour "Transmission Electronic Microscopy" en anglais) est un outil très puissant pour la science des matériaux. Il constitue une technique d'observation et de caractérisation des échantillons très petits. Cette technique a été développée pour la première fois par les scientifiques allemands *Max Knoll* et *Ernst Ruska* en 1931 et a évolué au fil des ans, pour devenir une technique courante utilisée pour étudier les micro et nanoparticules.

Le MET utilise une des interactions électrons-matière, la diffusion élastique des électrons (voir **Fig. II.9**). C'est cette diffusion qui est responsable de la diffraction dans un matériau cristallisé. Sa puissance est de pouvoir visualiser des caractéristiques telles que la structure cristalline et la morphologie (grandissements qui peut atteindre $\times 10^6$). Une analyse chimique peut également être effectuée. Pour que l'analyse soit possible par MET, il est très important d'avoir un échantillon très mince (~ 100 nm ou moins), afin qu'un grand nombre d'électrons puissent le traverser et contribuer à un signal fort.

Le MET fonctionne sur les mêmes principes de base que le MEB, sauf que cette fois-ci le faisceau d'électrons traverse l'échantillon à analyser. Compte tenu des hautes tensions accélératrices utilisées (quelques centaines de kV) les longueurs d'onde correspondantes des électrons sont de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques. Ainsi, les MET peuvent révéler les détails les plus fins de la structure interne, à l'échelle atomique, de l'échantillon analysé.

Un microscope électronique en transmission est constitué dans l'ensemble des mêmes composants que le MEB, avec juste quelques spécificités. Il comporte donc principalement une colonne optique constituée d'un canon à électrons accélérés grâce à une différence de potentiel qui selon les microscopes peut varier de 100 kV à quelques millions de Volts et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques servant à focaliser le faisceau sur l'échantillon et à former des images ainsi que des diagrammes de diffraction électronique.

Dans sa principale caractéristique, lorsque la première lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal image de la lentille objectif, on obtient sur l'écran l'image de l'objet dans l'espace direct (mode image). Si la lentille intermédiaire est focalisée sur le plan focal objet de la lentille objectif, on obtient alors l'image du diagramme de diffraction électronique de l'échantillon dans l'espace réciproque : c'est le mode diffraction. Ces contributions sont représentées sur la **figure II.12**. L'emploi de diaphragmes (de différentes tailles et à différents niveaux de la colonne : condenseur, objectif, projecteur) permet d'avoir un faisceau aussi cohérent que possible.

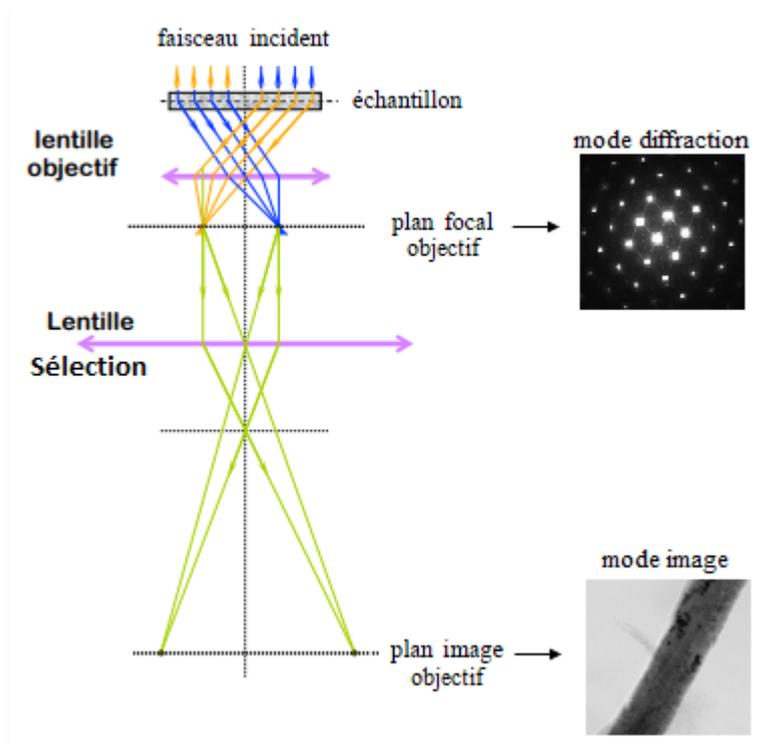


FIGURE II.12. Localisation des contributions "image" et "diffraction" vis-à-vis de la lentille objectif.

Imagerie : dans ce mode, le faisceau d'électrons provenant du canon à électrons est concentré en un petit faisceau fin et cohérent à l'aide de la lentille du condenseur. Ce faisceau est limité par l'ouverture du condenseur qui exclut les électrons à angle élevé. Une partie de ce faisceau est transmise en traversant l'échantillon (dont l'épaisseur doit être de quelques centaines d'Å). Cette partie transmise est focalisée par la lentille de l'objectif. Par la suite, un diaphragme de sélection d'aire est inséré en dessous du plan focal de façon à ne laisser passer qu'un seul faisceau. La nature du faisceau sélectionné conduit à deux modes d'images. Le mode champ clair (**Fig. II.13-a**), qui consiste à former une image en n'utilisant que les électrons du faisceau directement transmis, c'est-à-dire les électrons qui n'ont pas interagi. Dans ce mode, les zones de l'échantillon hors conditions de diffraction apparaissent claires, alors que les régions diffractant beaucoup apparaissent généralement plus sombres. S'il s'agit de l'un des faisceaux diffractés, on obtient une image dite en champ sombre (**Fig. II.13-b**). Cette image est ensuite passée dans la colonne à travers les objectifs intermédiaires et du projecteur et agrandie tout le long.

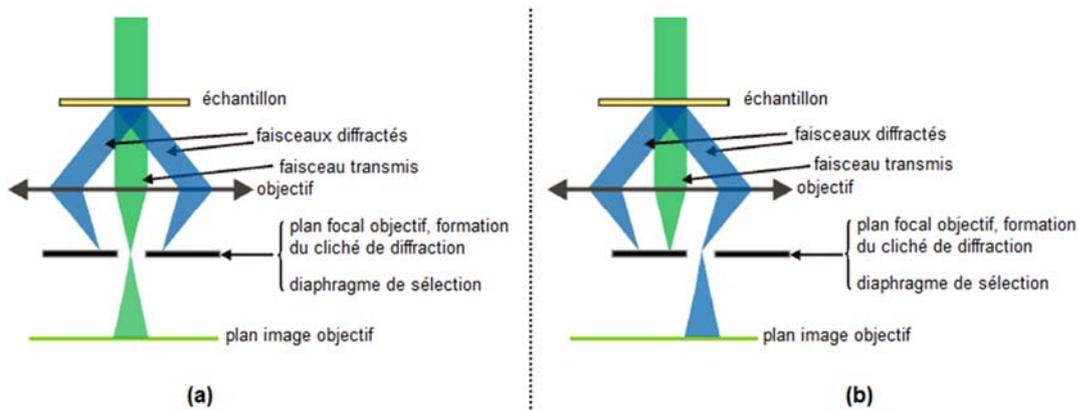


FIGURE II.13. Schéma représentant la formation d'une image MET: en champ clair (a) en champ sombre (b).

Diffraction : dans ce deuxième cas, les électrons sont diffractés par le réseau cristallin (analogie avec la diffraction des rayons X) et on observe l'image ou le cliché de diffraction en mettant dans le plan focal de l'objectif un diaphragme de contraste. Ce dernier représente la coupe du réseau réciproque, lié au cristal, par le plan tangent à la sphère d'*Ewald* parallèle à l'écran fluorescent. La tache centrale en général la plus intense représente l'intersection entre le faisceau transmis et l'écran. Elle est choisie comme origine et toujours indexée par (000). Les autres taches présentes sur l'image de diffraction sont à l'intersection des faisceaux diffractés et de l'écran.

La **figure II.14** présente le schéma de l'obtention d'un diagramme de diffraction électronique. On appellera θ l'angle de diffraction, r_{hkl} est la distance sur la plaque photographique entre la tache associée à la réflexion des plans (hkl) et la tache centrale. l est la longueur de caméra (distance objet diffractant-écran). La distance inter-réticulaire (d_{hkl}) est donnée par l'équation (éq. II.10):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda l}{r_{hkl}} \quad (\text{éq. II. 10})$$

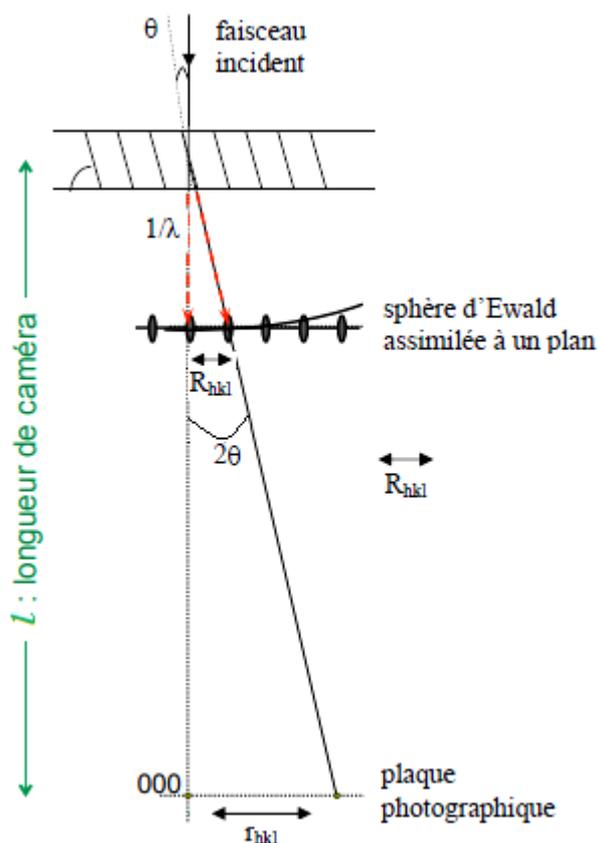


FIGURE II.14. Obtention d'un diagramme de diffraction électronique.

À travers une étude structurale, on détermine donc l'orientation cristallographique d'un échantillon. Indexer le diagramme consiste à trouver les coordonnées de ces taches dans le réseau réciproque.

↪ Préparation d'échantillons

Il va sans dire que, pour la caractérisation d'échantillons par microscopie électronique en transmission, il est nécessaire que ces derniers soient transparents aux électrons. Leurs épaisseurs ne doivent impérativement pas excéder 100 nm.

La taille de nos nanofils étant inférieure à 100 nm (75-80 nm), il n'est donc pas nécessaire de procéder à des étapes d'amincissements comme c'est souvent le cas lorsque les échantillons sont de taille supérieure aux exigences précitées. Néanmoins, lorsque les nanofils ou autres particules fines, sont condensés et/ou encastrés dans une membrane nanoporeuse, cela requière qu'ils soient extraits de leurs membranes hôtes et dispersés

sur un porte-échantillon. On doit bien garantir, lors de cette étape, que les nanofils subissent le moins de déformation possible de sorte à ce qu'ils conservent leur état initial d'élaboration. Par ailleurs, ils doivent être bien dispersés pour pouvoir déterminer leur structure cristalline par diffraction électronique. Pour se faire, nous procédons par la technique dite, " de la réplique " ³, qui consiste en premier lieu à libérer les nanofils en dissolvant chimiquement la matrice d'alumine (voir ci-dessous). Il convient ensuite de prélever les nanofils à caractériser et de les recueillir sur une grille métallique en Cu. Cette grille doit être recouverte par un matériau résistant, léger et de faible absorbance qui joue un rôle de support physique. On utilise généralement un film fin de carbone amorphe tendu au dessus de la grille (**Fig. II.15**). Ce film est obtenu par évaporation de graphite sur une lame de mica. Ce porte-échantillon est spécialement conçu pour les études MET.

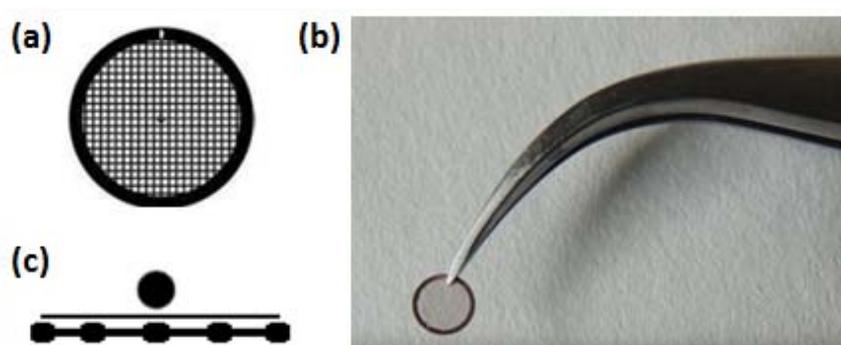


FIGURE II.15. Vue de dessus de grilles à maillages carrés (**a,b**) et vue de côté de la grille recouverte d'un film en carbone, montrant des nanofils suspendus dans le vide en dessus du film (**c**).

Les nanofils y sont donc déposés sur la grille selon les étapes de préparations successives suivantes :

- ① un échantillon d'une membrane d'alumine remplie de nanofils est plongé dans une solution KOH d'une concentration de 1 mol/L pendant plusieurs minutes. Cette étape a pour but de dissoudre l'alumine sans pour autant détériorer les nanofils. Ces derniers, dépourvus de leur support seront libérés et dispersés dans la solution de KOH.
- ② une grille support est déposée sur un mouchoir Kimtech (face carbonée à l'extérieur) et à l'aide d'une micropipette, on aspire une quantité de la solution KOH-nanofils après agitation de celle-ci et on y dépose quelques gouttes, de sorte à avoir une densité de nanofils moyenne adéquate pour l'analyse.

- ③ quelques gouttes d'eau ultra pure sont ensuite déposées sur la grille contenant la solution KOH-nanofils déposée sur un mouchoir Kimtech sec. Cette opération est répétée trois à quatre fois dans le but d'éliminer le reste de la solution KOH.
- ④ la grille ainsi récupérée est séchée sur un papier sec et propre.
- ⑤ par la suite quelques gouttes d'acide HCl très dilué sont déposées, dans le but d'éliminer un quelconque oxyde susceptible de se former lors des premières étapes de préparation. L'ensemble est ensuite rincé avec une eau ultra pure.
- ⑥ la grille, est enfin déposée sur un mouchoir kimtech pour y être séchée et gardée à l'abri de l'air dans un dessiccateur.

Les nanofils sont ainsi prêts à être observés et caractérisés par microscopie électronique en transmission. Les observations MET effectuées dans le cadre de cette étude ont été réalisées sur un appareil "JEOL-JEM 2100F" (**Fig. II.16**) de la plateforme CMTC (opérateur : SIMaP - Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés) fonctionnant à une tension d'accélération de 200kV et d'une résolution qui atteint 0.23 nm. Il est doté d'un détecteur "EDX JEOL Centurio 1 mrad" contenant une sonde de faible dimension (0,2 à 1,5 nm), utilisé pour l'analyse chimique. Sa particularité est qu'il est doté d'une méthode d'acquisition automatisée d'orientation et de cartographie des phases cristallines⁴. (ACOM – Automated Crystal Orientation Mapping) commercialisé sous le nom ASTAR.



FIGURE II.16. Photographie du microscope électronique en transmission JEOL-JEM 2100F.

II.3.3 Diffractomètre à rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX ou XRD pour "X-ray diffraction" en anglais), utilisée en science des matériaux est une technique de caractérisation basée sur le phénomène de diffusion élastique d'un rayonnement électromagnétique par les plans cristallins d'un matériau. Elle consiste à irradier un échantillon avec des rayons X incidents, puis à mesurer les intensités et les angles de diffraction de ces rayons X. L'arrangement des atomes dans un réseau cristallin est régulier et périodique (**Fig. II.17**). La distance inter-réticulaire est la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl). La structure cristalline du matériau est déterminée à partir de l'analyse du diagramme de diffraction qui peut être obtenu (selon les techniques) soit sous la forme d'un spectre de diffraction représentant les intensités diffractées en fonction de l'angle de diffraction (appelé alors diffractogramme), soit sous la forme de clichés de diffraction. En plus de pouvoir mesurer les positions moyennes des atomes dans le cristal, il est possible de déterminer comment la structure réelle s'écarte de la structure idéale. Cette technique permet d'accéder à diverses informations relatives à la structure cristallographique d'un matériau, l'orientation des grains, leur taille moyenne, leur état de contrainte, ...etc., moyennant certains traitements des pics de diffraction.

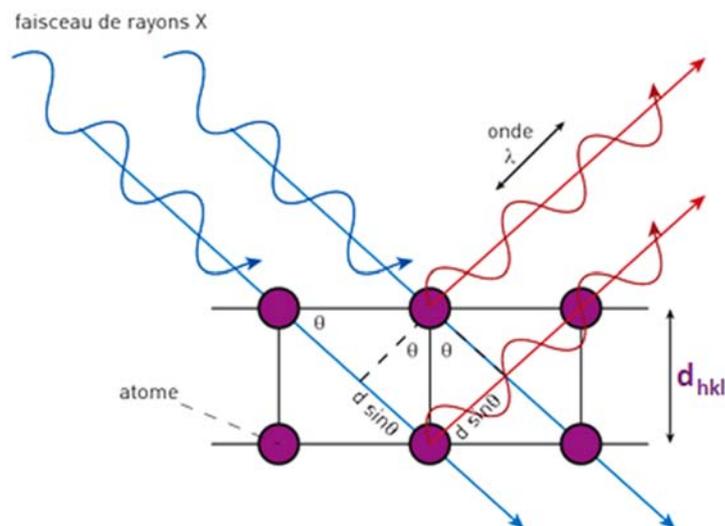


FIGURE II.17. Principe de la diffraction des rayons X.

Pour un rayonnement incident faisant un angle θ avec une famille de plans $\{hkl\}$, la relation entre la distance inter-réticulaire d_{hkl} et l'angle θ est donnée par la loi de Bragg (équation II.11) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta_n = n \lambda \quad (\text{éq. II. 11})$$

Connaissant la longueur d'onde λ du rayonnement X utilisé, la mesure de θ permet de remonter à d_{hkl} et donc à identifier la structure cristalline, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture).

Les pics de diffraction obtenus présentent des élargissements qui sont dus à différentes contributions⁵ :

- la fonction instrumentale due à la géométrie et l'optique du diffractomètre ainsi que la distribution de longueur d'onde de la source
- la limitation de la taille moyenne des cristallites. Dans ce cas, la largeur intégrale β du pic de diffraction (exprimée en radians) peut être reliée à la taille D_c des cristallites et à l'angle de diffraction θ par la formule de *Scherrer* (éq. II.12) :

$$\beta \text{ (rad)} = \frac{\lambda}{D_c \cos \theta} \quad (\text{éq. II. 12})$$

- contribution des micros contraintes. Celles-ci sont liées aux micros déformations de la distance réticulaire d autour de $d+\Delta d$ et $d-\Delta d$. On quantifie les micros contraintes par :

$$\sigma = \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{éq. II. 13})$$

et la relation entre l'élargissement intégral dû aux micros contraintes (β_d) et σ est donnée par :

$$\beta_d = 4 \tan \theta \sigma \quad (\text{éq. II. 14})$$

Le traitement des diffractogrammes, permettant d'accéder aux paramètres structurels comme la taille moyenne des grains ainsi que les micros contraintes a été effectué par le logiciel HighScore.

Dans le cadre de nos travaux de thèse nous avons utilisé un diffractomètre θ - 2θ en réflexion dit de *Bragg-Brentano* " de la plateforme CMTC (XRD, PANalytical X'Pert Pro MPD "), dont le schéma de principe est représenté sur la figure **II.18**. Equipé d'une anticathode de cuivre, la longueur d'onde du rayonnement X incident est $\lambda = 0.154$ nm. La

détermination des pics de diffraction est effectuée grâce à la base de données constituée des Fiches ICDD (International Center of Diffraction Data).

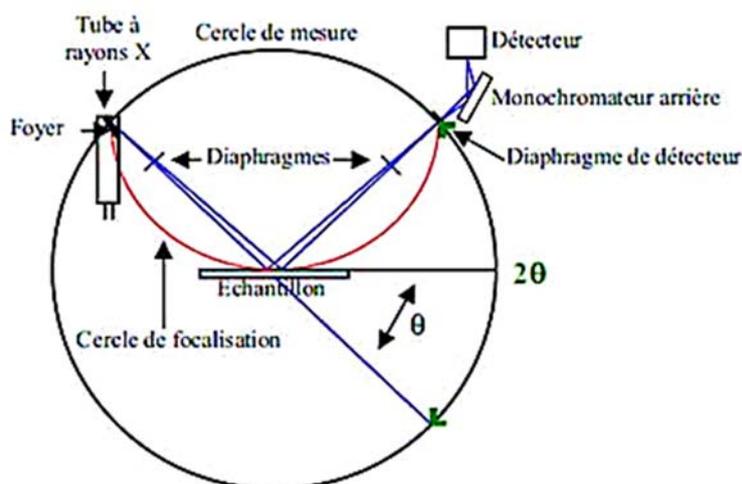


FIGURE II.18. Schéma de principe du réfractomètre à réflexion de type « Bragg-Brentano ».

II.3.4 Magnétométrie à échantillon vibrant (VSM)

Le magnétomètre à échantillon vibrant (en anglais, Vibrating Sample Magnetometer ou VSM) est l'instrument le plus largement utilisé pour une mesure rapide des propriétés magnétiques des matériaux en fonction d'un champ magnétique appliqué et de la température (Fig. II.19).

Le principe de base de cette technique repose sur une méthode de flux qui consiste à mesurer le flux ϕ induit dans un bobinage par déplacement périodique de l'échantillon⁶. Plus précisément, on fait vibrer verticalement (le long de l'axe z) à une fréquence f , un échantillon placé au centre d'un bobinage de mesure avec une amplitude constante. La tension induite dans les bobines de détection par un échantillon de moment magnétique μ (aimanté par un champ magnétique appliqué) est obtenue à partir la loi de *Faraday* :

$$e = -\frac{d\phi}{dt} \quad (\text{éq. II. 15})$$

Avec le flux ϕ donné par le théorème de réciprocité :

$$\phi = \left(\frac{B}{I}\right)\mu \quad (\text{éq. II. 16})$$

où B est le champ magnétique régnant dans les bobines de détection et I le courant fictif circulant dans ces bobines. La tension induite s'exprimera alors par la relation :

$$e = -\mu \frac{d(B/I)}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (\text{éq. II. 17})$$

La mesure de cette tension induite " e " permet alors d'accéder au moment magnétique μ de l'échantillon. En faisant varier le champ magnétique appliqué entre deux valeurs extrêmes (H_{max} et $-H_{max}$), on obtient un cycle d'hystérésis nous permettant de déterminer certaines grandeurs caractéristiques de l'échantillon telles que : le champ coercitif (H_c), l'aimantation rémanente (M_r) et l'aimantation à saturation (M_s). Selon la direction du champ magnétique appliqué par rapport au plan de l'échantillon, on peut déterminer les directions de facile et difficile aimantation.

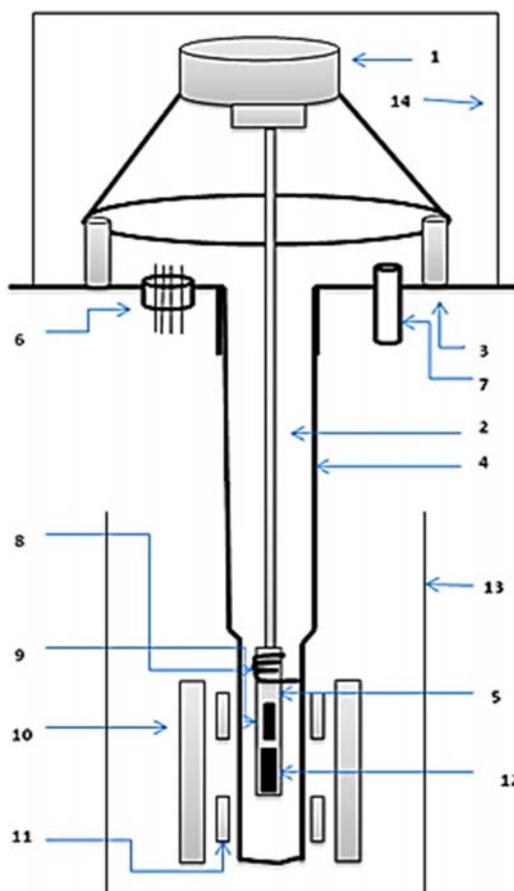


FIGURE II.19. Schéma d'un magnétomètre à l'échantillon vibrant (VSM). (1) enceinte acoustique, (2) tige du porte-échantillon, (3) plaque en laiton, (4) tube en verre, (5) porte-échantillon, (6) alimentation électrique, (7) orifice à vide, (8) fil chauffant, (9) capteur de température, (10) bobine primaire, (11) bobines de détection, (12) échantillon, (13) récipient de refroidissement, (14) couvercle en plexiglas.

L'appareil utilisé pendant ce travail de thèse est un VSM-Oxford (**Fig. II.20**) de l'institut *Néel* du CNRS Grenoble. Le champ maximum appliqué pendant les mesures est de 2 T. La gamme de températures accessibles s'étend de 2 K jusqu'à 300 K.



FIGURE II.20. Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM-Oxford).

II.4 Conclusion

Les travaux de recherche menés dans cette thèse reposent sur des méthodes d'électrodéposition et des mesures électrochimiques dont les principes et les équipements ont été décrits dans la première partie. Des mesures physico-chimiques ont été réalisées pour compléter les expériences d'électrochimie. Les caractérisations des dépôts obtenus ont été effectuées par MEB-EDS ainsi que par SEM-FEG pour les propriétés morphologiques et DRX pour la structure cristalline complétée exceptionnellement d'une étude avec un MET (cas des nanofils). Enfin, les propriétés magnétiques ont été déterminées par VSM.

Toutes les méthodes de caractérisation morphologiques et chimiques utilisées sont considérées comme des analyses "non destructives" ; c'est-à-dire que les rayons générés par les interactions électroniques n'entraînent pas de perte de volume de l'échantillon ce qui nous a permis d'analyser les mêmes matériaux successivement.

Références bibliographiques

1. C. Frantz. Synthèse électrochimique de nanofils de Bi_2Te_3 dans des matrices poreuses en polycarbonate. thèse, Metz, **2011**.
2. J.-P. Eberhart. Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, **1989**.
3. M.-F. Fiawoo. Etude par microscopie électronique en transmission de la germination et de la croissance des nanotubes de carbone synthétisés à moyenne température. thèse, Université Paris Sud - Paris XI, **2009**.
4. E.F. Rauch, M. Véron. Automated crystal orientation and phase mapping in TEM. *Materials Characterization* **2014**, 98, 1–9.
5. P. Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. **2011**.
6. É. du T. de Lacheisserie, M. Cyrot. Magnétisme-II . Matériaux et applications, Presses Universitaires de Grenoble, EDP sciences, **1999**.

Chapitre III

Les membranes d'alumine : contexte et mise en œuvre

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique des méthodes de fabrication ainsi que des propriétés des membranes nanoporeuses hautement ordonnée sera donnée. Il sera par la suite question d'une présentation détaillée des procédures et conditions expérimentales d'élaboration utilisées dans le cadre de cette étude, ainsi que des résultats obtenus par microscopie électronique à balayage sur la qualité des membranes élaborées en fonction des paramètres d'anodisation utilisés.

III.1 Introduction

L'avènement des technologies de pointe et le développement d'une nouvelle génération de matériaux à l'échelle du nanomètre ont propulsé l'oxyde d'aluminium anodique (AAO ou Anodic Aluminium Oxide), appelé également alumine nanoporeuse (Al_2O_3), sur le devant comme l'un des matériaux le plus populaire et le plus utilisé pour la nanofabrication. Cet intérêt est de plus motivé par les propriétés physico-chimiques¹⁻³ de ce matériau. Les alumines nanoporeuses se prêtent particulièrement bien à la fabrication par électrodéposition de réseaux de nanofils de métaux et alliages divers et variés⁴⁻⁸. La structuration maîtrisée de la matière à l'échelle nanométrique à l'intérieur de ces membranes par le procédé d'électrodéposition, pourrait donc intéresser un bon nombre de secteurs industriels. Un autre succès inédit de l'éventuelle intégration de ces membranes dans de nombreuses applications commerciales revient en partie à sa fabrication simple par le procédé d'anodisation électrochimique. Cette technique est peu exigeante en matière d'équipements, donc peu coûteuse. Par ailleurs, elle permet la maîtrise des caractéristiques géométriques des matrices poreuses élaborées par simple maîtrise des paramètres d'élaboration^{9,10}.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la fabrication des matrices d'alumine nanoporeuses sous divers aspects et à la maîtrise de ses caractéristiques morphologiques finales dans le but de les utiliser pour la croissance des alliages FeNi, FeCo et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ sous la forme de nanofils. Dans un premier temps, il sera question d'une étude sur l'organisation de la structure poreuse obtenue sur deux types d'aluminium : l'aluminium commercial pur à 99.5% (Al-1050) et l'aluminium ultra pur à 99.999% (Al-5N). Nous présenterons l'optimisation de divers paramètres d'anodisation pour améliorer l'ordre de la structure poreuse, en particulier celle obtenue sur l'aluminium commercial. Dans un second temps, nous présenterons une étude concernant l'élimination de la couche barrière isolante, qui sépare l'aluminium de la couche poreuse et l'établissement d'un contact électrique pour effectuer les dépôts par électrodéposition. Une attention spéciale a été apportée dans le choix des conditions d'élaboration et de la méthode utilisée pour une meilleure qualité de la matrice finale.

III.2 La matrice d'alumine nanoporeuse hautement ordonnée

Ces dernières années, l'alumine nanoporeuse anodique a attiré l'attention des scientifiques grâce à ses pores hexagonaux auto-ordonnés parallèles et cylindriques, aux caractéristiques géométriques hautement contrôlables et ajustables. Cette morphologie poreuse régulière et accordable à laquelle s'ajoutent des propriétés physico-chimiques remarquables (résistance mécanique, thermique et chimique), a fait de l'alumine un matériau propice et une solution d'avenir dans de nombreux domaines d'application émergentes¹¹⁻¹³ en particulier dans les nanotechnologies^{14,15} et cela depuis les premières observations effectuées en 1953 par *Keler et al.*¹⁶.

Les membranes poreuses formées par anodisation de l'aluminium dans des électrolytes acides sont les plus répandues. Les électrolytes les plus couramment utilisés pour produire des nano-pores d'une taille allant d'environ 10 à 240 nm sont des solutions d'acide sulfuriques, oxaliques et phosphoriques ou leurs combinaisons¹⁷⁻²¹.

III.2.1 Méthodes de fabrication par anodisation

L'anodisation de l'aluminium est un procédé électrolytique qui permet de produire un revêtement d'oxyde sur la surface de l'aluminium afin d'augmenter sa résistance à la corrosion et à l'abrasion. Il permet aussi dans des conditions spécifiques, la production d'un oxyde poreux qui apparaît sous une structure hexagonale de pores nanométriques auto-organisée dite en nid d'abeilles.

L'anodisation n'impose aucune contrainte expérimentale, le montage utilisé (**Fig. III.1**) est simple. Il consiste en une cellule à double électrode : l'aluminium comme anode est le siège des réactions d'oxydation et généralement une électrode en platine (ou autres métal noble tel l'or), siège des réactions de réduction, joue le rôle de cathode.

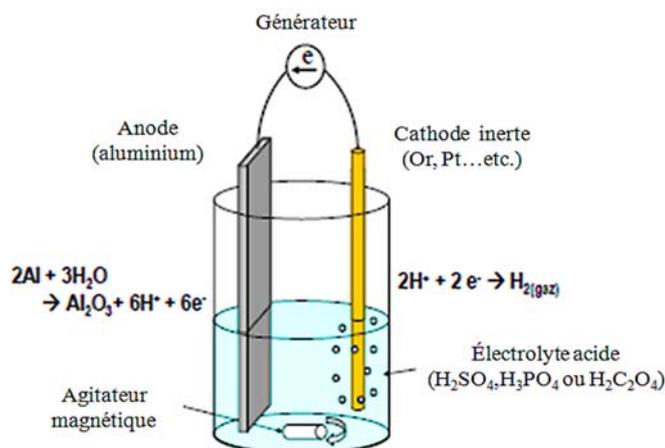


FIGURE III.1. Dispositif expérimental d’anodisation de l’aluminium et les réactions d’oxydation anodique de l’aluminium et de la réduction cathodique des protons.

La maîtrise de presque toutes ses caractéristiques finales (distance inter-pores, diamètre, épaisseur des parois, hauteur des pores ...etc.) est obtenue par un simple et judicieux choix des conditions opératoires (tension d’électrolyse, choix de l’électrolyte, du temps, ...etc.)^{22,23}. Ce procédé a été considérablement amélioré et connaît un regain d’intérêt qui s’explique par toutes les applications nouvelles qu’il permet de réaliser dans le domaine de la nanostructuration des surfaces et l’obtention de réseaux organisés de nano-objets. Différentes procédures ont été explorées dans la littérature pour élaborer des membranes nanoporeuses d’alumine hautement organisées²⁴⁻³⁰. Nous décrivons ci-dessous les deux techniques actuellement les plus sollicitées utilisant les équipements les moins coûteux. Les deux méthodes reposent sur le principe de la pré-structuration de l’aluminium avant l’anodisation finale.

III.2.1.1 Méthode par double anodisation

De son nom, la double anodisation est une technique basée sur l’emploi de deux étapes principales d’anodisation pour la synthèse des membranes d’alumine avec un agencement auto-organisé de nanopores avec un ordre élevé. Proposée la première fois par *Masuda et Fukuda*³¹ en 1995, la double anodisation est sans doute l’approche la plus utilisée aujourd’hui pour la synthèse des membranes d’alumine hautement ordonnées³²⁻³⁵. Dans cette méthode de production, un premier oxyde, aux pores répartis de façon aléatoire en surface, est obtenu lors de la première anodisation (étape a). Ayant

cette hiérarchie aléatoire, l'oxyde est éliminé par procédé chimique (généralement un mélange de H_3PO_4 (0.4 mol/L) et CrO_3 (0.2 mol/L)) (étape b). L'objectif de cette étape est de pré-structurer l'aluminium en laissant sur sa surface une empreinte de motifs hémisphériques organisés en réseau hexagonal. De ces empreintes va croître, lors de la seconde anodisation, le réseau final de nanopores hautement ordonnés (étape c). Ces étapes sont schématisées sur la **figure III.2**.

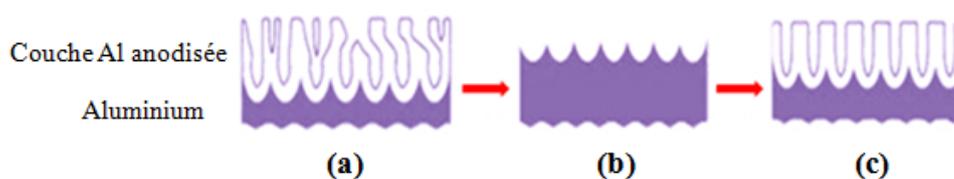


FIGURE III.2. Schéma des étapes de la double anodisation; (a) première anodisation (b) élimination de la première couche d'oxyde formée (c) deuxième anodisation.

Dans son principe, les deux anodisations se déroulent souvent dans les mêmes conditions d'électrolyte, tension et température. Dans ce procédé, la première étape nécessaire pour la pré-structuration de l'aluminium se produit souvent à un temps d'anodisation plus long que celui qui serait normalement nécessaire pour la préparation de l'alumine poreuse finale. Des études ont montré qu'un temps relativement long de la première anodisation est une condition nécessaire pour obtenir un agencement de pores hautement élevé^{36,23}. Quant à la durée de la seconde anodisation, celle-ci dépend de l'épaisseur de la membrane souhaitée.

En plus d'être techniquement simple à mettre en œuvre, la double anodisation permet de produire des membranes nanoporeuses hautement ordonnées. Ce procédé présente toutefois quelques inconvénients : en premier lieu, l'étape de dissolution chimique intermédiaire, après la première anodisation, qui emploie des composés considérés comme toxiques (utilisation du Cr(VI)), doit être réalisée avec précaution et dans le respect et la protection de l'environnement. En outre, cette technique rend la réalisation de films ordonnés relativement chronophage de par la succession des différentes étapes d'élaboration, dont la première anodisation qui peut aller jusqu'à plusieurs jours dans certains cas. Il faut rajouter à cela le fait que le processus impose le sacrifice d'une couche importante d'aluminium qui ne se retrouvera pas dans l'alumine finale. Autre

inconvenient, cette méthode ne permet d'obtenir que des pores circulaires avec un arrangement hexagonal.

III.2.1.2 Méthode par pré-indentation

L'anodisation menée par un prétraitement, dit de pré-indentation de l'aluminium, est quant à elle une approche contrôlée avec précision. Elle permet d'obtenir à la fin du procédé d'anodisation des structures d'alumine poreuses idéalement ordonnées qui s'étendent sur un monodomaine de l'ordre du millimètre. Cette méthode (**Figure III.3**) a été présentée et développée la première fois en 1997 par *Masuda et al.*²⁸. Son principe consiste à indenter au moyen d'une presse la surface de l'aluminium à l'aide d'un moule à motif monodomaine généralement en carbure de silicium (SiC)³⁷⁻³⁹ formé par lithographie conventionnelle par faisceau d'électrons.



FIGURE III.3. Schéma des étapes de la fabrication de l'alumine poreuse idéalement ordonnée par la méthode de la pré-indentation.

Bien que plusieurs méthodes de pré-texturation sont utilisées, tel que l'indentation directe de la surface d'aluminium par lithographie à Faisceau d'électrons²⁴, la lithographie par faisceau ionique focalisé^{40,41}, Nano-indentation par microscope à force atomique^{26,42}...etc., la lithographie d'impression en une fois à l'aide d'un moule est la technique la plus rapide et la plus répandue^{37-39,43-45}. Ce moule préalablement préparé, peut présenter différentes configurations de pointe (carré, triangle...etc) à dimension et intervalle variables. Par la suite, l'unique étape d'anodisation qui suit ce traitement de surface est cependant initiée dans des conditions d'auto-organisation où les motifs concaves idéalement imprimés vont servir de site de croissance des pores hautement organisés dès les premiers instants de formation.

Différents travaux utilisant cette technique d'élaboration d'alumine ont été publiés³⁷⁻³⁹ dont les travaux de *Masuda et al.*²⁷. La **figure III.4** illustre quelques exemples d'images

MEB d'alumines poreuses obtenues à partir d'aluminium pré-indenté à l'aide de moules de motifs variables réalisés par la technique classique de lithographie par faisceau d'électrons²⁷.

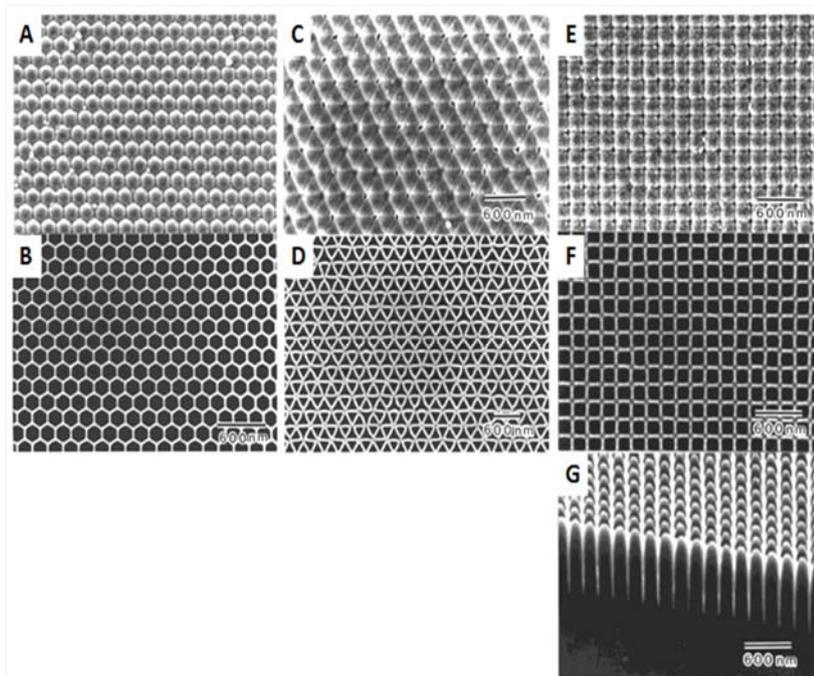


FIGURE III.4. Image MEB de cellules (A, C, E) et ouvertures sur la face arrière (B, D, F) et en tranche (G) de l'alumine anodique formées par indentation en structure hexagonale (A, B) triangulaire (C, D) et carrée (E, F, G)²⁷.

Bien qu'elle soit jusqu'à présent la seule méthode qui mène à une telle diversité de formes, cette méthode de production est cependant délicate et plus coûteuse que celle de la double anodisation car elle requière l'emploi d'un équipement de fabrication de haute technologie souvent limité à l'échelle du laboratoire. De plus, les films élaborés sont généralement peu épais (quelques micromètres) puisque la structure imposée par l'indentation tend à se désorganiser au fur et à mesure de l'anodisation, celle-ci convergeant peu à peu vers l'arrangement hexagonal spontané⁴⁶. Noter aussi qu'un même tampon doit nécessairement être renouvelé constamment en raison de sa dégradation par la haute pression nécessaire à appliquer pour indenter l'aluminium (environ 28 kN.cm²).

III.2.2 Processus de croissance de l'alumine poreuse auto-organisée

Les études recueillies de la littérature sur les phénomènes qui régissent la formation de l'alumine poreuse et l'arrangement auto-organisé observé dans des conditions spécifiques sont multiples et font l'objet d'un vif débat parmi les scientifiques^{9,10,16,47-52}.

L'alumine nanoporeuse a été étudiée la première fois par *Keller*¹⁶ en 1953. Celui-ci fut le premier à observer et à proposer un modèle de la structure particulièrement régulière des films anodiques poreux obtenus sur substrat d'aluminium par anodisation électrochimique dans un électrolyte possédant une action dissolvante. Très vite, plusieurs théories ont été proposées pour expliquer le processus de croissance de ces structures. Ces modèles ont permis de préciser certains concepts en même temps qu'ils faisaient apparaître les limites inhérentes des autres analyses antérieures et engendraient ainsi une tendance vers des recherches nouvelles.

Pour élucider le mécanisme de croissance de cette structure poreuse, *O'Sullivan* et *Wood*⁴⁷ ont en 1970 proposé une première théorie basée sur la concentration locale des lignes du champ électrique et leur distribution au niveau de la couche d'oxyde lors de l'anodisation. Ces variations locales de l'intensité du champ peuvent apparaître sur une surface présentant soit des défauts, des impuretés ou des résidus soit préexistant et/ou provenant du procédé de prétraitement^{47,49}. De leur côté, *Parkhutik* et *Shershulsky*⁵³ ont décrit ce mécanisme dans un modèle théorique assurant une description générale de la formation de la structure poreuse et les relations de la géométrie des pores et du champ électrique dans l'oxyde avec les paramètres du procédé d'anodisation (tension, température, pH, composition du bain ...). Cette porosité qui croît perpendiculairement à la surface du substrat est usuellement expliquée par un équilibre entre deux processus qui se déroulent en parallèle : *i*) la croissance de l'oxyde à l'interface aluminium/alumine, *ii*) la dissolution de l'oxyde à l'interface alumine/électrolyte. La formation de l'oxyde est due à la migration des ions contenant l'oxygène (O^{2-} , OH^-) à partir de l'électrolyte jusqu'au fond des pores à travers la couche d'oxyde pour les faire croître vers le cœur du substrat à l'opposé des ions Al^{3+} qui traversent simultanément cette couche pour être libérés dans l'électrolyte à l'interface alumine/électrolyte (**Fig. III.5**)^{47,53}.

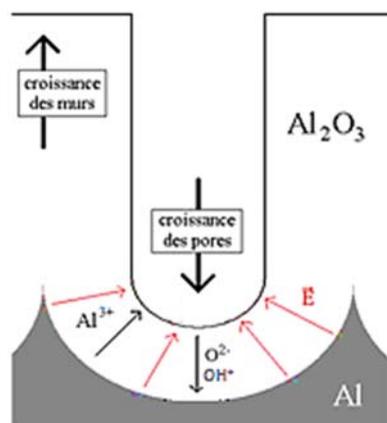


FIGURE III.5. Illustration schématique du développement d'un pore lors de l'oxydation anodique de l'aluminium.

Une autre explication a été fournie par *Jessensky*⁵⁴ et *Li*⁹ en 1998 qui ont attribué l'auto-organisation des pores à une contribution plutôt mécanique : la transformation de l'aluminium en alumine à l'interface métal/oxyde s'accompagne d'une variation de volume provoquant ainsi des contraintes entre la couche d'alumine et l'aluminium sous-jacent. Ceci donnerait lieu à des forces de répulsions entre les pores et induirait ainsi l'auto-organisation de ces derniers en réseau hexagonal. À la suite de ces travaux, *Nielsch et al.*¹⁰ a montré en 2002 l'impact important de cette expansion volumique sur la régularité du réseau poreux ; il a montré qu'il existe une valeur optimale d'expansion qui permet d'obtenir un réseau de pores parfaitement hexagonal.

Plus récemment, *Zhu*⁵⁵ a donné une nouvelle vision du mécanisme de croissance des pores. Son étude montre que des bulles d'oxygène qui se forment avec la croissance de l'oxyde, sont piégées sous la couche anodique en s'accumulant. En tentant de sortir, celles-ci forment des pores. La densité de courant devient alors plus importante au niveau de ces pores par rapport aux autres endroits de la surface ce qui accentue encore la libération d'autres bulles d'oxygène et, par conséquent, aboutit à la croissance des pores pendant l'anodisation.

De tous les modèles théoriques retenus^{9,47,48,53,52} et de manière générale, la croissance des pores peut être résumée en quatre étapes illustrées sur la **figure III.6**. Au début du processus d'anodisation et à un potentiel constant, la surface de l'aluminium est entièrement recouverte d'un film d'oxyde compact et uniforme appelé par la suite couche

barrière (étape I). La poursuite de l'anodisation va induire des irrégularités à la surface de cette couche barrière. La distribution du champ électrique dépendant fortement des inhomogénéités et de la rugosité de la surface de la couche d'oxyde, il sera plus important à certains endroits par rapport à d'autres (étape II). Il en résulte une dissolution rapide au niveau de ces variations topographiques. Ainsi, des précurseurs de pores apparaissent et se développent au fur et à mesure que le temps d'anodisation augmente (étape III). Lorsque la propagation des pores individuels à travers la couche d'oxyde se poursuit, le champ électrique va tendre à devenir maximal à l'extrémité des pores et à diminuer vers les parois. Bien que les pores ne soient pas uniformes à ce stade, l'anodisation prolongée améliore l'ordre de ces derniers jusqu'à ce que le processus de croissance atteigne un état d'équilibre qui permet d'obtenir des pores uniformément répartis (étape IV).

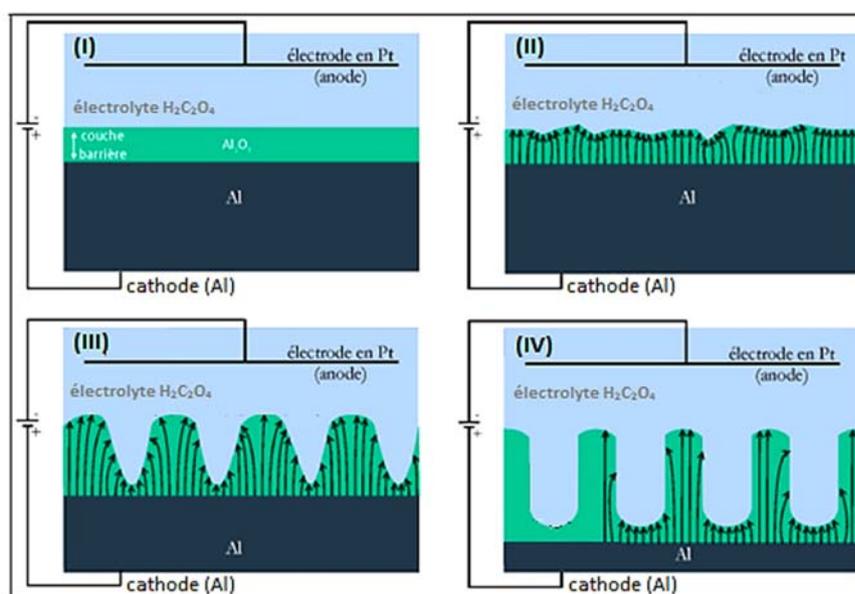


FIGURE III.6. Schéma du processus de la formation et d'auto-organisation des pores obtenus par anodisation électrochimique. Étapes de la croissance des pores: (I) formation d'une couche d'oxyde; (II) formation de creux par les hétérogénéités locales du champ électrique; (III) la formation initiale des pores; (IV) la croissance des pores dans des conditions d'équilibre⁵⁶.

III.2.3 Morphologie et grandeurs caractéristiques

La morphologie d'une membrane d'alumine poreuse hautement ordonnée (**Fig. III.7**) se présente généralement sous forme de structure duplex composée d'une couche interne mince, dense et isolante au contact du métal, appelée couche barrière (notée CB) et d'une couche externe épaisse et poreuse en contact avec l'électrolyte contenant un grand

nombre de pores parallèles entre eux. Dans le cas idéal obtenu dans des conditions d'anodisation appropriées, chaque pore cylindrique entouré de son oxyde constitue une cellule unité en forme hexagonale en contact avec six cellules identiques voisines alignées perpendiculairement à la surface du substrat sous-jacent en aluminium. En tout, chaque pore au centre de chaque cellule est fermé par la couche barrière au niveau de l'interface métal/oxyde.

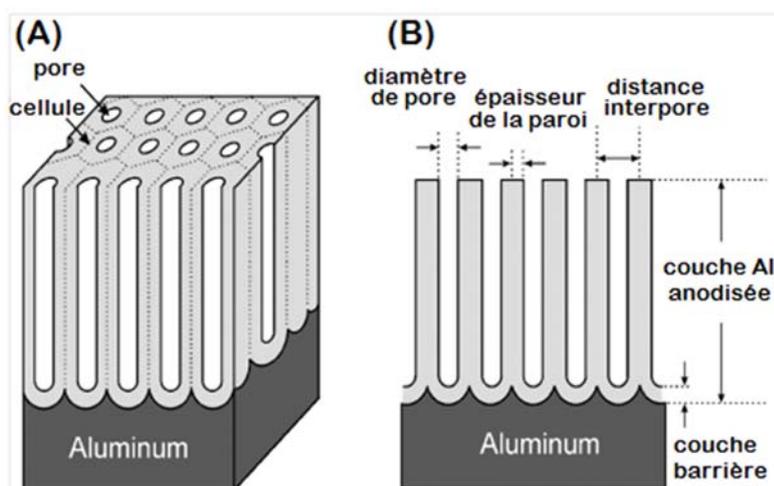


FIGURE III.7. Structure idéale de l'alumine poreuse anodique (A) et vue en coupe de la couche anodisée (B).

Les membranes poreuses sont souvent caractérisées par des paramètres tels que : l'organisation des pores, le diamètre de pores, la distance inter-pores, épaisseur de la paroi, longueur de pores, l'épaisseur de la couche barrière ou encore la porosité et la densité de pores. Des études expérimentales ont essentiellement montré que ces paramètres géométriques peuvent être réglés avec précision par simple contrôle des nombreux paramètres d'élaborations telles que le type d'électrolyte et sa concentration, le potentiel, la température et la durée de la première et de la deuxième étape d'anodisation^{32,57-61}. Une maîtrise rigoureuse de ces paramètres s'avère être une pratique idéale permettant de fournir des éléments de réponse aux multiples applications qui en dépendent.

Les quatre caractéristiques géométriques souvent retenues pour définir la structure globale représentée sur la **figure III.7** sont : le diamètre des pores, la distance inter-pores, l'épaisseur de la paroi et de la couche barrière. Celles-ci ont une dépendance directe ou

indirecte avec le potentiel d'anodisation et peuvent être exprimées simplement par les relations empiriques énumérées ci-dessous.

III.2.3.1 Diamètre de pore

Il est bien établi que le diamètre des pores (D_p) des membranes d'alumine nanoporeuses dépend de la nature de l'électrolyte utilisé¹⁶ (sulfurique < oxalique < phosphorique), et de la tension appliquée pendant l'anodisation^{16,32,59}. En effet, l'élaboration de membranes d'alumine ayant un réseau de pores ordonné, de diamètre uniforme requière une gamme de tensions dépendant de la nature de l'électrolyte et pour chaque électrolyte on peut sélectionner une valeur de tension optimale pour laquelle la structure d'alumine ainsi obtenue est la plus ordonnée possible²⁸. De manière générale, le diamètre de pore est linéairement proportionnel au potentiel d'anodisation E avec une constante de proportionnalité λ_p d'environ 1,29 nm/V⁴⁷ :

$$D_p = \lambda_p \cdot E \quad (\text{éq. III. 1})$$

où D_p représente le diamètre de pore (nm) et E le potentiel d'anodisation (V).

III.2.3.2 Distance inter-pores (diamètre de cellule)

Dans une structure d'alumine hautement ordonnée, les pores sont répartis dans un système régulier et périodique. Dans ces structures, la distance moyenne qui sépare deux pores représente la distance inter-pores (D_{int} ou d). Cette distance est aussi vue comme le diamètre de la cellule hexagonale contenant le pore de diamètre D_p . Comme pour ce dernier, la distance inter-pores est linéairement proportionnelle à la tension d'anodisation E avec une constante de proportionnalité λ_{int} d'environ 2.5 nm/V¹⁰. La relation est donnée par l'équation :

$$D_{int} = \lambda_{int} \cdot E \quad (\text{éq. III. 2})$$

Il convient de noter que la constante de proportionnalité λ_{int} , fluctue légèrement d'une solution à un autre selon des travaux rapportés dans la littérature^{21,62,63}.

III.2.3.3 Épaisseur de paroi

L'épaisseur de la paroi (W) dans la membrane d'alumine nanoporeuse est définie selon *Keller*¹⁶ comme étant l'épaisseur de l'oxyde qui entoure le pore de diamètre D_p dans une cellule hexagonale du réseau. Pour remonter à l'épaisseur totale de la paroi d'oxyde par cellule, il suffit de soustraire au diamètre de la cellule (D_{int}) le diamètre du pore (D_p) considéré constant et mesuré pour chaque tension de formation. Diviser par deux, cette valeur donne alors l'épaisseur de la paroi cellulaire.

$$W = \frac{D_{int} - D_p}{2} \quad (\text{éq. III.3})$$

Il a été souligné que l'épaisseur des parois cellulaires est plus faible que l'épaisseur de la couche barrière. Selon *O'Sullivan*⁴⁷, dans une cellule, la valeur de l'épaisseur de la paroi obtenue dans un bain d'acide phosphorique représente 0.71% l'épaisseur de la couche barrière. *Hunter*⁶⁴ quant à lui, donna une valeur autour de 0.82 % dans différentes solutions acides.

III.2.3.4 Porosité

La porosité des membranes obtenues par l'anodisation de l'aluminium, dépend fortement du taux de croissance et de dissolution chimique de l'oxyde dans l'électrolyte et des conditions d'anodisation telles que le type d'électrolyte, la concentration d'électrolyte, le temps d'anodisation, le potentiel d'anodisation et la température⁶². Les facteurs les plus importants régissant la porosité de la structure sont le potentiel d'anodisation et le pH de la solution.

La porosité (P) est définie comme le rapport d'une surface occupée par les pores à la surface totale. Elle dépend donc du D_p et D_{int} . Pour une structure régulière hexagonale ayant un pore de cercle supposé parfait au centre de chaque motif, la porosité peut être calculée à partir de l'expression donnée selon l'équation :

$$P = \frac{\pi (D_p^2)}{2\sqrt{3} D_{int}^2} \quad (\text{éq. III.4})$$

III.2.3.5 Épaisseur de la couche barrière

La couche d'oxyde qui se forme au fond des pores lors de l'anodisation est caractérisée par une densité élevée et se distingue par son caractère isolant. Elle suscite pour ce qu'elle est, beaucoup d'intérêt dans le domaine de l'élaboration de nanostructures métalliques par la méthode d'électrodéposition. Cette couche d'oxyde représente la distance que doit parcourir l'électron (venant de l'aluminium) sous l'influence de la tension appliquée pour que la réduction de l'ion métallique se trouvant dans l'électrolyte puisse avoir lieu. Elle forme donc, une barrière entre la solution contenant les ions à réduire et l'aluminium métallique qui assure le transfert des électrons pendant le processus d'électrodéposition, d'où son nom de "couche barrière".

L'épaisseur de la couche barrière dépend aussi du potentiel d'anodisation. Cette dépendance est non proportionnelle à ce dernier. Par exemple dans le bain d'acide oxalique le coefficient de proportionnalité diminue de 1.40 à 1.06 nm/V avec l'augmentation du potentiel de 10 à 40V respectivement⁶⁵. Sa valeur varie aussi avec le type d'électrolyte et sa concentration^{47,64,65}.

III.2.4 Intérêt et applications émergentes des alumines pour les nanotechnologies

De par son élaboration simple et peu coûteuse, l'alumine nanoporeuse obtenue par oxydation anodique de l'aluminium se distingue par ses propriétés multifonctionnelles très recherchées liées à sa structure spéciale et à ses caractéristiques remarquables. Aujourd'hui, l'accent est spécialement mis sur ces matériaux nanostructurés auto-organisés en raison de la disposition périodique de ses nanopores dans un réseau hexagonal et de leur densité, ces caractéristiques sont favorables aux développements récents d'un nombre important d'applications dont la biodétection⁶⁶, l'administration de médicaments⁶⁷, l'adsorption⁶⁸ ou encore pour la séparation^{69,70}. Ces applications et le nombre d'études qui lui sont accordées ont d'ores et déjà prouvé tout l'intérêt que représente cette matrice. De plus, ce matériau relativement bien résistant mécaniquement a démontré un intérêt particulier comme moule pour la synthèse par électrodéposition de toutes sortes de nanofils^{4-8,71,72}, puisqu'il apporte une tenue mécanique nécessaire à ces derniers, particulièrement quand ceux-ci atteignent des diamètres de quelques nanomètres. Enfin, l'alumine étant un isolant électrique, elle permet d'envisager des applications

électriques aux nanofils qui seront ainsi isolés les uns des autres par les parois des pores. La **figure III.8** illustre dans un même schéma quelques exemples des nombreux domaines d'application.

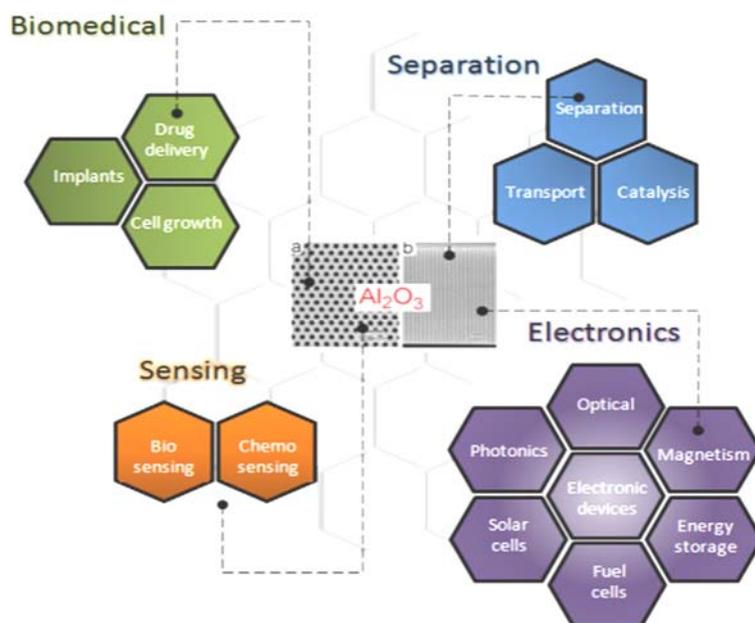


FIGURE III.8. Schéma montrant la structure de l'alumine nanoporeuse hautement ordonnée et ses domaines d'applications⁷³.

III.3 Synthèse bibliographique et choix des conditions d'élaboration

III.3.1 Synthèse bibliographique

Il existe beaucoup d'études scientifiques approfondies sur l'anodisation de l'aluminium et sur les structures nanoporeuses d'alumine obtenues par ce procédé à travers lesquelles les chercheurs unissent leurs efforts et connaissances pour un objectif commun : comprendre leur mécanisme de croissance pour optimiser les meilleurs paramètres expérimentaux afin d'élaborer des membranes de bonne qualité et pour une efficacité maximum du produit fini. Plusieurs paramètres d'anodisation peuvent avoir une influence sur les caractéristiques finales de l'alumine poreuse. Les principaux souvent cités dans la littérature sont : la nature de l'électrolyte^{9,54,63}, la concentration de l'électrolyte⁷⁴, la tension d'anodisation appliquée^{9,17,75}, la température^{32,59,60} et le temps^{57,76}. Nous citons aussi les paramètres de départ, à savoir le type d'aluminium^{33,77} ou encore l'état de sa surface^{35,78,79}.

III.3.1.1 Effet du type d'électrolyte

L'effet du type d'électrolyte sur l'auto-organisation des pores a été souvent souligné. Les plus répandus sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), oxalique ($C_2H_2O_4$) et phosphorique (H_3PO_4)⁸⁰. En effet, pour chacun des électrolytes, il existe des conditions expérimentales (tension, température,...) préférentielles pour obtenir une membrane poreuse dont la structure est hautement ordonnée et hexagonale¹⁰. À partir du moment où on s'écarte de ces conditions, nous introduisons peu à peu une dispersion et une irrégularité dans la distance inter-pores et le diamètre des pores. Les acides ont également une influence sur la forme des pores : l'acide sulfurique va former des diamètres plus petits et des pores plus circulaires que l'acide oxalique et l'acide phosphorique^{53,77}. La circularité et l'élargissement des pores peuvent être améliorés après l'anodisation, par attaque chimique. En fait, l'électrolyte détermine le diamètre minimal accessible. Par exemple, dans l'acide oxalique 0.4 mol/L à 40 V où le meilleur ordre des nanopores est observé, le diamètre des pores enregistré à la fin de l'anodisation est d'environ 50 nm^{32,77,81}, ce dernier peut être élargi jusqu'à 80 nm après attaque chimique.

III.3.1.2 Effet de la concentration de l'électrolyte

*O'Sullivan et Wood*⁴⁷, ont constaté que la concentration de l'électrolyte n'a pas d'effet significatif sur le diamètre des pores, bien que d'autres études aient montré une diminution du diamètre avec l'augmentation de la concentration ou la diminution du pH de la solution^{10,53}. Selon *Niensch*¹⁰, cet effet est le résultat d'un taux accru d'oxyde formé. Plus le pH est bas, plus le seuil du potentiel de dissolution à l'extrémité du pore est faible et plus la formation de l'oxyde est importante¹⁰. Dans la même étude, *O'Sullivan et Wood*⁴⁷, ont montré aussi que l'augmentation de la concentration de l'électrolyte va diminuer la distance inter-pores. Quant à l'épaisseur de la couche barrière, la concentration croissante de l'acide diminue son épaisseur. Cette diminution observée de la couche barrière avec l'augmentation de la concentration de la solution acide est le résultat direct de l'augmentation de la dissolution de l'oxyde assistée par champ électrique à l'interface oxyde/électrolyte^{47,64}.

III.3.1.3 Effet de la tension d'anodisation

La tension est également un des paramètres ayant une influence importante sur les caractéristiques des membranes d'alumine⁵⁸⁻⁶⁰. La vitesse de la réaction donnant lieu à la formation de l'oxyde est directement liée à la densité de courant⁸² qui augmente avec l'augmentation du potentiel. Selon *Sulka*⁶⁰, l'augmentation de la tension d'anodisation de 30 à 40 puis à 60 V dans l'acide oxalique 0.3 mol/L à 20 °C engendre une vitesse de croissance de l'oxyde de 5.4 à 10.8 puis à 31.6 $\mu\text{m/h}$ respectivement. La distribution surfacique des pores telle qu'elle a été observée par microscopie électronique à balayage, renseigne tout de suite sur l'effet que peut engendrer la tension d'anodisation sur l'auto-organisation des pores⁶⁰. Dans son étude, *Keller et al.*¹⁶ ont montré que la taille de cellules ou encore l'épaisseur de la couche barrière augmente avec la tension d'anodisation, alors que le diamètre des pores reste inchangé. Cette dernière observation n'est pas tout le temps vérifiée, puisque selon d'autres études, pour des conditions expérimentales fixées, le diamètre des pores a une dépendance linéaire avec la tension d'anodisation⁴⁷. Des résultats similaires ont été publiés^{17,63,75}, dont les travaux de *O'Sullivan*⁴⁷, où le coefficient de proportionnalité calculé est de 1.29 nm/V. Avec les variations possibles du diamètre de pores, ces derniers sont donc difficilement comparables si les membranes n'ont pas été réalisées dans des conditions expérimentales similaires d'où l'importance du choix de tous les paramètres. Dans le cas de la couche barrière, il est à souligner que sa dépendance avec la tension d'anodisation a permis l'émergence d'autres études portant sur les méthodes de diminution, voire même d'élimination, de la couche barrière^{76,83-87}.

III.3.1.4 Effet de la température

Un autre paramètre important permettant de contrôler les caractéristiques morphologiques des membranes est la température du bain d'anodisation. L'aluminium anodisé à des températures élevées peut être une alternative intéressante pour une réduction significative du temps de préparation des oxydes d'aluminium. En effet, étant donné que l'anodisation d'aluminium est régie par plusieurs réactions chimiques, on s'attend à ce que la cinétique du processus de formation de l'alumine s'accélère avec la température. On conclut par ceci que l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec l'augmentation de la température.

De ce fait et comme souvent souligné, les pores tendent à s'organiser au fur et à mesure que la couche s'épaissit. Il est par conséquent logique que l'organisation soit meilleure aux températures un peu plus élevées. *Almasi Kashi* et *Ramazani*⁸⁸ ont montré un tel résultat lors d'anodisations réalisées dans l'acide oxalique 0.3 mol/L à 40 V avec une auto-organisation des pores hautement élevée autour de 15-17 °C. D'autres résultats ont vérifié cette tendance^{22,32}. Les constatations de ces différentes études sur l'évolution des paramètres morphologiques, tels le diamètre des pores, la distance inter-pores ou encore l'épaisseur de la couche barrière avec la température du bain d'anodisation illustrent une augmentation du diamètre des pores et de la porosité avec la température de l'électrolyte^{32,89}. Ce résultat a été attribué à une dissolution améliorée de l'oxyde provoquée par des densités de courant plus élevées et à l'action chimique de l'électrolyte le long des parois des pores³². D'autre part, la distance entre les pores s'est avérée indépendante de la température d'anodisation^{32,90}. L'épaisseur de la couche barrière se trouve également sensiblement dépendante⁴⁷ de la température. Selon *O'Sullivan*⁴⁷, la température du bain d'anodisation fait nettement diminuer l'épaisseur de la couche barrière et cette propriété a été utilisée par d'autres auteurs pour éliminer la couche barrière et effectuer des dépôts par électrodéposition⁹¹.

III.3.1.5 Effet du temps d'anodisation

Le temps d'anodisation est un paramètre d'élaboration qui n'a généralement d'influence que sur l'organisation des pores, en particulier lors de la première anodisation^{23,36,57,58}. Selon *Manzano*⁹⁰, la régularité des pores tend à augmenter avec l'augmentation du temps de la première anodisation jusqu'à une certaine limite après laquelle la périodicité diminue. Un résultat similaire a été mentionné dans les travaux de *Montero-Moreno*⁹². Selon ces auteurs, l'organisation des pores obtenue sur l'aluminium commercial tend à s'améliorer avec l'augmentation du temps de la première anodisation et ce jusqu'à 60 min. Au-delà de ce temps, l'organisation tend à se détériorer. Selon leur explication, dans leurs conditions d'élaboration (Al non ultra pur), les impuretés qui se trouvent loin de la surface d'aluminium soigneusement traitée avant anodisation pour un meilleur aspect surfacique, vont s'incorporer dans la couche d'oxyde au fur et à mesure que le temps d'anodisation augmente et que la couche d'aluminium métalliquement pure

obtenue grâce au prétraitement chimique est sacrifiée. La pureté de l'aluminium aura donc une influence sur le choix de la durée de la première anodisation. Les paramètres morphologiques ne sont que très peu, voire pas du tout influencés par le temps d'anodisation^{16,51,90,92}. Dans ses travaux, *Lagrene*⁹³ a montré de façon générale, que le diamètre des pores augmente légèrement en fonction de la durée d'anodisation. Il est généralement admis que, bien que la durée de l'anodisation peu influencer le diamètre des pores, la taille de la cellule reste inchangée⁹⁴. Le seul paramètre souvent souligné comme étant directement lié au temps d'anodisation est l'épaisseur de la couche d'alumine. Cette dernière est linéairement proportionnelle au temps avec des constantes variables selon les conditions d'anodisation (électrolyte, tension, ... etc.)

Afin de comprendre le choix des conditions d'élaboration présentées ci-dessous, il convient de comprendre les caractéristiques souhaitées des membranes selon nos besoins, à savoir une bonne organisation en surface et une membrane ayant un contact direct avec une électrode métallique pour le dépôt de nanofils par électrodéposition. Après un choix général des paramètres d'anodisation déduite de l'étude bibliographique ci-dessus, une autre recherche bibliographique approfondie a été axée sur ces deux thèmes principaux pour remonter aux caractéristiques souhaitées. Les paramètres de fabrication principalement abordés dans ce qui suit, sont le type d'aluminium, l'effet des traitements de surface ou de recuit pour l'étude sur l'auto-organisation des pores, puis de l'effet de la diminution du potentiel pour la diminution de la couche barrière, et enfin l'effet du traitement chimique pour l'étude sur l'ouverture des pores.

III.3.1.6 Effet du type d'aluminium et des prétraitements

Bien que les applications potentielles des matrices d'oxyde d'aluminium anodique soient nombreuses, sa commercialisation dans le domaine des nanotechnologies se heurte à certaines difficultés, notamment les coûts élevés associés à la nécessité d'utiliser de l'aluminium de pureté élevée (99.999 %). La réduction des coûts peut être obtenue par la production de membranes d'alumine nanoporeuses de bonne qualité en utilisant de l'aluminium de moindre pureté, comme l'aluminium commercial pur à 99.5 %. La présence d'hétérogénéités microstructurales et chimiques dans l'aluminium commercial

est à l'origine de la formation de défauts dans les couches d'oxyde ce qui induit une diminution de l'uniformité de la structure poreuse⁹⁵.

L'anodisation de l'aluminium de pureté 99.5% a été rapportée dans certains travaux^{35,74,77,96-98}. *Zaraska et al.*⁷⁷, ont effectué une comparaison directe des membranes obtenues sur deux types d'aluminium ultra pur à 99.999% et commercial à 99.5%, dans deux électrolytes acides et ce pour les mêmes conditions d'anodisation. La circularité et la régularité des pores dans des membranes formées par l'anodisation de l'aluminium commercial sont toujours moins bonnes que celles obtenues à partir de l'aluminium de haute pureté et cela indépendamment de l'électrolyte d'anodisation. Ils ont aussi observé une différence dans le diamètre des pores. Celui-ci est plus faible dans l'alumine formée à partir de l'aluminium commercial. La distance inter-pores ainsi que l'épaisseur des parois sont au contraire plus grandes dans l'alumine obtenue à partir de l'aluminium haute pureté. De manière générale, les caractéristiques morphologiques obtenues à partir de l'anodisation de l'aluminium commercial ne sont pas améliorées par l'augmentation du temps de la deuxième anodisation. La figure ci-dessous (**Fig. III.9**) montre le résultat obtenu par ces auteurs sur les deux types d'aluminium dans l'acide oxalique⁷⁷.

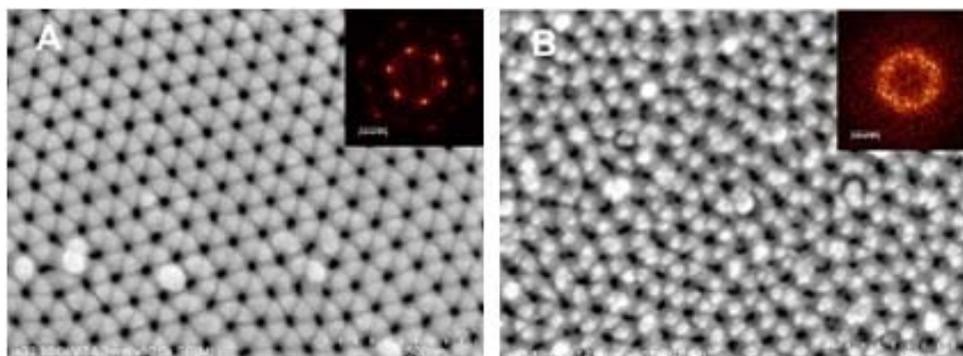


FIGURE III.9. Images SEM-FEG de la face avant avec transformée de Fourier de l'alumine poreuse formée dans une solution d'acide oxalique 0.3 mol/L avec : Al-99.999% (A) et Al-99.5% (B) à 40V et 0 °C. La durée de la deuxième anodisation était de 8 h⁷⁷.

Plusieurs tentatives ont été effectuées dans le but d'améliorer l'anodisation de l'aluminium commercial afin d'obtenir des membranes de structure ordonnée^{35,92,99,100}.

Par exemple, *Montero-Moreno et al.*³⁵ ont étudié l'effet du prétraitement de la surface d'aluminium commercial sur l'organisation des pores de l'alumine nanoporeuse élaborée par anodisation dans l'acide oxalique à 20 °C. Les auteurs ont proposé cinq étapes pour

le prétraitement de la surface : **1**) dégraissage alcalin 55 °C ; **2**) la gravure alcaline dans un mélange NaOH : solution de gluconate 5:3 (w:w) à 55 °C ; **3**) le décapage dans du HNO₃ 30% à température ambiante, **4**) électropolissage galvanostatique dans la solution H₃PO₄:H₂SO₄ 3:2 (à 15 Adm⁻²) et **5**) attaque à l'acide dans H₃PO₄:CrO₃ 3.5%:2% à 55 °C. La **figure III.10** illustre le résultat de ces traitements.

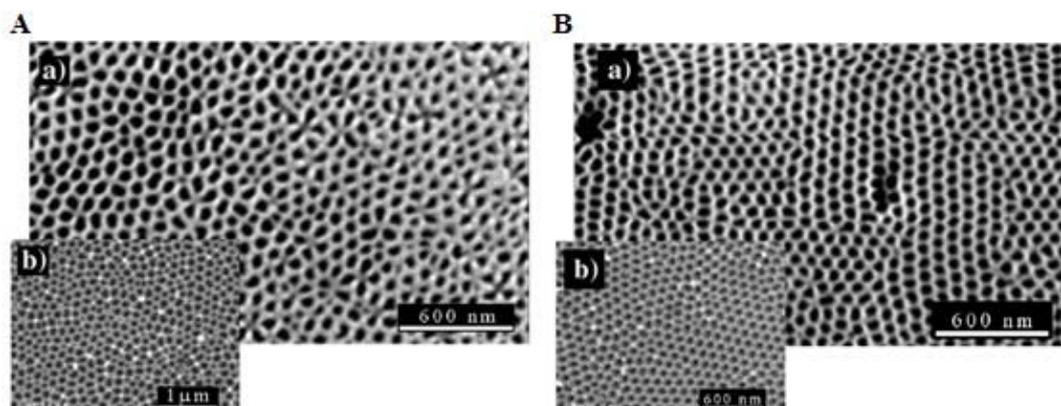


FIGURE III.10. Images MEB de la surface d'alumine obtenue après les (A) trois premiers traitements de la surface d'aluminium (B) cinq traitements de la surface. (a) vue de dessous après la 1^{er} anodisation ; (b) vue de dessus après la 2^{ème} anodisation. Conditions d'anodisation : $t_{anod}=1$ h ; $j_{anod}=1$ A/dm² ; acide oxalique 0.60 mol/L ; T= 20 °C³⁵.

Le recuit de l'aluminium est considéré particulièrement intéressant pour acquérir une meilleure morphologie structurale des membranes d'alumine. Ce traitement est souvent imposé quand il s'agit d'anodisation de l'aluminium de basse pureté ; il permet en effet de réduire les contraintes et d'augmenter la taille moyenne des grains^{101,102}. Les conditions de recuit diffèrent selon la qualité de l'aluminium. Il peut être effectué entre 400 et 500 °C sous atmosphère non oxygénée de quelques heures^{23,36,102,103} à plusieurs jours¹⁰⁴.

Un exemple typique d'une telle influence est illustré dans le travail publié par Beck et Petrikowski¹⁰⁴. Le recuit a été réalisé à 500 °C pendant 3 jours sur de l'aluminium commercial (99.5%). Les membranes obtenues par anodisation dans de l'acide sulfurique (7 wt.%) à 3 °C pendant 3h avec et sans recuit sont illustrées dans la **figure III.11**. L'auto-organisation des pores est visiblement améliorée pour l'alumine obtenue à partir de l'aluminium recuit (**Fig. III.11-b**).

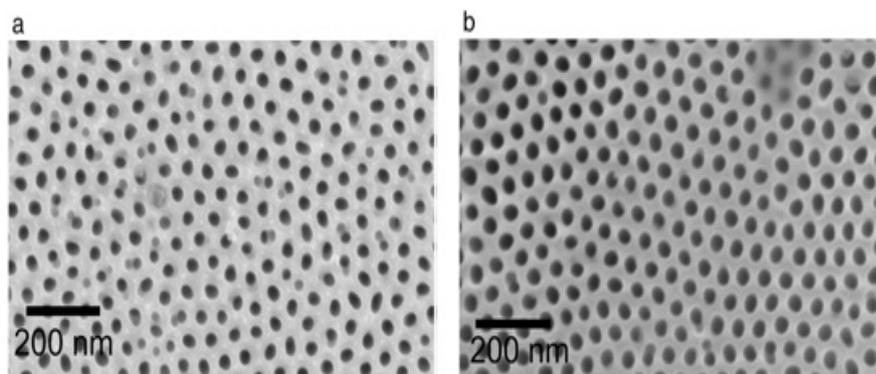


FIGURE III.11. Images SEM-FEG en vue de dessus de la couche d'alumine obtenue **(a)** sans recuit, **(b)** avec recuit¹⁰⁴.

L'anodisation de l'aluminium commercial ayant subi une série de prétraitement chimique et thermique est sans doute un moyen qui permet d'améliorer la qualité des membranes d'alumine, mais ces traitements sont souvent insuffisants pour atteindre la régularité des membranes réalisées à partir d'aluminium de haute pureté.

III.3.1.7 Effet de la diminution du potentiel et du traitement chimique sur la couche barrière

Traditionnellement, pour remplir les pores des membranes d'alumine par électrodéposition, il est nécessaire de détacher l'alumine anodique poreuse du substrat en aluminium, de dissoudre la couche barrière de l'alumine poreuse au moyen d'un procédé d'attaque chimique réalisé souvent dans de l'acide phosphorique¹⁰⁵, puis de pulvériser par la suite une couche métallique sur la face arrière de la membrane, afin que serve d'électrode pour la croissance des nanofils^{4-8,106}. Les différentes étapes successives de ce procédé, en plus de la fragilité de la membrane détachée, rendent cette méthode complexe. Pour surmonter l'effet de la couche barrière, une autre méthode est mise au point ; elle consiste en l'amincissement de la couche barrière par un processus de diminution de la tension d'anodisation étape par étape^{83-85,107} ou du courant¹⁰⁸ de manière à ce que la membrane reste attachée au substrat d'aluminium avec qui un contact électrique sera établi.

*O'Sullivan*⁴⁷ fut le premier à proposer la méthode de diminution du potentiel et à observer l'effet de ce processus au niveau de la couche barrière. Celle-ci apparaît perforée avec de nombreux petits pores donnant lieu à une forme de ramifications.

*Furneaux et al.*⁸³ ont également réalisé en 1989 une étude de diminution du potentiel d'anodisation par étapes pour l'élimination de la couche barrière en référence aux travaux d'*O'Sullivan*⁴⁷. Au cours de leur processus, la tension a été diminuée de 160 à 0.1V avec un décrement de 0.3V ou 5% de la valeur précédente pour chaque étape. Avec l'avènement des méthodes d'observation par microscopie électronique, *Furneaux et al.*⁸³ ont présenté des images MEB où l'on observe clairement du côté de la face arrière de la membrane (côté couche barrière) (**Fig. III.12-a**) ou bien à travers une vue transversale de la membrane (en tranche) (**Fig. III.11-c**) les petits pores formés et les ramifications obtenues à la fin du processus de diminution du potentiel. La **figure III.11**, montre aussi la disposition des pores de la face avant et la courbe tension-courant en fonction du temps d'anodisation.

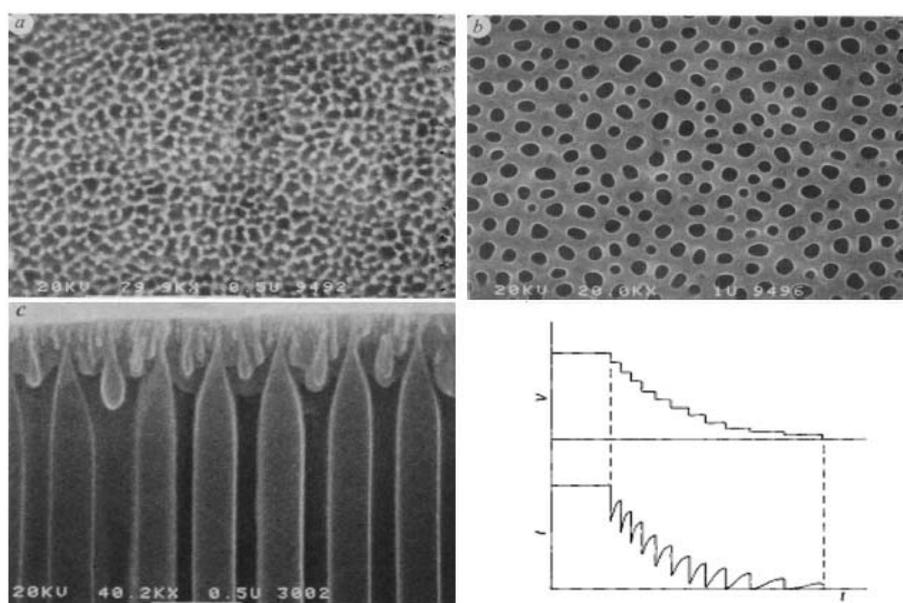


FIGURE III.12. Micrographies électroniques à balayage en vue de **(a)** dessous, **(b)** dessus et **(c)** en tranche d'une membrane d'alumine obtenue dans du H_3PO_4 0.4 mol/L à 160 V après le processus de diminution selon le schéma du processus joint⁸³.

Plusieurs travaux ont été rapportés sur l'amincissement de la couche barrière par la méthode de diminution du potentiel dans l'acide oxalique^{91,85,108,107}. Le principe est le même que dans les travaux cités par *O'Sullivan* et *Furneaux*^{47,83}

Par exemple *Yang et al.*⁸⁵ ont (à la fin du processus d'anodisation dans l'acide oxalique 0.3 mol/L à 40 V et 5 °C) réalisé l'amincissement de la couche barrière par réduction

progressive de la tension anodique de 40 V à 30 V avec une vitesse de 2 V/min, puis à 5 V avec une vitesse plus faible de 1 V/min. La **figure III.13** montre les images SEM-FEG en face avant (**Fig. III.13-a**) et en coupe transversale (**Fig. III.13-b**) de la membrane obtenue détachée de son support en Al. On y voit clairement qu'un contact est établi avec le substrat d'aluminium à travers des ramifications qui se forment au niveau de la couche barrière. Ces ramifications semblent avoir des diamètres plus petits que ceux des ramifications vues sur l'alumine obtenue dans l'acide phosphorique et ce en raison de la tension d'anodisation de départ.

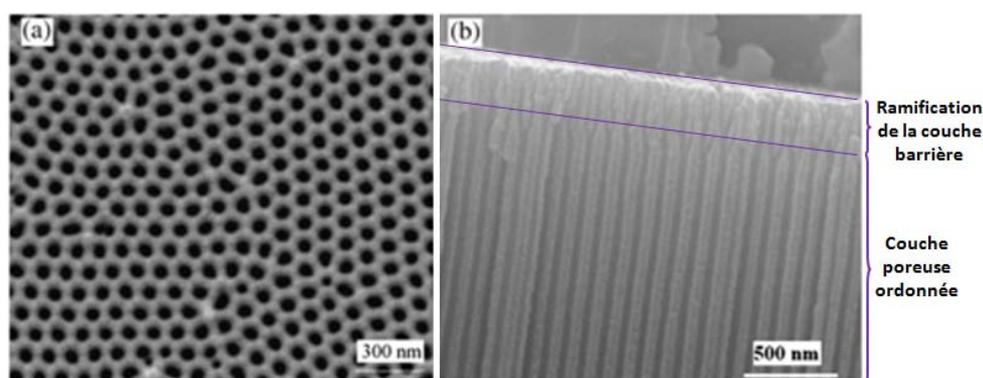


FIGURE III.13. Images SEM-FEG de la membrane d'alumine vue (a) de dessus, (b) en coupe transversale⁸⁵.

Les mêmes résultats ont été obtenus par d'autres chercheurs utilisant globalement la même procédure de diminution^{83,84}, comme dans le cas de l'étude réalisée par *Santos et al.*¹⁰⁸. Dans cette étude¹⁰⁸, la membrane a été anodisée dans des conditions d'anodisation dite dure ou haute tension (120 V) dans l'acide oxalique 0.3 mol/L à 0 °C. Lorsque la deuxième étape d'anodisation dure est terminée, la troisième partie du processus qui consiste à éliminer la couche barrière est initiée dans le même électrolyte par diminution étape par étape sous régime galvanostatique. Ce processus consiste à réduire, à chaque étape, de moitié la valeur précédente de la densité de courant, jusqu'à ce que la réponse en tension atteigne une valeur près de 0 V (voir courbe de la **figure III.14**). La **figure III.14** montre le résultat obtenu par cette procédure d'ouverture. Les images SEM-FEG confirment que la structure initiale (**Fig. III.14-a**), dans laquelle les pores sont fermés, est ouverte une fois que le processus terminé (**Fig. III.14-b et c**). La couche barrière a été alors complètement perforée avec des ouvertures homogènes à travers l'interface métal/oxyde et le film anodique reste attaché au substrat d'aluminium.

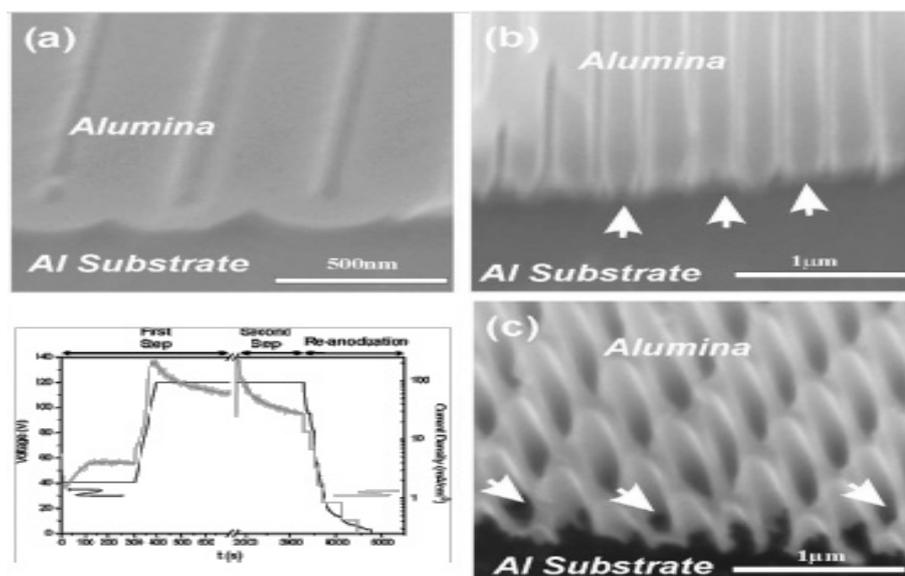


FIGURE III.14. Images SEM-FEG d'un échantillon avant et après la perforation complète de la couche barrière. (a) Coupe transversale avant la perforation de la couche barrière; (b) Coupe transversale à la fin du processus de diminution; (c) Vue en coupe oblique de l'alumine après que la couche barrière a été complètement perforée¹⁰⁸.

Malgré le nombre de travaux effectués sur la diminution de la couche barrière, l'élimination complète de celle-ci par la procédure classique d'attaque chimique dans l'acide phosphorique 5 wt.% est la plus répandue^{105,109} et cela en raison de l'ouverture homogène qu'elle permet de réaliser. Dans ce processus, l'aluminium est dissous (généralement dans une solution HgCl_2 ou CuCl_2). Par la suite, la membrane est plongée dans solution d'acide phosphorique à 5 wt.%, le côté couche barrière est face à la solution, pour la dissoudre et élargir les pores. En effet, lorsque la couche barrière est éliminée au bout d'un temps t dépendant de son épaisseur, la solution d'acide rentre dans les nanopores et atteint la surface de la membrane d'alumine, ce qui permet d'élargir les pores sur toutes leurs longueurs (par attaque chimique des parois de la membrane). La **figure III.15** illustre les étapes de cette méthode à différents temps d'ouverture pour une membrane obtenue dans de l'acide oxalique 0.3 mol/L à 45 V et 10 °C.

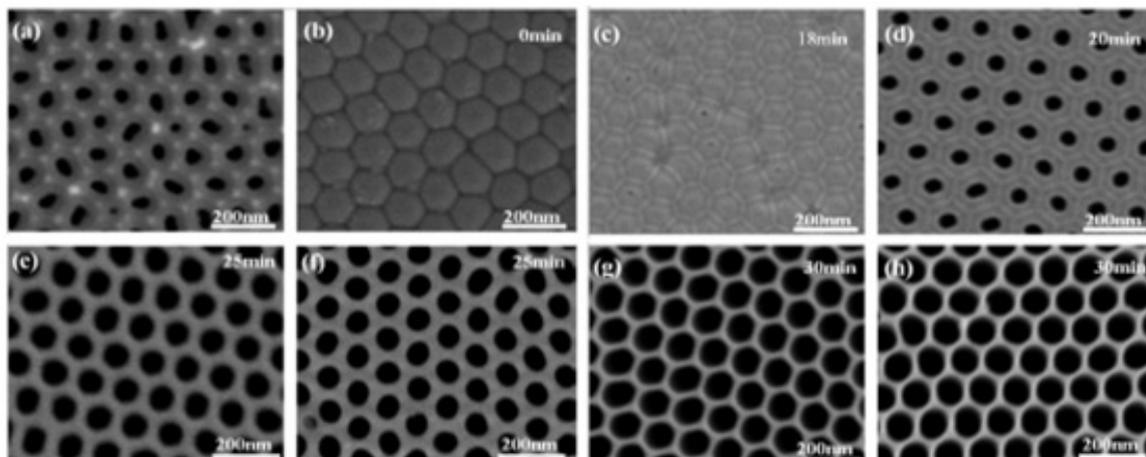


FIGURE III.15. Images SEM-FEG de la membrane d'alumine avec différents temps d'ouverture et d'élargissement des pores (a) vue du dessus avant la gravure chimique, (b) vue du dessous avant la gravure chimique, (c) vue du dessous à 18 min, (d) vue du dessous à 20 min, (e) vue du dessus à 25 min, (f) vue du dessous à 25 min, (g) vue du dessus à 30 min et (h) vue du dessous à 30 min¹⁰⁵.

III.4 Protocole d'élaboration des supports en alumine

Le protocole d'élaboration qu'on a suivi est un protocole en trois étapes principales qui sont détaillées ci-dessous.

III.4.1 Préparation et optimisation de la surface de l'aluminium

Durant notre travail de thèse, nous avons testé deux types d'aluminium : *i*) l'aluminium commercial de pureté 99.5% et *ii*) l'aluminium ultra pur (Goodfellow) de pureté 99.999%.

L'état de surface de l'aluminium conditionne en grande partie le succès ou l'échec du processus de préparation des membranes d'alumine hautement ordonnée. Celle-ci présente, en effet, de nombreuses impuretés et aspérités imparables qui sont nuisibles à la qualité de la membrane d'alumine finale. Il est alors essentiel d'effectuer un ou plusieurs prétraitements (selon la qualité de l'Al) pour la décontaminer, réduire ses rugosités et produire un aspect homogène et exempt de défauts. Pour cela, nos échantillons ont subi dans un premier temps un traitement de nettoyage de leurs surfaces suivi d'un traitement qui consiste en un polissage mécanique appliqué seul dans le cas de l'aluminium ultra pur ou combiné à un polissage électrochimique dans le cas de l'aluminium commercial avant d'être anodisé dans le but d'atteindre les objectifs cités précédemment.

III.4.1.1 Dégraissage et nettoyage de la surface de l'aluminium

Cette opération effectuée dans un mélange d'acide chlorhydrique (10 %), nitrique (20 %) et fluorhydrique (1 %) à 60 °C pendant 1 min, a pour but d'enlever les impuretés superficielles indésirables qui ont pour origine le découpage et la manipulation des substrats.

III.4.1.2 Polissage mécanique

Le polissage mécanique consiste à lisser les surfaces par abrasion. Il peut être vu comme une étape de finition qui permet d'obtenir un état de surface de haute qualité caractérisée par une très faible rugosité.

Le polissage mécanique que nous avons effectué est réalisé sur les deux types d'aluminium (commercial et ultra pur) et ce en deux étapes principales. La première consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers abrasifs en rotation à pouvoirs abrasifs décroissants (1000, 2000 et 4000) sous un flux d'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage sur des tapis de feutre en rotation, sur lesquels une pâte diamantée de granulométrie décroissante allant de 9 à 1 μm et une suspension d'alumine à 0.05 μm ont été déposées. À la fin de ce traitement, nous obtenons des surfaces lisses ayant un aspect miroir. Ces substrats sont ensuite rincés dans de l'acétone, puis dans de l'éthanol et enfin dans de l'eau distillée dans un bain ultrasons pendant quelques minutes avant d'être séchées. Les divers contaminants ainsi que les éventuels débris du polissage mécanique sont alors en grande partie éliminés sans pour cela endommager le matériau.

III.4.1.3 Polissage électrochimique

Le polissage électrolytique, parfois qualifié de finition brillante, est bien souvent obligatoirement prescrit pour toutes les applications qui exigent une surface miroir. Le but de cette étape est de dissoudre les aspérités macro et micro géométriques sur la surface tout en supprimant les incrustations générées par le polissage mécanique. Les surfaces polies par ce procédé sont exemptes de bavures et de particules. Elles sont métalliquement pures, brillantes et lisses et présentent ainsi les caractéristiques optimales du substrat.

Dans le cadre de notre travail, nous avons opté pour ce traitement supplémentaire uniquement dans le cas de l'aluminium commercial dans l'espoir d'améliorer le plus possible l'aspect de la surface, ce qui permettrait d'approcher la qualité des membranes obtenues avec l'aluminium ultra-pur (voir les résultats ci-dessous). Dans ce traitement, la plaquette d'aluminium joue le rôle d'anode dans une cellule à deux électrodes contenant un mélange éthanol-acide perchlorique (4:1 en volume) à une température de 8 °C. La tension appliquée est de 20V pendant 3min.

III.4.2 Déroulement de la double anodisation

À la fin des traitements de surface réalisés dans l'ordre mentionné ci-dessus et avant l'anodisation, les substrats en aluminium sont collés sur des supports en cuivre avec de la laque d'argent pour assurer un bon contact électrique. La surface à anodiser est délimitée par une résine inerte chimiquement (Caf4). Ainsi seule la surface d'environ 1 cm² est en contact avec les solutions où s'opèrent l'électropolissage et l'anodisation (**Fig. III.16**).



FIGURE III.16. Illustration de l'état de surface de l'aluminium avant toute anodisation.

Partant de la synthèse des principaux travaux portant sur l'élaboration des membranes d'alumine poreuses hautement ordonnées, nous avons opté, dans le cadre de cette thèse, pour les conditions générales d'élaboration suivantes : l'anodisation est effectuée dans une cellule thermostatée à double paroi, dans une solution d'acide oxalique de concentration 0.5 mol/L à une température de 17 °C sous une tension de 40 V (appliquée à l'aide d'une alimentation stabilisée). La méthode de la double anodisation est utilisée,

avec des temps de première et seconde anodisations fixés à 17h et 5h respectivement. La contre électrode est une grille de platine d'une surface d'environ 30 cm² et la distance entre les deux électrodes est de 2 cm. Une agitation du bain à 250 rpm est maintenue tout le long du processus d'anodisation. Les films d'oxydes générés après la 1^{ère} anodisation ont été éliminés par dissolution chimique dans un mélange d'acide phosphorique 0.4 mol/L et d'oxyde chromique 0.2 mol/L à 60 °C. Les substrats en aluminium ont été immédiatement anodisés de nouveau dans les mêmes conditions de fonctionnement pendant 5 h. Nous présentons sur la **figure III.17** en image un exemple de l'état de surface de l'alumine obtenue de l'aluminium ultra pur après l'anodisation dans les conditions citées ci-dessus.



FIGURE III.17. Illustration de l'état de surface de l'alumine obtenue après la 2^{ème} anodisation. Conditions : Al (99.999%), acide oxalique 0.5 mol/L, 17 °C, 40 V et 17 et 5 h 1^{ère} et 2^{ème} anodisation.

III.4.3 Traitements d'ouverture de la couche barrière

Une fois la deuxième anodisation terminée, on procède à l'ouverture de la couche barrière pour nous permettre d'établir par la suite un contact électrique avec le métal sous-jacent. Dans le cadre de ce travail, deux processus sont étudiés : le premier concerne le processus de perforation de la couche barrière par diminution du potentiel et le second est le processus par traitement chimique.

III.4.3.1 Le processus par diminution du potentiel

La première méthode d'ouverture de la couche barrière à laquelle on a eu recours durant cette thèse est celle qui consiste à maintenir l'échantillon dans le bain d'anodisation et à

diminuer progressivement le potentiel d'anodisation de 2 V/min à partir de la tension initiale d'anodisation (40 V) jusqu'à 30 V puis de continuer la diminution plus lentement avec une vitesse de 1 V/min jusqu'à 5 V⁸⁵. Cette dernière tension est maintenue successivement pendant 10, 20 ou 30 min, tout en suivant le taux d'ouverture de la couche barrière à chaque fois. À la fin de cette procédure, les échantillons récupérés sont rincés, séchés avant d'être plongés dans une solution d'acide phosphorique à 5 wt.% à 35 °C pendant 15 min.

III.4.3.2 Le processus par traitement chimique

Comme nous allons le voir par l'exposé de nos résultats expérimentaux sur les dépôts de nanofils (chapitre IV-partie 1), l'ouverture obtenue par le processus de diminution du potentiel n'a pas permis d'avoir des fils très homogènes ; nous avons alors opté pour une autre méthode qui est l'attaque chimique. Dans cette méthode, le substrat d'aluminium est préalablement dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) saturé en sulfate de cuivre (CuSO₄). La membrane d'alumine récupérée subit par la suite une attaque chimique dans une solution d'acide phosphorique à 5 wt.% à 35 °C pendant 30 minutes, en maintenant sa face arrière en contact avec cette solution. On obtient à la suite de ce traitement des membranes dont le diamètre des pores est d'environ 70 à 75 nm. Pour rendre cette membrane d'alumine fonctionnelle pour les dépôts de nanofils, une fine couche d'argent (200 nm) servant d'électrode de travail a été déposée par pulvérisation cathodique (**figure III.18**).

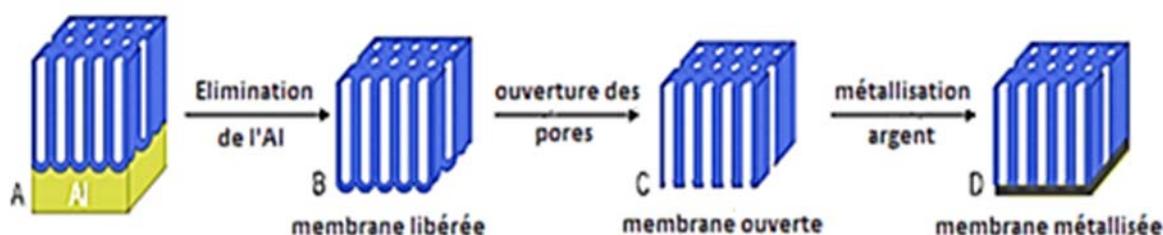


FIGURE III.18. Etapes de la fabrication d'une membrane par attaque chimique : (A) Gabarit AAO après anodisation, (B) Libération de la membrane après dissolution de l'aluminium, (C) dissolution de la couche barrière, (D) pulvérisation d'une couche d'Ag sur la face arrière de la membrane.

III.5 Résultats expérimentaux

III.5.1 Caractérisation morphologique de la surface des membranes

Dans cette section, nous exposons les résultats de l'influence des paramètres développés dans cette recherche par une analyse qualitative par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) et donnons les premiers arguments quant aux choix des conditions d'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses utilisées dans la suite de ce travail.

III.5.1.1 Anodisation de l'aluminium commercial

III.5.1.1.1 Influence du polissage électrochimique :

Dans un premier temps, nous avons utilisé de l'aluminium commercial (Al 99.5%) pour réaliser nos membranes d'alumine nano-poreuses. Nous avons comparé les morphologies des membranes obtenues sur des surfaces ayant subi uniquement un polissage mécanique et celles ayant subi en plus un polissage électrochimique. Le résultat est illustré sur les micrographies MEB ci-dessous. On voit bien que la structure poreuse obtenue sur des surfaces polies mécaniquement (**Fig. III.19-a**) est nettement améliorée sur des surfaces ayant subi le traitement supplémentaire de polissage électrochimique (**Fig. III.19-b**). Les pores sont clairement plus apparents, mais leur diamètre n'est pas très régulier. On constate effectivement que la porosité n'est pas uniforme tout le long de la surface analysée.

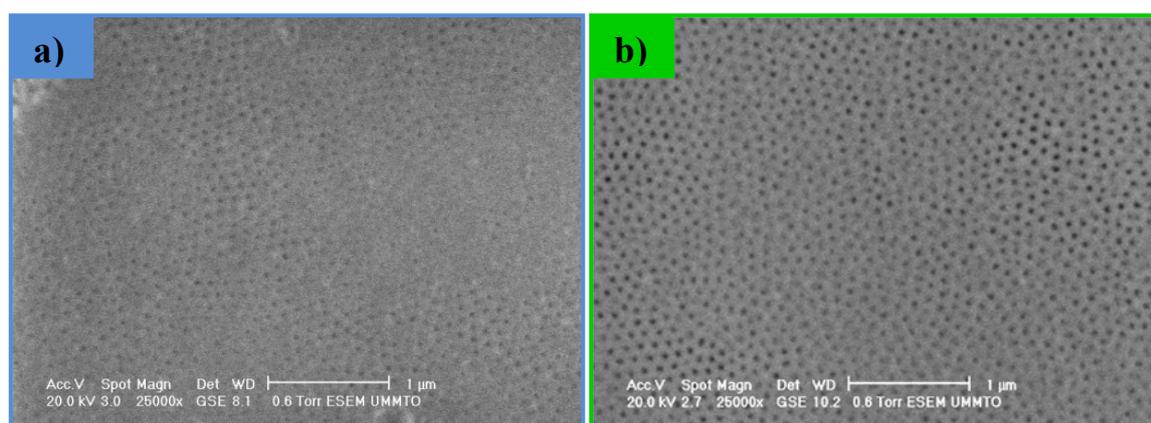


FIGURE III.19. Images MEB de membranes élaborées avec l'aluminium pur à 99.5%, (a) sans, (b) avec polissage électrochimique.

III.5.1.1.2 Influence du traitement chimique dans de l'acide phosphorique

Pour mieux améliorer la structure des pores obtenue après le traitement par polissage électrochimique, les membranes d'alumine obtenues ci-dessus, toujours supportées sur les substrats en aluminium, ont subi un traitement chimique dans de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à 5 wt.% porté à 35 °C pendant 10 ou 15 min. Les oxydes poreux réalisés sont montrés dans la **figure III.20**. L'acide phosphorique permet l'attaque de l'oxyde d'aluminium où il opère une action de dissolution de ce dernier sur toute la surface en contact avec cette solution. Il permet ainsi d'élargir les pores sur toute l'épaisseur de la membrane et par là même, améliorer leur organisation. Au bout de 15 min de traitement les pores sont mieux mis en évidence, et ils ont des diamètres plus grands. Cependant, la qualité dans la disposition des pores reste inférieure à l'arrangement observé dans la littérature sur les membranes obtenues avec l'aluminium de haute pureté.

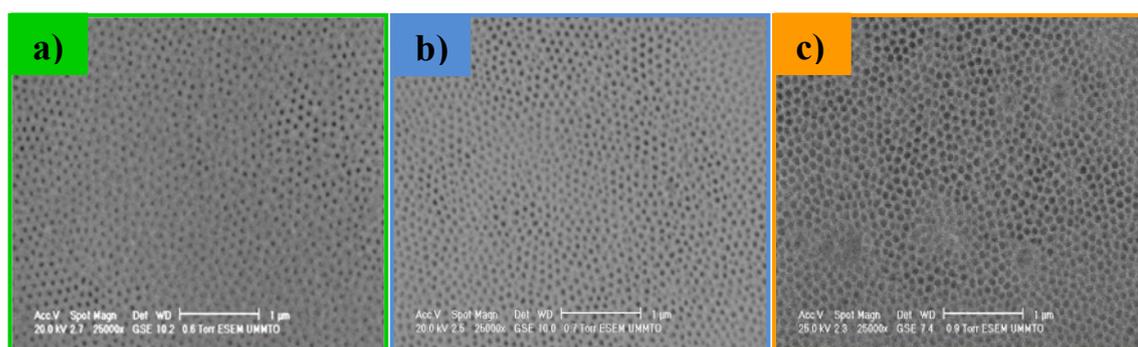


FIGURE III.20. Images MEB de membranes élaborées avec l'aluminium pur à 99.5% après (a) 0 min, (b) 10 min et (c) 15 min de traitement chimique dans l'acide phosphorique 5 wt.% 35 °C.

III.5.1.1.3 Influence du recuit

Les résultats obtenus nous ont amenés à faire subir un recuit aux plaquettes d'aluminium Al 99.5%, toujours dans l'espoir d'augmenter encore le degré d'organisation des pores. Le traitement qu'on a effectué dans cette étude a été réalisé à 500 °C pendant 3 h sous une atmosphère d'argon hydrogéné.

La **figure III.21** montre les images MEB des membranes nanoporeuses réalisées dans les mêmes conditions d'anodisation sur l'aluminium commercial à 99.5% après tous les traitements de surface effectués ci-dessus : sans recuit (**Fig. III.21-a et c**) et avec recuit (**Fig. III.21-b et d**). Le degré d'organisation des nanopores obtenus sur l'aluminium recuit s'est très peu amélioré.

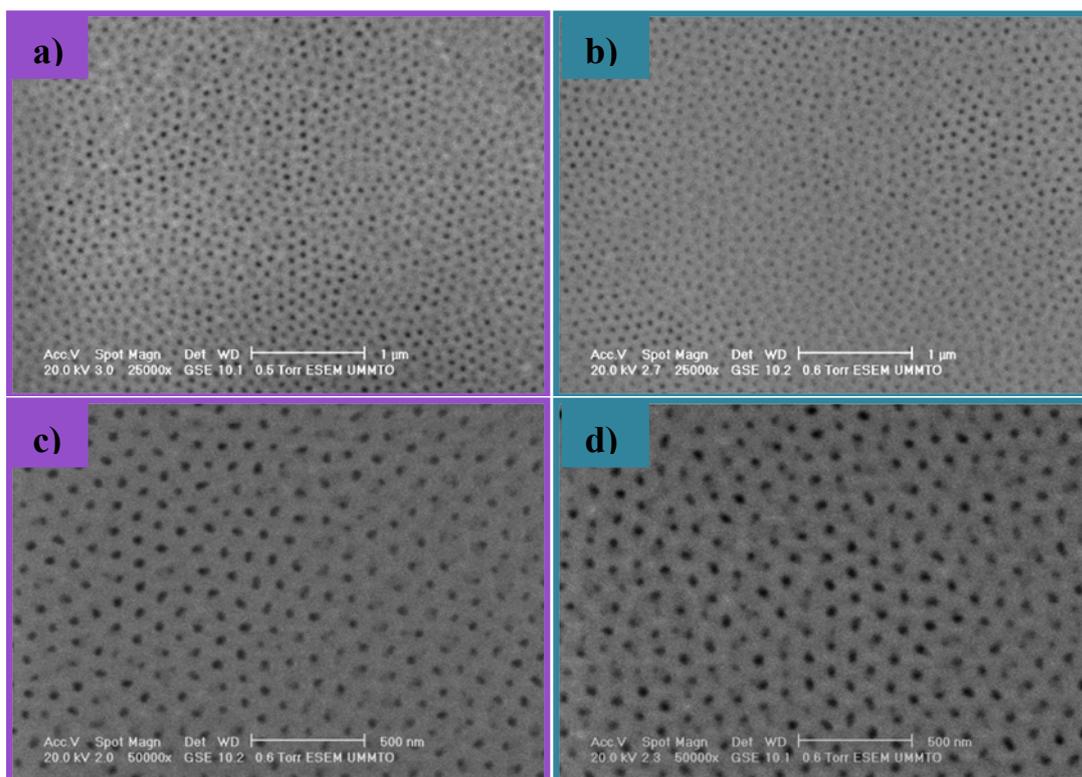


FIGURE III.21. Images MEB de membranes élaborées avec de l'aluminium pur à 99.5%, (a,c) sans recuit (b,d) avec traitement de recuit à 500°C pendant 3h sous atmosphère d'argon hydrogéné.

Une image SEM-FEG à plus haute résolution de ces surfaces est montrée sur la **figure III.22** ci-dessous. On y voit clairement des pores de tailles différentes. Les quelques impuretés présentes dans l'aluminium commercial recuit peuvent induire une irrégularité dans la vitesse de formation/dissolution de l'oxyde lors du processus d'anodisation, ce qui aura comme conséquence la formation de pores non homogènes.

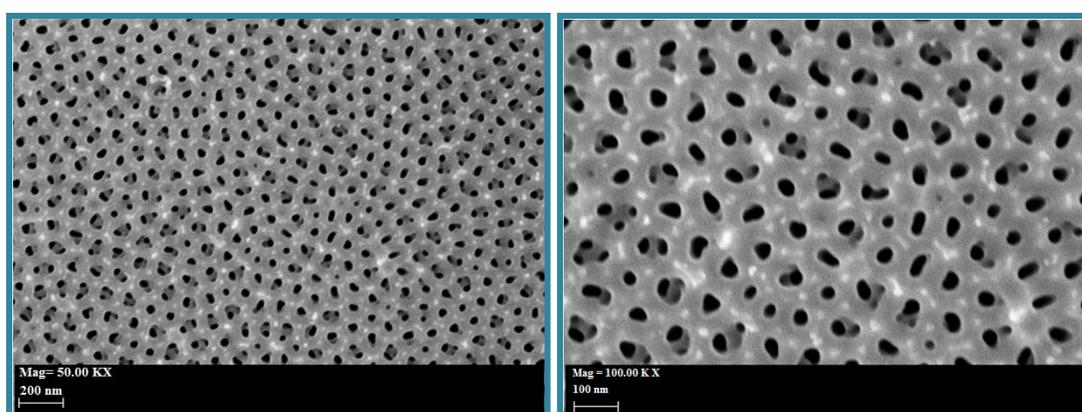


FIGURE III.22. Image SEM-FEG à deux grossissements différents, de la surface d'alumine obtenue sur Al commercial après recuit à 500°C pendant 3h, sous atmosphère d'argon hydrogéné.

Il faut noter tout de même que les travaux ayant réalisé des traitements de recuit sur de l'aluminium commercial (ou ultra pur) à des températures de 500 °C, mentionnent souvent une amélioration de l'organisation des pores, mais leurs temps de recuit diffèrent selon la pureté de l'aluminium. Ce paramètre peut engendrer une influence sur la qualité finale des substrats. Par exemple, dans les travaux de *Beck et Petrikowski*¹⁰⁴ le temps de recuit à 500 °C sur de l'aluminium de pureté 99.5% était de trois jours. De ce fait, le temps de recuit de 3 h réalisé dans notre cas peut être jugé insuffisant pour marquer un effet d'amélioration plus notable.

III.5.1.2 Anodisation de l'aluminium ultra pur (99.999%)

Les résultats obtenus sur l'anodisation de l'aluminium commercial ont montré que quels que soient les traitements complémentaires effectués, les pores obtenus ne sont pas très uniformes en diamètre, ce qui représente un handicap pour l'étude des propriétés magnétiques des nanofils à venir. Cela nous a amené à nous orienter vers l'utilisation de plaquettes d'aluminium ultra pur (99.999%). Ces substrats nécessitent en effet moins de conditions de prétraitements (traitement de surface, recuit...) et présentent une plus large gamme de conditions d'anodisation permettant d'obtenir des membranes de structure hautement organisée. Les substrats d'aluminium ont été uniquement préalablement polis mécaniquement avant de subir le traitement de double anodisation dans le même bain et le même potentiel que ci-dessus. Pour essayer de gagner un peu de temps dans le processus de préparation de ces supports poreux, nous avons essayé dans un premier temps, de diminuer le temps de la première anodisation à 7 h avant de dissoudre l'oxyde formé et de refaire une deuxième anodisation de 5 h. L'image MEB de la membrane obtenue avec ce processus est montrée sur la **figure III.23-b**. On voit une nette amélioration de la structure poreuse par rapport à celle obtenue avec de l'aluminium commercial (**Fig. III.23-a**) ; cependant les pores n'ont pas la circularité observée dans les travaux déjà publiés. Nous avons alors augmenté le temps de la première anodisation pour l'amener à 17 h. Dans ce cas, les membranes obtenues à la fin du processus de 2^{ème} anodisation (**Fig. III.23-c**) ont des pores répartis dans un système régulier et périodique, dans un arrangement hexagonal étendu sur des domaines de l'ordre de quelques μm^2 , alors qu'aucun ordre avec une structure en nid d'abeilles n'est aperçu quand la durée de

la première anodisation est réduite à 7 h. L'autre résultat observé est la circularité des pores ; elle est nettement meilleure avec l'augmentation du temps de la première anodisation avec une distance inter-pores périodique et constante. À l'état brut, on mesure un diamètre de pores et une distance inter-pores d'environ 50 et 100 nm respectivement. La vitesse de croissance de l'oxyde est mesurée à 10 $\mu\text{m/h}$ ce qui donne des membranes d'environ 50 μm d'épaisseur pour 5 h d'anodisation.

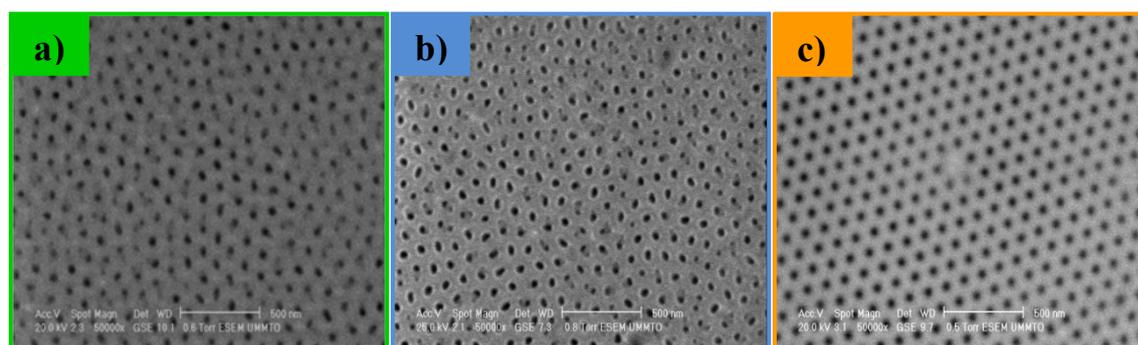


FIGURE III.23. Images MEB de membranes élaborées sur de l'Al commercial **(a)**, et sur de l'Al ultra pur à différents temps de la première anodisation, **(b)** 7 h, **(c)** 17 h ; deuxième anodisation 5 h, tension de 40 V et température de 17 °C.

III.5.2 Caractérisation de la couche barrière

À la suite de cette étude, nous avons sélectionné de l'aluminium ultra pur et une durée de 17 h pour la première étape du processus d'anodisation, puis analyser les processus d'ouverture de la couche barrière pour avoir un contact électrique en vue de permettre la réalisation finale des dépôts de nanofils des différents alliages métalliques qui s'inscrivent dans le cadre de ce travail de recherche.

III.5.2.1 Effet de la diminution du potentiel

La première étude effectuée sur la couche barrière a été réalisée par le traitement de la diminution du potentiel. Ce processus a été réalisé comme mentionné dans la **section III.4.3.1**, soit une diminution de 2 V/min à partir de 40 V jusqu'à 30 V puis de 1 V/min jusqu'à 5 V que l'on maintient pendant 10, 20 ou 30 min.

La **figure III.24** montre les trois couches d'oxydes poreuses obtenues à la fin de ce processus. L'analyse de la face avant (**Fig. III.24 (a,d,g)**) montre une organisation de

pores en structure hexagonale remarquablement uniforme avec un diamètre variable selon la durée du maintien du potentiel final à 5 V. Le diamètre des pores varie en effet de 70 nm, 75 nm et 82 nm après un traitement allant de 10 min, 20 min et 30 min respectivement. Les images SEM-FEG de la **Figure III.24 (b,e,h)** montrent la face arrière des membranes une fois que celles-ci sont détachées de l'aluminium métallique. Ces images permettent de mieux illustrer les degrés de perforation de la couche barrière selon la durée du traitement ci-dessus. On y observe des petits pores de diamètres variables et de disposition irrégulière contrairement à ce qui est observé en face avant. La densité et le diamètre de ces pores augmentent avec l'augmentation du temps de traitement à 5 V. En vue transversale (**Fig. III.24 (c,f,i)**), on y observe une structure poreuse ramifiée qui relie la structure poreuse ordonnée, sur une épaisseur d'environ 600 nm, au substrat d'Al non anodisé. On voit bien à travers ces images en coupe transversale, que ces ramifications enchevêtrées ont des diamètres inhomogènes et plus petits (densité de pores élevée) que la majeure partie des pores ordonnés constituant l'oxyde. Cette multitude de diamètres pourrait être reliée aux différentes tensions appliquées lors du processus de diminution.

L'effet du traitement à 5 V en fonction du temps, montre le développement des ramifications et l'élargissement des pores existants, indiquant une meilleure ouverture au bout de 30 min de traitement à 5 V (**Figure 24 (h-i)**) (limite). En effet, et tel que mentionné dans les travaux cités ci-dessus, la vitesse de la réaction de formation des oxydes d'aluminium poreux est liée à la tension appliquée. À un potentiel faible correspond une vitesse de croissance de l'oxyde faible⁶⁰. À ce stade, une fois que l'équilibre est atteint, la dissolution reprend plus d'importance par rapport à la formation de l'oxyde. Cet effet est d'autant plus important que le temps d'anodisation est prolongé⁹³.

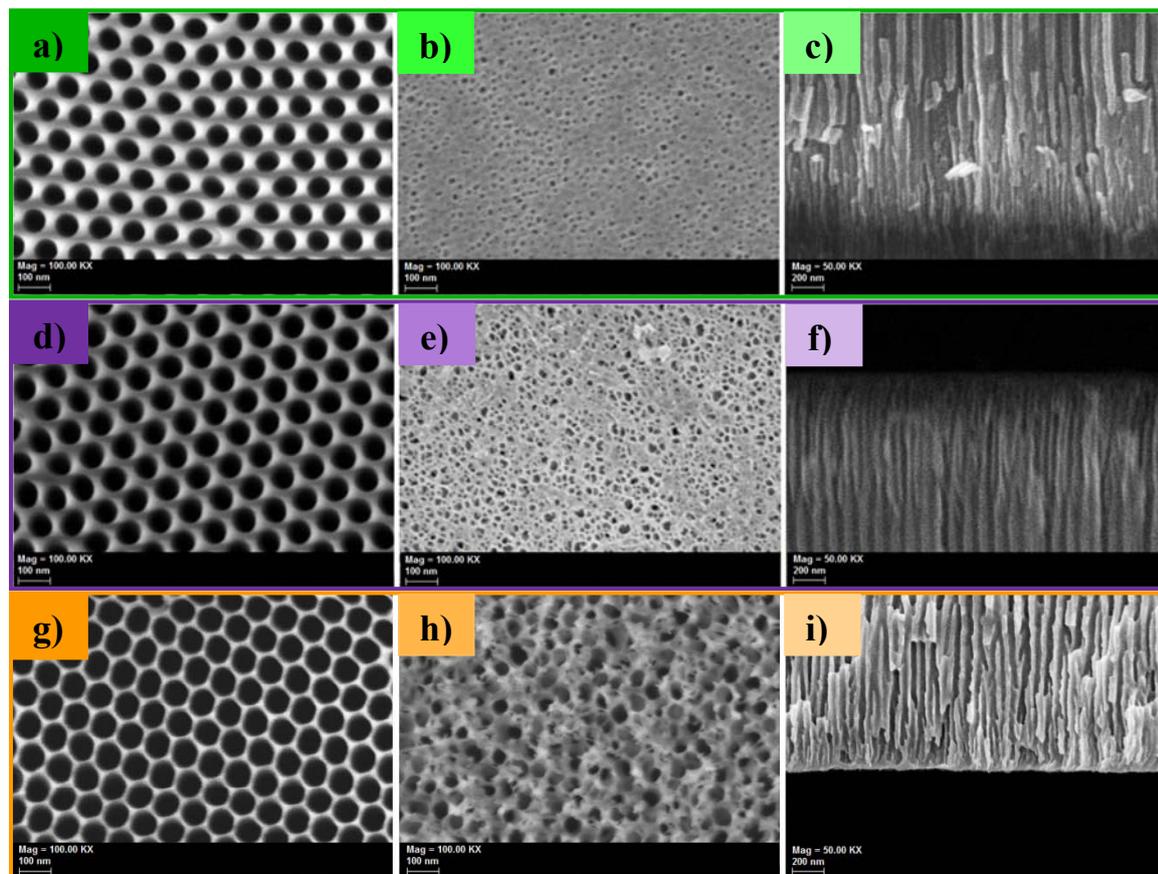


FIGURE III.24. Images SEM-FEG de la membrane d'alumine obtenue par le processus de diminution du potentiel jusqu'à 5 V et maintenus à : (a,b,c) 10 min, (d,e,f) 20 min, (g,h,i) 30 min. (a,d,g) vue de la face avant, (b,e,h) vue de la face arrière, (c,f,i) vue transversale.

Ces résultats illustrent l'effet des étapes de la diminution progressive de la tension sur l'ouverture de la couche barrière lors de l'anodisation comme expliqué par *O'Sullivan et Wood*⁴⁷ et *Furieux et al.*⁸³ dans leurs travaux. Selon ces auteurs, il n'existe aucun mécanisme permettant de réduire la taille des pores originaux lors de la diminution du potentiel. Par conséquent, ces auteurs expliquent que ce sont de nouveaux pores de diamètre proportionnels à chaque nouvelle tension caractéristique du nouvel équilibre qui doivent s'initier au niveau de la couche barrière au fur et à mesure de la diminution du potentiel. À la fin du processus, une nouvelle sous structure poreuse apparaît. Des résultats similaires ont été obtenus par la suite dans des conditions semblables^{91,85}.

III.5.2.2 Effet du traitement chimique

C'est le processus classique d'ouverture de la couche barrière dont les conditions sont citées dans la **section III.4.3.2**. Dans cette méthode, le substrat d'aluminium est préalablement dissous dans une solution de chlorure de cuivre. Par la suite, la face arrière libre de l'aluminium résiduel est mise en contact avec une solution d'acide phosphorique. La couche barrière va se dissoudre au fil du temps, cette étape est délicate car on doit veiller à ce que la solution ne touche pas l'oxyde poreux (côté face avant) pour ne pas le dissoudre. La durée du maintien dans la solution d'acide dépend de l'épaisseur de la couche barrière ; dans le cas de nos conditions opératoires, la dissolution de la couche barrière a duré 30 min. On obtient alors une ouverture de pores homogène comme le montrent les images de la **figure III-25 (a) et (b)**. La densité des pores en face arrière (**Fig. III.25-b**) est la même que celle de la face avant (**Fig. III.25-a**). Il est à mentionner qu'au cours de ce traitement et après l'élimination de la couche barrière, la solution d'acide phosphorique rentre à travers les pores par action capillaire ce qui engendre une extension de leur diamètre de 50 nm à environ 75 nm (**Fig. III.25-a**). À la fin de ce processus, une fine couche d'argent d'environ 200 nm d'épaisseur est déposée par pulvérisation cathodique pour servir d'électrode métallique lors du dépôt électrochimique des nanofils. Les pores obtenus par cette technique sont très réguliers en diamètre tout le long de l'épaisseur de la membrane telle que le montre l'image en coupe transversale de la **figure III.25-c**.

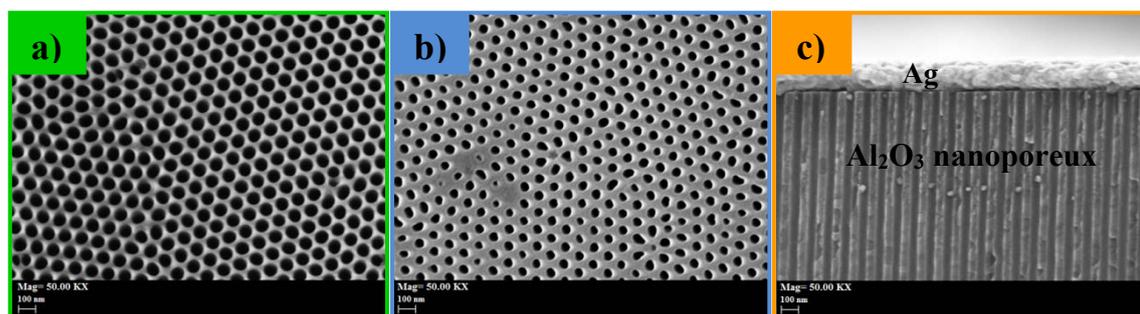


FIGURE III.25. Images SEM-FEG de la membrane d'alumine obtenue par le processus de traitement chimique dans l'acide phosphorique (a) vu de la face avant, (b) vue de la face arrière (c) vue transversale après métallisation.

III.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit principalement au début de cette étude les membranes d'alumine nanoporeuses et les méthodes d'anodisation de l'aluminium, permettant de les obtenir. Ces dernières sont principalement définies par des paramètres géométriques, tels le diamètre des pores, la distance inter pores, l'épaisseur de parois et l'épaisseur de la couche barrière.

Nous avons développé au laboratoire des membranes d'alumine nanoporeuses d'organisation de pores hautement élevée, par anodisation de l'aluminium ultra pur, après une étude sur l'influence des différents paramètres d'élaboration sur leurs caractéristiques géométriques. Ces paramètres ont été choisis après une étude bibliographique approfondie. Par la suite, nous avons étudié deux méthodes d'élimination de la couche barrière dans le but d'établir un contact électrique et utiliser ces membranes comme électrodes pour la croissance électrochimique des nanofils envisagés dans le cadre de cette étude.

Nos principales conclusions peuvent être énumérées comme suit :

- ↪ L'aluminium commercial anodisé à 40V dans l'acide oxalique (0.5 mol/L, 1^{ère} et 2^{ème} anodisation de 17 et 5h respectivement et une température de 17 °C) a permis d'obtenir des membranes nanoporeuses dont la régularité et l'ouverture s'améliorent en fonction des différents traitements effectués pour l'aluminium avant l'anodisation (polissage mécanique, polissage électrochimique et recuit à 500 °C sous atmosphère d'argon hydrogéné pendant 3 h).
- ↪ Les membranes nanoporeuses obtenues par anodisation de l'aluminium ultra pur, dans les mêmes conditions que ci-dessus, présentent une régularité nettement plus importante que celle obtenue sur de l'aluminium commercial et cela en procédant juste à un polissage mécanique de la surface de l'aluminium. Ce type d'aluminium a donc été retenu pour la suite de l'étude.
- ↪ À l'issue de la méthode de double anodisation, nous avons testé deux durées différentes pour la première anodisation (7h et 17h), nous avons constaté qu'une plus longue durée de la première anodisation entraîne une pré-texturation plus régulière de l'aluminium et un meilleur arrangement des pores de l'alumine nanoporeuse finale.
- ↪ L'élimination de la couche barrière effectuée par la méthode de diminution du

potentiel jusqu'à une valeur finale de 5 V a montré que celle-ci subit une perforation sous forme de ramifications sur une épaisseur d'environ 600 nm. Une vue en face arrière de la membrane a montré que ces pores, d'organisation aléatoire, deviennent plus larges lorsque le temps du maintien à un potentiel de 5 V augmente. Une meilleure ouverture est obtenue au bout d'un maintien de 30 min, au-delà de cette durée les pores se chevauchent et la structure poreuse se perd à certains endroits. La vue en surface de la membrane indique également un élargissement des pores avec le temps de maintien à 5 V, les diamètres obtenus varient alors de 70 à 82 nm.

↪ Lors du processus classique d'élimination de la couche barrière et d'ouverture des pores par traitement chimique dans l'acide phosphorique à 5 wt.% à 35 °C pendant 30 min, nous avons constaté que la couche barrière a été complètement éliminée et nous obtenons une ouverture homogène des pores et une organisation similaire à celle sur la surface de la membrane où le diamètre mesuré est d'environ 75 nm.

Pour finir, nous précisons que le choix de la méthode d'élimination de la couche barrière, retenu pour la suite de l'étude, a été motivé par un aspect plus précis, qui concerne le taux de remplissage des membranes et l'uniformité dans la longueur des nanofils obtenus lors du dépôt de l'alliage en question. Ces résultats sont montrés dans le chapitre IV-partie 1.

Références bibliographiques

1. R.B. Wehrspohn. Ordered Porous Nanostructures and Applications; Lockwood, D. J., Series Ed.; Nanostructure Science and Technology; Springer US, Boston, MA, **2005**.
2. A. Ghicov, P. Schmuki. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures. *Chem. Commun.* **2009**, No. 20, 2791.
3. Y. Ren, Z. Ma, P.G. Bruce. Ordered mesoporous metal oxides: synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (14), 4909.
4. K. Maleki, S. Sanjabi, Z. Alemipour. DC electrodeposition of NiGa alloy nanowires in AAO template. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2015**, 395, 289–293.
5. M. Song, X. Zhou, X. He, et al. Distance dependent fluorescence enhancement of silver nanowires deposited on AAO. *Optical Materials* **2018**, 83, 241–244.
6. Y. Zhang, C. Cui, W. Yang, L. Kang, M. Guo. Study on the Tb–Dy–Fe–Co magnetic nanowires prepared by AAO template. *Materials Letters* **2019**, 237, 314–318.
7. B. Kalska-Szostko, U. Klekotka, W. Olszewski, D. Satała. Multilayered and alloyed Fe-Co and Fe-Ni nanowires physicochemical studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, 484, 67–73.
8. J. Guo, C. Cui, W. Yang, L. Kang, Y. Zhang. Microstructures and magnetic properties of Tb-Fe-Co magnetic nanowire arrays prepared by electrochemical deposition. *Superlattices and Microstructures* **2019**, 128, 298–306.
9. A.P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics* **1998**, 84 (11), 6023–6026.
10. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R.B. Wehrspohn, U. Gösele. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. *Nano Lett.* **2002**, 2 (7), 677–680.
11. D. Ho, D. Garcia, C.-M. Ho. Nanomanufacturing and Characterization Modalities for Bio-Nano-Informatics Systems. *J. Nanosci. Nanotech.* **2006**, 6 (4), 875–891.
12. D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult. Electrochemical Biosensors - Sensor Principles and Architectures. *Sensors* **2008**, 8 (3), 1400–1458.
13. X. Li. Strain induced semiconductor nanotubes: from formation process to device applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, 41 (19), 193001.
14. T. David, D. Buttard, M.D. Hertog, et al. Silicon nanowires grown in nanoporous alumina matrices on oriented silicon substrates investigated by electron microscopy. *Superlattices and Microstructures* **2008**, 44 (4–5), 354–361.
15. V. Balzani. Nanoscience and nanotechnology: The bottom-up construction of molecular devices and machines. *Pure and Applied Chemistry* **2008**, 80 (8), 1631–1650.
16. F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson. Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 100 (9), 411–419.
17. G.D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J.-P. Celis. Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149 (7), D97.
18. G.D. Sulka, M. Jaskuła. Defects Analysis in Self-Organized Nanopore Arrays Formed by

- Anodization of Aluminium at Various Temperatures. *J. Nanosci. Nanotech.* **2006**, 6 (12), 3803–3811.
19. G.Q. Ding, M.J. Zheng, W.L. Xu, W.Z. Shen. Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes. *Nanotechnology* **2005**, 16 (8), 1285–1289.
 20. L. Zaraska, G.D. Sulka, M. Jaskuła. Properties of nanostructures obtained by anodization of aluminum in phosphoric acid at moderate potentials. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2009**, 146, 012020.
 21. G.E.J. Poinern, N. Ali, D. Fawcett. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials* **2011**, 4 (3), 487–526.
 22. W.J. Stepniowski, Z. Bojar. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features. *Surface and Coatings Technology* **2011**, 206 (2–3), 265–272.
 23. J. Zhang, J.E. Kielbasa, D.L. Carroll. Controllable fabrication of porous alumina templates for nanostructures synthesis. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 122 (1), 295–300.
 24. A.P. Li. Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 3 (3), 131.
 25. B. Chen, K. Lu. Moiré Pattern Nanopore and Nanorod Arrays by Focused Ion Beam Guided Anodization and Nanoimprint Molding. *Langmuir* **2011**, 27 (7), 4117–4125.
 26. H. Masuda, K. Kanezawa, K. Nishio. Fabrication of Ideally Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina Based on Nanoindentation Using Scanning Probe Microscope. *Chem. Lett.* **2002**, 31 (12), 1218–1219.
 27. H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, et al. Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina. *Advanced Materials* **2001**, 13 (3), 189–192.
 28. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71 (19), 2770–2772.
 29. S.W. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa, H. Masuda. Direct nano-printing on Al substrate using a SiC mold. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **1998**, 16 (3), 1145–1149.
 30. S.M. Ng, H.F. Wong, H.K. Lau, C.W. Leung. Large-Area Anodized Alumina Nanopore Arrays Assisted by Soft Ultraviolet Nanoimprint Prepatterning. *J. Nanosci. Nanotech.* **2012**, 12 (8), 6315–6320.
 31. H. Masuda, K. Fukuda. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268 (5216), 1466–1468.
 32. L. Zaraska, W.J. Stepniowski, E. Ciepela, G.D. Sulka. The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid. *Thin Solid Films* **2013**, 534, 155–161.
 33. M. Michalska-Domańska, M. Norek, W.J. Stepniowski, B. Budner. Fabrication of high quality anodic aluminum oxide (AAO) on low purity aluminum—A comparative study with the AAO produced on high purity aluminum. *Electrochimica Acta* **2013**, 105, 424–432.
 34. P. Erdogan, B. Yuksel, Y. Birol. Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process. *Applied Surface Science* **2012**, 258 (10), 4544–4550.
 35. J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller. Influence of the aluminum surface on the final

- results of a two-step anodizing. *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201 (14), 6352–6357.
36. M. Ghorbani, F. Nasirpour, A. Irajizad, A. Saedi. On the growth sequence of highly ordered nanoporous anodic aluminium oxide. *Materials & Design* **2006**, 27 (10), 983–988.
 37. H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, et al. Fabrication of ideally ordered anodic porous alumina with 63 nm hole periodicity using sulfuric acid. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2001**, 19 (2), 569–572.
 38. H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, et al. Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (6), 826–828.
 39. F. Matsumoto, M. Harada, K. Nishio, H. Masuda. Nanometer-Scale Patterning of DNA in Controlled Intervals on a Gold-Disk Array Fabricated Using Ideally Ordered Anodic Porous Alumina. *Advanced Materials* **2005**, 17 (13), 1609–1612.
 40. C.Y. Liu, A. Datta, Y.L. Wang. Ordered anodic alumina nanochannels on focused-ion-beam-prepatterned aluminum surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 78 (1), 120–122.
 41. C.Y. Peng, C.Y. Liu, N.W. Liu, et al. Ideally ordered 10 nm channel arrays grown by anodization of focused-ion-beam patterned aluminum. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2005**, 23 (2), 559–562.
 42. S. Shingubara, Y. Murakami, K. Morimoto, T. Takahagi. Formation of aluminum nanodot array by combination of nanoindentation and anodic oxidation of aluminum. *Surface Science* **2003**, 532–535, 317–323.
 43. J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R.B. Wehrspohn, U. Gösele. Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2003**, 21 (2), 763–766.
 44. Y. Matsui, K. Nishio, H. Masuda. Highly Ordered Anodic Porous Alumina by Imprinting Using Ni Molds Prepared from Ordered Array of Polystyrene Particles. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44 (10R), 7726.
 45. K. Nishio, T. Fukushima, H. Masuda. Control of Pitting Sites on Al for Electrolytic Capacitors Using Patterned Masking Film. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9 (9), B39–B41.
 46. F. Le Coz. Elaboration et caractérisations de films anodiques hautement ordonnés, obtenus à partir de substrats d'aluminium. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2007**.
 47. O'Sullivan J. P., Wood G. C., Mott Nevill Francis. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* **1970**, 317 (1531), 511–543.
 48. G.C. Wood, J.P. O'Sullivan. The anodizing of aluminium in sulphate solutions. *Electrochimica Acta* **1970**, 15 (12), 1865–1876.
 49. G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson, J.S. Goode. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium. *Nature* **1978**, 272 (5652), 433–435.
 50. Y. Xu, G.E. Thompson, G.C. Wood, B. Bethune. Anion incorporation and migration during

- barrier film formation on aluminium. *Corrosion Science* **1987**, 27 (1), 83–102.
51. G.E. Thompson. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **1997**, 297 (1), 192–201.
 52. G.K. Singh, A.A. Golovin, I.S. Aranson. Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide. *Phys. Rev. B* **2006**, 73 (20), 205422.
 53. V.P. Parkhutik, V.I. Shershulsky. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1992**, 25 (8), 1258–1263.
 54. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, APLCLASS2019 (1), 1173–1175.
 55. X. Zhu, L. Liu, Y. Song, et al. Oxygen bubble mould effect: serrated nanopore formation and porous alumina growth. *Monatsh Chem* **2008**, 139 (9), 999–1003.
 56. M. Macé. Membranes d'alumine nano-poreuses pour l'élaboration de nanostructures. thesis, Aix-Marseille 2, **2010**.
 57. G.D. Sulka, A. Brzózka, L. Zaraska, M. Jaskuła. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (14), 4368–4376.
 58. W.J. Stępniewski, D. Zasada, Z. Bojar. First step of anodization influences the final nanopore arrangement in anodized alumina. *Surface and Coatings Technology* **2011**, 206 (6), 1416–1422.
 59. W.J. Stępniewski, Z. Bojar. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features. *Surface and Coatings Technology* **2011**, 206 (2–3), 265–272.
 60. G.D. Sulka, W.J. Stępniewski. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (14), 3683–3691.
 61. W.J. Stępniewski, A. Nowak-Stępniewska, Z. Bojar. Quantitative arrangement analysis of anodic alumina formed by short anodizations in oxalic acid. *Materials Characterization* **2013**, 78, 79–86.
 62. G.D. Sulka. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Eftekhari, A., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**; pp 1–116.
 63. W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Mater* **2006**, 5 (9), 741–747.
 64. M.S. Hunter, P. Fowle. Determination of Barrier Layer Thickness of Anodic Oxide Coatings. *J. Electrochem. Soc.* **1954**, 101 (9), 481–485.
 65. Ebihara, K., Takahashi, H. and Nagayama, M. (1983) *J. Met. Finish. Soc. Japan (Kinzoku Hyomen Gijutsu)*, 34, 548–553 (in Japanese).
 66. L. Wang, Q. Liu, Z. Hu, et al. A novel electrochemical biosensor based on dynamic polymerase-extending hybridization for E. coli O157:H7 DNA detection. *Talanta* **2009**, 78 (3), 647–652.
 67. D. Gong, V. Yadavalli, M. Paulose, M. Pishko, C.A. Grimes. Controlled Molecular Release Using Nanoporous Alumina Capsules. *Biomedical Microdevices* **2003**, 5 (1), 75–80.
 68. A. Javaid, S.O. Gonzalez, E.E. Simanek, D.M. Ford. Nanocomposite membranes of

- chemisorbed and physisorbed molecules on porous alumina for environmentally important separations. *Journal of Membrane Science* **2006**, 275 (1), 255–260.
69. W. Shi, Y. Shen, D. Ge, et al. Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation. *Journal of Membrane Science* **2008**, 325 (2), 801–808.
 70. H.U. Osmanbeyoglu, T.B. Hur, H.K. Kim. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. *Journal of Membrane Science* **2009**, 343 (1), 1–6.
 71. S. Yang, H. Zhu, D. Yu, et al. Preparation and magnetic property of Fe nanowire array. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2000**, 222 (1–2), 97–100.
 72. Z. Wu, Y. Zhang, K. Du. A simple and efficient combined AC–DC electrodeposition method for fabrication of highly ordered Au nanowires in AAO template. *Applied Surface Science* **2013**, 265, 149–156.
 73. A.M. Md Jani, D. Losic, N.H. Voelcker. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science* **2013**, 58 (5), 636–704.
 74. A. Bai, C.-C. Hu, Y.-F. Yang, C.-C. Lin. Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores. *Electrochimica Acta* **2008**, 53 (5), 2258–2264.
 75. G.D. Sulka, K.G. Parkoła. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films* **2006**, 515 (1), 338–345.
 76. A. Saedi, M. Ghorbani. Electrodeposition of Ni–Fe–Co alloy nanowire in modified AAO template. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, 91 (2–3), 417–423.
 77. L. Zaraska, G.D. Sulka, J. Szeremeta, M. Jaskuła. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta* **2010**, 55 (14), 4377–4386.
 78. P. Bocchetta, C. Sunseri, R. Masi, S. Piazza, F. Di Quarto. Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes. *Materials Science and Engineering: C* **2003**, 23 (6), 1021–1026.
 79. M.T. Wu, I.C. Leu, M.H. Hon. Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **2002**, 20 (3), 776–782.
 80. A. Santos, T. Kumeria, D. Losic. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, 44, 25–38.
 81. N.-Q. Zhao, X.-X. Jiang, C.-S. Shi, et al. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *J Mater Sci* **2007**, 42 (11), 3878–3882.
 82. F. Li, L. Zhang, R.M. Metzger. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chemistry of Materials* **1998**, 10 (9), 2470–2480.
 83. R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature* **1989**, 337 (6203), 147–149.
 84. A.T. Shawaqfeh, R.E. Baltus. Fabrication and characterization of single layer and multi-layer anodic alumina membranes. *Journal of Membrane Science* **1999**, 157 (2), 147–158.
 85. X.-C. Yang, X. Zou, Y. Liu, X.-N. Li, J.-W. Hou. Preparation and characteristics of large-area and high-filling Ag nanowire arrays in OPAA template. *Materials Letters* **2010**, 64 (13), 1451–1454.

86. C.T. Sousa, D.C. Leitão, M.P. Proença, et al. Tuning pore filling of anodic alumina templates by accurate control of the bottom barrier layer thickness. *Nanotechnology* **2011**, 22 (31), 315602.
87. B. Benfedda, L. Hamadou, N. Benbrahim, et al. Electrochemical Impedance Investigation of Anodic Alumina Barrier Layer. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (8), C372–C381.
88. M.A. Kashi, A. Ramazani. The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38 (14), 2396–2399.
89. G.D. Sulka, K.G. Parkoła. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (5), 1880–1888.
90. C.V. Manzano, J. Martín, M.S. Martín-González. Ultra-narrow 12nm pore diameter self-ordered anodic alumina templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 184, 177–183.
91. K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele. Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition. *Advanced Materials* **2000**, 12 (8), 582–586.
92. J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller. Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 136 (1–3), 68–74.
93. K. Lagrene. ÉTUDE DYNAMIQUE DE POLYMÈRES SOUS CONFINEMENT QUASI-UNIAXIAL. **2008**.
94. Y.H. Choo, O.F. Devereux. Barrier-Type Aluminum Oxide Films Formed under Prolonged Anodizing I. Influence of Anodizing Parameters on Film Morphology. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122 (12), 1645–1653.
95. L.E. Fratila-Apachitei, H. Terryn, P. Skeldon, et al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochimica Acta* **2004**, 49 (7), 1127–1140.
96. J.M. Montero-Moreno, M. Sarret, C. Müller. Some Considerations on the Influence of Voltage in Potentiostatic Two-Step Anodizing of AA1050. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (3), C169–C174.
97. T.-S. Shih, P.-S. Wei, Y.-S. Huang. Optical properties of anodic aluminum oxide films on Al1050 alloys. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202 (14), 3298–3305.
98. L. Fernández-Romero, J.M. Montero-Moreno, E. Pellicer, et al. Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 111 (2), 542–547.
99. W. Yu, G. Fei, X. Chen, F. Xue, X. Xu. Influence of defects on the ordering degree of nanopores made from anodic aluminum oxide. *Physics Letters A* **2006**, 350 (5–6), 392–395.
100. C.K. Chung, W.T. Chang, M.W. Liao, H.C. Chang. Effect of pulse voltage and aluminum purity on the characteristics of anodic aluminum oxide using hybrid pulse anodization at room temperature. *Thin Solid Films* **2011**, 519 (15), 4754–4758.
101. H. Wu, X. Zhang, K.R. Hebert. Atomic Force Microscopy Study of the Initial Stages of Anodic Oxidation of Aluminum in Phosphoric Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (6), 2126–2132.
102. O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (11), 3735–3740.

103. L. Vojkuvka, L.F. Marsal, J. Ferré-Borrull, P. Formentin, J. Pallarés. Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures* **2008**, 44 (4–5), 577–582.
104. G. Beck, K. Petrikowski. Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation. *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202 (21), 5084–5091.
105. J. Cui, Y. Wu, Y. Wang, et al. A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes. *Applied Surface Science* **2012**, 258 (14), 5305–5311.
106. R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri. Influence of the electrical parameters on the fabrication of copper nanowires into anodic alumina templates. *Applied Surface Science* **2009**, 255 (21), 8816–8823.
107. A. Ramazani, M. Almasi Kashi, M. Alikhani, S. Erfanifam. Fabrication of high aspect ratio Co nanowires with controlled magnetization direction using ac and pulse electrodeposition. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, 112 (1), 285–289.
108. A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal. In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, 632 (1–2), 139–142.
109. Préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique - PDF Téléchargement Gratuit <https://docplayer.fr/43325035-Preparation-de-films-poreux-d-aluminium-anodise-et-elaboration-de-nanofils-de-bi-et-de-mn-bi-par-voie-electrochimique.html> (accessed Aug 13, 2020).

Chapitre IV

Elaboration et caractérisation des alliages FeCo, FeNi et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$

Nous allons au cours de ce chapitre décrire l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur l'élaboration des alliages FeCo, FeNi et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$, en couches minces et en nanofils. Ces résultats concernent les analyses physico-chimiques, structurales et magnétiques. Ce chapitre se présente sous forme de trois différentes parties portant sur les trois systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse. Dans la première partie, nous développons, les conditions d'élaboration de l'alliage équi-atomique FeCo en couches minces et l'adaptation des paramètres pour l'élaboration en forme de nanofils. Il sera question ici d'évaluer au préalable la qualité des membranes sélectionnées selon le taux de remplissage et l'uniformité des nanofils obtenus. Dans la seconde partie sera développée une étude similaire sur l'alliage FeNi. Enfin, compte tenu des résultats d'analyses obtenus sur les deux systèmes FeCo et FeNi, l'ajout d'un additif, le "vanadium", a été effectué uniquement sur le système FeCo. L'étude sur l'alliage ternaire obtenu $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ fera donc l'objet de la troisième et dernière partie.

PARTIE I
L'ALLIAGE FER-COBALT

IV.I.1 Introduction

Les alliages à base de fer-cobalt à une dimension (1D) sont d'importants matériaux aux caractéristiques magnétiques particulièrement intéressantes, spécialement lorsque la composition est équiatomique. La première particularité de cet alliage résulte de l'association de deux éléments (Fe et Co) dont les moments magnétiques sont les plus élevés ce qui a pour conséquence l'obtention d'une aimantation à saturation totale la plus forte. La seconde particularité est l'anisotropie magnétique perpendiculaire résultante lorsque le matériau a une forme longiligne d'où un champ coercitif élevé même si le matériau massif est initialement un matériau magnétique doux. De plus, il possède une haute perméabilité électrique, une faible perte d'hystérésis et une faible perte par courants de *Foucault*. L'aimantation à saturation et la température de Curie élevées font de cet alliage un matériau avec des propriétés intéressantes pour des applications dans divers domaines tels que le stockage magnétique à haute densité, les générateurs électriques des avions, les transformateurs électriques haute performance, ...etc.

IV.I.2 Synthèse et caractérisation des couches minces de l'alliages FeCo

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser dans un premier temps aux différentes analyses électrochimiques effectuées en présence des deux espèces électroactives constituant l'alliage, puis à l'effet de certains paramètres sur la composition des films minces FeCo. L'objectif, est de cerner les conditions finales pour la synthèse d'alliages FeCo de stœchiométrie 50/50 en forme de nanofils auto-organisés dans un milieu confiné tel que les membranes d'alumine nanoporeuses.

IV.I.2.1 Analyse électrochimique

De façon générale, l'étude par voltammétrie cyclique constitue la première étape importante avant d'effectuer un dépôt par électrolyse. Cette méthode permet d'analyser le comportement électrochimique des ions métalliques Fe²⁺ et Co²⁺ contenus simultanément dans le bain d'électrolyse et de repérer les potentiels de dépôt possibles de l'alliage en couches minces. Elle permet également de se rendre compte de la présence ou non de réactions parasites pouvant avoir lieu à la surface de l'électrode.

La **figure IV.I.1** montre le profil de deux voltammogrammes d'oxydoréduction obtenus sur une électrode rotative en Pt à 250 rpm dans les conditions opératoires citées dans le **chapitre II § II.2.3**, à savoir un l'électrolyte support contenant 0.005 mol/L d'acide ascorbique pour éviter l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} dans lequel sont dissoutes 0.2 mol/L de chlorure de cobalt et 0.15 mol/L de sulfate de fer. Le pH de la solution est fixé à 3 et la température du bain est maintenue à 25 °C. Le balayage aller en potentiel a été effectué à partir du potentiel à l'équilibre (environ +0.12 V) vers deux bornes cathodiques différentes (-1 V et -1.1V). La borne anodique a été fixée à 0.2V pour les deux voltammogrammes.

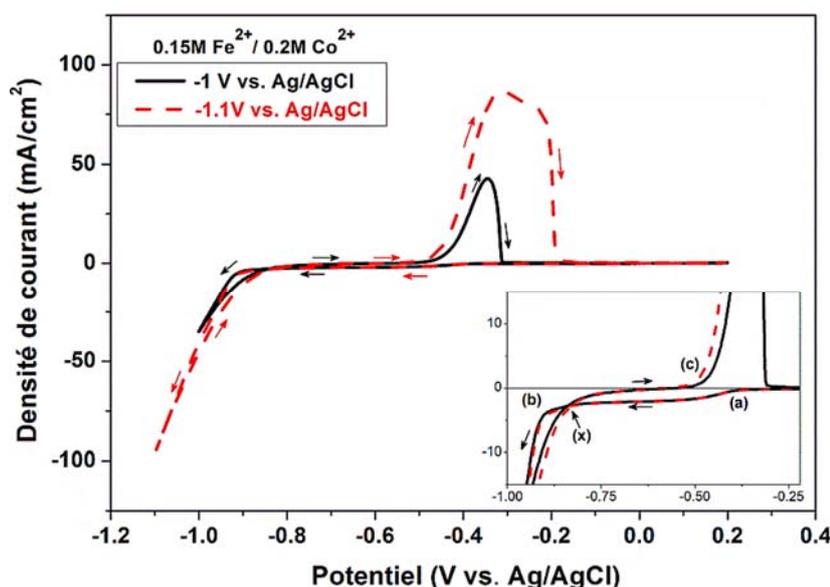


FIGURE IV.I.1. Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative en Pt à deux bornes cathodiques de -1 V et -1.1 V vs. Ag/AgCl, dans un bain de **fer-cobalt**. Vitesse de rotation : 250 tr/min, vitesse de balayage : 20 mV/s.

Les voltammogrammes obtenus montrent trois régions correspondant à :

Région (a) : début d'un palier de réduction correspondant aux ions H^+ (éq. IV.1) de la solution, enregistré à un potentiel d'environ -0.4 V.



ce potentiel concorde avec la valeur de surtension de réduction calculée à 25 °C par l'équation de *Nernst* à pH= 3, soit :

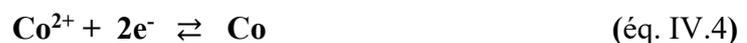
$$E_{H^+/H_2} = -0.06 \cdot pH \quad (\text{éq. IV. 2})$$

$$E_{H^+/H_2} = -0.377 \text{ V/Ag, AgCl} \quad (\text{éq. IV. 3})$$

Région (b) : la réduction simultanée du solvant et des espèces électroactives Co^{2+} et Fe^{2+} à environ -0.9 V, cela se manifeste sur le voltammogramme par une augmentation prononcée et continue de la densité de courant caractérisant ainsi une vitesse de réduction de plus en plus importante. On fera remarquer ici qu'au balayage retour, on observe un croisement (x) entre la courbe aller et retour signature d'une surtension de cristallisation : le dépôt FeCo s'effectue à des potentiels plus cathodiques à l'aller (où il se dépose sur le Pt) qu'au retour (où il se dépose sur lui-même).

Région (c) : début d'un pic anodique à environ -0.57 V, lors du balayage retour dans la direction anodique. Ce pic correspond à l'oxydation (ou à la dissolution) du film FeCo formé sur l'électrode en Pt lors du balayage cathodique. Selon les deux limites cathodiques utilisées, la forme des pics anodiques varie comme par exemple pour la borne cathodique de -1 V où le pic est plutôt symétrique, ce qui pourrait témoigner de la dissolution d'une seule solution solide, alors que pour la borne cathodique de -1.1 V, l'intensité du pic d'oxydation augmente et ce dernier s'élargit en présentant un épaulement vers les potentiels anodiques. Cela pourrait être associé à la présence de différentes phases^{1,2} ou différentes structures dans le dépôt².

Si l'électrodéposition et la dissolution des éléments Fe et Co, constituant l'alliage FeCo, se déroulent selon un processus d'oxydoréduction simple et simultané (système électrochimique proche), on considère les réactions électrochimiques suivantes :



le calcul du potentiel d'oxydoréduction par l'équation de *Nernst* dans nos conditions de concentration donne :

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + 0.03 \log[\text{Co}^{2+}] \quad (\text{éq. IV. 6})$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl} \quad (\text{éq. IV. 7})$$

et

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0.03 \log[Fe^{2+}] \quad (\text{éq. IV. 8})$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.67 \text{ V vs. Ag/AgCl} \quad (\text{éq. IV. 9})$$

Bien que ces valeurs calculées ne soient pas trop éloignées du potentiel mixte E_{th} de -0.57 V relevé sur le voltammogramme, les réactions ci-dessus ne doivent pas être prises en compte telle quelle pour expliquer les mécanismes mis en jeu lors de l'électrodéposition de l'alliage FeCo. En effet, différents mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature pour l'électrodéposition du système FeCo faisant intervenir d'autres ions hydroxydes tels que les $(MOH^+)^{3-5}$. Un exemple de ces mécanismes est illustré dans les équations (éq. I. 40, 41, 42 et 43) du chapitre I § I.3.4.3.

Nous avons par la suite complété cette analyse électrochimique par le calcul du rendement du dépôt cathodique. Celui-ci a été estimé en calculant le rapport entre les charges cathodiques et anodiques à différents potentiels de dépôt. Pour ce faire, nous avons appliqué chaque potentiel de dépôt pendant 60 s, puis nous avons appliqué un potentiel anodique approprié déterminé à partir de la courbe voltamétrique (-0.4 V) pour dissoudre le dépôt. La **figure IV.I.2-a**, montre les chronoampérogrammes obtenus par cette méthode et à partir desquels les rendements ont été calculés. Les valeurs de rendement cathodique obtenues en fonction du potentiel appliqué varient de 75% à 94% lorsque le potentiel de dépôt augmente de -0.9V à -1.3 V (**Fig. IV.I.2-b**). Ces rendements sont jugés satisfaisants, surtout que les dépôts sont généralement accompagnés d'un dégagement d'hydrogène non négligeable à pH=3.

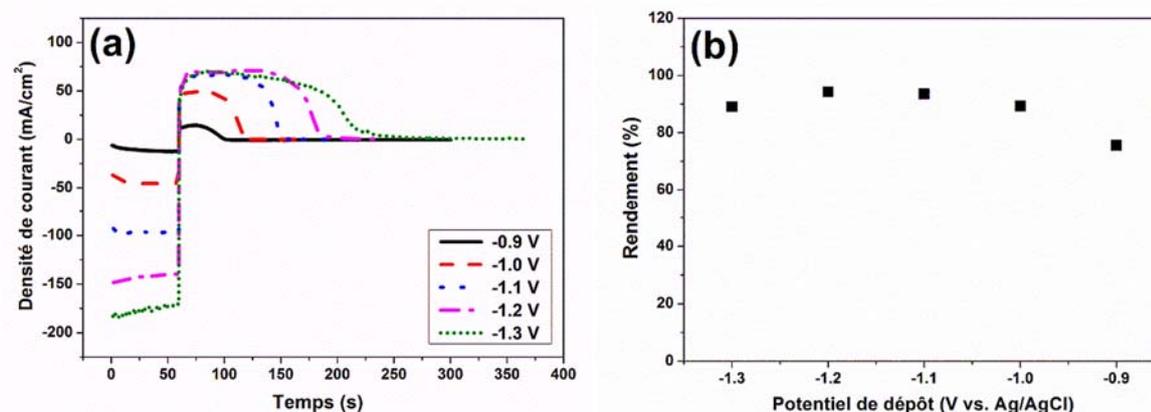


FIGURE IV.I.2. Courbes chronoampérométriques (a) et calcul du rendement cathodique (b) enregistrés sur une électrode rotative en Pt (250) à différents potentiels de dépôt de -0.9 V à -1.3 V vs. Ag/AgCl, dans le bain fer-cobalt.

Il est essentiel de mentionner ici qu'il est important de choisir un potentiel de dépôt avec un rendement élevé car au moment de la réduction des ions métalliques, la réduction simultanée des ions H⁺ peut entraîner, lors des dépôts ultérieurs dans les membranes d'alumine, une accumulation des bulles d'H₂ au fond des pores. On peut croire que pour des membranes ayant un rapport d'aspect élevé, l'évacuation des bulles d'H₂ sera d'autant plus difficile. Par conséquent les pores peuvent être obstrués ce qui aurait un effet néfaste sur l'évolution de la croissance des nanofils (ralentissement de dépôt, faible taux de remplissage, ...etc.).

IV.I.2.2 Influence de la concentration et du potentiel sur la stœchiométrie des films FeCo

L'effet de la concentration du bain (0.15 mol/L Fe²⁺/ 0.15-0.225 mol/L Co²⁺) et du potentiel appliqué (-0.9 V à -1.2 V) sur la composition de l'alliage a été étudié afin de trouver les conditions optimales permettant la production d'alliages équiatomiques. Les teneurs des dépôts (**Fig. IV.I.3**) ont été déterminés par analyse EDS associée au MEB. Comme on peut le voir, le dépôt des alliages FeCo adopte ce qui est appelé la codéposition anormale, processus dans lequel les dépôts électrochimiques de l'élément le moins noble (ici le Fe) sont préférentiellement obtenus (§ I.3.4.3). En effet, la teneur en Fe dans les dépôts tend en général à être plus importante que le cobalt pour une large gamme de potentiel appliqué et ce pour des bains de concentration égale ou plus élevée en ions Co²⁺. Ce phénomène de codéposition anormale a déjà été rapporté dans les différents travaux traitant sur le dépôt simultané des éléments du groupe de fer⁶⁻⁹. On peut remarquer aussi sur les courbes de la **figure IV.I.3-a** une faible dépendance de la teneur des dépôts par rapport au potentiel appliqué ; en effet, la composition moyenne des dépôts varie peu en allant de -0.9V à -1.2V.

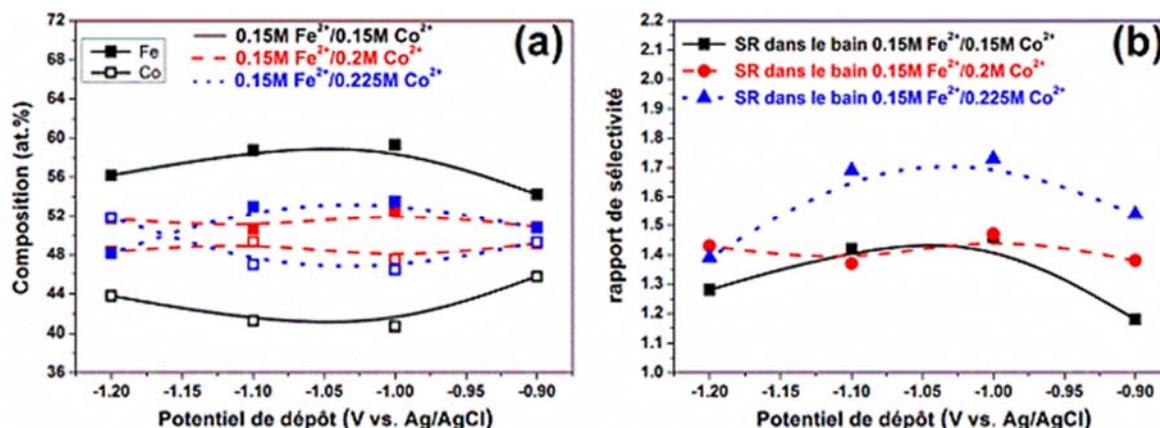


FIGURE IV.I.3. Effet du potentiel de dépôt et des rapports molaires Fe²⁺/Co²⁺ sur la composition (a) et le rapport de sélectivité SR (b) des films FeCo ; substrat Cu.

Afin de mettre en évidence l'étendue du comportement de la codéposition anormale, la variation du rapport de sélectivité (SR-Selectivity Ratio), définie comme le rapport atomique Fe/Co dans le dépôt sur le rapport molaire Fe²⁺/Co²⁺ dans le bain ($SR = (\% \text{ at Fe} / \% \text{ at Co}) / ([\text{Fe}^{2+}] / [\text{Co}^{2+}])$) a été tracée en fonction du potentiel appliqué pour les trois différents bains testés (Fig. IV.I.3-b). Comme on peut le constater, SR varie d'une valeur moyenne de 1.4 à 1.5 en fonction du potentiel appliqué. Cela indique un comportement de codéposition anormale pas très élevé sachant que pour un dépôt normal SR = 1. Effectivement, comme cela a été rapporté dans la littérature, les alliages FeCo ont un comportement de codéposition moins anormal en comparaison à leur homologue les alliages FeNi^{7,8}. Cette différence sera encore mise en évidence lors de l'étude de l'alliage FeNi dans la partie-II de ce chapitre.

En conclusion et à l'issue de cette étude, nous retenons qu'une stœchiométrie proche de l'équiatomique est aisément obtenue dans le bain où le rapport ionique Fe²⁺/Co²⁺ est de 0.15/0.2 mol/L pour pratiquement toute la gamme des potentiels appliqués. Ce bain a donc été choisi pour le dépôt de nanofils. Quant au choix du potentiel de dépôt des réseaux de nanofils, celui-ci a été fixé à -1 V : ce choix a été motivé par les préoccupations suivantes : *i*) éviter la présence de bulles d'hydrogène lors de la réduction d'ions H⁺ à des potentiels plus cathodiques (< -1 V), *ii*) maintenir un bon rendement de dépôt (90%) par rapport à ce qui a été obtenu à -0.9 V (75%).

IV.I.3 Synthèse et caractérisation des nanofils FeCo

La fabrication de nanofils dans des membranes nanoporeuses est une approche prometteuse pour des applications dans le domaine de l'enregistrement magnétique. La réalisation de la matrice nécessaire à la croissance des nanostructures est un enjeu essentiel ; c'est pourquoi nous avons retenu une particulière attention, durant ce travail, au choix des supports nanoporeux et de la méthode de fabrication de ces derniers.

Avant le choix final de la méthode de réalisation des membranes d'alumine que nous avons retenue, il est important d'identifier les paramètres clés du processus qui permettent de contrôler la croissance des nanofils à l'intérieur de ces membranes. À cet effet, l'évolution de la réponse en courant en fonction du temps de dépôt peut être corrélée avec les changements de régime diffusionnel et la variation de la surface active¹⁰, ce qui peut nous renseigner, dans un premier temps, sur la croissance du dépôt à l'intérieur des membranes.

Considérons l'élaboration électrochimique du FeCo par la méthode DC (direct current) en mode potentiostatique dans une membrane d'alumine. Dans ces conditions, la croissance du dépôt des nanofils peut être gérée par le suivi du courant qui circule entre l'anode (Pt) et la cathode (Al_2O_3) comme montré sur la courbe de la **figure IV.I.4**.

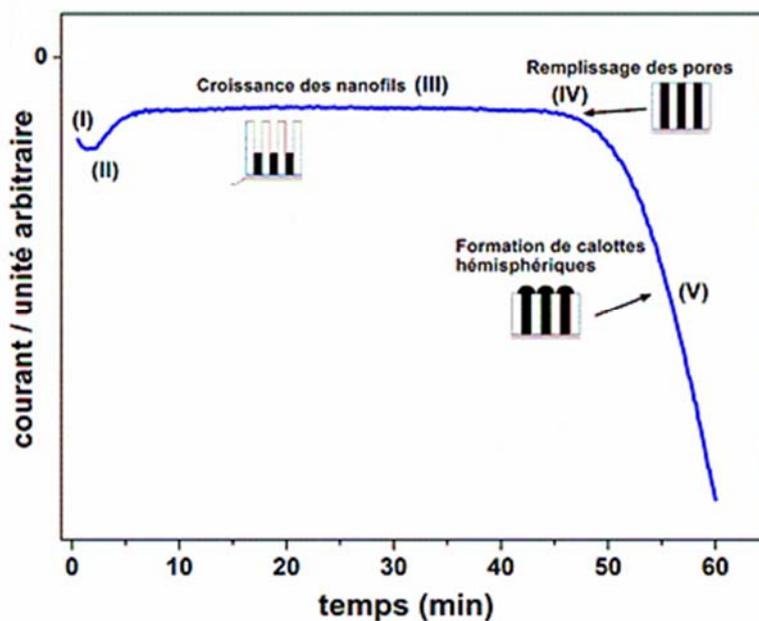


FIGURE IV.I.4. Courbe d'électrodéposition des nanofils FeCo dans une membrane AAO avec illustration des remplissages caractéristiques des différents paliers. Potentiels de dépôt de -1 V vs. Ag/AgCl.

Cinq étapes distinctes sont identifiées sur la courbe $i(t)$ de la **figure IV.I.4**. Lorsqu'un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre est imposé, une couche de diffusion est formée par l'accumulation d'espèces ioniques au niveau de la cathode et les premiers nucléis sont formés. Elle est responsable de l'augmentation soudaine du courant observée (**étape I**). Juste après la phase de nucléation, le courant met quelques minutes à se stabiliser, le temps que le gradient de concentration ionique s'équilibre (**étape II**). La courbe $i(t)$ présente par la suite un palier (**étape III**) correspondant à la phase de remplissage des pores par le dépôt et à la formation des nanofils métalliques. Ce mécanisme de croissance régulier est caractérisé par une valeur de courant pratiquement constante qui dépend de la surface efficace du dépôt définie par la porosité de la membrane. Dans le cas où le nombre de pores qui se remplissent évolue (la surface efficace évolue), le courant du palier (**étape III**) ne sera pas constant et augmentera aussi avec le temps. Cette situation est le signe d'un processus de croissance non régulier et inhomogène. À la limite finale de ce palier, on a un remplissage total des pores jusqu'aux bords (**étape IV**). Juste après, on assiste à une augmentation prononcée du courant (V) signe du débordement des premiers fils sur la surface de la membrane. Physiquement, ce saut traduit la croissance tridimensionnelle du dépôt qui forme petit à petit des îlots (calottes hémisphériques) qui vont progressivement coalescer pour former une couche continue et recouvrir ainsi la surface de la membrane d'où l'augmentation de la surface conductrice efficace en contact avec la solution. En pratique, au cours de nos dépôts, nous avons toujours veillé à fixer les temps de dépôt de sorte à éviter tout débordement du dépôt pour garder le caractère unidirectionnel des nanofils et pour assurer un dépôt homogène. Nous précisons que la géométrie des membranes en général et de la couche barrière en particulier peut-être une difficulté de plus pour maîtriser la croissance des nanofils à l'intérieur des pores et l'estimation du temps de dépôt (dépendant de la surface active) nécessaire pour éviter tout débordement. C'est ce que nous allons vérifier lors de l'évaluation des membranes élaborées dans la section qui suit.

IV.I.3.1 Evaluation des membranes d'alumine élaborées

Comme nous l'avons souligné dans les sections précédentes, le remplissage des pores de la membrane d'alumine est une phase très délicate qui nécessite une bonne maîtrise, et ce

pour une qualité optimale de dépôt de nanofils selon les exigences liées à leurs applications, en particulier dans un domaine tel que les nanotechnologies.

Nous allons au cours de cette partie mettre en application les membranes obtenues par les deux protocoles d'élimination de la couche barrière détaillés dans la section (§ III.5.2). Nous précisons que les temps de dépôt ont été choisis dans un premier temps de sorte à éviter tout débordement. Par la suite, pour le dépôt des réseaux de nanofils finaux, le temps a été estimé approximativement pour obtenir différentes longueurs prédéfinies (\pm quelques μm).

La **figure IV.I.5** présente deux courbes courant-temps pour des dépôts de nanofils FeCo réalisés dans les conditions citées ci-dessus dans deux membranes l'une traitée par diminution du potentiel (courbe noire) et l'autre traitée chimiquement et métallisée avec l'argent (courbe rouge).

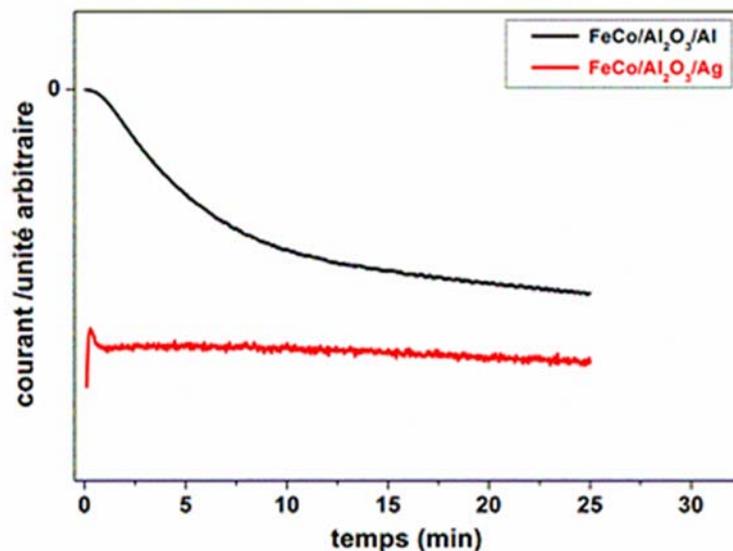


FIGURE IV.I.5. Courbes chronoampérométriques enregistrées au cours du remplissage par les nanofils FeCo. Potentiels de dépôt de -1 V vs. Ag/AgCl .

Il est clair que ces deux courbes présentent des allures différentes. La première correspondant au dépôt de nanofils dans la membrane traitée par diminution du potentiel et ayant un contact électrique direct avec le substrat en aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$). Elle montre une augmentation graduelle du courant au cours du temps. Durant les premières secondes d'électrodéposition, on enregistre un courant très faible (zéro) caractéristique d'une résistance électrique momentanée élevée due à la faible conductivité de l'Al ($36,9 \cdot 10^6\text{ S/m}$). La structure de la couche barrière perforée sous forme de ramifications

peut-être aussi une barrière pour limiter le passage rapide du courant. Par la suite, on observe une augmentation rapide et prononcée du courant pendant les 10 min qui suivent, caractéristique d'une diminution rapide de la résistance électrique accompagnée de l'électrodéposition de l'alliage. Différentes hypothèses peuvent être données pour expliquer l'origine de cette augmentation rapide du courant. La première est la substitution progressive de la solution électrolytique par le dépôt¹¹ et probablement de la substitution des bulles H₂ qui accompagnent la réduction des nanofils de l'alliage FeCo et qui s'accumulent au fond des pores au niveau des branches ramifiées de diamètres très étroits. La deuxième est l'augmentation graduelle de la surface efficace de dépôt au niveau de la couche ramifiée non régulière qui s'étend sur une épaisseur d'environ 600 nm. Cela peut aussi s'expliquer par une croissance rapide des nanofils à l'intérieur de la couche barrière perforée, ceux-ci ont en effet un diamètre très faible comparé aux pores réguliers du reste de la membrane nanoporeuse, soit les pores développés au cours de l'anodisation à 40 V pendant 5 h. Au-delà de 10 min, la vitesse d'augmentation du courant diminue et tend à se stabiliser au bout de 25 min caractérisant une surface de dépôt plus importante et stable. À ce stade de dépôt, le remplissage se fait en plus grande partie au niveau de la membrane poreuse au niveau des pores avec des diamètres réguliers. Enfin, ces variations dans l'évolution de la courbe impliquent un probable changement dans les caractéristiques des nanofils déposés.

La deuxième courbe (rouge), dont le dépôt a été réalisé dans une membrane traitée chimiquement et ayant été métallisée par dépôt d'argent (Al₂O₃/Ag), montre un courant qui est plutôt stable. Le courant enregistré durant les premiers instants de dépôt n'est pas égal à zéro en raison de la conductivité élevée de l'argent. À cet instant, une couche de diffusion est formée par l'accumulation des espèces ioniques et la réduction des espèces électroactives, présentes initialement à l'interface commence en donnant lieu à la formation des premiers nucléis sur la surface d'argent au fond des pores. Ce courant diminue avec la consommation des ions à l'interface pour augmenter de nouveau jusqu'à atteindre un palier de courant stable au bout de quelques secondes de dépôt, correspondant à la limite imposée par le transport de matière dans un régime diffusionnel dans la membrane. Cette stabilité reflète un mécanisme de croissance régulier et homogène sur une surface efficace stable dans une membrane de structure régulière sur toute sa longueur.

L'observation par MEB en coupe transversale des deux membranes d'alumine, après avoir effectué les deux dépôts décrits ci-dessus est illustrée sur la **figure IV.I.6**. Les images obtenues montrent qu'effectivement une irrégularité dans la longueur des nanofils est obtenue dans la membrane $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (**Fig. IV.I.6-a**), ce qui implique un taux de croissance irrégulier dans tous les pores. Ce résultat est attribué aux ramifications obtenues au niveau de la couche barrière dont la perforation s'effectue de manière non régulière. Dans le cas du dépôt dans la membrane $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (**Fig. IV.I.6-b**), l'image MEB présente plutôt un remplissage de pores presque totalement complet et une longueur des nanofils quasi homogène sur une grande surface.

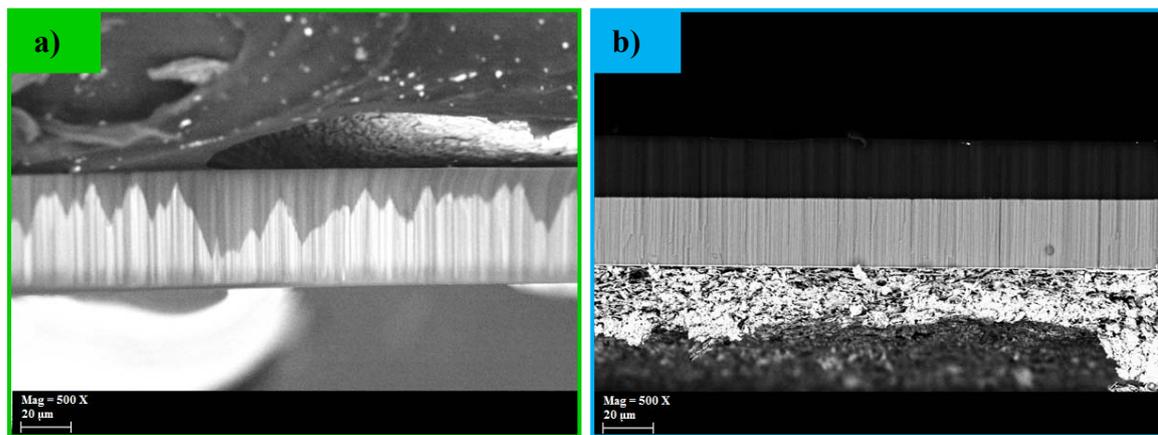


FIGURE IV.I.6. Images MEB de coupes transversales des membranes remplies de nanofils FeCo, (a) membrane $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ et (b) membrane $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

On peut conclure que la régularité des pores au niveau de la couche barrière, où est effectué le contact électrique avec le métal et servant d'appui pour le début de la croissance des nanofils constitue un paramètre important pour une croissance régulière des fils et un remplissage homogène. Par conséquent, la membrane traitée chimiquement, présentant une grande régularité d'ouverture des pores et offrant par ceci un meilleur contrôle de la croissance des nanofils fut adoptée pour la suite des dépôts de réseaux de nanofils des différents alliages proposés dans le cadre de cette thèse.

IV.I.3.2 Electrodeposition du réseau final de nanofils FeCo

Suite aux différentes conclusions obtenues à partir des sections précédentes, nous avons élaboré des réseaux de nanofils FeCo avec différentes longueurs. Pour cela, nous avons

utilisé les paramètres électrochimiques et chimiques déterminés à partir des dépôts de couches minces FeCo de stœchiométrie 50/50, à savoir un rapport de concentration $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 0.15 / 0.2 \text{ mol/L}$ et une valeur de potentiel de -1 V. La **figure IV.I.7 (a-c)** présente la caractérisation par MEB des membranes remplies de nanofils FeCo équiatomique de différentes longueurs : **(a)** 7 μm , **(b)** 19.3 μm et **(c)** 27 μm . Ces nanofils ont les mêmes diamètres que les pores des membranes préparées, soit environ 75-80 nm comme on peut le voir sur la figure de l'image à haute résolution (**Fig. IV.I.7-d**).

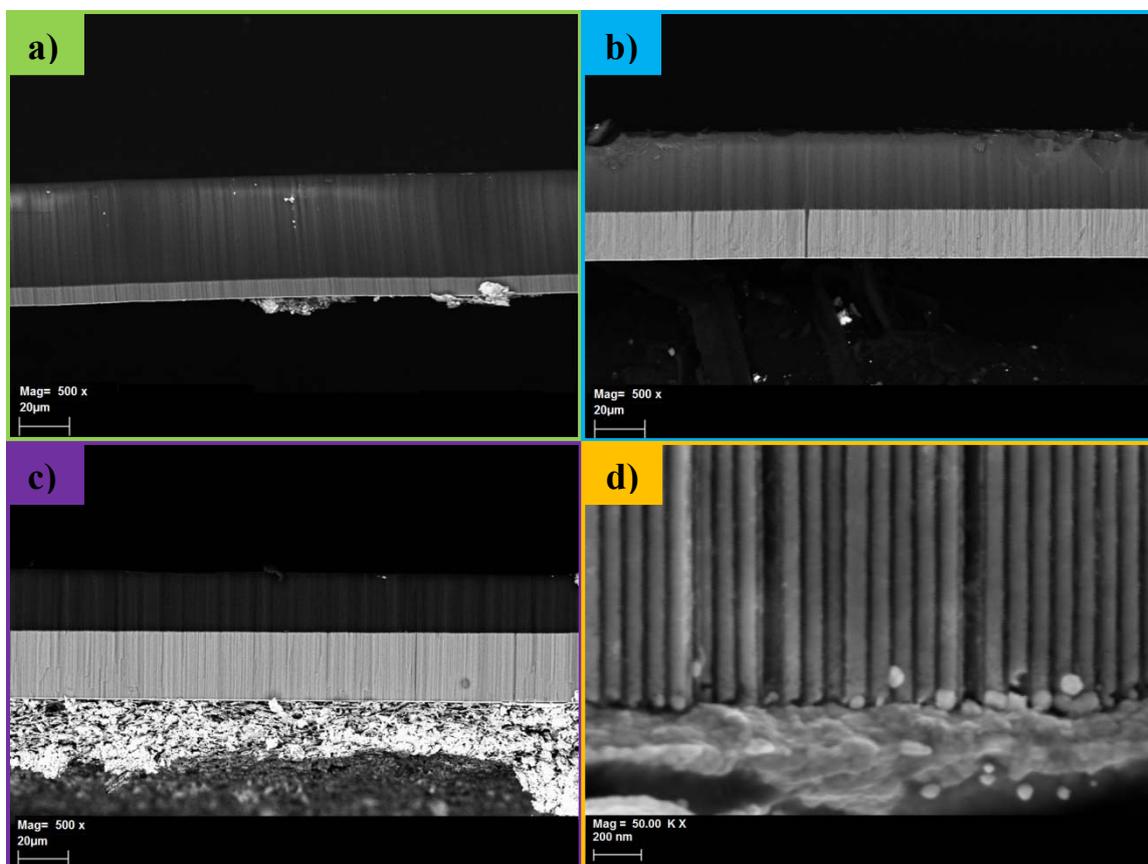


FIGURE IV.I.7. Images MEB de coupes transversales d'AAO rempli de nanofils FeCo à différentes longueurs **(a)** 7 μm , **(b)** 19.3 μm , **(c)** 27 μm et **(d)** image haute résolution.

L'adaptation des conditions optimales de l'étude en couches minces requises pour des dépôts électrolytiques d'alliages équiatomiques FeCo ($\text{Fe}^{2+} / \text{Co}^{2+} = 0.15 / 0.2 \text{ mol/L}$ à -1 V) et de l'évaluation des membranes d'alumines concernant l'ouverture de la couche barrière pour le dépôt de nanofils de longueurs différentes (**Fig. IV.I.7 (a-d)**) nous ont permis dans un premier lieu de reproduire à chaque fois un bon remplissage des pores ce

qui confirme la maîtrise de la méthode de préparation des membranes et des dépôts. Par ailleurs, l'analyse en composition chimique par EDS effectuée sur les nanofils a confirmé la reproductibilité dans un milieu confiné de la composition 50/50 telle qu'elle a été obtenue sur les films minces. De plus, cette composition équiatomique est constante et homogène le long de l'axe des fils quelle que soit la longueur de ces derniers. En effet, la géométrie des substrats (planaire ou poreuse) semble ne pas avoir eu d'effets notables sur les processus électrochimiques qui régissent l'électrodéposition de l'alliage FeCo et donc de leur composition dont l'écart en composition entre couches minces et nanofils n'est que de 1 à 2% environ.

IV.I.3.3 Analyse structurale et microstructurale

Nous avons effectué une analyse structurale par DRX, avant et après recuit, sur des nanofils FeCo de longueur moyenne de 20 μm . Pour avoir un signal important du dépôt nous avons procédé à l'élimination partielle de la membrane d'alumine de la face avant jusqu'à début d'apparition des nanofils comme le montre la **figure IV.I.8**. Ainsi, l'incidence des rayons X se fera sur la partie supérieure des nanofils.

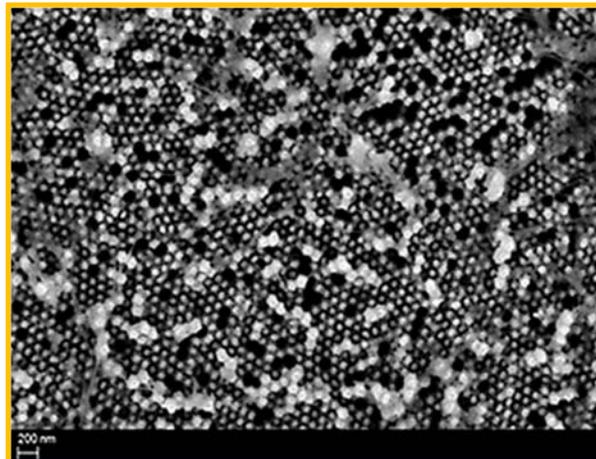


FIGURE IV.I.8. Images SEM-FEG en face avant de nanofils FeCo après élimination partielle de la partie supérieure de la membrane dans laquelle sont encastrés les fils.

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur les nanofils avant et après recuit sont illustrés sur la **figure IV.I.9**. Ces diagrammes ont été obtenus en configuration θ - 2θ entre 30 et 90°. Seuls les pics (110) et (211) caractéristiques sont observés, indiquant la formation de la solution solide FeCo (*bcc*) due à la diffusion de Co dans le réseau du fer.

Nous n'apercevons aucun changement dans la structure cristalline après un traitement de recuit à 300 °C pendant 20 h dans un four sous ultra-vide (10^{-8} mbar). On mentionne tout de même une diminution générale de l'intensité de tous les pics du fait de la surface plus petite des échantillons après le recuit. En effet, une partie de la membrane (très fragile) s'est cassée lors de son transport du four vers le diffractomètre.

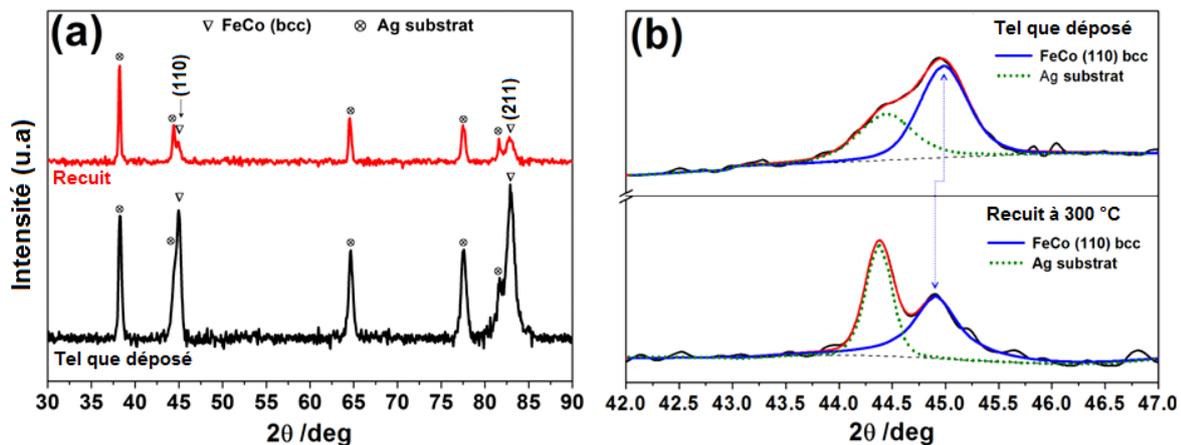


FIGURE IV.I.9. Diagramme (a) et déconvolution (b) des spectres DRX des nanofils FeCo avant et après recuit à 300°C pendant 20 h. $\lambda_{Cu} = 1.541 \text{ \AA}$.

Comme les différents pics de FeCo se chevauchent avec ceux du substrat d'argent, nous avons utilisé la méthode de déconvolution à l'aide du logiciel HighScore pour séparer les différents pics du spectre DRX. La déconvolution du pic principal de diffraction (110) FeCo (**Fig. IV.I.9-a**) met clairement en évidence la présence d'un léger décalage de ce pic vers les petits angles de 0.08° après recuit. Ceci indique une expansion du réseau cristallin après le traitement de recuit. Une telle distorsion du réseau cristallin aura une conséquence sur les propriétés magnétiques des alliages, comme l'ont déjà signalé plusieurs auteurs^{12,13}. Nous précisons aussi que l'augmentation du pic du substrat Ag (**Fig. IV.I.9-b**) est simplement associée à la torsion des bords de la membrane due aux contraintes générées par le traitement thermique. Ceci conduit à une plus grande exposition du substrat d'Ag au faisceau de rayons X pendant l'analyse cristallographique. Les différents paramètres cristallographiques (taille des grains et micro-contraintes) estimés à partir du logiciel Highscore montrent une légère décroissance dans la taille des grains (16 nm à 14.7 nm) suivie d'une légère croissance des micro-contraintes (0.6% à 0.7%). On pourrait expliquer cette évolution comme ceci : comme le rendement de dépôt

faradique est élevé (>90%) les nanofils obtenus sont assez compacts sans présence de vides, d'une quantité importante de H_2 occlus voire de défauts. Lors des recuits, la mobilité des grains devient difficile à cause de la dureté des parois de la membrane d'alumine, ce qui induit une augmentation des micro-contraintes et une légère diminution dans la taille des grains.

Par la suite, nous avons procédé à la dissolution de la matrice d'alumine en la plongeant dans une solution concentrée de KOH (1 mol/L) pendant plus de 30 min, pour isoler des fils individuels de FeCo et les analyser par microscopie électronique en transmission (voir préparation de l'échantillon - § II.3.2), en vue d'obtenir des informations supplémentaires sur la taille, la forme et l'orientation des cristallites des nanofils. A cette fin, un faisceau d'électrons focalisé d'une taille nanométrique (1 nm) a été utilisé. La **figure IV.I.10** montre des images haute résolution TEM d'un lot de nanofils CoFe (**Fig. IV.I.10-a**) et d'un nanofil isolé (**Fig. IV.I.10-b**). Les fils montrés dans l'image à faible grossissement (**Fig. IV.I.10-a**) semblent présenter une tenue mécanique importante du fait de leur forme rectiligne conservée après dissolution de la matrice servant de support. L'un des fils vu à fort grossissement (**Fig. IV.I.10-b**) présente un état de surface lisse et de diamètre constant et régulier d'environ 80 nm et ce, sur toute sa longueur. On note que le diamètre des fils isolés (80 nm) est légèrement supérieur au diamètre des pores (75 nm). Cette taille pourrait être liée au fait que les nanofils étaient sous contraintes lorsqu'ils étaient encastrés dans la matrice d'alumine et que, lors de la dissolution de celle-ci, ils se relaxent. On observe également un contraste qui peut être lié à l'orientation des cristaux.

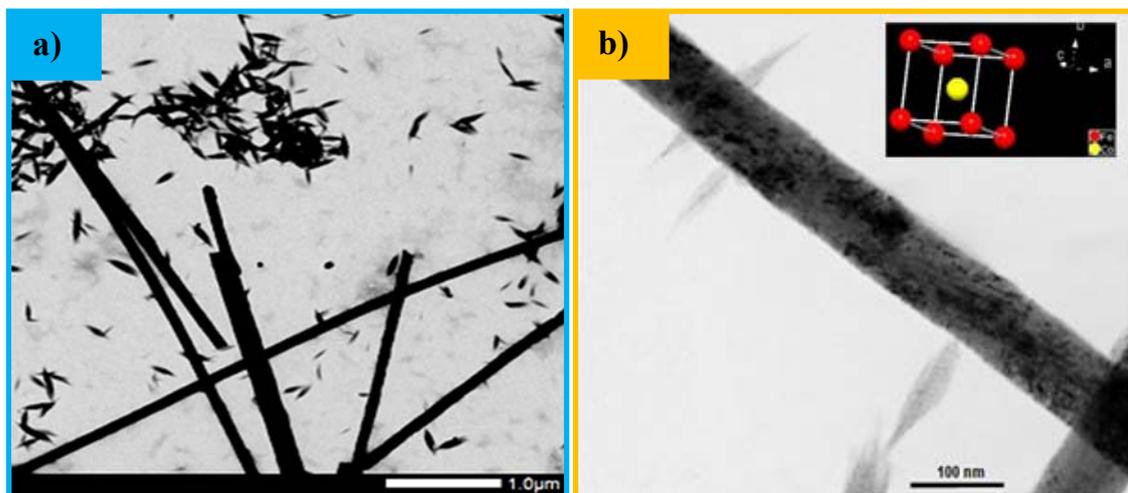


FIGURE IV.I.10. Image TEM haute résolution en champ clair d'un lot de nanofils FeCo (a) et d'un nanofil isolé (b).

La technique automatisée d'orientation des cristaux et de cartographie de phase (ACOM-TEM)¹⁴, qui est un outil puissant permettant la caractérisation à l'échelle nanométrique des matériaux cristallins au microscope électronique en transmission, est utilisée. La **figure IV.I.11** (a,c,d) montre l'orientation des grains pour trois nanofils FeCo individuels. L'orientation des grains est représentée sur la carte d'orientation en adoptant le code de couleurs couramment utilisé dans la documentation¹⁴ (**Fig. IV.I.11-e**). Il est important de noter que ces images confirment que les grains sont compacts sans défauts ni fissures. Ils ont une forme parfaitement rectiligne le long de l'axe du nanofil. De plus, l'orientation préférée des nanofils diffère d'un fil à l'autre mais aussi d'un endroit à l'autre sur le même fil, ce qui peut expliquer le contraste observé dans l'image de la **figure IV.I.11-b** correspondant au même fil analysé (**Fig. IV.I.10-b**). Cependant, la couleur de code montrée dans la **figure IV.I.11-e** révèle que la couleur verte, correspondant à l'orientation [101], est prédominante, ce qui explique pourquoi le spectre DRX (**Fig. IV.I.9**) qui donne une caractérisation globale du réseau), présente une direction cristallographique préférentielle du pic (101). Un exemple d'indexation d'un cristallite est également illustré sur la **figure IV.I.11-b**.

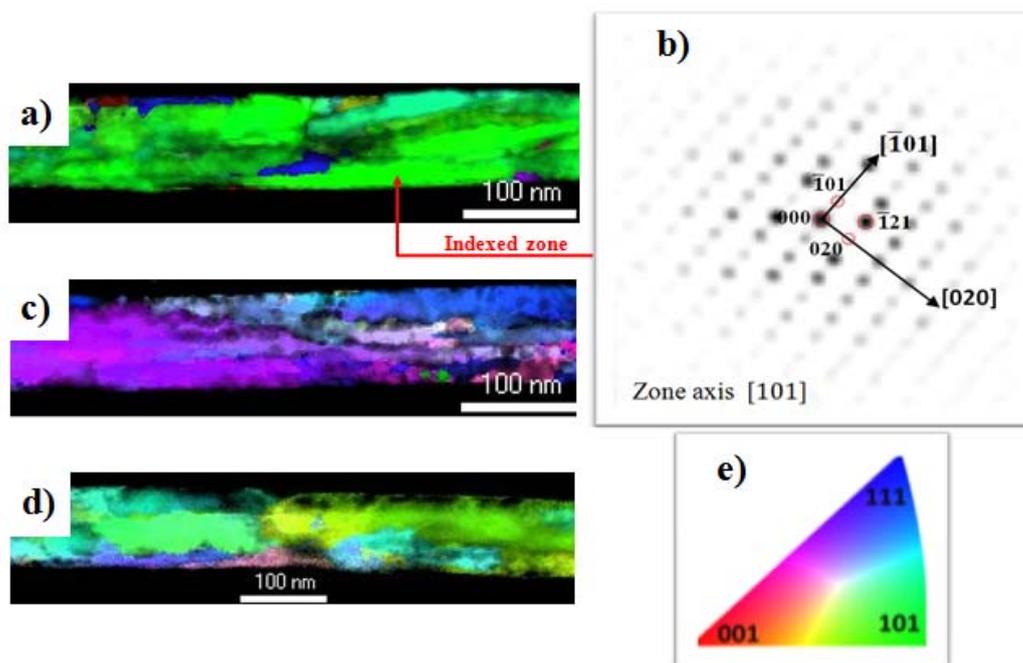


FIGURE IV.I.11. Orientation des grains dans trois nanofils FeCo déposés (**a,c,d**). Diagramme de diffraction d'un cristallite (**b**). Code des couleurs adopté pour la cartographie de phase (**e**).

IV.I.3.4 Propriétés magnétiques

Comme on l'a expliqué dans la partie théorique (voir § I.2.5.3.2), le comportement magnétique d'un réseau de nanofils dépend de plusieurs facteurs : (i) l'interaction dipolaire entre les nanofils, qui dépend de la porosité des membranes nanoporeuses (supports de dépôt des nanofils), favorisera un alignement de l'aimantation perpendiculairement aux nanofils, (ii) l'anisotropie de forme, qui dépend du rapport d'aspect (longueur des nanofils/diamètre des pores), contribuera à orienter l'aimantation le long de l'axe des fils, (iii) l'anisotropie magnétocristalline qui dépend de la structure cristalline, de l'orientation cristallographique et de la composition du matériau, fera basculer l'aimantation des cristaux dans le sens favorable de l'axe facile aimantation et cela dépendra donc de la manière dont les cristallites sont orientés à l'intérieur des fils, (iiii) l'anisotropie magnétoélastique, qui dépend des contraintes mécaniques entre la matrice d'alumine et les nanofils. En conséquence, le comportement magnétique et la forme de la courbe d'aimantation d'un réseau de nanofils résulteront d'une compétition entre les différents termes mentionnés ci-dessus. Si on suppose par exemple une faible contribution de l'anisotropie magnétocristalline et de l'anisotropie magnétoélastique et une anisotropie de forme beaucoup plus élevée que l'interaction dipolaire, la courbe $m(H)$ résultante peut avoir une forme carrée avec une forte rémanence (m_r/m_s proche de 1) et un faible champ à saturation. Mais lorsque c'est l'interaction dipolaire qui est beaucoup plus élevée que l'anisotropie de la forme, la courbe $m(H)$ aura tendance à être inclinée avec une diminution de la rémanence et une augmentation du champ de saturation. Ce comportement dépend fortement de la porosité de la matrice d'alumine, du facteur de remplissage des pores et aussi sur la longueur des nanofils.

Les mesures magnétiques effectuées visent dans un premier temps à déterminer la direction de l'aimantation des nanofils (aimantation dans le plan des nanofils ou perpendiculaire à ceux-là - anisotropie uniaxiale) puis d'évaluer les propriétés magnétiques en fonction de la longueur des fils. La **figure IV.I.12** compare les courbes d'hystérésis $m(H)$ normalisées mesurées à température ambiante pour un champ magnétique externe appliqué parallèlement ($H_{//}$) (courbe noire) et perpendiculairement (H_{\perp}) (courbe rouge) à l'axe des fils de longueurs différentes : (a) 7 μm , (b) 19.3 μm et (c) 27 μm . On constate que l'application d'un champ magnétique parallèle aux nanofils permet une saturation

magnétique des échantillons pour des valeurs d'induction d'environ 5000, 6000 et 7000 Oe pour les longueurs 7, 19.3 et 27 μm dans l'ordre, alors que l'application d'un champ magnétique dans la direction perpendiculaire, permet d'obtenir une saturation à environ 8000 Oe pour les trois différentes longueurs.

Les résultats de ces mesures montrent que l'aimantation des échantillons est orientée selon la direction de croissance des nanofils (axe de facile aimantation) et ce en raison de la prépondérance de l'anisotropie de forme. Cependant, cette augmentation du champ appliqué pour la saturation (donc la diminution de la rémanence m_r/m_s), au fur et à mesure que la longueur des fils augmente, indique que les courbes sont de plus en plus inclinées et donc que l'interaction dipolaire entre les fils augmente.

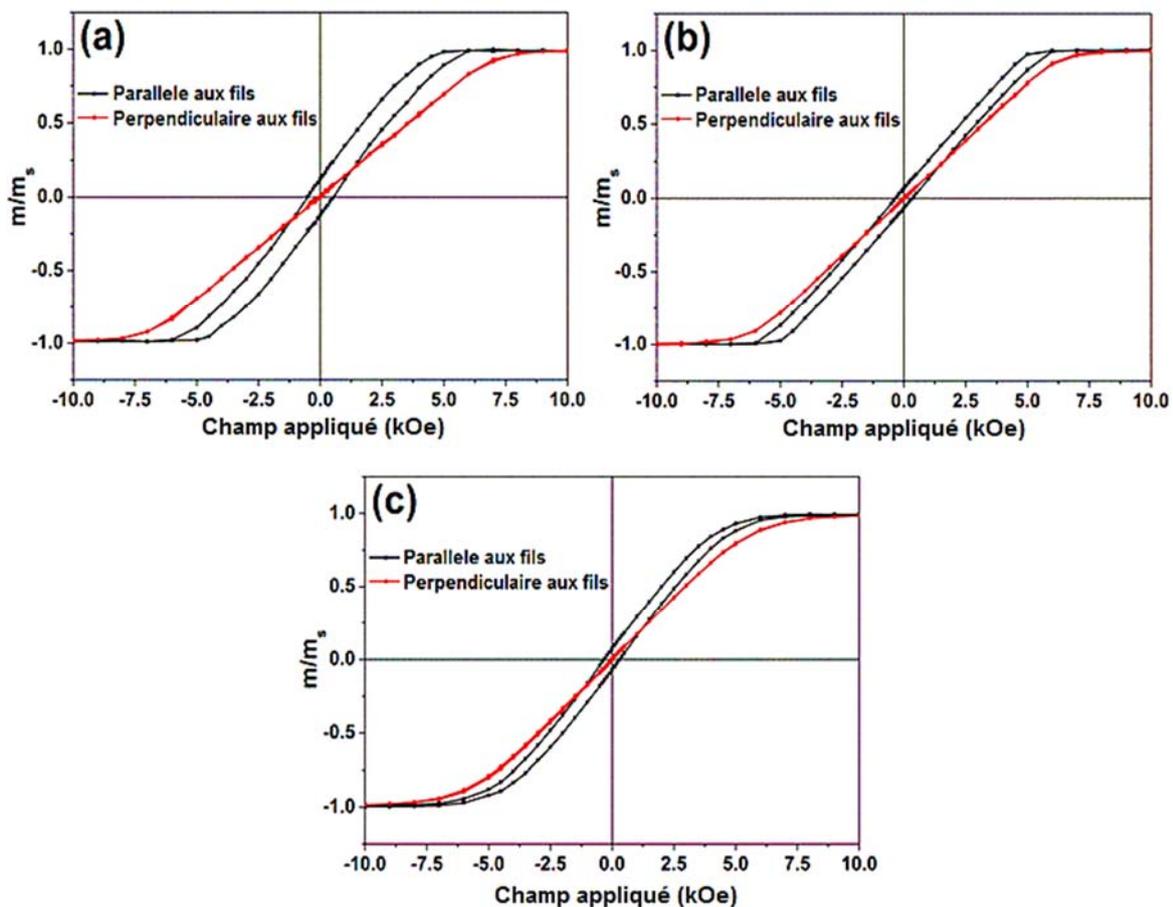


FIGURE IV.I.12. Courbes d'hystérésis des nanofils de FeCo de différentes longueurs : (a) 7 μm , (b) 19.3 μm , (c) 27 μm ; le champ extérieur étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des fils.

Les champs coercitifs (H_C) et la rémanence ($S=m_r/m_s$) (lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe du fil) en fonction de la longueur des nanofils relevés sur les cycles d'hystérésis sont reportés sur la courbe de la **figure IV.I.13**. Comme on peut le voir, la coercivité et la rémanence diminuent avec la longueur des nanofils de 530 Oe à 320 Oe et de 0.12 à 0.07 respectivement. La variation de H_C par rapport à la longueur des nanofils a fait l'objet de différentes études antérieures et différents comportements ont alors été rapportés. Certaines études ont observé une augmentation de la coercivité avec l'augmentation de la longueur des nanofils de Ni, Co et FeCo¹⁵⁻¹⁸. D'autres ont signalé une diminution de la coercivité dans les systèmes FeCo, FeNi et FeCoNi lorsque la longueur des nanofils augmente¹⁹⁻²². Si l'on considère l'équation donnant le champ d'anisotropie effectif d'un réseau de nanofils (chapitre I - **éq. I.25**), on peut s'attendre à ce que, en supposant de faibles contributions des anisotropies magnétocristallines et magnétoélastiques, l'anisotropie effective et donc le champ coercitif diminuent lorsque la longueur des nanofils augmente. Ce qui est en cohérence avec notre présent travail. Cependant, on peut dire que l'équilibre entre l'anisotropie de forme et l'interaction dipolaire est très complexe et il est difficile de prédire en pratique une tendance générale de la coercivité par rapport à la longueur des nanofils²³ car elle dépend non seulement du rapport d'aspect longueur/diamètre (L/D) et distance interpore/ diamètre (d/D) mais aussi des changements dans la microstructure des nanofils et peut être la composition pendant la croissance des plus longs. Ce sont donc probablement ces paramètres qui sont entrés en jeu dans les travaux cités plus haut¹⁵⁻¹⁸ où H_C augmentait avec la longueur des fils.

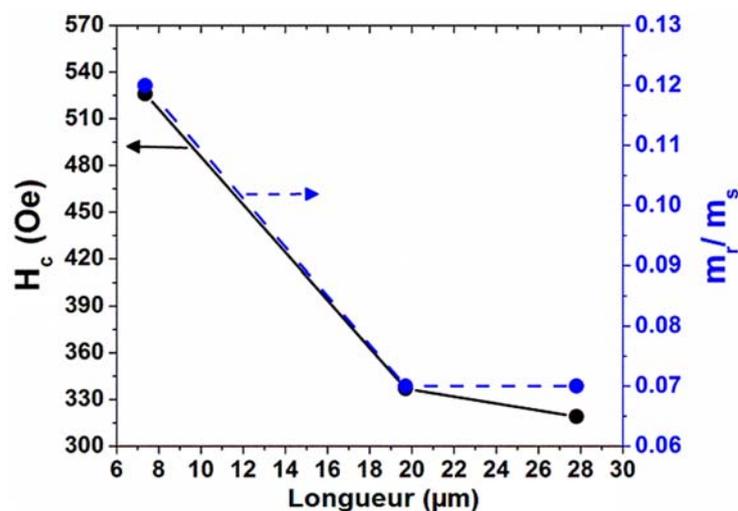


FIGURE IV.I.13. Variation de la coercivité parallèle et de la rémanence en fonction de la longueur pour les nanofils FeCo déposés.

L'évolution de la courbe $m(H)$ avec le traitement de recuit à 300°C pendant 20h effectué sur une longueur de nanofil de $20\ \mu\text{m}$ est illustrée sur la **figure IV.I.14**. Comme on peut le voir, il y a une augmentation importante de la coercivité (de $337\ \text{Oe}$ à $627\ \text{Oe}$) avec le traitement de recuit, conformément aux observations ultérieures de différents auteurs^{24,25}.

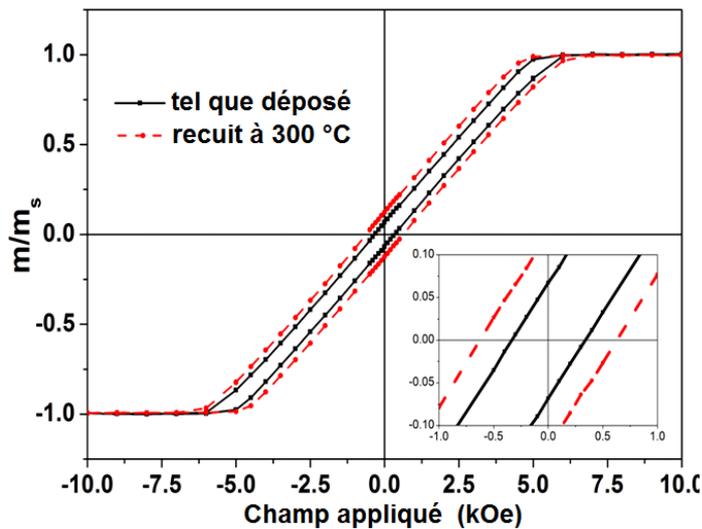


FIGURE IV.I.14. Courbes d'hystérésis des nanofils de FeCo avant et après recuit à 300°C pendant 20h, le champ extérieur étant appliqué parallèlement à l'axe du fil.

Cette augmentation peut être attribuée à différents facteurs : *(i)* comme on l'a vu sur les micrographies TEM, les cristallites des nanofils de FeCo déposés ont une forme allongée le long de l'axe des nanofils, et comme il y a une différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'alliage FeCo et l'alumine, cela favorisera probablement une dilatation accentuée des cristallites FeCo dans la direction de l'axe des fils pendant le traitement de recuit et cet effet peut augmenter localement l'anisotropie de forme²⁶, *(ii)* une augmentation dans l'anisotropie magnétoélastique doit également être prise en considération. En effet, il est bien connu que l'alliage équiatomique FeCo est caractérisé par de mauvaises propriétés mécaniques dues à la nature de la structure *bcc* ordonnée²⁷ ; la mobilité latérale des grains est donc difficile pendant le traitement de recuit en raison des parois AAO très dures, tel qu'on l'a déjà mentionné dans la partie étude structurale. Le recuit génère une contrainte supplémentaire qui peut induire une augmentation de l'énergie magnétoélastique, *(iii)* le recuit a induit une expansion du réseau cristallin (voir résultats DRX ci-dessus), entraînant une augmentation de l'anisotropie magnétocristalline qui peut être aussi une autre cause possible de l'augmentation du champ coercitif.

IV.I.4 Conclusion

Dans cette première partie du chapitre IV, nous avons présenté une étude complète de l'alliage FeCo, depuis l'étude électrochimique jusqu'à l'élaboration sous forme de nanofils dans des membranes d'alumine de diamètre d'environ 75 nm. On s'est intéressé dans un premier temps, aux choix des conditions d'élaboration (concentration du bain et potentiel de dépôt) des alliages équiatomiques (50/50) par électrodéposition en couches minces et à l'étude de son caractère de codéposition anormale dans les milieux aqueux. Dans un second temps, nous avons réalisé des dépôts de nanofils et étudié leurs propriétés structurales et magnétiques en fonction de leur longueur et en fonction d'un traitement thermique à 300°C. L'électrodéposition et la caractérisation des nanofils sont précédées d'une étude sur l'évaluation des membranes élaborées présentée dans le chapitre (III).

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- ↪ L'étude électrochimique de l'alliage FeCo a révélé un bon rendement faradique de dépôt allant jusqu'à 94% dans le bain utilisé.
- ↪ L'électrodéposition de couches minces à différents potentiels et différents rapports de concentration a confirmé le caractère de codéposition anormal de cet alliage comme souvent souligné dans la littérature avec des valeurs SR allant en moyenne de 1.4 à 1.5.
- ↪ L'alliage équiatomique recherché est obtenu dans un bain de concentrations $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/L}$ et $[\text{Co}^{2+}] = 0.15 \text{ mol/L}$ et un potentiel de -1 V/Ag/AgCl.
- ↪ Lors du dépôt des nanofils FeCo par la méthode potentiostatique, l'évaluation des différentes membranes d'alumine élaborée (**chapitre III**) a révélé une différence dans la croissance des nanofils. En effet, le choix de l'ouverture de la couche barrière a un impact important sur l'homogénéité de la longueur des fils. Par conséquent les membranes obtenues avec élimination chimique de la couche barrière ont été retenues vu qu'elles ont permis d'obtenir des réseaux de nanofils de longueurs très homogènes et avec un bon taux de remplissage.
- ↪ La caractérisation EDS a révélé les mêmes compositions 50/50 entre les couches minces et les nanofils pour les mêmes conditions de dépôt (concentration du bain et potentiel appliqué), ce qui implique une stabilité du processus électrochimique qui régit le dépôt dans les deux géométries.

↔ Les résultats obtenus par analyse DRX ont mis en évidence la structure *bcc*. Celle-ci ne change pas après un recuit à 300 °C pendant 20 h. Cependant, le traitement thermique a induit un décalage des pics caractéristiques (110) et (211) vers les petits angles, signature d'une extension du réseau cristallin. Il a également induit une légère diminution dans la taille des cristallites suivie d'une légère augmentation des micro-contraintes.

↔ L'analyse par TEM, sur des nanofils isolés, a confirmé la structure *bcc* de l'alliage et a mis en évidence des cristallites plutôt allongées selon l'axe des fils.

↔ Enfin, les mesures magnétiques ont révélé que l'axe de facile aimantation est orienté selon la direction de croissance des nanofils avec un champ coercitif et une rémanence qui diminue avec l'augmentation de la longueur des nanofils. Le recuit a induit une augmentation du champ coercitif (de 337 Oe à 627 Oe). Cet effet a été attribué à l'augmentation locale de l'anisotropie de forme et de l'anisotropie magnétoélastique.

PARTIE II

L'ALLIAGE FER-NICKEL

IV.II.1 Introduction

Les alliages à base de fer et le nickel ont été largement étudiée au cours des dernières décennies en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et magnétiques. Ils sont largement utilisés dans de nombreuses technologies qui font appel à leur caractère magnétique doux (faible champ coercitif) et à leur forte aimantation à saturation. Ils sont, par ailleurs, dotés d'une grande stabilité contre la corrosion ainsi que de bonnes propriétés mécaniques, ce qui est un des solides avantages qui a permis sa large adoption devant son homologue le FeCo. L'activité de recherche autour de cet alliage est particulièrement dynamique que ce soit sur le plan de la recherche fondamentale à l'échelle du laboratoire ou appliquée à l'échelle industrielle. La découverte de la phase $L1_0$ -FeNi dans les années 1960 dans les météorites, a attiré beaucoup d'attentions au cours de ces dernières années et plusieurs tentatives ont été menées pour produire artificiellement cette phase qui ouvrirait une voie permettant d'obtenir une phase FeNi dure et donc éventuellement utilisable en remplacement des alliages à base de terres rares.

IV.II.2 Synthèse et caractérisation des couches minces de l'alliages FeNi

Dans la même optique que précédemment (partie I), des expériences similaires à celles de l'alliage FeCo ont été réalisées sur l'alliage FeNi. Dans cette partie nous allons dans un premier temps effectuer une synthèse globale des conditions d'élaboration d'alliages équiatomiques en couches minces que l'on essayera par la suite d'adapter pour la synthèse des nanofils FeNi dans les membranes d'alumine.

IV.II.2.1 Analyse électrochimique

D'une manière générale, les conditions d'analyses électrochimiques de cet alliage sont similaires à celles de l'étude effectuée sur l'alliage FeCo (gamme des potentiels, température ...etc.), ce qui nous permettra une comparaison directe du comportement des deux systèmes. Pour cette étude, nous avons donc tracé les courbes voltampérométriques pour deux bornes cathodiques -1 et -1.1 V dans une solution contenant le même électrolyte support que dans la partie précédente (0.35mol/L de KCl, 0.4mol/L de H₃BO₃, 0.005mol/L d'acide ascorbique) ainsi que les deux ions électroactifs

Ni^{2+} et Fe^{2+} de concentrations respectives de 0.2 et 0.02 mol/L (**Fig. IV.II.15**). On distingue, comme dans le cas du bain FeCo, trois différentes régions :

Région (a) : On enregistre un palier de diffusion à partir de -0.4 V, attribué à la réduction des ions H^+ , compte tenu des potentiels thermodynamiques calculés (éq. IV.1).

Région (b) : On enregistre une augmentation brutale du courant à partir d'environ -0.9 V qui est attribuée à la réduction simultanément du solvant avec les intermédiaires électroactifs Ni^{2+} et Fe^{2+} .

Région (c) : On enregistre un début de pic d'oxydation à partir d'un potentiel d'environ -0.3 V attribué à la dissolution du film FeNi formé lors du balayage aller. On remarque que, contrairement au bain FeCo où on observe une forte augmentation en intensité du pic de dissolution lorsque la borne cathodique passe de -1V à -1.1V, dans le cas présent on voit que l'intensité du pic de dissolution enregistré pour une borne cathodique de -1.1 V n'augmente pas beaucoup, bien que la largeur du pic augmente et la valeur en courant anodique diminue. Par ailleurs, on remarque que le pic est non symétrique, il présente un épaulement qui le décale vers des potentiels plus anodiques, dû probablement à la présence de deux phases mixtes (une riche en fer et une riche en nickel) ou à la présence d'hydroxydes métalliques adsorbés comme cela a déjà été rapporté dans la littérature¹⁻³. Toutefois, le pic de dissolution de la courbe enregistrée à une limite cathodique de -1 V est un pic bien symétrique caractérisant la dissolution d'un alliage presque homogène.

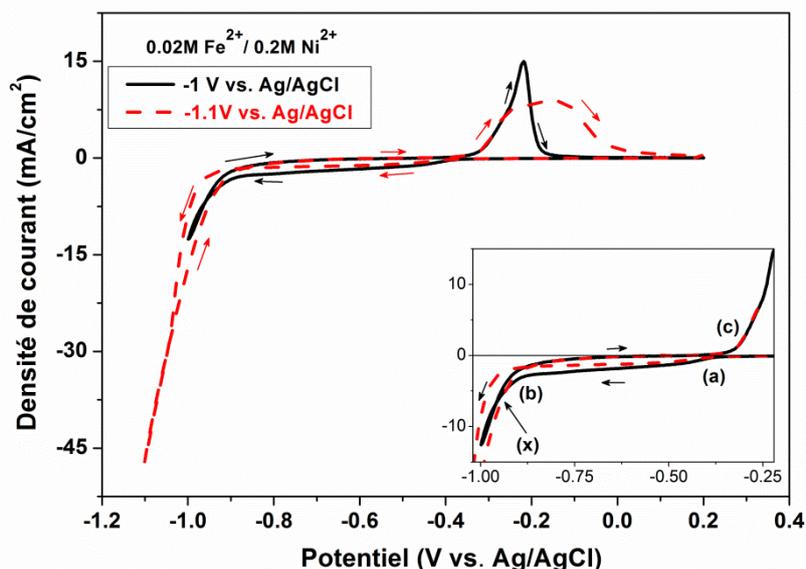


FIGURE IV.II.15. Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative Pt (RDE) pour deux potentiels cathodiques de -1 V et -1,1 V vs. Ag/AgCl, dans le bain fer-nickel. Vitesse de rotation : 250 tr/min, vitesse de balayage : 20 mV/s.

L'ordre de grandeur des potentiels redox des couples Ni^{2+}/Ni et Fe^{2+}/Fe peut être estimé à partir des réactions simples d'oxydoréduction suivantes :



L'estimation par l'équation de Nernst, selon les conditions de l'analyse électrochimique, donne alors à 25 °C:

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{Ni^{(II)}/Ni}^0 + 0.03 \log[Ni^{2+}] \quad (\text{éq. IV.12})$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.47 \text{ V vs. Ag/AgCl} \quad (\text{éq. IV.13})$$

et

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + 0.03 \log[Fe^{2+}] \quad (\text{éq. IV.14})$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.69 \text{ V vs. Ag/AgCl} \quad (\text{éq. IV.15})$$

Notons ici qu'il faut rajouter à ces équations, celle relative à la réduction du proton (comme dans le cas de la partie 1 de ce chapitre).

Toutefois, comme on l'a bien précisé dans le chapitre I (§ I.3.4.3), dans le cas du fer-nickel aussi, il faut noter que les propriétés électrochimiques des cations métalliques électroactifs sont modifiées par la formation possible d'intermédiaires plus complexes tels que les ions mono-hydroxydes (MOH^+) dans le milieu aqueux due à l'augmentation du pH interfacial lors du processus d'électrodéposition⁴⁻⁶. Donc les mécanismes réactionnels régissant l'électrodéposition du FeNi sont plus complexes que ce qui est mentionné dans les équations IV.10 et IV.11 ci-dessus. Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature, les plus courants sont reportés dans les équations I.35 à I.38 du chapitre I. Les potentiels apparents de réduction du Fe et du Ni seront donc légèrement différents des valeurs estimées ci-dessus.

À la suite de cette analyse électrochimique, nous avons procédé à l'estimation du rendement de dépôt cathodique. La **figure IV.II.16-a** montre les chronoampérogrammes des dépôts-dissolutions obtenus. Les densités de courant enregistrées lors de l'étape de dépôt augmentent avec l'augmentation du potentiel appliqué de -0.9 à -1.1 V. Lors de l'étape d'oxydation, par application d'un potentiel de -0.1 V (choisi de sorte à ce que le courant final revienne à 0), on constate que l'aire sous les pics de dissolution augmente puis diminue avec le potentiel. Les rendements en fonction du potentiel appliqué présentés sur la **figure IV.II.16-b** ont été estimés en calculant le rapport entre la charge cathodique et la charge anodique des chronoampérogrammes. Le rendement augmente de 27 à 78% puis re-diminue à 32%. Le rendement le plus élevé est donc obtenu à un potentiel de -1 V. Ce résultat confirme l'évolution des pics de dissolution observée sur les courbes de voltammétrie cycliques. Au-delà de -1 V il y a une probable passivation du dépôt métallique qui peut empêcher celui-ci de se re-dissoudre lors du balayage anodique.

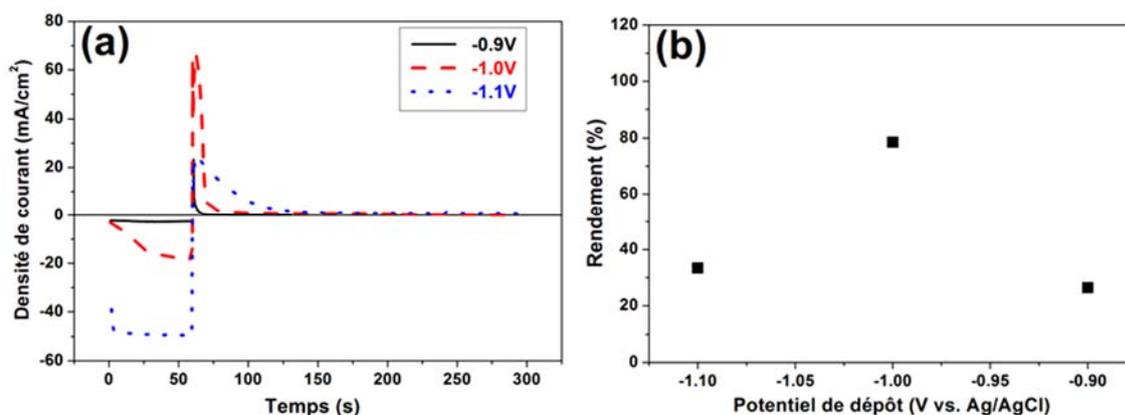


FIGURE IV.II.16. Courbes chronoampérométriques (a) et calcul du rendement cathodique (b) enregistrés sur une électrode rotative Pt (250 rpm) à trois potentiels de dépôt de -0.9 V, -1 V et -1,1 V vs. Ag/AgCl, dans le bain fer-nickel contenant : 0.02 mol/L Fe²⁺ et 0.2 mol/L Ni²⁺.

IV.II.2.2 Influence de la concentration et du potentiel sur la stœchiométrie des films FeNi

Nous avons élaboré des couches minces de FeNi à différents potentiels (de -1 à -1.3 V) dans différents bains ayant différents rapports ioniques Fe²⁺/Ni²⁺ et effectué des analyses de leur composition chimique par EDS pour rechercher les conditions d'électrodéposition d'un alliage équiatomique. La **figure IV.II.17-(a,b)** montre les résultats obtenus. On constate une dépendance considérable de la composition des films en fonction du potentiel de dépôt (en particulier entre -1,2V et -1,3V). Par conséquent et selon la **figure IV.II.17-a**, la stœchiométrie 50/50 ne peut être obtenue que pour des rapports de concentration Fe²⁺/Ni²⁺ = 0,04 / 0,2 mol/L et 0,02 / 0,2 mol/L et ce à des potentiels cathodiques élevés de -1,3 V et de -1,2 V respectivement. Enfin, tout comme l'alliage FeCo, les dépôts FeNi affichent un comportement de codéposition anormale dans la mesure où les dépôts sont souvent plus riches en fer (le métal le moins noble) bien que la concentration des ions (Fe²⁺) correspondante dans le bain soit plus faible.

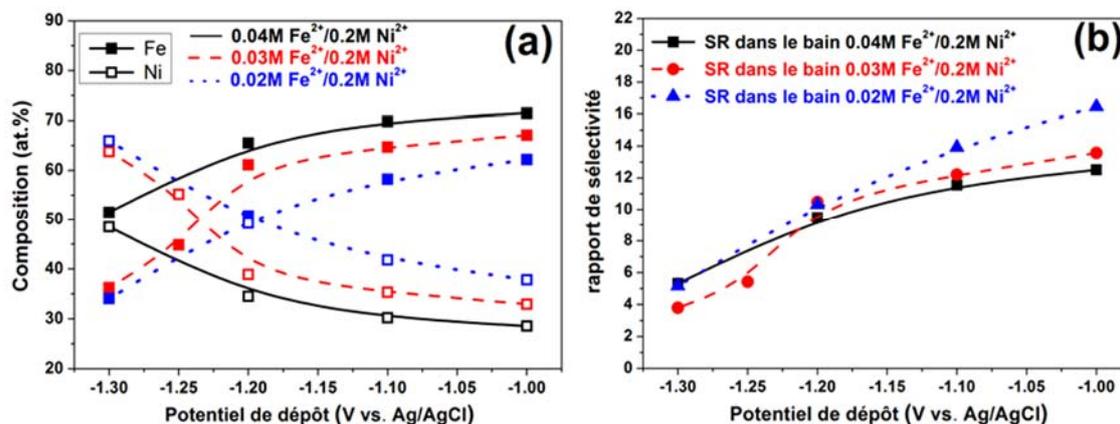


FIGURE IV.II.17. Effet du potentiel de dépôt et des rapports molaires $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ sur la composition (a) et le rapport de sélectivité (b) des films FeNi ; substrat Cu.

Le comportement anormal de l'électrodéposition du FeNi et son étendue est estimé par la représentation du rapport de sélectivité (SR) en fonction du potentiel dans chaque bain. La variation de ces derniers est présentée sur la **figure IV.II.17-b**. Comme on peut le constater, SR varie d'une valeur moyenne de 14 à faible potentiel cathodique (-1 V), signe d'un comportement de codéposition anormale importante, à une valeur moyenne de 4,5 à un potentiel cathodique supérieur (-1,3 V) où ce phénomène semble être moins prononcé. Ces valeurs mettent en évidence un comportement de codéposition anormal beaucoup plus élevé comparé à la codéposition de l'alliage FeCo.

En fait, ces observations liées à la codéposition anormale des alliages du groupe de fer qui augmente dans l'ordre : $\text{FeNi} > \text{FeCo}$ ont fait, comme on a vu dans le chapitre I (Etude bibliographique) l'objet de plusieurs discussions par plusieurs auteurs^{7,8}. Différents mécanismes ont été alors proposés pour expliquer ce comportement^{5,6,9,10}. Le plus répandu est celui qui fait référence à la formation préférentielle des monohydroxydes de fer $(\text{FeOH})^+$ qui viendraient s'adsorber sur la surface de l'électrode et bloqueraient ainsi les sites actifs de formation du nickel, selon les mécanismes réactionnels de formation explicités encore dans le chapitre I § I.3.4.3.

En effet, compte tenu des différentes valeurs des constantes de formation des différents ions monohydroxydes, leur abondance relative dans le bain donnera lieu à l'ordre d'électrodéposition préférentielle suivant: $\text{Fe}(\text{OH})^+ > \text{Co}(\text{OH})^+ > \text{Ni}(\text{OH})^+$ ^{11,12}. Ceci

explique un comportement anormal plus accentué de l'alliage FeNi par rapport à celui du FeCo.

IV.II.3 Synthèse et caractérisation des nanofils FeNi

Suite à l'étude de l'électrodéposition de l'alliage FeNi en couche mince, il est important de suivre l'influence des paramètres appliqués précédemment sur la composition de cet alliage dans les membranes d'alumine, pour voir si les mêmes conditions sont adaptables dans les deux géométries, en préservant la composition équiatomique désirée. Les résultats obtenus sont résumés dans la section suivante.

IV.II.3.1 Influence de la concentration du bain et du potentiel appliqué sur la composition des nanofils

Nous avons en premier lieu, adopté les mêmes conditions optimales d'élaboration de l'alliage équiatomiques FeNi obtenu sur les couches minces, pour les premiers essais de dépôt de nanofils dans les membranes nanoporeuses, à savoir les deux bains de rapports de concentrations 0,02 mol/L (Fe²⁺)/0,2 mol/L (Ni²⁺) et 0,03 mol/L (Fe²⁺)/0,2 mol/L (Ni²⁺) et nous avons appliqué différents potentiels de dépôt (de -1, -1.1 et -1.2 V). Les résultats d'analyse EDS sont illustrés sur la **figure IV.II.18**. Elle révèle une teneur très riche en Ni dans toute la gamme des potentiels appliqués dans les deux bains (**Fig. IV.II.18-a**). La comparaison avec les analyses EDS obtenues sur les couches minces dans les mêmes conditions, montre des modifications considérables dans la composition de l'alliage entre les deux géométries. Par exemple, le dépôt obtenu à -1.2 V dans le bain de concentration 0.02 mol/L de Fe²⁺ et 0.2 mol/L Ni²⁺ montre une stœchiométrie 50/50 dans la géométrie planaire et une composition d'environ 10 et 90 at.% en Fe et Ni respectivement dans la géométrie nanofilaire. En estimant les valeurs de SR (**Fig. IV.II.18-b**) des dépôts de nanofils obtenus, on remarque une diminution importante de ces rapports pour tous les dépôts par comparaison à ceux des dépôts en couche mince. La codéposition anormale semble même être complètement atténuée dans le cas du dépôt réalisé dans le bain de concentration 0,02 mol/L (Fe²⁺)/0,2 mol/L (Ni²⁺) à un potentiel de -1.2 V (SR = 1).

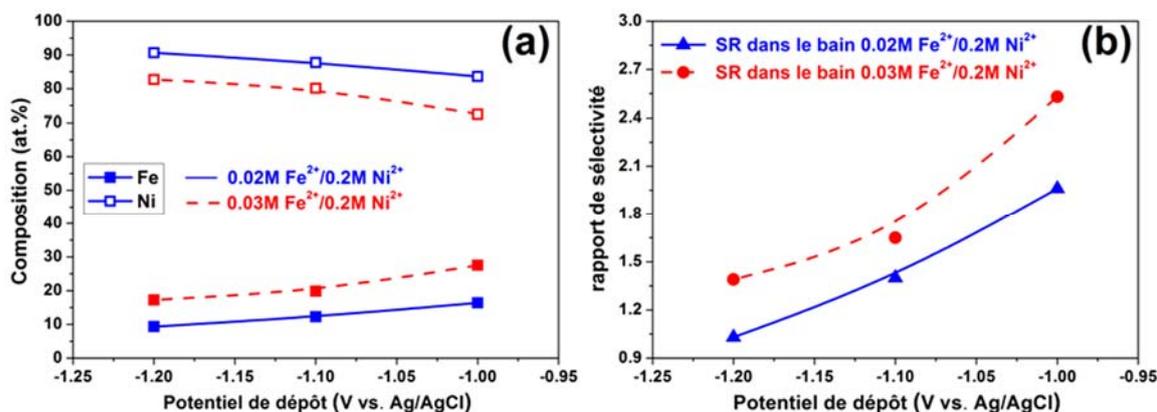


FIGURE IV.II.18. Effet du potentiel de dépôt et des rapports molaires $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ sur la composition (a) et le rapport de sélectivité (b) des nanofils FeNi.

Toujours dans la perspective d'élaborer des nanofils de composition équiatomique, nous avons augmenté la concentration des ions Fe^{2+} dans le bain au-delà de 0.03 mol/m (0.05, 0.06 et 0.07 mol/L). Dans cette étude nous avons aussi évalué le comportement de la codéposition anormale (calcul du SR) en fonction du rapport de concentration $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ (Fig. IV.II.19) en adoptant -1 V comme potentiel de dépôt. La variation de la teneur en Fe et Ni dans les nanofils en fonction de la concentration de Fe^{2+} dans le bain est montré sur la figure IV.II.19-a. Celle-ci varie presque linéairement avec la quantité de Fe^{2+} et la stœchiométrie 50/50 est enfin obtenue pour un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ de 0,06 /0,2 mol/L. Les valeurs de SR correspondantes (Fig. IV.II.19-b) augmentent aussi linéairement avec l'augmentation de la concentration de Fe^{2+} dans le bain, ce qui signifie une accentuation de la codéposition anormale.

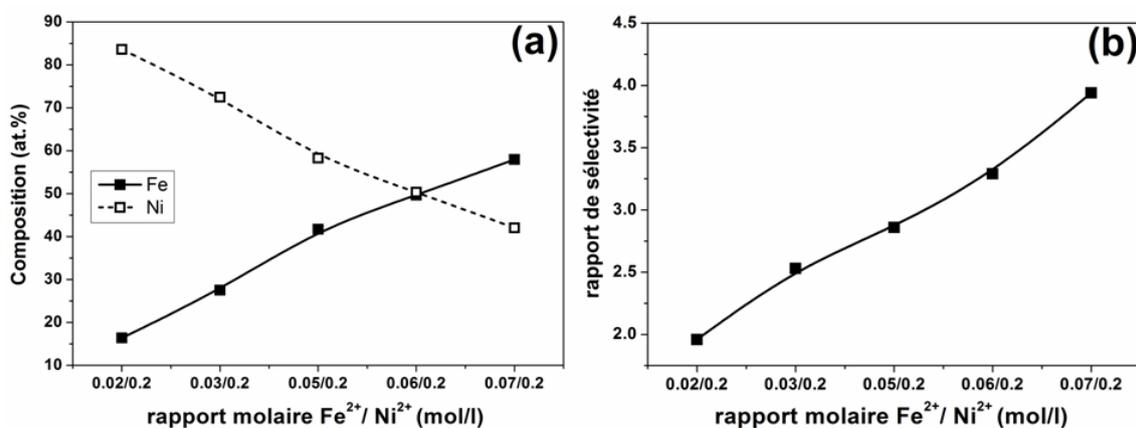


FIGURE IV.II.19. Effet du rapport molaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ sur la composition (a) et le rapport de sélectivité SR (b) des nanofils FeNi à -1V/Ag/AgCl.

On constate cependant que les valeurs de SR sont très inférieures à celles obtenues sur les couches minces, ce qui confirme la diminution du comportement de codéposition anormale dans un milieu confiné. Cette évolution du comportement de codéposition anormale peut être liée au rapport d'aspect élevé des membranes d'alumine utilisées dans le présent travail (75 nm/50 µm). En fait, l'apport des espèces par convection dans les pores est plus difficile que dans le cas de l'électrode plane et par conséquent, le transport des espèces ioniques les moins concentrées (Fe^{2+}) sont plus affecté, ce qui induit une concentration inférieure des ions FeOH^+ correspondants à l'interface. Ainsi, l'inhibition du dépôt de Ni est devenue moins importante. Certains travaux ont déjà rapporté que la différence dans le transport de l'espèce électroactive entre une électrode plane et l'intérieur des pores est due à l'absence de convection de la solution à l'intérieur des pores¹³. Une autre explication a été donnée par *Llavona et al.*¹⁴ qui ont également remarqué une diminution de la codéposition anormale de l'alliage FeNi lors de son dépôt dans les nanopores. Ils ont expliqué ce comportement par le rôle des bulles d'hydrogène piégées à l'intérieur des pores qui peuvent déformer les lignes de courant et, par conséquent, le mode de dépôt. Ainsi, celui-ci sera plus contrôlé par le transport de masse et donc par la concentration des espèces dans le bain.

IV.II.3.2 Electrodeposition des réseaux de nanofils FeNi

À la suite de l'étude de la composition des nanofils en fonction de la concentration et du potentiel appliqué, nous avons élaboré des nanofils FeNi de longueurs approximativement égales à celles FeCo, à savoir : 7.5µm, 21 µm et 29 µm. Les images MEB présentées sur la **figure IV.II.20**, montrent des réseaux de nanofils incrustés dans les membranes avec un remplissage de pores et des longueurs uniformes. Une image à haute résolution (**Fig. IV.II 20-d**) met bien en évidence le bon taux de remplissage des pores ainsi que le diamètre des fils qui est de l'ordre de 75 nm.

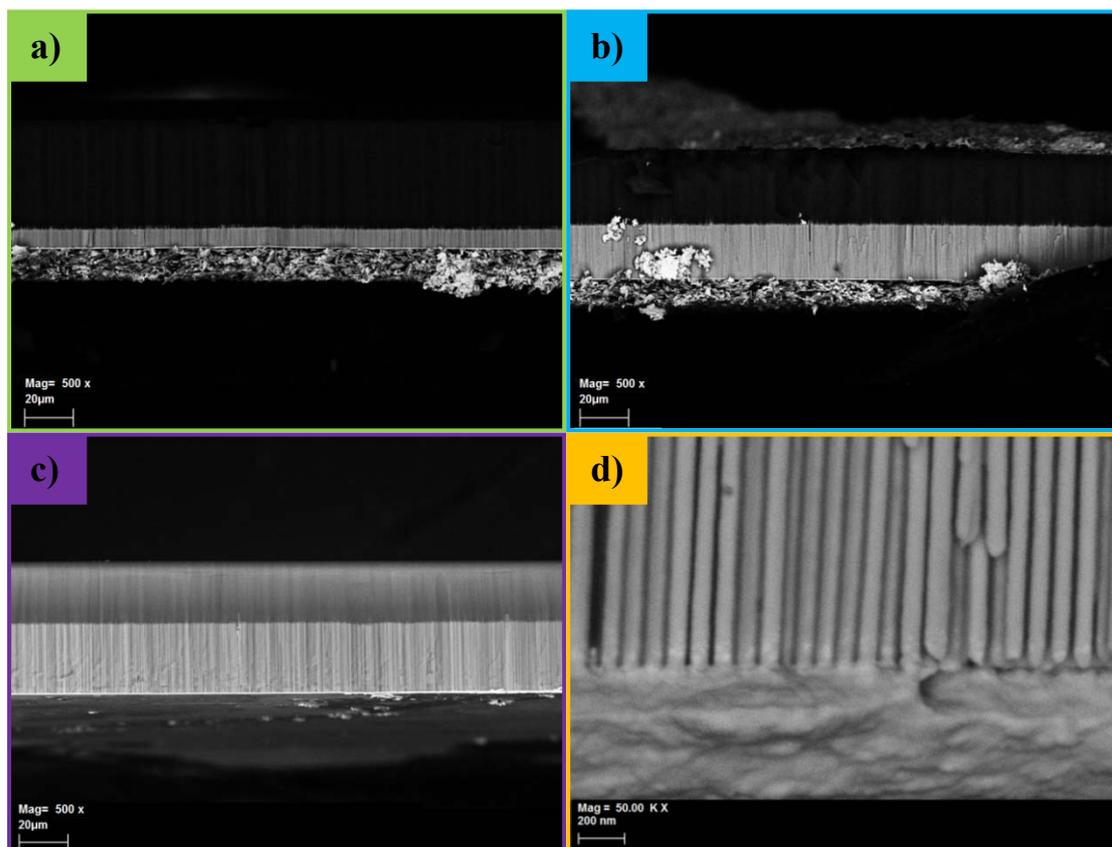


FIGURE IV.II.20. Images SEM-FEG de coupes transversales d'AAO rempli de nanofils FeNi à différentes longueurs (a) 7.5 μm , (b) 21 μm et (c) 29 μm et (d) image haute résolution obtenus à -1 V/Ag/Ag/AgCl dans le bain de fer-nickel contenant : 0.02 mol/L Fe^{2+} et 0.2 mol/L Ni^{2+} .

En raison de la reproductibilité limitée en composition des alliages FeNi entre les deux géométries liée aux différents comportements diffusionnels, nous avons procédé à une vérification de l'homogénéité de la composition le long des fils. Pour cela, des analyses EDS en coupe transversale ont été effectuées du bas vers le haut des fils. Une augmentation de la teneur en fer a été observée dans la partie supérieure des fils (5% - 10%), notamment pour les fils les plus longs (29 μm). Ce comportement est cohérent avec l'explication donnée ci-dessus. En effet, au sommet des fils, le bain complet est plus proche de la cathode, ce qui facilite la convection et donc l'apport de l'espèce ionique du plein bain vers la surface de l'électrode et la croissance sera alors contrôlée par la cinétique de la réaction. Par conséquent, la codéposition tend à devenir plus anormale que dans le fond des membranes, donc plus riche en fer. Le même comportement a déjà été observé par *Ersching et al.*¹⁵ où un alliage FeNi riche en fer

est observé sur le dessus des membranes AAO. Par contre, *Dragos et al.*¹⁶ ont observé une composition homogène le long de la longueur de leurs nanofils FeNi, en utilisant la même composition de bain que celle utilisée dans le présent travail. Cela peut être lié à plusieurs facteurs : **(i)** le mode de dépôt (dépôt pulsé) utilisé dans leurs travaux permet un meilleur réapprovisionnement du bain en espèces ioniques **(ii)** le diamètre des pores utilisés était d'environ 200 nm ce qui permet une meilleure diffusion des espèces ioniques à l'intérieur des pores et enfin **(iii)** une longueur des fils plus courte (moins de 9 μm) que celles utilisées dans notre présent travail.

IV.II.3.3 Analyse structurale

Comme pour le FeCo, des nanofils de longueur d'environ 20 μm ont été analysés par diffraction des rayons X avant et après recuit à 300 °C pendant 20 h. Ces substrats ont également été traités pour l'élimination partielle de la membrane sur la partie supérieure jusqu'à apparition des nanofils pour permettre au faisceau de RX de bien balayer les fils.

La **figure IV.II.21 (a,b)** présente les spectres étendus (**Fig. IV.II.21-a**) et la déconvolution du pic principal avant et après recuit (**Fig. IV.II.21-b**). On observe pour le premier spectre, les pics (110) et (211) caractéristiques de la structure *bcc* pour les nanofils FeNi tels que déposés. Après un traitement de recuit à 300 °C pendant 20 h, on constate un changement dans la structure des nanofils FeNi où des pics (111), (200) et (220) caractéristiques de la structure *fcc* sont apparus, indiquant la présence des deux phases mixtes *fcc* et *bcc* dans l'alliage. Cette différence de structure cristalline du FeNi après recuit est attribuée à une légère ré-homogénéisation de la composition de l'alliage avec le traitement de recuit, entraînant une augmentation de la teneur en Ni sur la partie supérieure des fils, donc l'apparition de la phase *fcc*. La structure cristalline des alliages FeNi a déjà fait l'objet de plusieurs études. Il est bien établi que pour les alliages riches en Ni, la phase *fcc* est prédominante. Pour les alliages presque équiatomiques, les phases mixtes *fcc* et *bcc* sont présentes et pour les alliages riches en Fe, la phase *bcc* est prédominante^{17,18}. Dans ce travail et comme précisé plus haut, le faisceau de rayons X balaye la partie supérieure des fils (riche en fer) ; c'est la raison pour laquelle la phase *bcc* a été observée avant recuit. Après le recuit, une légère ré-homogénéisation des éléments Fe et Ni entraîne une augmentation de la teneur en Ni

vers le haut des fils ce qui induit l'apparition de la phase *fcc* conjointement avec la phase *bcc*.

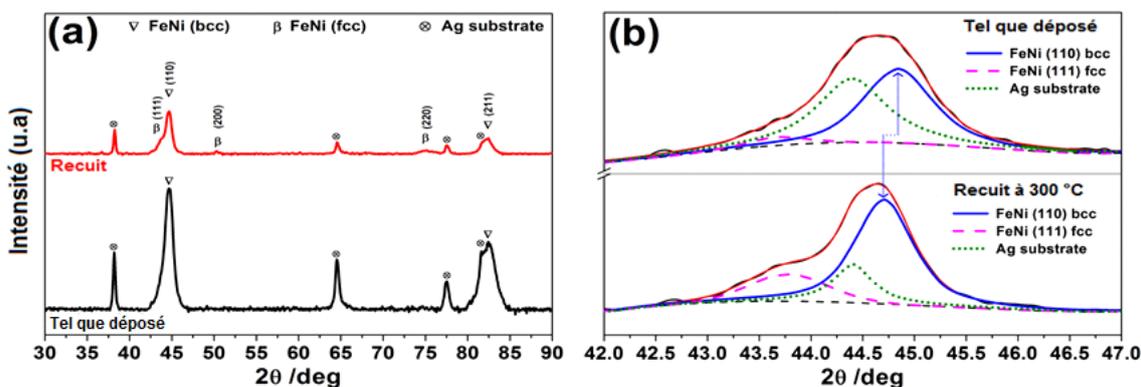


FIGURE IV.II.21. Modèles (a) et déconvolution (b) des spectres XRD des nanofils FeNi avant et après recuit à 300°C pendant 22h.

La déconvolution est utilisée, comme dans le cas du FeCo, pour séparer les différentes contributions du pic principal autour de $2\theta=45^\circ$. Le résultat de la déconvolution montré sur la **figure IV.II.21-b** met clairement en évidence l'apparition du pic *fcc* (111) à côté du pic *bcc* (110) après le traitement de recuit. Par ailleurs, un léger décalage du pic 110 vers les petits angles est observé. Ce décalage de $0,14^\circ$ est plus important que ce qui a été observé dans le cas du FeCo ($0,08^\circ$). Ce décalage est expliqué par l'expansion du réseau cristallin après le traitement de recuit. Comme il a déjà été signalé par *Palmero et al.*¹⁹ ou par *Burkert et al.*²⁰. Cette expansion du volume peut avoir une conséquence sur les propriétés magnétiques des alliages.

Les différents paramètres cristallographiques obtenus avant et après recuit ont montré une légère croissance de la taille des cristallites (10 nm à 11 nm) suivie d'une décroissance des micro-contraintes (1% à 0.9%). Ce comportement, qui diffère de ce qui a été observé sur les nanofils FeCo peut s'expliquer comme suit : le rendement de dépôt cathodique étant plus faible dans le FeNi que dans le cas du FeCo, l'incorporation de bulles d'hydrogène dans les nanofils FeNi est possible. Lors du recuit, les bulles d'hydrogène sont évacuées en laissant des vides qui permettent aux grains de croître et par conséquent aux micro-contraintes de se relaxer.

IV.II.3.4 Propriétés magnétiques

Nous nous intéressons dans cette section aux propriétés magnétiques macroscopiques des nanofils FeNi élaborés en fonction de leur longueur, ainsi que de l'effet du traitement thermique.

Les mesures magnétiques normalisées (m/ms) effectuées sur les nanofils FeNi lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement ($H_{//}$) et perpendiculairement (H_{\perp}) à l'axe du fil sont présentées sur la **figure IV.22**. La différence entre les courbes d'hystérésis parallèles et perpendiculaires définit l'anisotropie uniaxiale. Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement aux nanofils, le champ à saturation (H_s) est enregistré à environ 6000 Oe pour les deux premières longueurs (7.5 et 21 μm) tandis que dans la direction perpendiculaire H_s est d'environ 8000 et 7000 Oe respectivement. La coercivité et la rémanence dans la configuration parallèle sont légèrement plus grandes que dans la configuration perpendiculaire. Ceci indique que bien que l'aimantation soit dirigée le long des nanofils en raison de la prédominance de l'anisotropie de la forme. L'interaction dipolaire est également importante. Compte tenu de l'équation **éq. I.25** du chapitre I donnant l'expression de l'énergie d'anisotropie dans un réseau de nanofils, on doit s'attendre à ce que les courbes parallèles et perpendiculaires se superposent quand les termes dus à l'anisotropie de forme et l'interaction dipolaire sont du même ordre de grandeur. C'est ce que l'on constate, dans le présent travail sur les nanofils de longueurs 21 μm (**Fig. IV.II.22-b**).

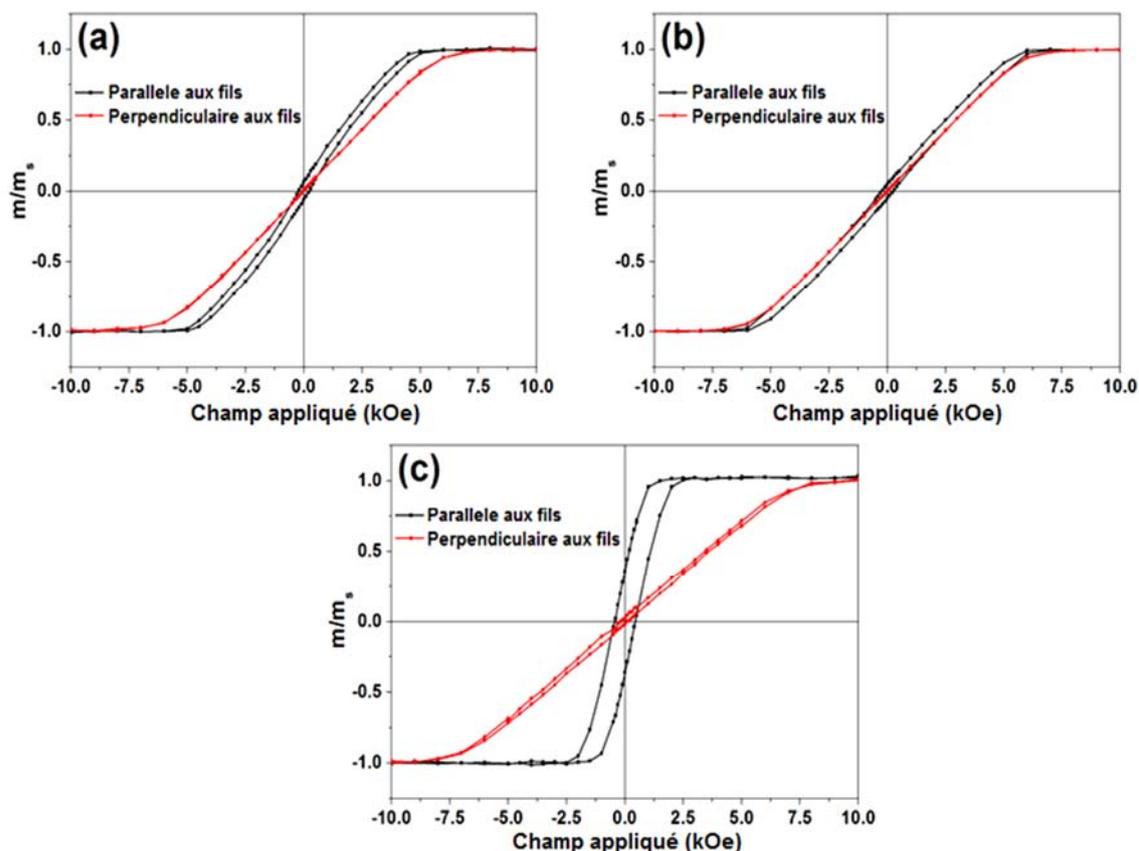


FIGURE IV.II.22. Courbes d'hystérésis des nanofils de FeNi de différentes longueurs : (a) 7,5 μm , (b) 21 μm , (c) 29 μm ; le champ extérieur étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des fils.

Quantitativement, en omettant les contributions H_{mc} et H_{me} de l'équation donnée du champ anisotrope effectif des réseaux de nanofils (éq. I.25), celle-ci conduit à une longueur critique $L_C = 8d^3/6.3D_p^2$, avec d : la distance inter-pore (notée aussi D_{int}) et D_p : diamètre de pore, quand l'anisotropie de forme et l'interaction dipolaire sont égales (cas où les deux courbes parallèles et perpendiculaires se superposent). En tenant compte des conditions expérimentales de la présente étude, L_C est estimée à 0,23 μm (pour $d = 100 \text{ nm}$ et $D_p = 75 \text{ nm}$), ce qui est beaucoup plus faible que la valeur expérimentale mesurée (21 μm). Cela signifie qu'il y a surestimation de l'interaction dipolaire dans l'équation éq. I.25. En fait, le champ magnétique de fuite qui ne provient que des extrémités des nanofils et l'hypothèse d'une précession indépendante du moment magnétique dans les fils peuvent être significativement associées à cette surestimation. En effet, comme les fils dans la membrane sont très rapprochés les uns des autres, les moments magnétiques peuvent précesser en phase. Dans ce cas, il n'y a

pas seulement un couplage dans le plan entre les moments, mais il peut aussi y avoir une contribution perpendiculaire²¹. Enfin, concernant les nanofils les plus longs (29 μm), la différence entre la courbe parallèle et la courbe perpendiculaire est beaucoup plus marquée. En effet, H_s enregistré est d'environ 2000 et 9000 Oe pour les directions parallèle et perpendiculaire respectivement. Le champ coercitif et la rémanence sont beaucoup plus élevés dans la direction parallèle que dans la perpendiculaire (**Fig. IV.II.22-c**), indiquant de nouveau une aimantation fortement maintenue dans l'axe des nanofils. On a représenté sur la **figure IV.II.23** l'évolution des champs coercitifs et de la rémanence en fonction de la longueur des fils lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe du fil. Comme on peut le voir, aucun changement important n'a été observé entre les longueurs 7 μm et 21 μm où H_c est d'environ 230 Oe et la rémanence de 0,06 et 0,05 respectivement. Lorsque la longueur augmente à 29 μm , une augmentation significative est observée avec $H_c = 440$ Oe et une rémanence de 0,36. L'explication qui peut être avancée est la modification de la composition du FeNi le long de la longueur du nanofil comme indiqué ci-dessus. En effet, lorsque la longueur des nanofils augmente, l'alliage devient riche en fer ce qui conduit à une augmentation de l'aimantation à saturation (M_s) du champ d'anisotropie effectif et donc à une augmentation de la coercivité²².

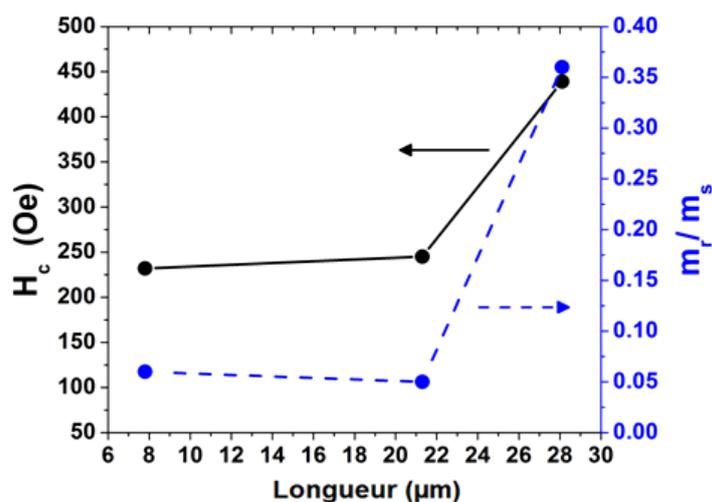


FIGURE IV.II.23. Variation de la coercivité parallèle et de la rémanence en fonction de la longueur pour les nanofils FeNi déposés.

Comme dans le cas des nanofils FeCo, nous avons également effectué un traitement

thermique (300°C pendant 20h) pour des nanofils FeNi de 20 μm de longueur. Nous présentons sur la **figure IV.II.24** les courbes d'aimantation parallèles mesurées avant et après recuit. Comme on peut le constater, une légère augmentation de la coercivité (245 Oe à 279 Oe) a été obtenue, contrairement aux nanofils FeCo où l'augmentation de la coercivité avec le recuit a été plus significative. Il est bien connu que le FeNi présente des propriétés mécaniques plus douces et plus ductiles que celle du FeCo qui est un matériau plus fragile^{41,42} et le traitement de recuit a pour effet de détendre les microdéformations du dépôt^{43,44}, tel qu'on l'a déjà discuté dans la partie étude structurale (diminution des micro-containtes et augmentation de la taille des grains) ce qui entraîne une diminution de la coercivité. Cet effet peut être compensé également par une légère modification de l'anisotropie magnétocristalline avec le traitement de recuit (due au changement dans la structure cristalline de la phase *bcc* à la phase mixte *fcc-bcc*). Tout cela peut expliquer pourquoi un léger changement a été observé dans l'évolution de la coercivité du FeNi avec le recuit contrairement à celle du FeCo dans le présent travail.

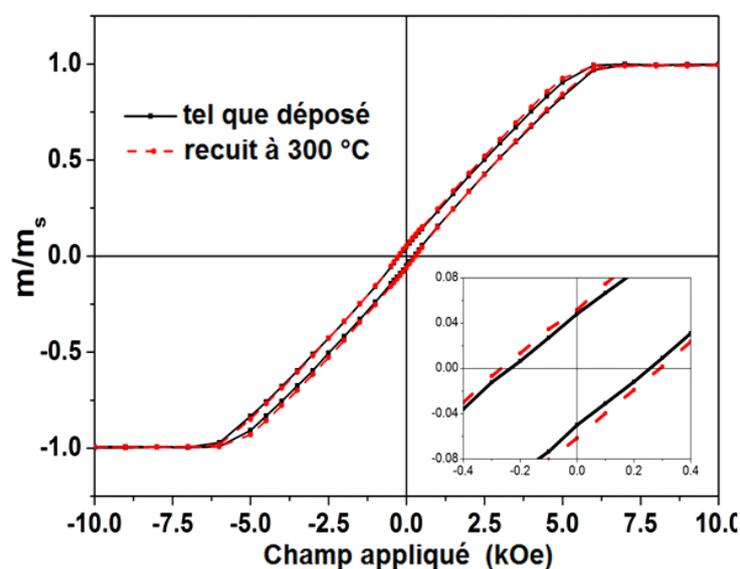


FIGURE IV.II.24. Courbes d'hystérésis des nanofils de FeNi avant et après recuit à 300°C pendant 20h, le champ extérieur étant appliqué parallèlement à l'axe du fil.

IV.II.4 Conclusion

Dans cette seconde partie du chapitre IV, nous avons examiné les conditions d'électrodéposition du deuxième alliage auquel on s'est intéressé lors de ce travail de recherche, à savoir l'alliage FeNi. Comme précédemment, l'étude électrochimique conventionnelle sur une électrode plane a été réalisée avant le dépôt des nanofils FeNi dans une électrode nanoporeuse d'alumine métallisée à l'argent. Ces nanofils FeNi ont été caractérisés par DRX et par magnétométrie. Les résultats obtenus ont été systématiquement comparés à ceux de son homologue le FeCo.

Le résumé sur ces résultats sont exposés ci-dessous :

↪ L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique a montré que la forme des pics d'oxydation change lorsque la limite cathodique diminue de -1 à -1.1 V. Les rendements estimés passent de 78% à -1V à 32% à -1.1 V, ce qui est considéré faible comparé au FeCo obtenu dans les mêmes conditions.

↪ L'électrodéposition de couches minces à différents potentiels et différents rapports de concentration a montré une forte dépendance de la composition des films avec le potentiel appliqué, contrairement au FeCo. Cette étude a confirmé le caractère de codéposition anormale de l'alliage FeNi et dont le comportement anormal est plus accentué que dans le cas du FeCo. En effet, le calcul de SR donne des valeurs allant en moyenne de 14 à 4,5 avec l'augmentation du potentiel cathodique. La stœchiométrie 50/50 ne peut être obtenue que pour des rapports de concentration $Fe^{2+}/Ni^{2+} = 0.04/0.2$ mol/L et $0.02/0.2$ mol/L et ce à des potentiels cathodiques élevés de -1.3 V et de -1.2 V respectivement.

↪ Le dépôt des réseaux de nanofils de différentes longueurs a confirmé de nouveau la maîtrise du remplissage uniforme des membranes nanoporeuses. L'analyse EDS de ces derniers a mis en évidence une diminution spectaculaire de la codéposition anormale du couple FeNi dans un milieu confiné et, par conséquent, un comportement totalement différent de la codéposition de son homologue FeCo.

↪ Une nouvelle étude a été menée afin d'examiner les conditions de dépôt de l'alliage équiatomique à l'intérieur des membranes d'alumine. La stœchiométrie 50/50 a enfin été obtenue pour un rapport Fe^{2+}/Ni^{2+} de 0,06 / 0,2 mol/L à -1V.

↪ L'analyse en composition par EDS le long des nanofils a révélé une inhomogénéité

en composition (5-10%), notamment pour les fils les plus longs (20-28 μm). Ceux-ci sont légèrement plus riches en fer au sommet des nanofils. Cet effet a été attribué au fait qu'on s'approche de plus en plus du cœur du bain au sommet des nanofils donc de la géométrie planaire. Par conséquent, la codéposition anormale qui favorise le dépôt du Fe au dépend de celui du Ni redevient importante.

↪ L'analyse structurale par DRX a indiqué un alliage de structure *bcc* avant recuit et une phase mixte *bcc* et *fcc* après recuit. Cette transformation de phase mise en évidence lors de la déconvolution du pic principal (110) a été interprétée comme suit : lors de l'analyse DRX, les RX balayent le haut des fils qui étaient riches en Fe avant recuit d'où la phase *bcc*. Le recuit favorise quant à lui la diffusion du Ni du bas des fils vers le haut des fils et une ré-homogénéisation en composition d'où l'apparition de la phase mixte *bcc-fcc*.

↪ La détermination des paramètres cristallographiques a montré un comportement différent par rapport aux nanofils FeCo, à savoir une légère croissance dans la taille des grains suivie d'une légère décroissance dans les micro-contraintes. Ce phénomène été attribué à la présence de vides laissés par les bulles d'hydrogène évacuées lors des recuits ce qui a permis une mobilité plus facile des grains dans les nanofils FeNi.

↪ Les mesures magnétiques indiquent que l'axe de facile aimantation des nanofils est le long de l'axe des fils mais avec une interaction dipolaire non négligeable qui induit une superposition des deux courbes parallèle et perpendiculaire dans cas des nanofils 21 μm de long.

↪ L'évolution de la coercivité et de la rémanence en fonction de la longueur des nanofils a montré une stabilité pour les deux longueurs de 7 et 21 μm , puis une augmentation importante pour les fils les plus longs (29 μm) attribuée à l'inhomogénéité du dépôt (augmentation du Fe) qui induit une augmentation de l'aimantation à saturation et, par conséquent, une augmentation de champs d'anisotropie effective.

↪ Enfin, les mesures magnétiques effectuées sur les nanofils de 21 μm de long et recuits (à 300°C pendant 20h) par application d'un champ externe dans la direction de l'axe de facile aimantation, n'ont révélé qu'une légère augmentation de la coercivité du matériau contrairement à ce qui a été observé avec l'alliage FeCo de même longueur.

PARTIE III
L'ALLIAGE FER-COBALT-VANADIUM

IV.III.1 Introduction

Nous avons étudié dans les parties (I) et (II) de ce chapitre, les deux alliages binaires à caractère magnétique doux les plus répandus, à savoir le FeCo et le FeNi, que nous avons élaborés sous forme de nanofils. Ces deux alliages, bien que très proches chimiquement, ont révélé, d'après les résultats obtenus, un comportement d'électrodéposition différent, ce qui a induit une différence dans l'homogénéité en composition le long des nanofils et, par conséquent, sur leur comportement magnétique. Pour la suite de nos travaux de recherche, nous avons voulu tester l'effet de l'ajout d'un additif, en l'occurrence le vanadium, sur les propriétés magnétiques de ces alliages. Notre choix s'est porté sur l'alliage FeCo compte tenu de la stabilité en composition observée sur celui-ci.

Il faut noter que les dépôts massifs ou en couches minces de l'alliage équiatomique FeCo avec un rajout de 2 at.% de V (Permendur) ont fait l'objet de plusieurs travaux dans le passé. L'objectif visé était l'amélioration des propriétés mécaniques limitées de l'alliage FeCo^{41,42}. Par la suite, de nombreuses recherches ont montré qu'un taux de V portée au-dessus de 3% environ peut entraîner un durcissement magnétique de l'alliage (augmentation du champ coercitif). Mais l'addition croissante du taux de vanadium va induire en contrepartie une décroissance de l'aimantation à saturation et de la rémanence⁴⁵.

L'élaboration électrochimique de cet alliage ternaire sous forme de nanofils n'a, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude jusqu'à présent. Nous allons donc présenter dans cette partie, les résultats obtenus sur l'électrodéposition de cet alliage ternaire (FeCo)_{1-x}V_x sous forme de couches minces et de nanofils. Cette étude se place ainsi dans la continuité de la recherche de matériaux magnétiques à caractère semi-durs ou durs, exempts de terres rares, pour l'enregistrement perpendiculaire.

IV.III.2 Synthèse et caractérisation des couches minces de l'alliages (FeCo)_{1-x}V_x

Dans la première partie de cette étude, nous faisons un rappel de synthèse sur la stabilité des différents états d'oxydation des ions vanadium dans un bain aqueux donné selon le diagramme tension-pH. La mise en application des différents paramètres de dépôts d'alliages FeCoV, à savoir le choix de la composition du bain en ions vanadium, sera suivie d'une analyse par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) des différentes

solutions contenant les espèces vanadium suggérées ce qui nous permettra de confirmer l'état d'oxydation des ions présents en solution. L'analyse de l'électrolyte support et de l'électrolyte fer-cobalt-vanadium a également été effectuée ainsi que l'effet de la concentration du bain en ions vanadyles (VO^{2+}) sur la composition des couches minces. Les résultats obtenus seront comparés systématiquement aux résultats de l'analyse du bain fer-cobalt.

Notons qu'il existe très peu d'études sur l'élaboration de l'alliage FeCoV par la méthode électrochimique⁴⁶⁻⁴⁸. Ceci pourrait être lié aux mécanismes d'électrodéposition du vanadium qui demeurent à l'heure actuelle assez peu connus et surtout très complexes. Mis à part certains travaux portant sur l'électrodéposition du vanadium avec des sels fondus⁴⁹, il n'y a aucune étude bibliographique portant sur un possible processus d'électrodéposition dans les milieux aqueux. En effet, l'électrodéposition de certains éléments tels que le vanadium, le tungstène, le molybdène, l'aluminium, les terres rares, ...etc., est quasiment impossible dans les milieux aqueux. Généralement, seule la complexation avec les éléments du groupe du fer permet leur co-déposition^{48,50-52}.

IV.III.2.1.1 Etude de la stabilité des espèces vanadium et des dépôts $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$

Nous avons vu dans le chapitre I que le vanadium est un métal très peu noble et que, selon les diagrammes d'équilibres E-pH du système vanadium-eau proposé par *Pourbaix*⁵³, son potentiel thermodynamique se situe à des valeurs bien inférieures à celles correspondantes à la stabilité de l'eau, ce qui explique sa réduction cathodique quasi impossible. De même, la stabilité de certaines espèces de vanadium dans ce milieu est d'autant plus compliquée et ce sont les conditions d'oxydoréduction qui déterminent l'espèce qui domine. Par exemple, la spéciation aqueuse du vanadium est dominée par l'état d'oxydation (V) (espèce de couleur jaune) à un pH élevé et à des potentiels redox élevés à un pH faible, tandis que le vanadyle (IV), de couleur bleue, est stable à un pH faible et à des potentiels redox intermédiaires. À faible potentiel redox, le vanadium (III) de couleur verte, est relativement stable. Le vanadium (II), de couleur violette, présent sous forme de V^{2+} , n'est pas stable à l'intérieur du domaine de stabilité de l'eau.

Toutes ces espèces dépendent donc des conditions d'oxydoréduction, du pH, de la concentration mais aussi de la présence ou de l'absence d'agents complexants. Ainsi, les

propriétés électrochimiques, thermodynamiques et cinétiques des espèces vanadium en solution aqueuse conditionnent l'électrodéposition de ses alliages ternaires en présence des espèces du groupe de fer. Sa codéposition reste à présent très peu connue malgré les processus proposés et les quelques travaux publiés dans la littérature⁴⁸.

IV.III.2.1.1 Essais préliminaires de dépôt

Les premières conclusions tirées de l'analyse générale du diagramme E-pH concernant la stabilité relative des espèces ioniques du vanadium dans le milieu aqueux et les conditions de dépôt qui favorisent leur réduction avec les ions fer et cobalt, telles qu'elles sont évoquées dans la littérature, orienteront donc notre choix concernant la composition du bain d'électrolyse de l'alliage FeCoV.

Le vanadium (IV), forme oxydée la plus stable, a été souvent utilisée⁴⁶⁻⁴⁸, sous la forme de sulfate de vanadyle (VOSO₄) en raison de sa plus grande solubilité dans l'eau et de son état d'oxydation plus faible que d'autres sels de vanadium solubles, comme le vanadate d'ammonium⁴⁷. L'ajout des sulfates de vanadium au bain de dépôt initial fer-cobalt proposé dans le cadre de cette thèse (**partie I**) a donc fait l'objet de nos premiers essais pour l'électrodéposition des alliages FeCoV. Le protocole général de préparation du bain fer-cobalt-vanadium est bien détaillé dans la section **II.2.3** du **chapitre II**. Nous rappelons que la concentration en ions VO²⁺, dans ce cas, est de 0.05 mol/L et le sulfate de cobalt et fer ont respectivement une concentration de 0.2 et 0.15 mol/L, tous dissous dans un électrolyte contenant 0.35 mol/L de KCl, 0.4 mol/L de H₃BO₃ et 0.005 mol/L d'acide ascorbique (C₆H₈O₆).

L'analyse des premiers dépôts obtenus a montré un aspect terne et parfois noir pulvérulent à l'œil nu. Nous présentons sur la **figure IV.III.25** un exemple d'image MEB (**Fig. IV.III.25-a**) ainsi que les analyses EDS correspondantes (**Fig. IV.III.25-b,c**), pour un échantillon obtenu à -1 V. On y voit clairement un dépôt présentant deux zones, une claire d'aspect métallique (zone 1) riche en éléments Fe-Co avec peu de V et une autre noirâtre (zone 2) d'aspect pulvérulent de composition riche en vanadium et en oxygène signature de la présence d'oxydes de vanadium.

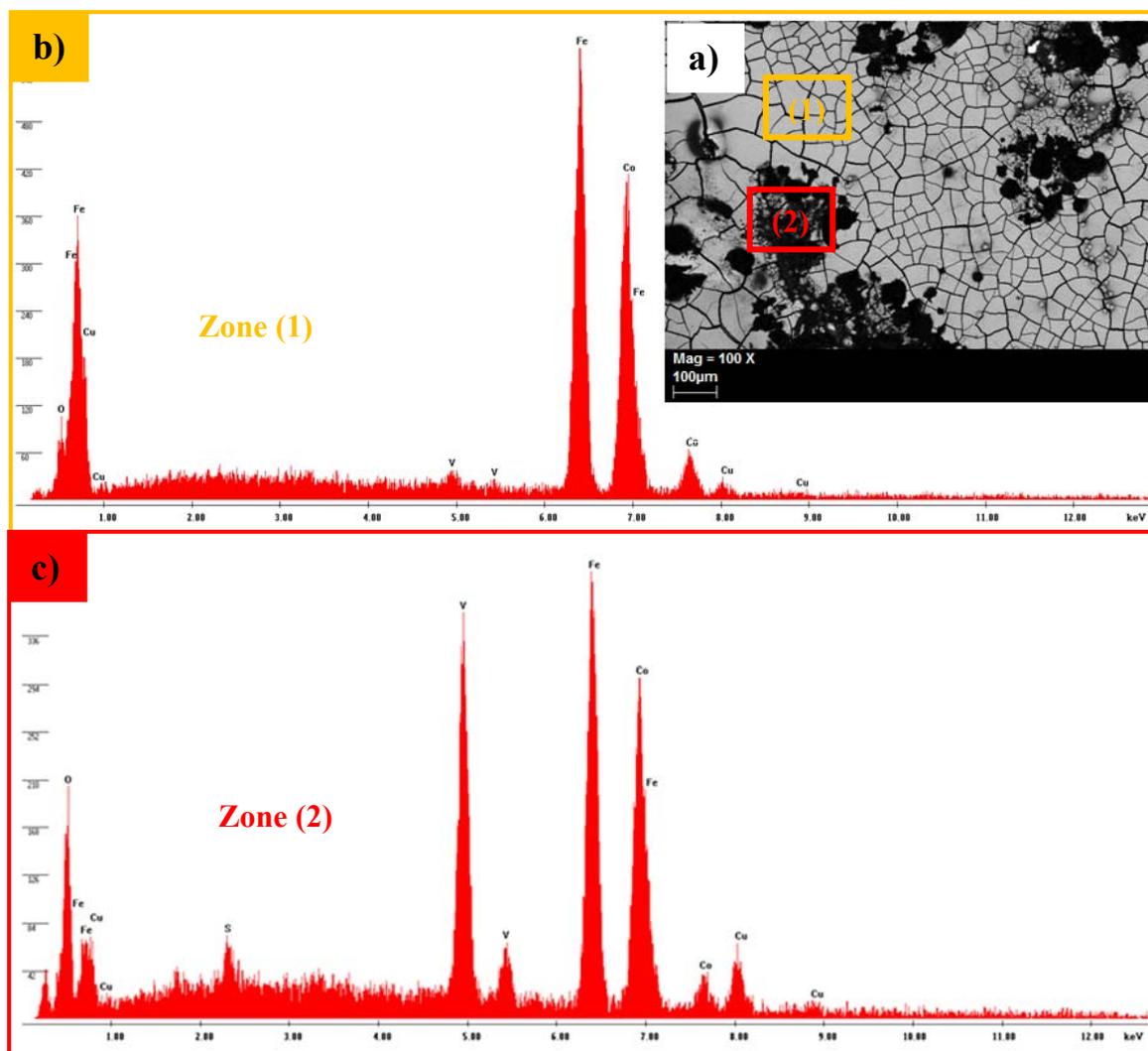


FIGURE IV.III.25. Images MEB (a) et analyses EDS (b,c) de couche mince FeCoV obtenue à -1 V dans un bain contenant : 0.2 mol/L Co^{2+} , 0.15 mol/L Fe^{2+} , 0.05 mol/L VO^{2+} et 0.005 mol/L d'acide ascorbique, pH=3, pendant 1h.

Ces résultats nous ont amené à effectuer d'autres essais de dépôt dans des conditions qui favorisent l'utilisation de l'ion vanadium à l'état d'oxydation (III), forme de vanadium la moins étudiée compte tenu de sa relative stabilité dans le milieu aqueux pour des valeurs de pH autour de 3. Pour se faire, nous avons essayé de réduire à l'état d'oxydation (III) les ions VO^{2+} (i.e. V(IV)) présents au départ en solution, par l'ajout d'une quantité plus importante en acide ascorbique (agent réducteur fort) en augmentant sa concentration jusqu'à 0.05 mol/L (donc 10 fois plus concentré). Dans ces conditions, nous obtenons des dépôts $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ d'aspect brillant et métallique, principalement lors de l'électrodéposition

à des potentiels pas très cathodiques (-1V à -1.1V) et ces dépôts restent stables dans le temps. L'image MEB et l'analyse EDS correspondante, d'un dépôt obtenu à -1 V sont présentées sur la **figure IV.III.26-a,b**. Le spectre de microanalyse X met bien en évidence la présence des trois éléments principaux Fe, Co et V constituant l'alliage ternaire (FeCo)_{1-x}V_x.

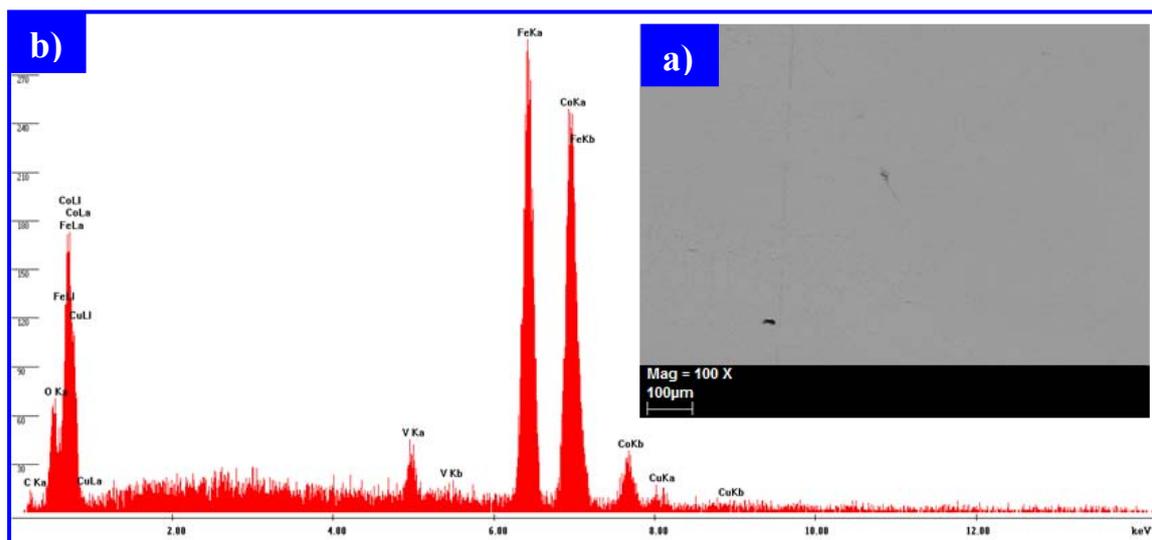
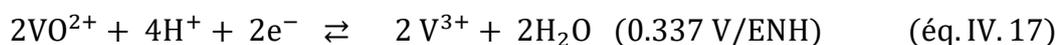
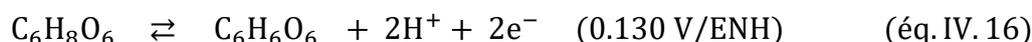


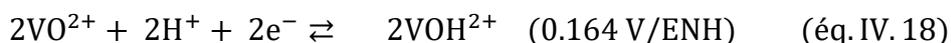
FIGURE IV.III.26. Images MEB (a) et analyse EDS (b) d'un dépôt FeCoV obtenu à -1 V dans un bain contenant : 0.2 mol/L Co²⁺, 0.15 mol/L Fe²⁺, 0.05 mol/L VO²⁺ et 0.05 mol/L d'acide ascorbique, pH=3 pendant 1h.

IV.III.2.1.2 Etude de l'action de l'acide ascorbique et analyse UV-visible des solutions vanadium (IV) et (III)

La motivation de l'ajout d'une quantité importante en acide ascorbique (C₆H₈O₆) est en effet, dans l'approche proposée ici, liée à son action d'agent réducteur fort. Son oxydation en solution aqueuse dépend du pH, de la température et de la nature des métaux présents. Ainsi, avec sa présence en solution, on se retrouve dans un milieu fortement réducteur ($E^0_{(C_6H_6O_6/C_6H_8O_6)} = 0.130$ V/ENH), qui pousse les ions métalliques V(IV) (i.e. VO²⁺) à se réduire en ions V(III) ($E^0_{(V^{3+}/VO^{2+})} = 0.337$ V/ENH et/ou $E^0_{(VOH^{2+}/VO^{2+})} = 0.164$ V/ENH) selon les mécanismes décrits par les équations ci-dessous :



et /ou

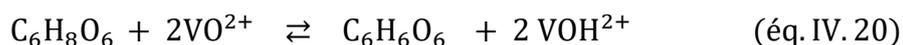


L'échange électronique entre l'espèce ionique de départ, soit le vanadyle (VO^{2+}) (degré d'oxydation IV) et l'acide ascorbique va donc donner lieu aux ions vanadeux (degré d'oxydation III). Selon l'Atlas de *Pourbaix*⁵³ et compte tenu du pH de notre solution (pH=3), on pourrait être en présence soit de l'ion vanadeux V^{3+} et/ou du VOH^{2+} .

Les réactions globales décrivant le passage de V(IV) au V(III) sont alors explicitées ci-dessous:



et /ou



Afin d'obtenir une première information sur le résultat de cette réaction chimique qui exploite les propriétés réductrices de l'acide ascorbique et sa capacité à réduire les ions vanadium de l'état d'oxydation IV à l'état III, nous avons examiné visuellement deux solutions (en l'absence des ions électroactifs Co^{2+} et Fe^{2+}): *i*) la première est un électrolyte support contenant les ions VO^{2+} avec 0.005 mol/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à pH=3 (**Fig. IV.III.27-a**), soit les paramètres que nous avons utilisé lors du 1^{er} essai préliminaire de dépôt; *ii*) la deuxième, est un électrolyte support contenant les ions VO^{2+} avec 0.05 mol/L de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à pH=3 (**Fig. IV.III.27-b,c**).

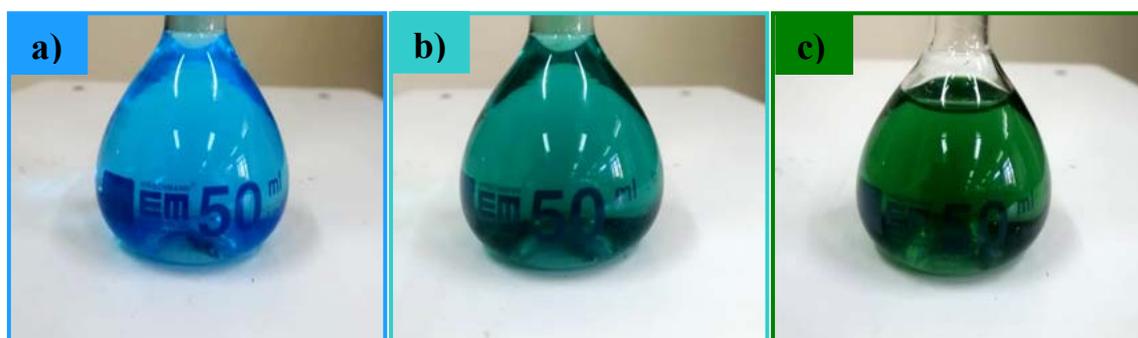


FIGURE IV.III.27. Captures instantanées de solutions d'électrolyte support contenant du vanadium VO^{2+} (0.03 mol/L) : avec 0.005 mol/L $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à pH=3 (**a**) et avec 0.05 mol/L de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à pH=3 : à $t=0$ min (**b**) et au bout de 15 min environ (**c**).

Comme on peut l'observer, le bain dans lequel est dissous le vanadyle sulfate (VOSO_4) avec 0.005 mol/L de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (pH=3), prend la couleur bleue qui caractérise la couleur de l'état d'oxydation (IV) du vanadium (**Fig. IV.III.27-a**). Par contre la solution contenant une quantité plus importante en acide ascorbique, soit 0.05 mol/L (pH=3), prend au départ une couleur bleu/vert (**Fig. IV.III.27-b**), qui avec le temps (environ 15 min) évolue pour virer vers la couleur verte caractéristique des ions vanadium à l'état d'oxydation (III) (**Fig. IV.III.27-c**).

À la suite de ces observations, ces différentes solutions ont été analysées par spectroscopie UV-visible dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 1100 nm. Cette technique d'analyse, qui utilise les différentes couleurs de l'électrolyte, nous permettra de déterminer l'état de valence des ions vanadium présents en solutions ce qui nous permettra de confirmer les résultats de cette évaluation visuelle. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure IV.III.28**.

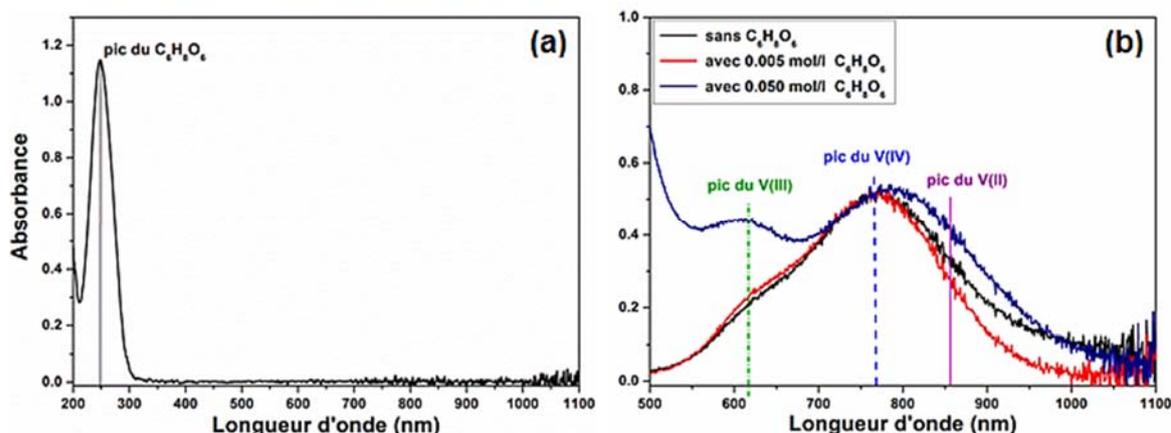


FIGURE IV.III.28. Spectres UV-visible d'une solution de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ($[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] \approx 1.7 \times 10^{-4}$ mol/L) (a) et de différentes solutions de vanadium avec différentes concentrations en $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (b). Pics d'absorption du $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et des ions V (II), V (III), V (IV) observés à des longueurs d'onde d'environ 248 nm, 855 nm, 615 nm et 765 nm respectivement. $[\text{VO}^{2+}] = 0.03$ mol/L.

La **figure IV.III.28-a**, montre un premier spectre UV-visible de la solution observée sur la **figure IV.III.27-c**, diluée 300 fois et de à pH=3. Celui-ci présente un pic dont l'absorption est maximale à environ 248 nm correspondant à l'absorption de l'acide ascorbique à des pH acides. Aucune absorbance significative n'est détectée entre 400 et 1100 nm, en raison de la dilution très importante des ions vanadium présents. La **figure IV.III.28-b**, présente une comparaison qualitative des spectres UV-visible, dans la

gamme de longueur d'onde comprise entre 500 et 1100 nm, de trois solutions dans lesquelles sont dissous 0.03 mol/L de VO^{2+} (i.e. V(IV)) sans acide ascorbique et avec deux différentes concentrations d'acide ascorbique (0.005 et 0.05 mol/L). On observe, pour le spectre obtenu dans la solution sans acide ascorbique (courbe noire), un pic d'absorption majeur centré autour de 765 nm correspondant au maximum d'absorption des ions V(IV). Un épaulement peut être perceptible à environ 615 nm correspondant à l'absorption du V(III). Le spectre d'absorption de la solution contenant 0.005 mol/L de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, présente une allure semblable et pratiquement superposable à la précédente (sans $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) avec les mêmes pics caractéristiques du V(IV) et V(III) aux mêmes longueurs d'onde. Ce résultat explique la couleur bleue caractéristique des ions VO^{2+} (i.e. V(IV)) de la solution contenant seulement 0.005 mol/L d'acide ascorbique, vue sur la **figure IV.III.27-a**, dont l'action de réduire le nombre d'oxydation du V(IV) ne semble pas suffisante pour apercevoir un quelconque changement de couleur à cause de sa faible concentration. Enfin, l'analyse UV-visible de la solution dont la concentration en acide ascorbique a été augmentée à 0.05 mol/L et dont la couleur a viré au vert, montre un même pic maximal centré autour de 780 nm caractéristique du V(IV). L'épaulement observé précédemment à environ 615 nm, caractéristique du V(III) prend une allure plus apparente avec l'augmentation de l'absorbance et donc de la concentration en ions V(III). Ceci s'explique qualitativement par une augmentation de la quantité de vanadium (IV) ayant été réduite en vanadium (III). Nous noterons, par contre dans cette analyse, qu'aucun pic d'absorption caractéristique du V(II) n'a été observé.

La mise en évidence, à travers de l'analyse UV-visible, de la variation de l'état d'oxydation des ions vanadium avec la concentration croissante du $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, est donc une preuve solide de la formation du V(III) par la réduction partielle du V(IV) dans nos conditions opératoires. On peut donc attribuer l'absence de formation de l'oxyde de vanadium dans les dépôts FeCoV obtenus à -1 V, dans le bain contenant une quantité importante d'acide ascorbique (i.e. 0.05 mol/L), à l'état d'oxydation (III) des ions vanadium impliqués dans le processus de réduction de ce dernier.

IV.III.2.2 Analyse électrochimique

Dans le but de mettre en évidence les modifications que peut apporter l'augmentation de la concentration en acide ascorbique sur la réaction d'évolution d'hydrogène, on a réalisé une étude électrochimique par voltampérométrie cyclique dans l'électrolyte support contenant les deux concentrations extrêmes utilisées en acide ascorbique, à savoir 0.005 mol/L et 0.05 mol/L. Il est à noter, qu'en raison de la présence des deux types d'ions V(IV) (i.e. VO²⁺) et V(III) (i.e. V³⁺ et/ou VOH²⁺), d'après les résultats d'analyse UV-visible, la notation " ions vanadyle " sera remplacée systématiquement dans la suite du paragraphe par "ions vanadium".

Les deux voltammogrammes cycliques présentés dans la **figure IV.III.29**, montrent une augmentation notable de la densité de courant entre -0.4 V et -1 V dans le bain contenant 0.05 mol/L d'acide ascorbique. Cela signifie que ce dernier favorise le processus de décharge de l'ion H⁺. À partir de -1 V nous observons une superposition des deux courbes et cela suppose donc que le courant de décharge, lié d'une part à la réduction des ions H⁺ libres dans la solution et d'autre part à la réduction de l'eau, est le même quelle que soit la concentration de l'acide ascorbique. Cela voudrait dire que le rendement de dépôt à partir de -1 V ne sera pas influencé par la concentration en acide ascorbique dans le bain.

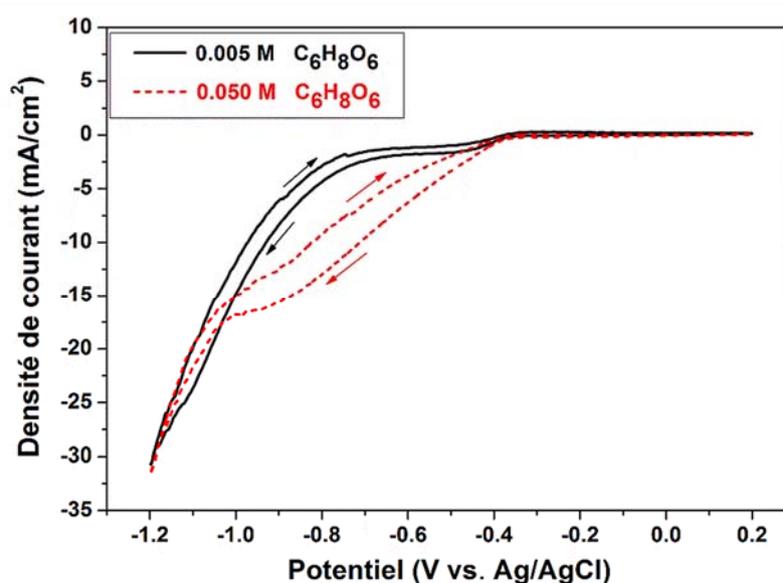


FIGURE IV.III.29. Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative Pt (RDE) à un potentiel limite cathodique de -1.2 V vs. Ag/AgCl dans des bains d'électrolyte supports contenant 0.005 mol/L (courbe noire) et 0.05 mol/L (courbe en tiret rouge) d'acide ascorbique. Vitesse de rotation : 250 tr/min ; vitesse de balayage : 20 mV/s.

Compte tenu des travaux cités dans la littérature, le vanadium, tout comme le tungstène (W) et le molybdène (Mo) sont des métaux qu'on n'arrive pas à électrodéposer seuls, dans des milieux aqueux. Cependant, l'électrodéposition d'alliage binaire ou ternaire à base de ces métaux avec les éléments du groupe du fer se fait aisément.

Une étude électrochimique par voltammétrie cyclique dans le bain complet fer-cobalt-vanadium a été effectuée pour illustrer le comportement de l'ensemble des ions métalliques et leurs mécanismes de codéposition. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus dans des conditions similaires dans le bain fer-cobalt. Les courbes voltammétriques obtenues dans les deux bains de dépôt FeCo (courbe noire) et FeCoV (courbe rouge) (**Fig. IV.III.30**) montrent un premier palier de réduction à partir d'un potentiel d'environ -0,4 V, associé à la réaction d'évolution de l'hydrogène. La densité de courant est un peu plus importante dans le bain fer-cobalt-vanadium (insert **figure IV.III.30**). Cette augmentation est attribuée à l'accélération du processus de réduction des ions H^+ dans le bain FeCoV en raison de l'augmentation de la concentration d'acide ascorbique dans le bain comme il a été mis en évidence dans l'électrolyte support (**Fig. IV.III.29**).

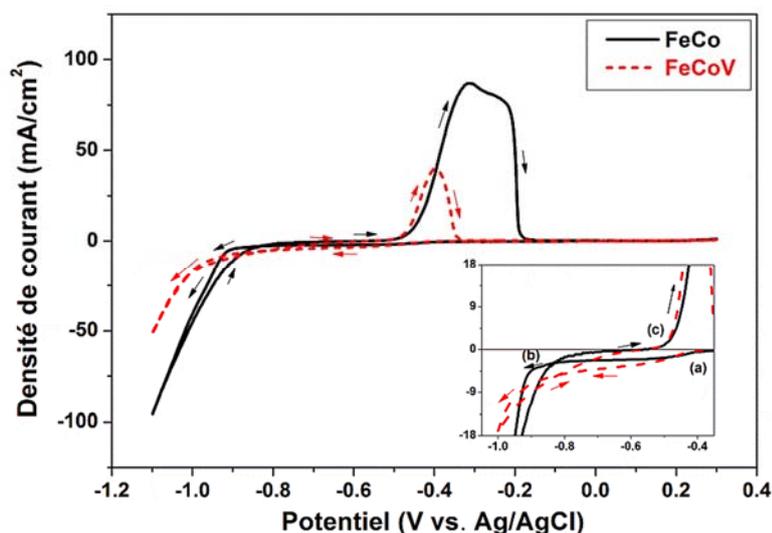


FIGURE IV.III.30. Voltammogrammes enregistrés sur une électrode rotative en Pt (RDE) à un potentiel limite cathodique de -1.1 V vs. Ag/AgCl dans des bains de **fer-cobalt** et **fer-cobalt-vanadium** ($[VO^{2+}] = 0.03\text{mol/L}$). Vitesse de rotation : 250 tr/min ; vitesse de balayage : 20 mV/s.

À partir d'un potentiel de -0.9 V, on note une augmentation significative du courant liée à la réduction simultanée des ions Fe^{2+} , Co^{2+} et H^+ dans le bain fer-cobalt (courbe noire).

En présence des ions vanadium, cette augmentation du courant n'apparaît qu'à environ -0,95 V (courbe rouge). Ce décalage vers les potentiels plus cathodiques, peut-être expliqué par la présence d'ions d'un métal moins noble, le vanadium. On pourrait donc attribuer l'augmentation du courant à la réduction simultanée des ions Fe²⁺, Co²⁺, VO²⁺ et/ou V³⁺ (ou VHO²⁺) et H⁺. Aux potentiels plus négatifs (E < -1 V), le courant augmente de façon exponentielle dans les deux bains avec une vitesse moins importante dans le bain fer-cobalt-vanadium (courbe en tiret rouge). Ce comportement est attribué à la présence des ions vanadium dans le bain fer-cobalt-vanadium qui semble bloquer les sites de réduction des ions métalliques constituant l'alliage. En effet, dans la région des potentiels inférieurs à -1 V, les courants enregistrés dans les solutions à blanc contenant 0.005 mol/L et 0.05 mol/L d'acide ascorbique étaient approximativement de mêmes valeurs, ce qui était expliqué par un même taux de décharge d'ions H⁺ libre et de la réduction du solvant, les seuls phénomènes possibles en absence d'ions métalliques électroactifs. La différence dans les vitesses de réduction entre les deux bains est donc essentiellement due à la présence des ions vanadium. Enfin, lors du balayage retour, on note l'apparition d'un pic d'oxydation dans chacun des deux voltammogrammes à partir d'un même potentiel d'environ -0.5 V. Ces pics d'oxydation présentent une intensité nettement moins importante dans le cas du bain Fe-Co-V que dans celui de Fe-Co.

Selon le diagramme de *Pourbaix*, le mécanisme d'obtention du vanadium métallique est assez complexe car il suppose plusieurs mécanismes intermédiaires (réduction de V(III) en V(II), puis de V(II) en V). Une estimation du potentiel standard du couple V(II)/V (calculé de proche en proche à partir des enthalpies libres des différentes espèces intermédiaires) donne une valeur d'environ -1.37 V/Ag/AgCl⁵³. Comme précisé précédemment, dans le cas de notre présent travail, les dépôts obtenus à des potentiels très cathodiques présentent souvent des zones noires, signature de la présence d'oxydes de vanadium. Seuls les dépôts obtenus à des potentiels pas très cathodiques (-1 à -1.1 V) avaient un aspect métallique brillant. Il est clair dans ce cas, que le dépôt de vanadium dans nos conditions opératoires doit être régi par un mécanisme impliquant une complexation avec les ions Fe²⁺ ou Co²⁺, tel que ça a déjà été reporté ultérieurement.

Compte tenu de l'étude voltamétrique, nous avons essayé d'estimer le rendement du dépôt cathodique dans ce bain complet Fe-Co-V en fonction du potentiel de dépôt. Nous avons

procédé de la même manière que dans l'étude des dépôts FeNi et FeCo, c'est-à-dire en effectuant des dépôts de 60 s à différents potentiels (de -1V à -1.3V), suivis à chaque fois d'une dissolution par application d'un potentiel anodique de (-0.4 V) (**Fig. IV.III.31-a**). Les valeurs de rendement obtenues sont illustrées sur la **figure IV.31-b**. On observe sur cette figure que l'augmentation du potentiel entraîne une augmentation du rendement cathodique de 25% à environ 65%. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues dans le bain fer-cobalt ce qui explique l'évolution des intensités de courant observée sur les deux courbes voltampérométriques enregistrées ci-dessus (**Fig. III.IV.30**).

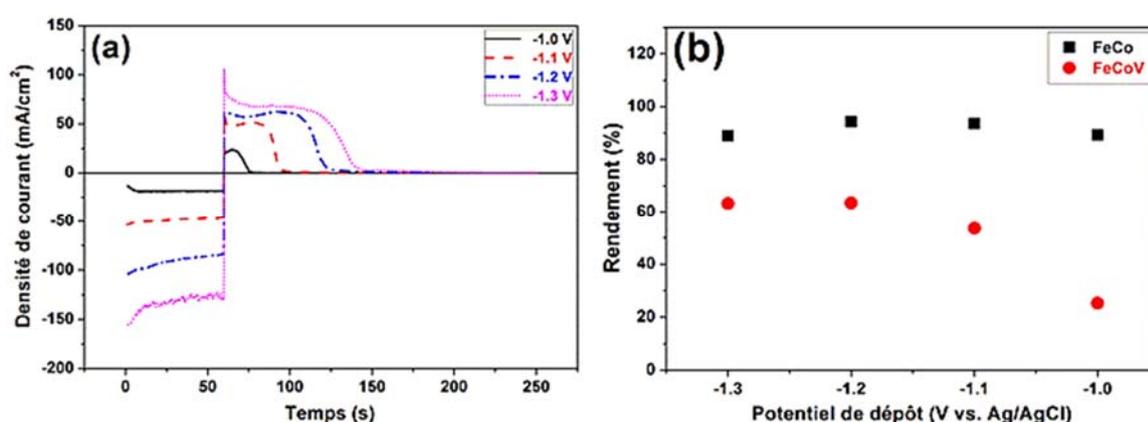


FIGURE IV.III.31. Courbes chronoampérométriques (a) et calcul du rendement cathodique (b) enregistrés sur une électrode rotative en Pt (250 rpm) à différents potentiels de dépôt de -1 V à -1,3 V vs. Ag/AgCl, dans le bain de fer-cobalt et/ou bain fer-cobalt-vanadium. $[VO^{2+}] = 0.03\text{mol/L}$.

IV.III.2.3 Influence de la concentration en ions vanadium sur la stœchiométrie des films $(FeCo)_{1-x}V_x$

Comme déjà évoqué dans la section précédente, les dépôts les plus brillants ont été obtenus à des potentiels pas très cathodiques (-1V, -1.1V). Par conséquent, pour se maintenir dans les mêmes conditions électrochimiques que dans le dépôt de l'alliage FeCo, nous avons fait le choix de réaliser les différents dépôts $(FeCo)_{1-x}V_x$ à un potentiel de -1 V, bien que le rendement de dépôt métallique ne soit pas le plus élevé. Plusieurs dépôts en couches minces de $(FeCo)_{1-x}V_x$ ont alors été réalisés à différentes concentrations en ions vanadium (0 - 0.05 mol/L). Tous les dépôts avaient un aspect métallique homogène. Les résultats de l'analyse quantitative obtenus par EDS sont illustrés sur la **figure IV.III.32**. Comme on peut l'observer, une augmentation de la concentration en ions vanadium de 0.01 mol/L à 0.05 mol/L entraîne une augmentation de

la teneur en V de 0.5 at.% à 3 at.% dans les films. Par ailleurs, L'ajout de vanadium dans les dépôts n'a pratiquement eu aucun effet sur la répartition des proportions du Fe et du Co qui ont toujours des fractions approximativement égales (± 2 at.%).

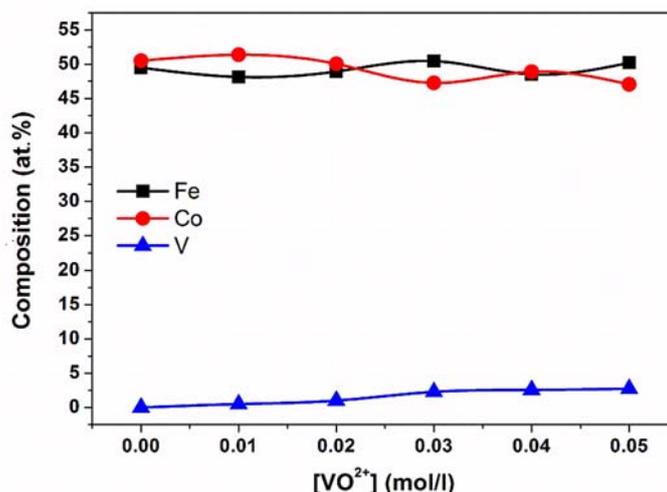


FIGURE IV.III.32. Effet de la concentration en ions vanadium sur la composition des films minces (FeCo)_{1-x}V_x ; substrat Ag, potentiel de dépôt -1 V/Ag/AgCl.

IV.III.2.4 Analyse structurale de l'alliage (FeCo)_{1-x}V_x (x = 0, 0.5, 1 et 2)

Dans le but d'étudier l'effet de l'ajout du vanadium sur les propriétés structurales de l'alliage FeCo, nous avons représenté sur la **figure IV.III.33** les diagrammes de diffraction de rayons X (DRX) obtenus en configuration θ - 2θ entre 30 et 90°, sur des films minces (FeCo)_{1-x}V_x (x=0, 0.5, 1 et 2 pour des concentrations allant de 0 mol/L à 0.03 mol/L en ions VO²⁺ respectivement). Comme on peut le constater, on observe toujours les pics de diffraction (110), (200) et (211) caractéristiques de la structure cubique centrée (*bcc*) observée pour les dépôts FeCo. Cependant, on voit bien sur les diffractogrammes que le pic caractéristique (200) disparaît au fur et à mesure que la quantité du vanadium augmente dans le dépôt. Par ailleurs, on constate également un léger décalage dans la position des pics principaux (110) et (211) au fur et à mesure que la teneur en V dans le dépôt augmente. Pour mieux mettre en évidence ce décalage, nous avons représenté sur **la figure IV.III.34** les diffractogrammes centrés autour des pics (110) et (211). Un décalage vers les petits angles est nettement visible, surtout pour les pics (211). Ce résultat, peut s'expliquer par une expansion progressive du réseau cristallin dû à l'augmentation progressive des atomes de vanadium en insertion/substitution.

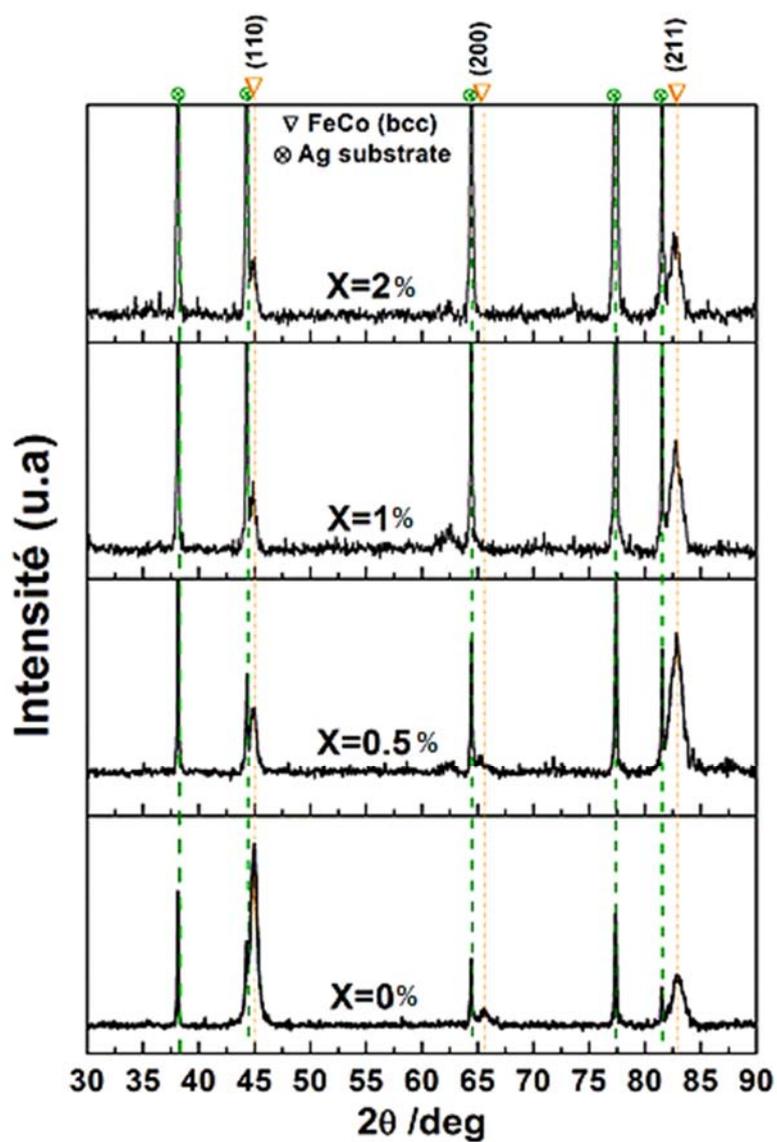


FIGURE IV.III.33. Diffractogrammes des films minces $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ obtenues à différentes teneurs en V.

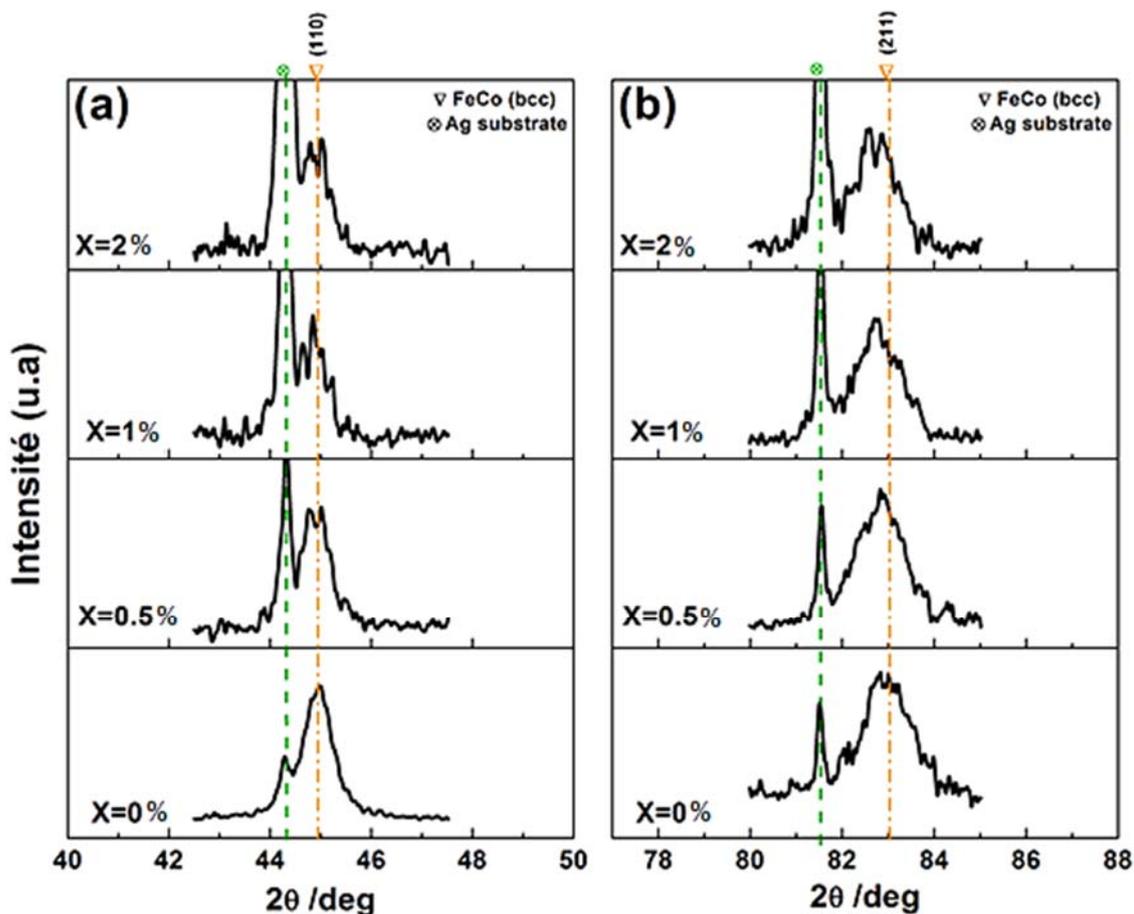


FIGURE IV.III.34. Diffractogrammes centrés autour des pics caractéristiques (110) et (211) des films minces (FeCo)_{1-x}V_x obtenus à différents teneurs en V.

La détermination des microcontraintes (ϵ) et de la taille des cristallites (D_c) en fonction de la quantité de vanadium dans les dépôts (FeCo)_{1-x}V_x a été effectuée grâce au logiciel HigtScore à partir du pic caractéristique (110). Les résultats de cette évolution sont illustrés sur la **figure IV.III.35**. On observe une augmentation rapide de la taille des cristallites de 11 nm à 14 nm lorsque la teneur en vanadium passe de 0 à 1 at.%, suivie d'une stabilisation pour le dépôt à 2 at.% en V. A cette évolution dans la taille des cristallites correspond une réduction graduelle des micro-contraintes de 0.9% à 0.7% avec l'augmentation de la quantité de V, suivi d'une stabilisation pour le dépôt à 2 at.% en V.

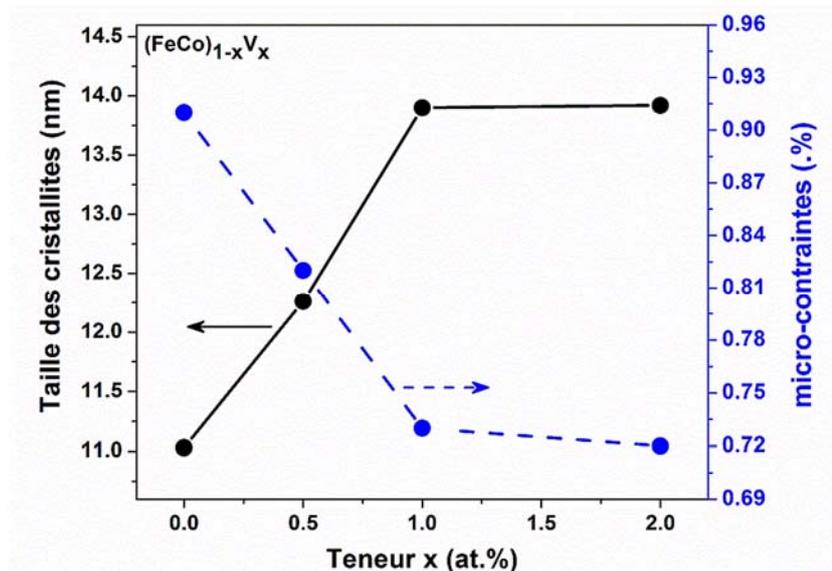


FIGURE IV.III.35. Taille du grain et micro-contraintes déterminée à partir des pics (110) en fonction de la teneur en vanadium.

L'évolution de la taille des cristallites dans nos alliages $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ en fonction du taux d'insertion/substitution du vanadium dans la maille pourrait s'expliquer par le fait que le rayon atomique du V est plus grand ($r_V = 135$ pm) par rapport au Co et Fe ($r_{Co} = 125$ pm, $r_{Fe} = 127$ pm). Au-delà d'une certaine concentration de vanadium, le taux d'insertion/substitution limite serait atteint ce qui pousserait les atomes de vanadium à migrer dans les joints de grains stabilisant ainsi la taille des grains. Toutes ces modifications dans les propriétés structurales peuvent induire des variations dans les propriétés magnétiques de l'alliage ^{12,13}.

IV.III.2.5 Propriétés magnétiques

Comme pour l'analyse structurale, des mesures magnétiques ont été effectuées pour évaluer l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la quantité de vanadium dans les alliages. Nous avons représenté sur la **figure IV.III.36-a**, une superposition des cycles d'hystérésis des différents dépôts $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ ($x=0, 0.5, 1$ et 2) mesurés à température ambiante selon la configuration parallèle ($H_{app} //$ au plan de la couche). Nous avons reporté sur la **figure IV.III.36-b** l'évolution correspondante de la coercivité (H_c) et de la rémanence (m_r/m_s).

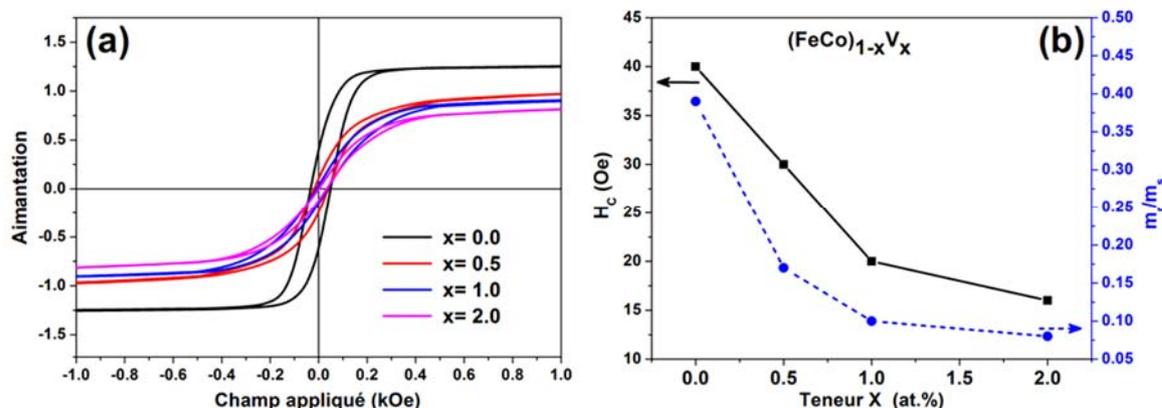


FIGURE IV.III.36. Courbes d'hystérésis (a) et variation de la coercivité parallèle et de la rémanence en fonction de la longueur pour les (b) des films minces (FeCo)_{1-x}V_x à différentes teneurs (x), le champ extérieur étant appliqué parallèlement aux films minces.

Comme on peut le voir sur la **figure IV.III.36-a**, tous les cycles sont assez étroits caractérisant le comportement de matériaux magnétiques doux. On voit également que l'aimantation à saturation est inversement proportionnelle à l'augmentation de la teneur en vanadium dans les dépôts, ce qui est tout à fait prévisible vu que le vanadium est un élément non magnétique. De manière générale, une telle évolution a déjà été observée lorsque des éléments tels : W, Cr ...etc. sont ajoutés au dépôt FeCo⁵⁴⁻⁵⁷. On constate de l'évolution du champ coercitif et de la rémanence en fonction de la teneur en vanadium, illustrée sur la **figure IV.III.36-b**, une tendance décroissante de ces deux grandeurs avec le taux de vanadium. La diminution de H_c pourrait être expliquée par l'augmentation de la taille des cristallites accompagnée par la diminution des micro-contraintes dans les dépôts ce qui a pour effet de faciliter le déplacement des parois.

IV.III.3 Synthèse et caractérisation du réseau de nanofils (FeCo)_{1-x}V_x

Cette partie sera consacrée à la synthèse et caractérisation des alliages (FeCo)_{1-x}V_x de différentes teneurs en vanadium sous forme de nanofils dans les membranes d'alumine nanoporeuses. Les différents paramètres expérimentaux d'élaboration des couches minces ont été appliqués pour cette synthèse, à savoir une solution à pH=3 contenant 0.2 mol/L de CoCl₂, 0.15 mol/L de FeSO₄ et 0.01 à 0.05 mol/L de VOSO₄ ainsi qu'une tension d'électrodéposition de -1 V.

IV.III.3.1 Caractérisation MEB du réseau de nanofil $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$

La figure IV.III.37 (a) présente la caractérisation SEM-FEG en vue transversale d'un réseau de nanofils $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ imprégné dans une matrice d'alumine nanoporeuse. Une image en face avant après élimination partielle de la partie supérieure de l'oxyde poreux est également présentée sur la (Fig. IV.III.37-b). Ces images renseignent, comme pour les dépôts de nanofils FeCo et FeNi, d'un remplissage presque complet des pores et d'une longueur très homogène des nanofils. L'image en face avant nous informe également de la régularité du diamètre des nanofils qui mesurent approximativement 75-80 nm, soit environ le même diamètre que les pores de la membrane utilisée, ce qui nous permet de considérer que les fils sont parfaitement cylindriques.

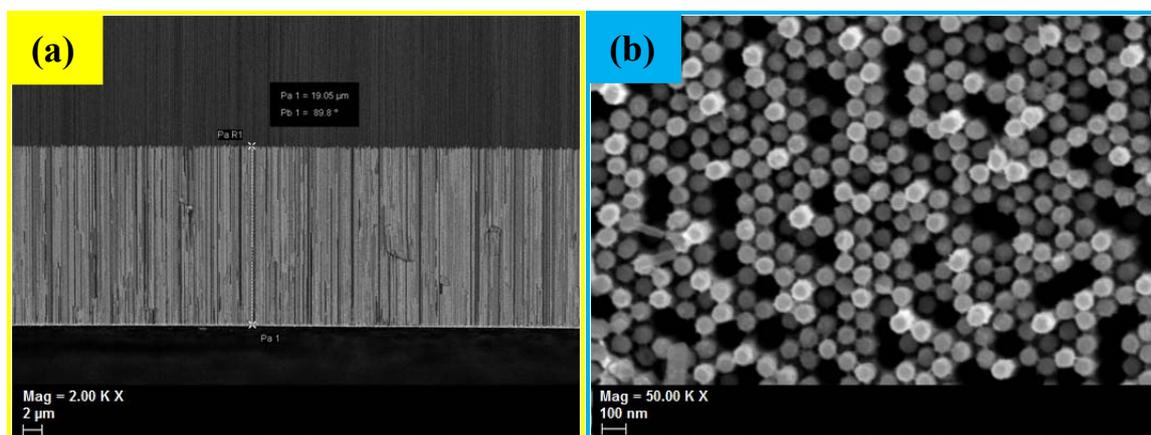


FIGURE IV.III.37. Images SEM-FEG en coupe transversale (a) et en face avant après élimination partielle de la membrane d'alumine remplie de nanofils FeCoV (b).

IV.III.3.2 Evaluation de la composition des nanofils en fonction de la concentration en ions vanadium

Une analyse chimique par microanalyse X (EDS) a été effectuée pour les différents échantillons dans le but de vérifier la stœchiométrie des nanofils électrodéposés. Par souci de vérifier l'état de l'homogénéité le long des nanofils, nous avons pointé différentes zones entre le bas des nanofils et le haut des nanofils. Les estimations quantitatives obtenues sont représentées sur la figure IV.III.38-(a,b).

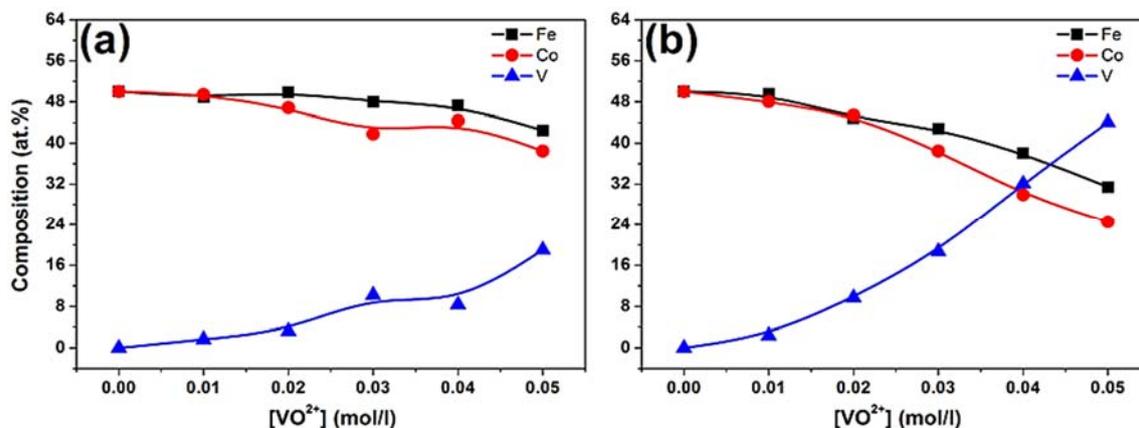


FIGURE IV.III.38. Effet de la concentration en ions vanadium sur la composition des nanofils FeCoV ; (a) bas des nanofils et (b) haut des nanofils. Substrat AAO.

Nous observons dans un premier temps, une teneur en V très différente de ce qui a été enregistré en couches minces. En effet, celle-ci est nettement plus élevée dans les nanofils et présente une répartition inhomogène le long des fils. L'augmentation de la quantité de vanadium ainsi que la différence dans sa teneur entre le bas et le haut des fils (le haut des fils est plus riche en V) est d'autant plus importante que la concentration en ions vanadium dans le bain augmente. Ce résultat peut être expliqué par une cinétique d'électrodéposition du vanadium différente dans un milieu confiné à l'intérieur des nanopores comparée à la cinétique de dépôt sur un substrat plan. Il est à noter que les teneurs en éléments Fe et Co restent pratiquement équiatomiques, notamment pour des concentrations en ions vanadium inférieures à 0.03 mol/L, au-delà de cette concentration on constate un léger écart à la composition équiatomique avec une teneur légèrement plus riche en fer. On peut conclure que les ions vanadium n'ont pas d'effet sur le comportement de la codéposition anormale des éléments du groupe de fer (cas du FeCo).

Compte tenu de cette analyse chimique par EDS et des problèmes d'homogénéité en composition le long des fils, nous avons poursuivi le reste des analyses (structurales et magnétiques) uniquement sur les nanofils élaborés avec 0.01 et 0.02 mol/L en ions vanadium.

IV.III.3.3 Analyse structurale

Nous précisons ici qu'on définit les échantillons choisis par la formule $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ suivie entre parenthèses de la concentration du bain de dépôt en ions vanadium et ce en raison de l'inhomogénéité en composition entre le haut et le bas des fils. Nous précisons aussi, que l'échantillon $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ (0.01 mol/L) n'a pas pu être caractérisé par DRX en raison de la taille très réduite de l'échantillon et donc du très faible signal obtenu. La magnétométrie a néanmoins été utilisée pour suivre l'évolution des propriétés magnétiques de ce dernier.

La **figure IV.III.39** présente les spectres de DRX étendus (2θ entre 40 et 90°) ainsi que la déconvolution du pic principal (110) (2θ entre 42 et 47°) des deux échantillons FeCo et FeCoV (0.02 mol/L) avant et après un recuit à 300 °C pendant 20h sous ultra vide. Rappelons que la teneur en vanadium dans cet échantillon varie de 4 at.% à 9 at.% entre le bas des fils et le haut des fils.

On relève la présence de deux pics de diffraction (110) et (211) avant et après recuit à des valeurs 2θ respectives de 45° et 83°. Ces pics sont caractéristiques de la phase FeCo cubique centrée (*bcc*). Le troisième pic (200) attendu à environ 65° n'est pas visible comme pour l'alliage binaire FeCo en couche mince. L'ajout de l'élément V dans les dépôts de nanofils FeCo va induire un léger décalage des pics caractéristiques (110) et (211) vers les petits angles et ce avant recuit (**Fig. IV.III.39 (a,b)**). Ceci indique une légère expansion de la maille cristalline, donc une probable insertion/substitution du vanadium ajouté comme dans le cas des couches minces. Le calcul de la taille des cristallites ainsi que les micros contraintes dans les conditions de non recuit, montre une stabilité dans la taille des grains (de 16 à 16.4 nm) et une stabilité également dans les micros contraintes (de 0.63 à 0.61 %) pour les dépôts FeCo et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ (0.02 mol/L) respectivement. Ce résultat est en accord avec ce qui a été obtenu ci-dessus sur les couches minces pour lesquelles on observe une stabilité dans la taille des grains et dans les micro-contraintes pour des teneurs en vanadium supérieures à 1%.

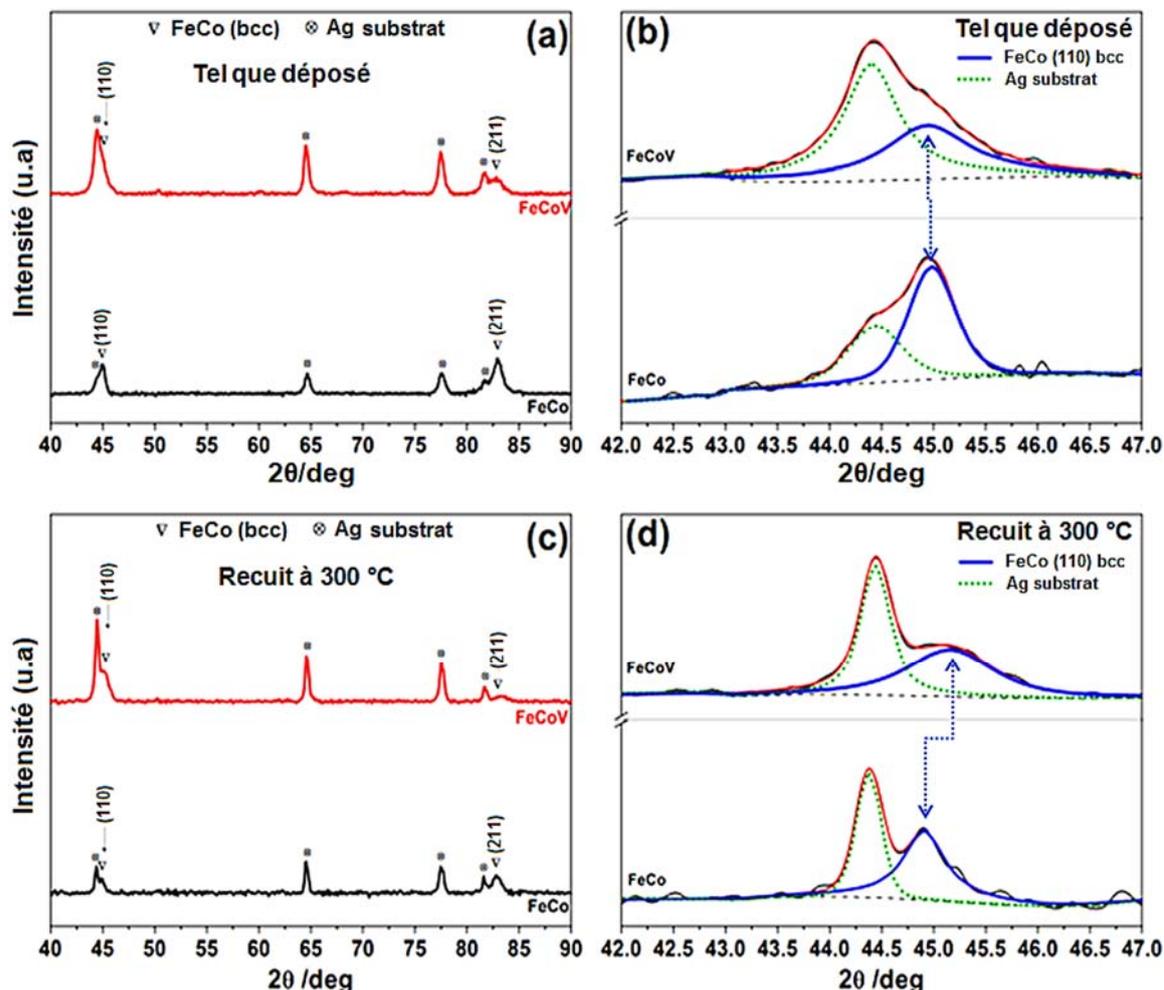


FIGURE IV.III.39. Modèles (a,c) et déconvolution du pic 110 (b,d) des spectres XRD des FeCo et (FeCo)_{1-x}V_x (0.02 mol/L) avant (a,b) et après (c,d) recuit à 300°C pendant 20 h.

Après recuit à 300 °C pendant 20h, nous observons une nouvelle tendance de décalage des pics de diffraction. Tel qu'on l'a noté dans la partie I concernant le dépôt FeCo, le pic (110) est légèrement décalé vers les petits angles tandis que le même pic correspondant au dépôt (FeCo)_{1-x}V_x (0.02 mol/L) est décalé vers les plus grands angles (**Fig. IV.III.39 (c,d)**). Notons également que le recuit des nanofils (FeCo)_{1-x}V_x (0.02 mol/L) induit une forte diminution dans la taille des cristallites (de 16.4 à 8.4 nm) et une forte augmentation dans les contraintes (de 0.61 % à 1.19 %). Ces résultats montrent un comportement différent des dépôts FeCo et FeCoV. Dans le cas des nanofils FeCo le recuit induit une légère expansion de la maille ; par contre dans le cas des nanofils FeCoV, on note plutôt une contraction de la maille cristalline. Plusieurs hypothèses pourraient être énoncées : cette

contraction de la maille pourrait s'expliquer en premier lieu par le fait que le vanadium inséré initialement à l'intérieur de la maille FeCo rediffuse après recuit à l'extérieur de la maille cristalline probablement vers les joints de grain. La deuxième possibilité pourrait être attribuée à la distorsion de la maille cristalline *bcc* sous l'effet du recuit de 20 h à 300 °C. En effet, tel que nous l'avons énoncé dans l'introduction, l'alliage équiatomique FeCo (et même FeNi) peut présenter une transition ordre-désordre à la température de 320°C, de la maille cubique vers une maille tétragonale de la structure *L10*⁵⁸⁻⁶³. Cependant cette transition déjà observée dans les météorites, ne peut s'obtenir par des techniques conventionnelles (les temps de recuits nécessaires étant trop longs). D'après la littérature, deux méthodes pourraient favoriser la transition de la phase *bcc* vers la phase tétragonale *L10* (*bct*) : *i*) soit appliquer une contrainte uniaxiale au réseau FeCo *bcc* par le biais d'une épitaxie par exemple, *ii*) soit par l'ajout d'un troisième élément tel que le vanadium à la structure FeCo⁶³. Dans notre présent travail, l'ajout du vanadium plus le recuit a probablement induit une légère distorsion de la maille *bcc*, cette distorsion n'a pas abouti à la formation de la phase *L10*, probablement parce que le temps de recuit n'était pas encore suffisant.

IV.III.3.4 Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques réalisées à température ambiante visent à évaluer les propriétés magnétiques de trois alliages FeCo et (FeCo)_{1-x}V_x (0.01 & 0.02 mol/L) pour lesquels la teneur en vanadium varie entre le bas et le haut des fils de 2 à 4% pour le FeCo_{1-x}V_x (0.01 mol/L) et de 4 à 9% pour FeCo_{1-x}V_x (0.02 mol/L) et ce, avant et après recuit à 300 °C pendant 20 h.

La **figure IV.III.40 (a-c)** compare les courbes d'hystérésis normalisées mesurées pour un champ magnétique externe appliqué parallèlement (*H*//) (courbe noire) et perpendiculairement (*H*⊥) (courbe rouge) à l'axe des fils des nanofils (FeCo)_{x-1}V_x (0, 0.01 et 0.02 mol/L) avant recuit. Par souci de comparaison, nous avons également représenté les cycles correspondant aux nanofils FeCo dans les mêmes conditions. Comme nous le constatons, les cycles correspondant aux nanofils FeCo et (FeCo)_{x-1}V_x (0.01 mol/L) sont très similaires avec des courbes parallèles et perpendiculaires très proches et une saturation atteinte pour des champs externes d'environ 6000 kOe. Comme

on l'a expliqué dans les parties I et II précédentes, les termes d'énergie liés à l'anisotropie de forme (qui tend à orienter les moments magnétiques selon l'axe des fils) et à l'interaction dipolaire (qui tend à orienter les moments magnétiques perpendiculairement au fils) doivent être très proches. Les cycles correspondant aux nanofils (FeCo)_{x-1}V_x (0.02 mol/L) (**figure IV.III.40-c**) montrent cependant un comportement différent. En effet, les cycles en parallèle et en perpendiculaire sont très différents vu qu'en configuration parallèle nous avons un cycle presque carré avec une saturation atteinte à environ 2030 kOe, alors qu'en configuration perpendiculaire nous avons une courbe typique d'une direction difficile aimantation avec une saturation atteinte à environ 7000 kOe. Ce comportement montre que l'énergie d'anisotropie qui tend à maintenir les moments magnétiques parallèlement à l'axe des fils, est nettement prépondérante dans le cas de ce réseau de nanofils. Il faut noter ici que ce comportement est cohérent avec les données de la littérature qui stipulent que l'ajout d'une quantité élevée de vanadium dans les composés FeCo (V>5%), induirait un comportement magnétique semi-dur de ces matériaux⁶⁴⁻⁶⁷.

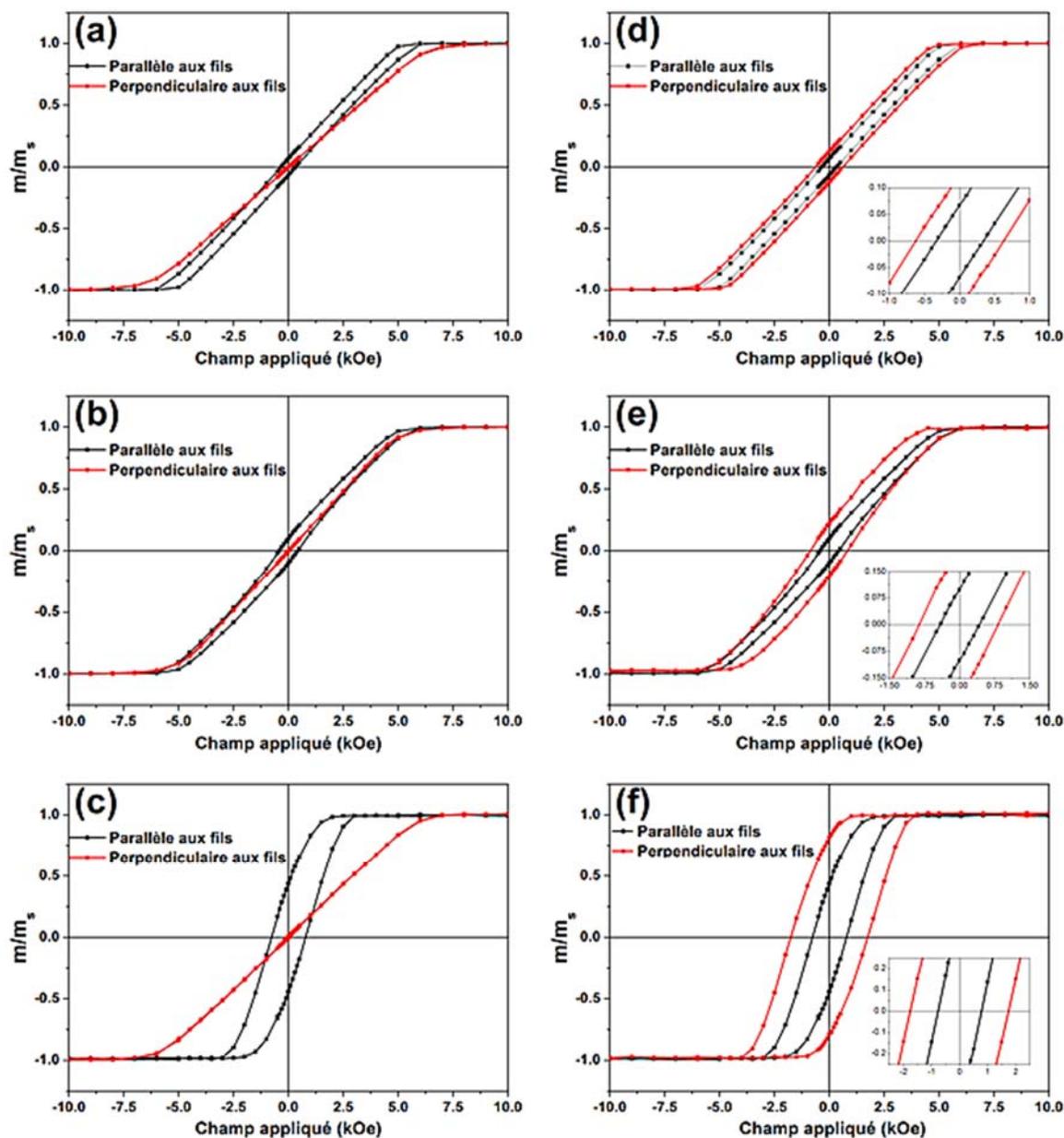


FIGURE IV.III.40. Courbes d'hystérésis des nanofils de FeCo et FeCoV obtenus à différentes concentrations en ions $\text{VO}^{(II)}$: (a,d) 0 mol/L, (b,e) 0.01 mol/L, (c,f) 0.02 mol/L; avant (a,b,c) et après (d,e,f) recuit à 300 °C pendant 20h; le champ extérieur étant appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des fils.

L'évolution des cycles d'aimantation après recuit pour un champ appliqué parallèlement à l'axe des fils est illustrée sur la **figure IV.III.40 (d-f)** pour les trois différents alliages FeCo, $(\text{FeCo})_{x-1}\text{V}_x$ (0.01 et 0.02 mol/L). L'effet du recuit se traduit principalement par un élargissement des cycles d'hystérésis dont l'effet est plus marqué dans le cas du réseau de nanofils $(\text{FeCo})_{x-1}\text{V}_x$ (0.02 mol/L). Les **figures IV.III.41-a** et **IV.III.41-b** présentent l'évolution du champ coercitif ainsi que de la rémanence en fonction de la concentration

du bain en ions vanadium avant et après recuit. On constate que le champ coercitif augmente de 340 Oe pour FeCo à 770 Oe pour (FeCo)_{x-1}V_x (0.02 mol/L) avant recuit, alors qu'il augmente de 640 Oe pour FeCo jusqu'à 1750 Oe pour (FeCo)_{x-1}V_x (0.02 mol/L) après recuit. La rémanence passe de 0.07 pour FeCo à 0.44 pour (FeCo)_{x-1}V_x (0.02 mol/L) avant recuit, alors qu'elle passe de 0.12 à 0.8 après recuit. Ce comportement d'augmentation de la coercivité et de la rémanence avec l'ajout de vanadium est cohérent avec les résultats obtenus dans la partie étude structurale, où on a constaté une forte diminution dans la taille des cristallites suivie d'une forte augmentation dans les micro-contraintes, et une contraction de la maille cristalline attribuée soit à la diffusion du vanadium vers les joints de grains, soit à la déformation de la maille *bcc*. Tous ces effets vont contribuer à bloquer le déplacement des parois et par conséquent à rendre le retournement des moments magnétiques plus difficile. D'après la littérature, le mécanisme de durcissement de la phase FeCoV, contenant 8-20 at.% en V (appelé vicalloys en anglais), n'est pas complètement élucidé à l'heure actuelle. Certains facteurs possibles de durcissement peuvent être envisagés tels que : *i*) le piégeage des parois des domaines magnétiques par des précipités non magnétiques, *ii*) l'apparition d'une anisotropie de forme de la phase *bcc*, *iii*) l'apparition d'une anisotropie induite par les contraintes, *iv*) l'apparition d'une anisotropie induite par des précipités de la phase tétragonale⁶³⁻⁶⁷.

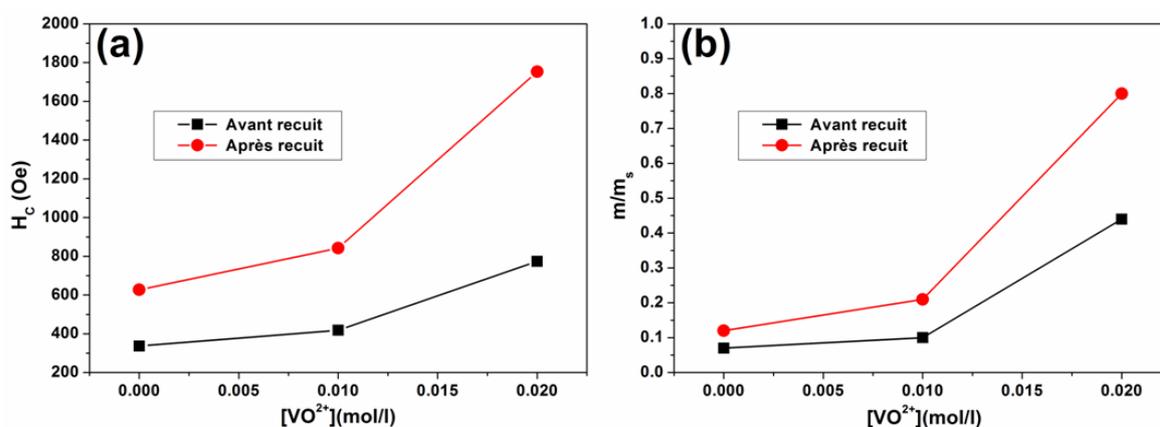


FIGURE IV.III.41. Variation de la coercivité (a) et de la rémanence (b) en fonction de la concentration en ions VO²⁺ pour les nanofils (FeCo)_{x-1}V_x avant et après recuit à 300 °C pendant 20 h.

IV.III.4 Conclusion

Dans la troisième et dernière partie de ce travail, nous avons présenté une étude sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliages ternaires $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ qui sont très peu élaborés par voie électrochimique et jamais, selon notre recherche bibliographique, en forme de nanofils. Cette étude est loin d'être complète en raison du comportement électrochimique très complexe et très mal connu du vanadium dans un milieu aqueux. Les résultats présentés se résument aux propriétés physico-chimiques et magnétiques qui se sont avérées très intéressantes.

Les principaux résultats obtenus sont résumés comme suit ;

↪ Les dépôts d'alliages $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ obtenus lors des essais préliminaires ont tendance à être brillants et d'aspect métallique lorsqu'une augmentation de la concentration en acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), agent réducteur fort, est effectuée.

↪ L'observation visuelle et l'analyse par UV-visible des solutions de vanadium en fonction de la concentration en $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, a mis en évidence la présence des ions V à l'état d'oxydation (III) lorsque la concentration de l'acide ascorbique augmente. La présence de ces ions V(III) semble favoriser un dépôt plutôt métallique de l'alliage $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ contrairement à ce qui a été obtenu lorsque des ions VO^{2+} (i.e. V(IV)) sont présents en solution.

↪ Selon l'étude électrochimique par voltamétrie cyclique, les alliages $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ ont un comportement similaire à l'alliage binaire FeCo, pour des teneurs faibles en vanadium, avec un décalage vers les potentiels plus cathodiques, ce qui est une conséquence de l'ajout d'un élément plus électronégatif.

↪ Les rendements calculés sont plus faibles en comparaison à ceux obtenus pour l'alliage FeCo.

↪ Le dépôt de couches minces de l'alliage $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ a montré des dépôts d'aspect métallique et brillant avec des teneurs en V allant de 0.5 à 3 at.% selon les concentrations utilisées allant de 0.01 mol/L à 0.05 mol/L en ions vanadium.

↪ L'analyse par DRX des dépôts $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ en couches minces a montré un décalage progressif des pics de diffraction vers les petits angles avec l'augmentation de la teneur en vanadium dans le dépôt, signe d'une expansion progressive de la maille cristalline par

insertion/substitution de l'additif V dans le réseau cristallin.

↪ Les courbes d'hystérésis magnétiques ont montré une diminution de l'aimantation et de la coercivité avec l'augmentation de la quantité de V dans les dépôts.

↪ Le dépôt des nanofils (FeCo)_{1-x}V_x a montré un comportement d'électrodéposition différent pour le vanadium par rapport aux couches minces ; en effet, des teneurs très élevées en V sont obtenues sans pour autant modifier le caractère équiatomique des éléments Fe et Co, lorsque la concentration en ions vanadium est inférieure à 0.02 mol/L. Au-delà de 0.02 mol/L, la composition des éléments principaux de l'alliage (Fe et Co) s'écarte de la stœchiométrie équiatomique. Par ailleurs, on a noté une forte inhomogénéité dans la teneur en vanadium le long des nanofils d'autant plus que la concentration du bain en ions vanadium est importante.

↪ L'analyse structurale a montré une même structure cristalline *bcc* pour les deux alliages FeCo et (FeCo)_{1-x}V_x (0.02 mol/L) avec des pics caractéristiques (110) et (211). L'ajout du vanadium a pour effet un léger décalage vers les petits angles signature d'une légère expansion de la maille cristalline, comme dans le cas des couches minces.

↪ Un recuit à 300 °C a apporté un changement considérable de la maille ; en effet le pic (110) de l'alliage (FeCo)_{1-x}V_x (0.02 mol/L) a été décalé vers les grands angles, signature d'une compression de la maille cristalline attribuée soit à la rediffusion du vanadium initialement inséré dans la maille vers les joints de grains, soit à la distorsion de la maille *bcc*.

↪ Les caractérisations magnétiques ont montré des comportements très intéressants. L'ajout d'une quantité de vanadium importante (> à 5 at.%) va induire une coercivité très élevée et une anisotropie magnétique importante qui maintient les moments magnétiques selon l'axe des fils. Une telle augmentation de la coercivité et de l'anisotropie magnétique avec l'augmentation de la quantité de V nous permet de qualifier cet alliage de matériaux à caractère magnétique dur favorable pour l'enregistrement perpendiculaire.

Références bibliographiques :

1. E. Gómez, E. Pelaez, E. Vallés. Electrodeposition of zinc+iron alloys I. Analysis of the initial stages of the anomalous codeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 469 (2), 139–149.
2. F.R. Bento, L.H. Mascaro. Analysis of the initial stages of electrocrystallization of Fe, Co and Fe-Co alloys in chloride solutions. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13 (4), 502–509.
3. J.O. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochimica Acta* **1961**, 4 (2–4), 325–361.
4. W.C. Grande. Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron I. Experimental. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (3), 669–674.
5. W.C. Grande. Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron II. Modeling. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (3), 675–681.
6. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys Vol. 1 and 2 Academic Press Inc, New York, 1963.
7. N. Zech. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: I. Experimental Results. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (8), 2886–2891.
8. N. Zech. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: II. Mathematical Model. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (8), 2892–2900.
9. H. Dahms, I.M. Croll. The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1965**, 112 (8), 771–775.
10. C. Frantz. Synthèse électrochimique de nanofils de Bi₂Te₃ dans des matrices poreuses en polycarbonate. thesis, Metz, **2011**.
11. R. Inguanta, S. Piazza, C. Sunseri. Influence of the electrical parameters on the fabrication of copper nanowires into anodic alumina templates. *Applied Surface Science* **2009**, 255, 8816–8823.
12. E.M. Palmero, R. Salikhov, U. Wiedwald, et al. Enhanced magnetocrystalline anisotropy of Fe₃₀Co₇₀ nanowires by Cu additives and annealing. *Nanotechnology* **2016**, 27 (36), 365704.
13. T. Burkert, L. Nordström, O. Eriksson, O. Heinonen. Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93 (2), 027203.
14. E.F. Rauch, M. Véron. Automated crystal orientation and phase mapping in TEM. *Materials Characterization* **2014**, 98, 1–9.
15. M. Vázquez, K. Pirota, J. Torrejón, D. Navas, M. Hernández-Vélez. Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, 294 (2), 174–181.
16. I. Shao, M.W. Chen, R.C. Cammarata, P.C. Searson, S.M. Prokes. Deposition and Characterization of Fe_{0.55}Co_{0.45} Nanowires. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (11), D572–D576.
17. J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, et al. Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires. *Phys. Rev. B* **2009**, 80 (18), 184424.
18. S.L. Lim, F. Xu, N.N. Phuoc, C.K. Ong. Length dependence of coercivity in CoFe₂ nanowire arrays with high aspect ratios. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 505 (2), 609–612.
19. J. Alonso, H. Khurshid, V. Sankar, et al. FeCo nanowires with enhanced heating powers and

- controllable dimensions for magnetic hyperthermia. *Journal of Applied Physics* **2015**, 117 (17), 17D113.
20. S. Samanifar, M. Alikhani, M. Almasi Kashi, A. Ramazani, A.H. Montazer. Magnetic alloy nanowire arrays with different lengths: Insights into the crossover angle of magnetization reversal process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 430, 6–15.
 21. A. Ramazani, V. Asgari, A.H. Montazer, M. Almasi Kashi. Tuning magnetic fingerprints of FeNi nanowire arrays by varying length and diameter. *Current Applied Physics* **2015**, 15 (7), 819–828.
 22. G.C. Han, B.Y. Zong, P. Luo, Y.H. Wu. Angular dependence of the coercivity and remanence of ferromagnetic nanowire arrays. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (11), 9202–9207.
 23. N. Mansouri, N. Benbrahim-Cherief, E. Chainet, et al. Electrodeposition of equiatomic FeNi and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2020**, 493, 165746.
 24. M. Almasi Kashi, A. Ramazani, F. Es'haghi, S. Ghanbari, A.S. Esmaeily. Microstructures and magnetic properties of as-deposited and annealed Fe_xCo_{1-x} alloy nanowire arrays embedded in anodic alumina templates. *Physica B: Condensed Matter* **2010**, 405 (12), 2620–2624.
 25. X. Lin, G. Ji, T. Gao, et al. Ultrafine Fe–Co nanowires: Fabrication and heat treatment influence on the structure and magnetic properties. *Solid State Communications* **2011**, 151 (22), 1708–1711.
 26. D.H. Qin, L. Cao, Q.Y. Sun, Y. Huang, H.L. Li. Fine magnetic properties obtained in FeCo alloy nanowire arrays. *Chemical Physics Letters* **2002**, 358 (5–6), 484–488.
 27. R.S. Sundar, S.C. Deevi. Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties. *International Materials Reviews* **2005**, 50 (3), 157–192.
 28. V.D. Jović, R.M. Zejnilović, A.R. Despić, J.S. Stevanović. Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry. *Journal of Applied Electrochemistry* **1988**, 18 (4), 511–520.
 29. W.E.G. Hansal, B. Tury, M. Halmdienst, M.L. Varsányi, W. Kautek. Pulse reverse plating of Ni–Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes. *Electrochimica Acta* **2006**, 52 (3), 1145–1151.
 30. E. Gómez, R. Pollina, E. Vallés. Nickel electrodeposition on different metallic substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 386 (1–2), 45–56.
 31. S. Hessami, C.W. Tobias. A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (12), 3611.
 32. K.Y. Sasaki, J.B. Talbot. Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths. II. Modeling. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (1), 189.
 33. K.Y. Sasaki. Electrodeposition of Binary Iron-Group Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142 (3), 775.
 34. D.M. Dryden, T. Sun, R. McCormick, et al. Anomalous Deposition of Co-Ni Alloys in Film and Nanowire Morphologies from Citrate Baths. *Electrochimica Acta* **2016**, 220, 595–600.
 35. Á. Llavona, L. Pérez, M.C. Sánchez, V. de Manuel. Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe–Ni alloys in nanopores. *Electrochimica Acta* **2013**, 106, 392–397.

PARTIE III : L'ALLIAGE FER-COBALT-VANADIUM

36. K. Ersching, E.A. Isoppo, M.A. Tumelero, A.D.C. Viegas, A.A. Pasa. Uniformity and homogeneity of Fe X Ni 100–X nanowires electrodeposited in nanoporous alumina. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2017**, 104, 124–132.
37. O. Dragos, H. Chiriac, N. Lupu, M. Grigoras, I. Tabakovic. Anomalous Codeposition of fcc NiFe Nanowires with 5–55% Fe and Their Morphology, Crystal Structure and Magnetic Properties. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, 163 (3), D83–D94.
38. S.D. Leith. Characterization of Ni[sub x]Fe[sub 1–x] (0.10 < x < 0.95) Electrodeposition from a Family of Sulfamate-Chloride Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146 (4), 1431.
39. N.V. Myung, K. Nobe. Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (3), C136.
40. M. Almasi Kashi, A. Ramazani, S. Doudafkan, A.S. Esmaeily. Microstructure and magnetic properties in arrays of ac electrodeposited Fe x Ni1–x nanowires induced by the continuous and pulse electrodeposition. *Appl. Phys. A* **2011**, 102 (3), 761–764.
41. T. Waeckerle, L. Coutu, M. Leroy, L. Chaput, H. FRAISSE. Iron-cobalt alloy, in particular for electromagnetic actuator mobile core and method for making same. WO2001086665A1, November 15, 2001.
42. D. Gautard, G. Couderchon, L. Coutu. 50-50 CoFe alloys: Magnetic and mechanical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1996**, 160, 359–360.
43. M. Thuvander, M. Abraham, A. Cerezo, G.D.W. Smith. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron–nickel alloys. *Materials Science and Technology* **2001**, 17 (8), 961–970.
44. F. Ebrahimi, H. Li. Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni–Fe alloys. *Scripta Materialia* **2006**, 55 (3), 263–266.
45. G. COUDERCHON, "Alliages fer-nickel et fer-cobalt", Techniques de l'ingénieur, traité Génie électrique, D2130
46. I. Shao, P.M. Vereecken, C.L. Chien, R.C. Cammarata, P.C. Searson. Electrochemical Deposition of FeCo and FeCoV Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (3), C184.
47. B.Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe. Aqueous electrodeposition of iron group–vanadium binary alloys. *Electrochimica Acta* **2005**, 50 (22), 4335–4343.
48. M. Schwartz, B.Y. Yoo, K. Nobe. Aqueous Electrodeposition and Mechanism of Iron Group-Vanadium Ternary Alloys. *ECS Trans.* **2011**, 33 (34), 19.
49. J. Gussone, C.R.Y. Vijay, J. Haubrich, K. Milicevic, B. Friedrich. Effect of vanadium ion valence state on the deposition behaviour in molten salt electrolysis. *J Appl Electrochem* **2018**, 48 (4), 427–434.
50. D.W. Ernst, M.L. Holt. Cathode Potentials during the Electrodeposition of Molybdenum Alloys from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1958**, 105 (11), 686.
51. M. Schwartz, N.V. Myung, K. Nobe. Electrodeposition of Iron Group-Rare Earth Alloys from Aqueous Media. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151 (7), C468.
52. R.D. Noce, A.V. Benedetti, M. Magnani, et al. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co–Fe–W alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 611, 243–248.
53. M.J.N. Pourbaix, N. de Zoubov. Atlas d'équilibres électrochimiques; Gauthier-Villars, Paris, **1963**.

54. R.M. Bozorth. Ferromagnetism; Van Nostrand, New York, **1951**.
55. CW. Chen, Magnetism and metallurgy of soft magnetic Materials. New York: Dover Publications, 1986.
56. R.S. Sundar, S.C. Deevi. Influence of alloying elements on the mechanical properties of FeCo-V alloys. *Intermetallics* **2004**, 7–9 (12), 921–927.
57. K. Kawahara, M. Uehara. A possibility for developing high strength soft magnetic materials in FeCo-X alloys. *J Mater Sci* **1984**, 19 (8), 2575–2581.
58. A. Makino, P. Sharma, K. Sato, et al. Artificially produced rare-earth free cosmic magnet. *Scientific Reports* **2015**, 5 (1), 1–8.
59. T. Kojima, M. Mizuguchi, K. Takanashi. Growth of L10–FeNi thin films on Cu(001) single crystal substrates using oxygen and gold surfactants. *Thin Solid Films* **2016**, 603, 348–352.
60. N. Bordeaux, A.M. Montes-Arango, J. Liu, K. Barmak, L.H. Lewis. Thermodynamic and kinetic parameters of the chemical order–disorder transformation in L10 FeNi (tetrataenite). *Acta Materialia* **2016**, 103, 608–615.
61. L. Zhang, L. Liu, S. Ishio. Investigation of magnetic anisotropy and magnetization process of tetragonal distorted FeCo multilayer films. *Materials Letters* **2015**, 160, 238–241.
62. I. Khan, J. Hong. Potential rare earth free permanent magnet: interstitial boron doped FeCo. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47 (41), 415002.
63. T. Hasegawa, T. Niibori, Y. Takemasa, M. Oikawa. Stabilisation of tetragonal FeCo structure with high magnetic anisotropy by the addition of V and N elements. *Sci Rep* **2019**, 9 (1), 1–9.
64. S.W. Fackler, V. Alexandrakis, D. König, et al. Combinatorial study of Fe-Co-V hard magnetic thin films. *Sci Technol Adv Mater* **2017**, 18 (1), 231–238.
65. M. Oron, S. Shtrikman, D. Treves. Study of Co-Fe-V Permanent Magnet alloys (vicalloys). *J Mater Sci* **1969**, 4 (7), 581–591.
66. I. Joffe. Magnetic hardening and anomalous behaviour of Vicalloy. *J Mater Sci* **1974**, 9 (2), 315–322.
67. G. Pourroy, S. Läkamp, S. Vilminot. Stabilization of iron-cobalt alloy isomorphous of α -Mn in a metal ferrite composite. *Journal of Alloys and Compounds* **1996**, 244 (1–2), 90–93.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Les progrès connus dans le domaine de l'enregistrement magnétique sont liés au développement des nouvelles nanostructures magnétiques et à la maîtrise des techniques de leur fabrication, leur manipulation et leur caractérisation de pointe. Cette progression se traduit par l'augmentation significative de la densité de stockage de l'information.

Les nanofils, qui appartiennent à la nouvelle classe de matériaux presque unidimensionnels, présentent des propriétés physiques et chimiques uniques associées à leur géométrie hautement anisotrope. Ils suscitent, pour ce qu'ils sont, un grand intérêt en tant que matériaux pour l'enregistrement magnétique perpendiculaire haute densité. Parmi les principaux types de nanofils introduits dans les médias d'enregistrements magnétiques, nous citons les nanofils à base de métaux de transition 3d : fer, cobalt et nickel. Ces éléments ainsi que leurs alliages qui s'ordonnent de manière ferromagnétique à température ambiante ont une température de *Curie* et une perméabilité magnétique élevée ainsi qu'une forte aimantation à saturation, ce qui leur permet de contribuer de manière efficace au développement des supports magnétiques d'enregistrement perpendiculaire. Ces métaux, considérés toujours d'actualité, rencontrent un nouveau succès extraordinaire grâce à la découverte de la phase ordonnée *L1₀*, qui procure aux alliages FeCo et FeNi une anisotropie magnétocristalline des plus élevées.

C'est donc dans le but de participer à ces défis relatifs au développement de nouveaux dispositifs d'enregistrement magnétique perpendiculaire que le présent travail a été proposé. Les objectifs principaux fixés étaient :

- la synthèse et caractérisation de nanofils d'alliages FeNi et FeCo, intégrés dans des supports nanoporeux par la méthode d'électrodéposition.
- l'étude de l'ajout du vanadium (V) comme troisième élément dans les alliages, pour étudier son effet sur la structure cristalline et les propriétés magnétiques.
- Nous avons également accordé un intérêt particulier à la conception et caractérisation des membranes d'alumine nanoporeuses qui ont servi de support pour la croissance des nanofils.

Le manuscrit a été divisé en quatre chapitres qui abordent chacun dans l'ordre : une étude bibliographique au sujet des systèmes étudiés et leurs propriétés, une étude des méthodes et des outils expérimentaux et de caractérisation, présentation des matrices d'alumine nanoporeuses et des procédures expérimentales de fabrication ainsi que les résultats obtenus et, enfin, l'élaboration et la caractérisation des nanofils ferromagnétiques.

Au cours du premier chapitre, nous avons établi une revue bibliographique sur la base des objectifs tracés, ce qui nous a permis essentiellement de comprendre quelques aspects sur l'évolution des propriétés physico-chimiques et magnétiques des alliages FeNi et FeCo ainsi que sur les processus mis en jeu lors de leur élaboration par la méthode électrochimique utilisée dans le cadre de ce travail. En effet, nombreux sont les travaux qui ont été publiés au sujet de ces alliages, fréquemment obtenus par la méthode d'électrodéposition et ce, en forme de couches minces et de nanofils. Dans ces recherches, les études n'ont pas uniquement porté sur leurs propriétés magnétiques très appréciables, mais également sur le phénomène de la codéposition anormale, connue dans les alliages du groupe du fer. Ce phénomène a toujours été au centre des discussions notamment sur l'évaluation des causes d'un tel comportement qui peut avoir une grande influence sur la composition finale des dépôts et, par conséquent, sur leur comportement magnétique. Ce phénomène a été le plus souvent discuté dans la littérature lors de l'analyse des dépôts obtenus en couches minces, mais très peu considéré dans le cas des dépôts obtenus sous forme de nanofils. Par ailleurs, la documentation bibliographique nous a permis également de situer l'état de l'art et de faire le point sur les propriétés de ces deux alliages lorsque leur structure cristalline est de type tétragonale-*L10*. Cette structure, d'un vif intérêt, leur apporte une constante d'anisotropie magnétocristalline des plus importantes pour approcher les valeurs enregistrées sur les matériaux durs les plus performants à base de terres rares et ce, avec l'avantage d'une induction à saturation parmi les plus élevées. Nous avons vu que plusieurs approches pouvaient être adoptées pour permettre à ces alliages, à la base doux, de se procurer cette propriété de matériaux semi-durs à durs. Parmi celles étudiées et approuvées à l'échelle du laboratoire, nous avons retenu la technique du rajout d'un troisième élément tel le W, N, Cr, V ...etc. Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu le vanadium comme élément d'ajout. D'après les données thermodynamiques tirées de l'Atlas des équilibres de *Pourbaix*, le dépôt du vanadium par la méthode électrochimique dans les milieux aqueux est très complexe, voire impossible. C'est la raison pour laquelle,

contrairement au nombre de travaux publiés sur l'électrodéposition des alliages FeNi et FeCo, seuls quelques rares travaux ont été publiés au sujet de l'électrodéposition des alliages ternaires FeCoV ou binaires FeV, CoV et NiV sous la forme de couches minces. Par ailleurs, à notre connaissance, aucune publication ne traite de leur électrodéposition sous la forme de nanofils. L'optimisation des conditions d'électrodéposition des alliages à base de vanadium dans un milieu aqueux, représente donc pour nous un point-clé, qui pourra permettre l'accès aux propriétés recherchées des alliages ferromagnétiques à forte anisotropie magnétocristalline.

Le cœur de cette thèse repose sur des mesures et des procédés de fabrication électrochimiques qui s'appuient sur le bon choix des conditions d'élaboration que nous avons sélectionné grâce à l'étude bibliographique. Cette méthode d'élaboration nécessite des procédés et des ajustements techniques préalables que nous avons bien pris en compte. Diverses techniques de caractérisation non destructives, adaptées à ces systèmes complexes, ont été utilisées pour compléter les expériences électrochimiques, notamment, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à transmission (TEM), la diffraction des rayons X (DRX) et les mesures d'aimantation (VSM). La confrontation de ces diverses méthodes nous a conduits à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et des résultats obtenus. Nous avons exposé dans le chapitre deux, toutes ces techniques de mise en œuvre et de caractérisations électrochimiques, physicochimiques et magnétiques utilisées.

Le chapitre trois de ce manuscrit constitue une part très importante du travail accompli, puisqu'il est dédié dans son intégralité à la mise en œuvre des membranes d'alumine nanoporeuses dans lesquelles nos alliages ont pris leur forme de nanofils. Ce chapitre a permis, dans sa première partie, de développer une synthèse des méthodes et conditions de fabrication ainsi qu'une synthèse des propriétés des membranes nanoporeuses hautement ordonnées qui permettent la mise en forme de réseaux de nanofils magnétiques aux géométries variées et contrôlées. Dans cette partie, nous avons présenté le procédé d'anodisation électrochimique, dont la mise en œuvre est simple et à faible coût, et souligné la fiabilité et la reproductibilité de cette technique en exposant quelques résultats de la littérature. Dans la seconde partie, nous avons réalisé une étude expérimentale sur l'influence de quelques paramètres d'élaboration, tirés de la synthèse bibliographique,

sur les caractéristiques géométriques des membranes ainsi que l'étude de deux méthodes d'élimination de la couche barrière afin d'établir un contact électrique pour l'utilisation des membranes en tant qu'électrode de travail, lors du dépôt par voie électrochimique des nanofils envisagés dans ce projet. Les principaux résultats obtenus dans cette partie expérimentale sont dans l'ordre :

- ↪ Dans le cadre des essais d'amélioration de la structure morphologique des membranes d'alumine poreuses obtenues sur l'aluminium commercial (i.e. 99.5 %), une anodisation de ce dernier, à 40 V dans l'acide oxalique (0.5 mol/L, 1^{ère} et 2^{ème} anodisation de 17 h et 5 h à une température de 17 °C) a été réalisée. L'essai a pour résultat, des membranes nanoporeuses avec une régularité et une ouverture de pores qui s'améliorent en fonction des différents traitements effectués pour l'aluminium avant l'anodisation (polissage mécanique, polissage électrochimique et recuit à 500 °C sous atmosphère d'argon hydrogéné pendant 3 h).
- ↪ L'essai d'anodisation sur de l'aluminium ultra pur (i.e. 99.999%), dans les mêmes conditions que ci-dessus, montré une régularité de pores nettement plus importante que celle obtenue sur de l'aluminium commercial en procédant uniquement au polissage mécanique de la surface de l'aluminium. C'est donc ce type d'aluminium que nous avons retenu pour la suite de l'étude.
- ↪ Pour permettre un contact électrique entre la couche nanoporeuse et l'électrode métallique, on a dû procéder à l'élimination de la couche barrière isolante. Pour cela deux méthodes avaient été testées : *i*) La première a consisté à faire diminuer le potentiel d'anodisation progressivement jusqu'à une valeur finale suffisamment faible de 5 V. Dans ce cas, nous avons montré que la couche barrière subit une perforation sous forme de ramifications, de tailles de pores aléatoires, qui s'étendent sur une épaisseur d'environ 600 nm. *ii*) La deuxième méthode a consisté en un processus classique d'élimination de la couche barrière par un traitement chimique pendant 30 min dans une solution d'acide phosphorique à 5 wt.% chauffé à 35 °C. Ce procédé a permis une élimination complète de la couche barrière avec une ouverture homogène des pores. La première méthode a donné lieu à des nanofils de longueurs irrégulières, alors que la deuxième méthode a donné lieu à des nanofils de longueurs régulières.

Enfin, nous avons, au cours du quatrième et dernier chapitre, présenté les résultats relatifs aux alliages FeCo, FeNi et FeCo_(1-x)V_x que nous avons élaborés sous forme de couches minces et de nanofils. Nous nous sommes fixé l'objectif d'obtenir des réseaux de nanofils de diamètres et de longueurs uniformes et contrôlés, vu l'impact direct de la morphologie de ces fils sur leurs propriétés physico-chimiques et, par conséquent, sur leurs propriétés magnétiques. Ceci nous a également permis de pouvoir comparer les résultats des différents matériaux entre eux. Ce chapitre a été divisé en trois parties portant chacune sur un alliage. L'étude portant sur l'ajout du vanadium comme troisième élément aux alliages binaires a été réalisée uniquement sur le système FeCo en raison de sa stabilité et reproductibilité en composition chimique.

i) Les principaux résultats obtenus sur l'alliage binaire FeCo (partie I) sont résumés comme suit :

- ↪ L'estimation des rendements de dépôt cathodiques a révélé de bons rendements allant jusqu'à 94% dans la gamme des potentiels appliqués.
- ↪ L'analyse chimique des films minces FeCo obtenus à différents potentiels et à différents rapports de concentration a révélé un léger caractère de codéposition anormal. Parallèlement, l'analyse en composition des couches minces et des nanofils a montré une même teneur 50/50 en éléments, une teneur obtenue dans des conditions identiques avec un bain de concentration [Fe²⁺]= 0.2 mol/L et [Co²⁺]= 0.15 mol/L et un potentiel de -1 V/Ag/AgCl. La composition des nanofils est homogène tout le long des fils, même pour les fils les plus longs (27 µm).
- ↪ La caractérisation par diffraction des rayons X des dépôts nanofils a mis en évidence la présence des pics caractéristiques (110) et (211) de la phase cristalline *bcc* de l'alliage FeCo et ce, avant et après le traitement de recuit réalisé à 300 °C sous ultra vide pendant 20 h. Ce traitement avait cependant induit une extension du réseau cristallin ainsi qu'une légère diminution de la taille des cristallites et une augmentation des micro-contraintes. Cette structure a été confirmée par l'analyse TEM réalisée sur des nanofils isolés. Cette technique de caractérisation approfondie a de plus mis en évidence des cristallites plutôt allongées le long de l'axe des fils.
- ↪ Enfin, les mesures magnétiques obtenues sur les réseaux de nanofils ont révélé que l'axe de facile aimantation était orienté selon la direction de croissance des fils

avec un champ coercitif et une rémanence qui diminue avec l'augmentation de la longueur des nanofils. Les nouvelles mesures après le traitement de recuit ont révélé une augmentation du champ coercitif que l'on a attribué à l'augmentation locale de l'anisotropie de forme et de l'anisotropie magnétoélastique.

ii) Les principaux résultats portant sur la synthèse et la caractérisation de l'alliage FeNi (partie II) sont résumés comme suit:

- ↪ L'estimation du rendement de dépôt cathodique a donné des valeurs allant de 78% à 32% lorsque le potentiel passe de -1 V à -1.1 V. Ces rendements sont faibles par comparaison à l'alliage FeCo et cela a été interprété par une probable passivation du dépôt métallique l'empêchant de se redissoudre lors de la phase anodique. Ce résultat était en accord avec la forme des pics d'oxydation qui diminuaient avec la diminution de la limite cathodique de -1 à -1.1 V.
- ↪ L'analyse chimique par EDS des couches minces obtenues à différents potentiels et différents rapports de concentration a démontré comme résultats, une forte dépendance de la répartition des éléments constituant l'alliage avec le potentiel appliqué et avec la concentration en ions métalliques. Par ailleurs, ces analyses ont révélé un caractère de codéposition anormal de l'alliage FeNi beaucoup plus marqué que dans le cas de l'alliage FeCo. La stœchiométrie équiatomique 50/50 ne peut être obtenue que pour des rapports de concentration $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+} = 0,04/0,2$ mol/L et $0,02 / 0,2$ mol/L et ce à des potentiels cathodiques élevés de -1,3 V et de -1,2 V respectivement.
- ↪ Les résultats d'analyse EDS obtenus sur des réseaux de nanofils élaborés dans les mêmes conditions de mise en œuvre que les couches minces de composition équiatomique 50/50, ont révélé des compositions très différentes de la stœchiométrie équiatomique. Ces analyses ont mis en évidence une diminution spectaculaire du phénomène de la codéposition anormale. La stœchiométrie 50/50 dans les nanofils n'a pu être obtenue qu'en augmentant la concentration des ions Fe^{2+} dans le bain. Pour un potentiel appliqué de -1V, un rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ de $0,06 / 0,2$ mol/L a été utilisé pour obtenir des fils de composition équiatomique. Néanmoins, une légère inhomogénéité en composition a été observée le long de l'axe de croissance, notamment pour les fils les plus longs qui montrent une teneur en Fe plus importante en leurs sommets.

- ↪ L'analyse structurale par DRX a indiqué que l'alliage FeNi avait pour phase une structure *bcc* avant recuit et une phase mixte *bcc* et *fcc* après recuit. Nous avons attribué cette transformation de phase à la ré-homogénéisation de la composition lors des recuits. Par ailleurs, l'évaluation des paramètres cristallographiques du FeNi et sa comparaison aux nanofils FeCo a révélé un comportement différent, à savoir une légère croissance dans la taille des grains suivie d'une légère décroissance dans les micro-contraintes. Ce résultat a été attribué à une présence de lacunes laissées par des bulles d'hydrogène ayant été évacuées lors des recuits, ce qui a permis une mobilité plus facile des grains dans les nanofils FeNi.
- ↪ Les mesures magnétiques ont indiqué un axe de facile aimantation dirigé le long de l'axe de croissance des nanofils. Nous avons tout de même constaté que l'interaction dipolaire était non négligeable, du fait de la superposition des deux courbes parallèle et perpendiculaire dans le cas des nanofils ayant 21 μm de long. Quant à l'évolution de la coercivité et de la rémanence, une stabilité est remarquée pour les deux longueurs de 7 et 21 μm suivie une augmentation importante lorsque la longueur passe à 28 μm . Cette évolution a été attribué à l'inhomogénéité du dépôt (augmentation du Fe) qui a induit une augmentation de l'aimantation à saturation et, par conséquent, une augmentation de champs d'anisotropie effective. Enfin, les mesures magnétiques effectuées sur les nanofils de 21 μm de long recuits (à 300°C, sous ultra vide, pendant 20 h) par application d'un champ externe dans la direction de l'axe de facile aimantation, n'ont révélé qu'une légère augmentation de la coercivité du matériau contrairement à ce qui a été observé avec l'alliage FeCo de même longueur.

La comparaison des résultats obtenus sur ces deux systèmes a révélé que les alliages binaires FeCo et FeNi, bien que très proches chimiquement, ont un comportement de codéposition anormal différent et par conséquent des comportements magnétiques différents. L'alliage FeCo ayant montré plus d'homogénéité en composition, notamment dans sa forme nanofils, a été choisi pour l'étude de l'effet du rajout du vanadium. Une analyse détaillée du bain électrochimique, par spectroscopie UV-visible, ainsi qu'une analyse de la qualité des dépôts obtenus a permis de se situer sur la composition du bain à privilégier (notamment la concentration de l'acide ascorbique à utiliser), ainsi que le potentiel de réduction à appliquer pour obtenir des dépôts ternaires $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ d'aspect

brillants et métalliques.

iii) Les principaux résultats obtenus sur le système $FeCo_{(1-x)}V_x$ (partie III) sont résumés ci-dessous :

- ↪ Les premiers dépôts d'alliages $(FeCo)_{1-x}V_x$ obtenus lors des essais préliminaires réalisés dans pratiquement les mêmes conditions de dépôt que l'alliage FeCo, soit les mêmes concentrations en ions Fe^{2+} et Co^{2+} et même potentiel (-1 V) avec en plus la présence des ions vanadium, a un aspect brillant et métallique seulement lorsque la concentration en acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) (agent réducteur) passe de 0.005M à 0.05M (soit 10 fois plus élevée). La présence en plus grande quantité de l'acide ascorbique dans le bain a permis de réduire les ions V(IV) en ions V(III), tel qu'il a été observé par les analyses UV-Visible du bain. Cet effet a permis de faciliter l'obtention d'un dépôt métallique $(FeCo)_{1-x}V_x$.
- ↪ L'étude réalisée par voltammétrie cyclique dans le bain complet fer-cobalt-vanadium, comparée à celle effectuée sur l'alliage FeCo, a montré une légère différence lors de l'ajout des ions vanadium dans le bain : *i*) un décalage vers les potentiels plus cathodiques a été observé, conséquence de l'ajout d'un élément plus électronégatif, c'est-à-dire le V ; *ii*) une diminution dans l'intensité du pic de dissolution dans la phase anodique, signature d'une diminution du rendement de dépôt cathodique quand le vanadium est ajouté à la solution.
- ↪ L'analyse EDS des dépôts $(FeCo)_{1-x}V_x$ obtenus en fonction de la concentration en ions vanadium dans le bain a révélé une augmentation de la teneur en V dans les dépôts avec l'augmentation de la concentration ionique correspondante. Des teneurs en vanadium de 0.5 at.% à 3 at.% ont été obtenues pour des concentrations de 0.01 mol/L à 0.05 mol/L en ions vanadium dans le bain. Notons par ailleurs, que les alliages $(FeCo)_{1-x}V_x$ obtenus ont préservé la composition équiatomique des deux autres éléments Fe et Co et les dépôts ont gardé leur aspect métallique.
- ↪ Les analyses DRX effectuées ont montré que l'augmentation de la teneur en vanadium dans les dépôts entraînait un décalage progressif des pics de diffraction vers les petits angles. Ceci indique une expansion progressive de la maille cristalline due à l'insertion de l'additif V dans le réseau cristallin.
- ↪ L'analyse des courbes d'hystérésis magnétiques a montré une diminution de

l'aimantation et de la coercivité avec l'augmentation de la teneur en V dans les dépôts, ce qui est bien cohérent vu l'état non magnétique de ce dernier.

- ↪ Les résultats relatifs au dépôt de l'alliage $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ sous forme de nanofils ont montré un comportement d'électrodéposition différent pour le vanadium dans cette géométrie comparé aux couches minces. En effet, la teneur en V dans les alliages élaborés en nanofils est bien plus élevée (> 5 at%) comparée aux teneurs obtenus dans les couches minces dans les mêmes conditions (concentration du bain et potentiel appliqué). Notons que les teneurs en Fe et en Co dans les alliages ont gardé leur caractère équiatomique tant que la concentration en ions vanadium est inférieure à 0.02 mol/L. Au-delà de 0.02 mol/L, la composition des éléments principaux de l'alliage (Fe et Co) s'écarte de la stœchiométrie équiatomique. Par ailleurs, une forte inhomogénéité dans la teneur en vanadium le long des nanofils est remarquée d'autant plus que la concentration du bain en ions vanadium est importante ; à titre d'exemple dans l'alliage $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ (0.02 mol/L), la teneur en vanadium varie de 4 at.% à 9 at.% entre le bas des fils et le haut des fils.
- ↪ L'analyse structurale par DRX du dépôt $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ (0.02 mol/L) a révélé une même structure cristalline *bcc* que l'alliage binaire FeCo, avec les mêmes pics caractéristiques (110) et (211). Un léger décalage vers les petits angles a également été remarqué, signature d'une légère expansion de la maille cristalline, comme dans le cas des couches minces. Le traitement de recuit, effectué sous ultra vide à 300°C pendant 20h, a par contre apporté un changement considérable dans la maille. En effet le pic 110 a été décalé vers les grands angles, signe d'une compression de la maille cristalline. Deux propositions ont été données, *i*) soit il y a eu rediffusion du vanadium initialement inséré dans la maille vers les joints de grains, *ii*) soit il y a eu une distorsion de la maille *bcc*.
- ↪ Enfin, les caractérisations magnétiques ont montré des comportements tout à fait différents et très intéressants. L'ajout d'une quantité de vanadium importante (> 5 at%) a induit une coercivité très élevée et une anisotropie magnétique importante qui maintient les moments magnétiques selon l'axe des fils. Une telle augmentation de la coercivité et de l'anisotropie magnétique avec l'augmentation de la quantité de V, nous a permis de qualifier cet alliage comme étant un matériau à caractère magnétique dur favorable pour l'enregistrement perpendiculaire.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit fut une recherche complexe dans la mesure où elle constitue non seulement l'une des premières études sur le comportement du phénomène de la codéposition anormale des alliages du groupe de fer dans un milieu confiné, mais aussi l'une des premières ou plutôt la première à réaliser un dépôt de nanofils $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ par la méthode électrochimique. Les caractérisations physico-chimiques, structurales et magnétiques effectuées ont montré que ce système possède des propriétés très intéressantes.

Dans ce manuscrit, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'expertise acquise tout au long de ce travail en matière de contrôle des étapes de fabrication dans les membranes d'alumine nanoporeuses de trois alliages proches chimiquement. Cette étude a montré la difficulté de s'affranchir du phénomène de la codéposition anormale, lorsqu'un alliage équiatomique est souhaité et ce, quelle que soit la géométrie utilisée et a montré la difficulté de contrôler les propriétés du système FeNi contrairement au FeCo. Elle a également confirmé le caractère compliqué des processus de dépôt du vanadium dans les milieux aqueux et a soulevé quelques questions quant aux conditions de dépôt électrochimique des alliages ferromagnétiques à base de vanadium. Ces nouveaux matériaux sont prometteurs en matière de propriétés magnétiques à forte anisotropie et ouvrent des perspectives pour leurs applications, à l'échelle industrielle, dans les technologies de l'enregistrement magnétique perpendiculaire et autres.

PERSPECTIVES :

Les études traitées dans ce travail de thèse nous permettent d'ouvrir la voie sur plusieurs perspectives, notamment concernant les alliages ternaires FeCoV :

- Faire une étude chimique et électrochimique plus poussée des bains à base de vanadium pour comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'électrodéposition de l'alliage ternaire à base de vanadium.
- Faire des essais sur le rajout d'autres additifs dans le bain pour améliorer la qualité des dépôts, quelle que soit la teneur en vanadium rajoutée.
- Comprendre le processus de dépôt de ces alliages ternaires dans les milieux confinés tels que les membranes d'alumine, et comprendre les disparités dans les compositions obtenues entre les couches minces et nanofils.
- Tester d'autres modes de dépôt (dépôt pulsé) pour essayer de favoriser une composition homogène le long des nanofils.
- Compléter les études structurales et magnétiques sur les couches minces FeCoV avec des teneurs plus élevées en vanadium, que ce qui a été étudié dans le présent travail.
- Effectuer des caractérisations plus approfondies en TEM pour mieux comprendre les résultats DRX obtenus sur les nanofils FeCoV et comprendre la microstructure de ces alliages dans un milieu confiné.
- Effectuer des mesures d'aimantation en fonction de la température pour mieux comprendre l'augmentation de la coercivité dans les nanofils.
- Effectuer des recuits avec des temps encore plus élevés pour éventuellement favoriser la formation de la phase *L10*.

Résumé

Les nanomatériaux magnétiques permettent des avancées technologiques extraordinaires dans le domaine de l'enregistrement magnétique à haute densité. Dans ce contexte, les alliages ferromagnétiques équiatomiques FeNi et FeCo présentent des caractéristiques très intéressantes dont une forte aimantation à saturation, une haute perméabilité électrique et des températures de Curie élevées. Lorsque ces alliages sont élaborés sous forme de nanofils, ces matériaux peuvent présenter de plus une anisotropie magnétique perpendiculaire, en raison de la forte anisotropie de forme induite par le fort rapport d'aspect (longueur des nanofils/diamètre des nanofils). Par ailleurs, l'ajout de certains additifs tels que le vanadium, permet, au-delà d'une certaine concentration, d'augmenter de manière significative la coercivité des matériaux de type $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$.

L'auto-assemblage de ces alliages dans des membranes d'alumine nanoporeuses par électrodéposition constitue la voie d'accès que nous avons exploré durant ce travail de thèse. La première partie du travail réalisé consiste en l'élaboration de films minces de ces alliages à différentes conditions (concentrations ioniques, potentiel...) puis à leurs caractérisations, dans le but de cerner les meilleures conditions pour l'élaboration des alliages de composition équi atomique FeNi et FeCo. Par ailleurs, nous avons exploré les conditions d'électrodéposition des alliages ternaires $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$.

La deuxième étape a consisté à étudier les conditions d'élaboration des supports d'alumine nanoporeux, par anodisation électrochimique de plaquettes d'aluminium. Les caractérisations par microscopie électronique ont révélé des membranes de grande qualité avec des pores uniformes de 75 nm de diamètre environ.

Des nanofils FeNi et FeCo de différentes longueurs ont été élaborés et caractérisés. Les mesures magnétiques effectuées ont révélé, en général, une aimantation perpendiculaire pour l'ensemble des nanofils. L'étude de la coercivité en fonction de la longueur des nanofils, à température ambiante, a également été effectuée. Il a été observé que dans le cas des nanofils FeNi, le champ coercitif (H_C) augmente en fonction de la longueur des fils, alors que dans le cas des nanofils FeCo, H_C diminue. Cette différence de comportement a été attribuée aux légers changements de compositions observés dans les nanofils FeNi.

Des recuits à 300°C sous ultra vide (10^{-8} Torr) pendant 20h ont été effectués sur des nanofils FeNi, FeCo et $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$, il a été observé ce qui suit : dans le cas des nanofils FeNi l'augmentation de la coercivité n'est pas significative (H_C passe de 245 Oe à 279 Oe), alors que dans le cas des nanofils FeCo, H_C augmente de 337 Oe à 627 Oe. L'ajout de vanadium dans les nanofils FeCo a permis une augmentation plus significative de H_C , celui-ci passe de 774 Oe à 1753 Oe.

Mots clés : FeNi, FeCo, FeCoV, codéposition anormale, membranes d'alumine, nanofils, propriétés structurales, propriétés magnétiques.

Abstract

Magnetic nanomaterials have extraordinary properties that can be exploited in the high-density magnetic recording field. In this context, the equiatomic FeNi and FeCo ferromagnetic alloys exhibit very interesting characteristics, including strong saturation magnetization, high electrical permeability and high Curie temperatures. When these alloys are produced in the nanowires form, these materials can also exhibit a perpendicular magnetic anisotropy, due to the strong shape anisotropy induced by the high aspect ratio (length of the nanowires / diameter of the nanowires). Otherwise, the addition of certain additives such as vanadium, beyond a certain concentration, can significantly increase the coercivity of the $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ alloy.

The self-assembly of these alloys in nanoporous alumina membranes, by electrodeposition, is the path that we have explored during this thesis. The first part of the work carried out consisted in the development of thin films of these alloys under different conditions (ionic concentrations, potential, etc.) then in their characterizations, in order to identify the best conditions to elaborate equi-atomic FeNi and FeCo alloys. In addition, we have also explored the conditions for the electrodeposition of ternary $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ alloys.

The second step consisted in studying the conditions for producing nanoporous alumina supports, by electrochemical anodization of aluminum sheets. Characterizations by scanning electron microscopy revealed high-quality membranes with uniform pores (diameter of approximately 75 nm).

FeNi and FeCo nanowires with different lengths have been developed and characterized. The magnetic measurements revealed a perpendicular magnetization direction for all the nanowires. The coercive field (H_C) increases as a function of the length of the wires in the FeNi nanowires, whereas in the case of FeCo nanowires, H_C decreases. This difference in behavior has been attributed to the slight changes in composition observed in the FeNi nanowires.

Annealings at 300 °C under ultra-high vacuum (10^{-8} Torr) during 20 h were carried out on FeNi, FeCo and $(\text{FeCo})_{1-x}\text{V}_x$ nanowires, the following behaviors were observed: In the case of FeNi nanowires the coercivity increase just slightly from from 245 Oe to 279 Oe, whereas in the case of FeCo nanowires, H_C increases from 337 Oe to 627 Oe. The addition of vanadium in the FeCo nanowires allowed a more significant increase in H_C , from 774 Oe to 1753 Oe.

Key words: FeNi/FeCo/ $(\text{FeCo})_{100-x}\text{V}_x$ alloys, Anomalous codeposition, Anodic aluminum oxide, Nanowires, Structural and microstructural analysis, Magnetic properties.