

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTE DES SCIENCES

-----  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## MÉMOIRE

Présenté par

M<sup>elle</sup> MANSOURI Naima

Pour obtenir le Diplôme de

### MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Thème

**Cinétique d'Electrodéposition du Système Fe-Ni dans un Bain  
Sulfate**

Soutenu le 03/ 10 / 2013 devant le jury composé de :

Mr	KADRI Abdelaziz	Professeur-UMMTO	Président
Mme	BENBRAHIM Nassima	Professeur -UMMTO	Rapporteur
Mr	CHENNA Ali	Maitre-Assistant-UMMTO	Co-Rapporteur
Mme	MEZEGHRANE Lamia	Maitre de Conférences -A-UMMTO	Examinatrice

*A toute ma famille.*

*Vous êtes tous un peu dans chacune de ces  
pages.....et bien plus encore.*

## **Remerciements**

*Ce travail est pour moi un cheminement, de rencontres, de connaissances... mais surtout un rêve devenu réalité.*

*Le fait que le temps passe est une réalité objective, mais aussi une réalité qui peut être à la fois joyeuse et douloureuse ! ... C'est une constatation qui s'impose à chacun et à laquelle on ne peut échapper.*

*Ce temps que j'ai passé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, fut pour moi une expérience d'une valeur immense tant du point de vu scientifique qu'humain, en m'apprenant davantage sur les dépôts électrolytiques, ainsi que de véritables leçons d'amitié, de soutiens et de respects.*

*Je remercie la direction de m'avoir accueillie, ainsi que l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ces quelques mois.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance et mes profonds remerciements à Madame le Professeur **BENBRAHIM NASSIMA** pour avoir accepté de m'encadrer, et aussi pour m'avoir fait confiance malgré mes connaissances plutôt légères, et pour m'avoir guidée, encouragée et conseillée. Elle a fait preuve de patience et d'écoute, pour cela je lui exprime mon plus profond respect. J'espère avoir été à la hauteur de ses attentes! Je tiens également à la remercier pour le temps qu'elle a consacré pour le bon déroulement de cette thèse que ce soit au début, ou à la fin pour la rédaction, mais aussi et surtout pour la correction. Et puis merci pour m'avoir permis de découvrir l'univers extraordinaire des dépôts électrolytique. «Sachant que je ne pourrai jamais autant vous remercier!?»... Bref, ce fut un honneur Madame.*

*Je voudrais par ces quelques mots montrer ma reconnaissance à Mr **CHENNA ALI** co-rapporteur de cette thèse qui, avec patience ma initiée aux joies des manips et pour m'avoir appris à « bricoler ! ». Monsieur **CHENNA**, j'aimerais tellement faire comme vous. Votre professionnalisme restera pour moi un exemple.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur **KADRI AZIZ** pour l'attention et la patience qu'il a manifestées à mon égard durant mon stage de courte durée, et aussi pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de soutenance.*

*J'adresse également mes remerciements à Mme **MEZEGHRANE LAMIA**, MCA de l'Université de Mouloud Mammeri pour sa participation au jury, l'intérêt porté à ce modeste travail, ses observations et commentaires constructifs et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, je lui en suis très reconnaissante.*

*J'aimerais aussi remercier **BOUDINAR SALEM** pour sa disponibilité, il a toujours su trouver du temps pour suivre mes manipulations, et réparer certains de mes dégâts. Mes conditions de travail auraient sans doute été très différentes et beaucoup moins agréables.*

*Je tiens à remercier Mme **DJOUDE LYNDA** pour sa gentillesse, ses conseils, ses encouragements et pour son sourire au quotidien.*

*Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire, Mme **MOHALBI DALILA**, Mme **MELLIL BAYA** qui m'ont prêté main forte à diverses reprises, et pour toutes les réponses qu'elles m'ont apportées, merci beaucoup pour l'aide, sans oublier **NAIMA** et **SORAYA**.*

*Ma gratitude s'adresse également à Mr **MARZOUK TAHAR**, ingénieur du laboratoire, pour ses conseils et encouragements et Mr **AMIROUCHE SAÏFI**, ingénieur du MEB, pour m'avoir fait découvrir le monde nanométrique de mes petits échantillons. Merci pour les nanovoyages!*

*Je remercie également Mr **SAAL AMAR** pour m'avoir facilité certaines tâches. Merci pour le petit bureau à la salle informatique « mon petit refuge quand on n'a pas d'électricité au labo! », mais sur tout pour votre sympathie et bon humeur.*

*Chose promise, chose due, un grand grand merci à mes chouchous: **DJEMEL, MOHAMED, LYNDA, LIZA, SAMIA, MOURAD, M<sup>ED</sup> ACHOUR** et **NADIA** pour leur soutien, leur bonne humeur et leur compagnie durant mes années d'études, merci d'être là, d'exister de me faire partager toutes les choses que nous vivons ensemble, merci de pimenter ainsi mon existence de tous ces moments de joie et de bonheur.*

*« Hé la bas au fond ! » ces très beaux moments qu'on a partagés ensemble resteront inoubliables.*

*Rien que pour toi ma chère doudou, ces petites lignes qui cachent beaucoup d'amour, et d'amitié à la grandeur de l'univers. Merci pour tes encouragements, ton soutien, ta disponibilité pour mes pleurs et mes sourires. Tu me dois beaucoup. Ton amitié reste une valeur sûre et indispensable pour moi.*

*Pour finir je tiens à remercier vivement mon soutien sans faille : ma famille, surtout mes parents, ceux sans qui je n'aurais jamais arrivée jusqu'à ces lignes, qui ont toujours cru en moi, qui m'ont aidée à trouver ma voie, suivie et encouragée à faire les études qui me plaisaient et accompagnée dans les moments de doute. **MAMAN-PAPA**, pardonnez-moi de vous avoir fait peur en rentrant très souvent trop tard à la maison. Je tiens à vous présenter mes excuses pour les tâches non accomplies ou ma négligence durant ces six derniers mois, et pour mes absences de la maison. J'espère que ce n'est pas trop tard pour rattraper tout ces moments, vous me manquez tant. Mais chose est sûr, je ne cesse de penser à vous. Tendre **MAMAN**, merci pour ces tants de belles choses que je ne saurais citer toutes ici...*

*Enfin comme il n'est pas possible de citer toutes les personnes qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail je lance un remerciement général à toutes celles qui se reconnaîtront et aux autres ...*

**Table des matières**

Remerciements

Table des matières

Liste des figures et tableaux

Liste des abréviations

**Introduction générale.....1****Chapitre I : Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions.....4**

1. Introduction .....	5
2. Généralités sur le magnétisme et son origine .....	6
2.1 Différents types de comportements magnétiques de la matière .....	6
2.1.1 Diamagnétisme.....	6
2.1.2 Paramagnétisme .....	7
2.1.3 Ferromagnétisme.....	7
2.1.4 Antiferromagnétisme.....	7
2.1.5 Ferrimagnétisme.....	8
2.2 Cas particulier du ferromagnétisme.....	9
2.2.1 Cycle d'aimantation et grandeurs caractéristiques.....	9
2.2.2 Classification des matériaux ferromagnétiques.....	10
A. Matériaux durs .....	10
B. Matériaux doux.....	10
2.2.3 Anisotropie magnétique .....	11
A. Anisotropie magnéto-cristalline.....	11
B. Anisotropie de forme.....	12
C. Anisotropie de surface.....	12
D. Anisotropie magnéto-élastique.....	12
3. Matériaux magnétiques .....	12
3.1 Magnétisme localisé des terres rares .....	13
3.2 Magnétisme itinérant .....	13
3.3 Cas particulier du magnétisme des couches minces .....	13
3.3.1 Intérêt et propriétés des couches minces magnétiques.....	14

3.3.2 Méthodes d'élaboration.....	14
A. Méthodes physiques.....	14
B. Méthodes chimiques.....	15
4. Alliages magnétiques.....	15
4.1 Alliages Fe-Ni.....	16
4.1.1 Propriétés physico-chimiques du fer et du nickel .....	16
4.1.2 Structures cristallographiques-Diagramme de phase du système Fe-Ni.....	17
4.1.3 Phénomène de la codéposition anormale .....	18
4.2 Elaboration électrochimique et classification bibliographique des alliage Fe-Ni .....	19
4.2.1 Choix du bain électrolytique .....	20
4.2.2 Paramètres influençant le dépôt .....	21
A. Effet des divers additifs.....	21
B. Effets et importance du substrat.....	22
C. Effet de la concentration d'ions métalliques.....	24
5. Conclusion.....	26
Références.....	27
<b>Chapitre II : Outils théoriques et expérimentaux.....</b>	<b>30</b>
1. Introduction .....	31
2. Eléments théoriques d'électrochimie.....	31
2.1 Quelques définitions en électrochimie. Rappels préliminaires.....	31
2.1.1 Chaîne électrochimique.....	31
2.1.2 Potentiel d'électrode.....	33
2.1.3 Polarisation et Surtension.....	34
2.1.4 Interface chargé métal/solution .....	34
A. Formation de la double couche.....	35
B. Notions sur la double couche électrochimique.....	35
2.2 Electrodéposition .....	37
2.2.1 Principe et généralités .....	37
2.2.2 Relation de Nernst.....	37
2.2.3 Mécanismes d'électrodéposition .....	38
A. Transport d'espèces.....	39

B. Mécanisme de formation d'une couche mince.....	41
2.2.4 Courant faradique et courbe $I = f(E)$ .....	44
2.2.5 Compétition entre réactions électrochimiques et rendement d'une réaction .....	45
A. Dépôt d'un métal et formation d'hydrogène.....	45
B. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction.....	46
3. Appareillages et outils expérimentaux .....	47
3.1 Cellule et électrodes .....	47
3.1.1 Cellule électrochimique.....	47
3.1.2 Electrodes .....	47
3.2 Electrolytes et réactifs.....	49
3.3 Potentiostat/Galvanostat .....	50
3.4 Principe et fonctionnement .....	50
4. Méthodes d'élaboration et de caractérisation .....	51
4.1 Méthodes électrochimiques utilisés .....	51
4.1.1 Voltampérométrie cyclique .....	51
4.1.2 Chronoampérométrie.....	52
4.2 Méthode de caractérisation par microscope électronique à balayage.....	52
4.1.1 Principe du microscope électronique à balayage .....	52
A. Image en électrons secondaires.....	53
B. Image en électrons rétrodiffusés.....	53
5. Conclusion.....	53
Références.....	54

### **Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces Fe-Ni.....55**

1. Introduction .....	56
2. Préparation des électrolytes et substrats .....	56
2.1 Choix et préparation de l'électrolyte.....	56
2.2 Choix et préparation des substrats .....	58
3. Analyse de la cinétique électrochimique .....	59
3.1 Le potentiel d'équilibre des couples redox .....	59
3.2 Etude du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique .....	62
3.2.1 Analyse cinétique de l'électrolyte support .....	63

3.2.2 Etude de la cinétique d'électrodéposition du fer .....	64
3.2.3 Etude de la cinétique d'électrodéposition du nickel .....	65
3.3 Analyse cinétique du bain complet.....	66
3.3.1 Influence de la concentration des ions $\text{Ni}^{2+}$ .....	67
A. Substrat en carbone vitreux.....	67
B. Substrat de silicium.....	69
3.3.2 Influence de la concentration des ions $\text{Fe}^{2+}$ .....	71
3.4 Etude électrochimique du système Fe-Ni par analyse chronoampérométrique.....	74
4. Caractérisation des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	76
4.1 Analyse morphologique de l'état de surface.....	76
4.2 Analyse de l'épaisseur .....	78
5. Conclusion.....	80
Références.....	81
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>82</b>

# Liste des figures et tableaux

## CHAPITRE I

### ➤ Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis .....	10
<b>Figure I.2:</b> Cycle d'hystérésis pour un matériau : a) dur ; b) doux .....	11
<b>Figure I.3:</b> Diagramme de phase binaire du système Fe-Ni <sup>[34]</sup> . Les alliages commerciaux les plus importants sont indiqués ainsi que leur teneur en nickel .....	17

### ➤ Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Récapitulatif de quelques données des différents états magnétiques .....	8
<b>Tableau I.2:</b> Propriétés physiques du fer et du nickel <sup>[16, 30, 31]</sup> .....	16

## CHAPITRE II

### ➤ Liste des figures

<b>Figure II.1:</b> Schéma de fonctionnement d'une chaîne électrochimique (montage d'une cellule d'électrolyse).....	32
<b>Figure II.2:</b> Schéma de cellules électrochimiques. a) à un compartiment et deux électrodes ; b) à deux compartiments et deux électrodes ; c) à un compartiment et trois électrodes ; d) à deux compartiments et quatre électrodes .....	33
<b>Figure II.3:</b> Potentiel relatif d'électrode.....	33
<b>Figure II.4:</b> Double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules d'eau.(a) modèle de Helmholtz de couche compacte (couche de Helmholtz) ; (b) distribution des charges et variation du potentiel électrique $E$ en fonction de la distance $x$ selon le modèle de Stern incluant une couche compacte et une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) .....	36
<b>Figure II.5:</b> Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation <sup>[12]</sup> .....	39
<b>Figure II.6:</b> Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse <sup>[13]</sup> .....	41
<b>Figure II.7:</b> Les trois modes de croissance d'une couche mince .....	43
<b>Figure II.8:</b> Modélisation des deux modes de croissances : a) instantanée ; b) progressive .....	43
<b>Figure II.9:</b> Représentation schématique d'une courbe $I=f(E)$ .....	45
<b>Figure II.10:</b> Electrode de référence argent/chlorure d'argent (AgCl/Ag) .....	48
<b>Figure II.11:</b> Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....	50

➤ **Liste des tableaux**

**Tableau II.1:** *Composition et rapport des concentrations des bains électrolytiques. Série n°1.... 49*

**Tableau II.2:** *Composition et rapport des concentrations des bains électrolytiques. Série n°2.... 49*

**CHAPITRE III**

➤ **Liste des figures**

**Figure III.1:** *Courbes de voltammétries cycliques de la réduction des protons  $H^+$  sur différents substrats : le carbone vitreux et le silicium ..... 63*

**Figure III.2:** *Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction du fer sur différents substrats : le carbone vitreux et le silicium ..... 64*

**Figure III.3:** *Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction du nickel sur différents substrats : le carbone vitreux et le silicium ..... 65*

**Figure III.4:** *Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur carbone vitreux à différentes concentrations de  $Ni^{2+}$ . a)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] \geq 1$  b)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] \leq 1$  ( $[Fe^{2+}] = 0.03M$ ) ..... 68*

**Figure III.5:** *Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur silicium à différentes concentrations de  $Ni^{2+}$ . a)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] \geq 1$  b)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] \leq 1$  ( $[Fe^{2+}] = 0.03M$ )..... 70*

**Figure III.6:** *Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur carbone vitreux à différentes concentrations de  $Fe^{2+}$ , ( $[Ni^{2+}] = 0.06M$ )..... 72*

**Figure III.7:** *Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur silicium à différentes concentrations de  $Fe^{2+}$ , ( $[Ni^{2+}] = 0.06M$ )..... 72*

**Figure III.8:** *Courbes d'évolution du rendement faradique des deux séries 1 et 2 sur différents substrats, a) CV et b) Si ..... 74*

**Figure III.9:** *Chronoamperogrammes du Fe-Ni avec différentes concentration de  $Ni^{2+}$  à 300s... 75*

**Figure III.10:** *Chronoamperogrammes du Fe-Ni avec différentes concentration de  $Fe^{2+}$  à 300s 75*

**Figure III.11:** *Images MEB des alliages Fe-Ni élaboré à différentes concentration de Ni (Magn.25000 x) ; a)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 1/2$ , b)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 1$ , c)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 2$  et d)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 6$ ..... 77*

**Figure III.12:** *Images MEB des alliages Fe-Ni élaboré à différentes concentration de Ni (Magn.5000 x) ; a)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 1/2$ , b)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 1$ , c)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 2$  et d)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 6$ ..... 78*

**Figure III.13:** *Images MEB en tranches des alliages Fe-Ni élaboré à différentes concentration de Ni ; (a)  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 6$ , (b)  $[Ni]/[Fe] = 2$ , et (c)  $[Ni]/[Fe] = 1/2$  ..... 79*

➤ **Liste des tableaux**

<b>Tableau III.1:</b> <i>Récapitulatif des potentiels thermodynamiques. Série n° 1</i> .....	<b>60</b>
<b>Tableau III.2:</b> <i>Récapitulatif des potentiels thermodynamiques. Série n° 2</i> .....	<b>60</b>
<b>Tableau III.3:</b> <i>Épaisseur des films minces série n°1</i> .....	<b>79</b>

**Liste de quelques abréviations utilisées**

<b>MBE</b>	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
<b>PLD</b>	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
<b>CVD</b>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<b>HER</b>	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
<b>ESH</b>	<i>Electrode Standard à Hydrogène</i>
<b>ECS</b>	<i>Electrode au Calomel Saturé</i>
<b>EDT</b>	<i>Electrode à Disque Tournant</i>
<b>MEB</b>	<i>Microscope Electronique à Balayage</i>
<b>LPCM</b>	<i>Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux</i>

---

## **Introduction générale**

---

Le développement et la mise en application d'un nouveau matériau pour les besoins technologiques dans des domaines tels que l'électronique, l'enregistrement magnétique, l'optoélectronique...etc. est une tâche de longue haleine. Il faut d'abord savoir l'élaborer, du stade du laboratoire au stade industriel, puis le caractériser, depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique.

Les besoins toujours de plus en plus croissants et la volonté puissante d'améliorer les performances des composants électroniques pour la densité et le stockage de l'information, sont les raisons qui ont mené le domaine de l'électronique à la miniaturisation, depuis la micro- jusqu'à la nanoélectronique. Les plus insolites de ces composants contiennent et utilisent des objets, tels que les couches ultra minces, les nano fils ou encore les nano particules. Les nanomatériaux trouvent ainsi un large éventail d'applications innovantes.

Ce domaine a connu des avancées importantes. Bien que les efforts pour le contrôle de la dimension de ces matériaux à l'échelle du nanomètre a atteint un haut niveau de précision, la motivation et l'investissement pour les nanomatériaux fait toujours l'objet d'une attention soutenue, que ce soient de la part des industriels pour la miniaturisation et l'innovation de dispositifs technologiques ou des laboratoires de recherche appliquée et fondamentale.

Une des catégories de matériaux qui retient une particulière attention aujourd'hui, sont bien les films magnétiques ultraminces, dont l'étude et l'utilisation connaît un essor accéléré au cours des dernières décennies. Leurs propriétés magnétiques (forte anisotropie,...etc.) susceptible d'être utilisées pour les applications technologiques dans le domaine de l'enregistrement magnétique, sont conditionnées par leurs très faibles épaisseurs, ainsi leur étude expérimentale est très délicate. Ces systèmes, présentent l'aspect fascinant de pouvoir être préparés plan atomique après plan atomique, et ce, grâce au développement des techniques d'élaboration et de caractérisation sous ultravide. Ces techniques, telles l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique...etc., sont reconnues pour la bonne qualité de leurs dépôts, toutefois elles demeurent souvent contraignantes et onéreuses.

---

L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, la méthode électrochimique peut s'avérer une technique de choix et une alternative prometteuse aux méthodes de dépôts physiques. Elle est aisée à mettre en œuvre expérimentalement et elle permet de produire des formes variées en fonction de paramètres externes faciles à contrôler (opération à basse température, dépôt épitaxial de structures allotropiques instables...). De plus, les dépôts obtenus par électrodéposition présentent souvent une excellente cristallinité, car elle autorise une grande souplesse pour l'élaboration de films minces sur des surfaces de forme complexe. Dans son principe, la méthode est applicable à tout couple métallique et présente donc des facilités pour le transfert industriel.

Dans ce contexte, les systèmes ferromagnétiques Fe-Ni, sont des substances jouissant de propriétés magnétiques particulières et exceptionnelles (aimantation à saturation élevée, faible champ coercitif). Motivée par ses caractères, l'équipe de recherche Matériaux du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'UMMTO comme beaucoup d'autres équipes, porte un grand intérêt à ce système, et proposa alors un sujet de mémoire sous le thème de la « Cinétique d'Electrodéposition du Système Fe-Ni dans un Bain Sulfate ».

Ce manuscrit comprend trois chapitres qui se présentent comme suit :

Le premier, intitulé « objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définition », comprend comme son nom l'indique une introduction sur la motivation et l'intérêt portés aux nanomatériaux, en particulier les couches minces Fe-Ni. On y trouve par la suite, quelques définitions et généralités sur le magnétisme, auquel s'ajoutent les différentes techniques d'élaboration des films minces. On clôturera ce chapitre, par un relevé sommaire des travaux antérieurs sur le système Fe-Ni.

Le second chapitre est consacré dans une première partie, à un rappel théorique d'électrochimie, ainsi qu'à une description des mécanismes d'électrodéposition d'une couche mince. Une deuxième partie, est dédiée aux méthodes d'élaboration et de caractérisation utilisées.

Le troisième et dernier chapitre, décrit l'ensemble des travaux effectués sur la cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni sous les conditions et paramètres imposés et sa caractérisation avec les différentes techniques disponibles au laboratoire.

# Chapitre I

---

## Objectif de l'étude, rappels bibliographiques et définitions

---

*Dans ce chapitre, nous introduisons notre travail par une réflexion sur l'application visée et l'objectif de notre étude, ainsi que notre choix pour le système étudié (couches minces). Par la suite nous rappelons et définissons ce qu'est le magnétisme et son origine en général, et le magnétisme du matériau cible en particulier. Un bref aperçu des différentes techniques d'élaboration des nanomatériaux sera donné. Ainsi notre chapitre se propose pour finir, de parcourir de façon non exhaustive, de nombreux exemples de différents travaux récents sur la synthèse des couches magnétiques ultraminces Fe-Ni.*

## 1. Introduction

Pour le chimiste ou le physicien du solide, produire un matériau c'est réussir à révéler les propriétés intrinsèques associées à une composition, d'en appréhender les origines et enfin les faire vivre à travers une fonctionnalité originale.

A l'échelle submicronique, les matériaux dont au moins une de ses dimensions a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètre, suscitent un intérêt considérable en raison, tout à la fois des questions de propriétés physiques fondamentales [1, 2] et également des applications inimaginables et diverses qui peuvent en résulter [3, 4]. Les nanomatériaux, principalement les matériaux magnétiques, font l'objet d'une recherche intensive. En effet, depuis quelques années l'étude des structures en couches minces, multicouches et autres nanostructures magnétiques, Fe-Ni [5, 6], Co-Ni [7], Co-Pt, Fe-Pt [8], Co-Cu [9]..., a connu un essor considérable.

L'avènement de la microélectronique assemblé à la vulgarisation de l'informatique ont généré un boom et une forte demande de support de stockage de l'information. Le stockage magnétique de l'information s'est avéré l'une des solutions la plus pertinente pour répondre aux besoins de la science et de la société. Parmi les objets ayant bénéficié de cette exaltation, sont apparus les alliages en couches ultraminces, dont les propriétés sont très diverses, utiles, efficace et très bien connues. En parle alors de supports magnétiques (bandes et disques) de plus en plus puissants en termes de large capacité (de l'ordre de 1 à 10 millions de caractères par centimètre carré), et de faibles coût de revient.

Connu par leur "qualité" de matériaux doux, les alliages Fe-Ni possèdent d'excellentes propriétés magnétiques douces. Deux conditions pour être un bon matériau magnétique doux, une aimantation à saturation élevée et un faible champ coercitif. Du temps de leur découverte, vu les propriétés magnétiques stables et bénéfiques que présente ces alliages, ainsi que le développement de la technique d'électrodéposition, les constructeurs industriels s'en servent essentiellement pour réaliser les têtes de lecture/écriture d'enregistrement magnétique avec de longues périodes. Le grand intérêt pour ces matériaux en rapport avec leur qualité, a fait un nombre impressionnant d'expériences et de publications, et la liste remplirait un épais volume !

Le présent travail consiste en une étude de la cinétique d'électrodéposition de ces alliages. C'est dans ce cadre là que notre idée est centrée et souhaiterait être menée.

## 2. Généralités sur le magnétisme et son origine

Les phénomènes magnétiques sont depuis longtemps connus et expliqués. Le magnétisme d'origine naturelle qu'exhibe toute matière <sup>[10]</sup> a été observé et défini dans la Grèce Antique. Depuis, nos connaissances dans ce domaine se sont grandement améliorées. Ainsi, ces phénomènes sont maintenant omniprésents dans notre quotidien, que ce soit sous forme d'aimants pour fixer des notes sur les réfrigérateurs ou encore d'électroaimant servant à soulever de lourde charge.

On attribue à l'Anglais *William Gilbert* l'honneur d'être le premier à avoir fait une étude scientifique du magnétisme en 1600. Il fut d'ailleurs le premier à proposer que la planète terre soit en fait un gigantesque aimant. Notons que l'origine du mot "magnétisme" est liée à la découverte de la pierre d'aimant dans une ville d'Asie mineur, Magnésie au moyen âge, appelée magnétite, un minerais étrange qui attire le fer.

### 2.1 Différents types de comportements magnétiques de la matière

La matière est formée de noyaux et d'électrons, elle peut être magnétique ou non. Un électrons en mouvement sur une orbite fermée autour de l'atome est l'équivalent d'une boucle de courant et crée donc un moment magnétique. On le nomme moment magnétique orbitale. De plus, chaque électron porte un moment magnétique intrinsèque, appelé moment magnétique de spin. La somme totale de ces moments magnétiques, qui varie d'un élément à l'autre, détermine l'intensité du moment magnétique atomique. Si l'on applique à un matériau un champ magnétique extérieur  $H$ , ce matériau acquiert une aimantation  $M$ , suite au changement qu'ont subi ses propres moments magnétiques. Pour caractériser la réponse de l'élément considéré aux champs appliqués, la susceptibilité magnétique  $\chi$  est utilisée, elle est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation  $M$  du milieu et le champ appliqué  $H$ .

On différencie les principaux types de comportements magnétiques comme suit <sup>[11]</sup> :

#### 2.1.1 Diamagnétisme

Il caractérise les substances qui ne comportent pas d'atomes magnétiques. Les électrons subissent une force qui perturbe leur mouvement sous l'action d'un champ magnétique extérieur, ce qui induit un courant. Autrement dit, le diamagnétisme est une conséquence directe de la loi de *Lenz*. Le moment magnétique associé à ce courant est orienté dans le sens opposé à celui du champ inducteur, la susceptibilité est donc négative.

Cet effet est permanent, le courant et par conséquent le moment magnétique induit se maintient tant qu'il y a un champ appliqué extérieur. Ce comportement est commun à toutes les substances.

### **2.1.2 Paramagnétisme**

Il caractérise les substances qui comportent des atomes magnétiques. Si les niveaux électroniques des atomes ne sont pas complètement saturés, ceux-ci présentent un moment magnétique non nul. En absence de champ, les moments magnétiques sont sans interaction mutuelle et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, le moment magnétique résultant (et donc l'aimantation) est alors nul. Lors de l'application d'un champ magnétique l'intensité de l'aimantation augmente sous l'effet d'une orientation privilégiée des différents moments magnétiques parallèlement au champ appliqué et provoque un double effet simultané ; diamagnétique et paramagnétique. La susceptibilité paramagnétique est positive et est d'un ordre de grandeur largement supérieur à la susceptibilité diamagnétique. Ce dernier est alors masqué.

### **2.1.3 Ferromagnétisme**

Caractérise les substances qui comportent des atomes, dont les moments magnétiques interagissent fortement, cette interaction qui agit comme un champ magnétique interne appelé champs moléculaire tend à les aligner parallèlement dans une même direction.

### **2.1.4 Antiferromagnétisme**

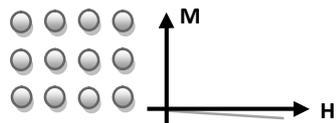
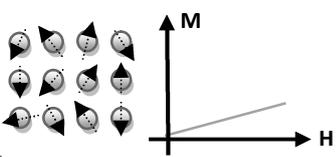
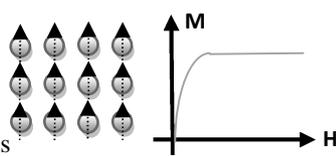
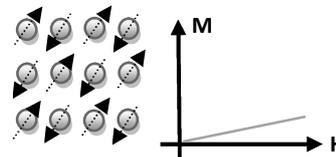
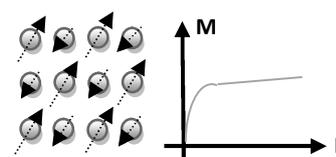
Ce type de magnétisme est caractérisé par un couplage antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance, qui se divise en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée, on a alors deux types de porteurs de moments magnétiques, au niveau desquels s'exercent des champs moléculaires locaux différents. La particularité que présente ce type de magnétisme par rapport au paramagnétisme est que l'évolution de la susceptibilité en fonction de la température, présente un minimum à une température appelée « température de Néel »  $T_N$ . En cas de compensation parfaite, l'aimantation en absence du champ est nulle.

### 2.1.5 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est à l'origine des propriétés magnétiques particulières présentées par les ferrites, il caractérise un matériau antiferromagnétique particulier dans lequel l'aimantation des deux sous réseaux n'est pas la même. L'aimantation résultante est non nulle.

Dans le tableau ci-après, sont représentées la susceptibilité, les courbes d'aimantation caractéristique, le comportement et arrangement atomique des différents états magnétiques, ainsi que quelques exemples et susceptibilité.

**Tableau I.1 :** Récapitulatif de quelques données des différents états magnétiques.

Type de magnétisme	susceptibilité	Comportement et arrangement atomique	Courbe d'aimantation caractéristique	Exemples et susceptibilité
<b>Diamagnétisme</b>	Faible, négative, indépendante du champ appliqué et de la température	Les atomes n'ont pas de moments magnétiques		Au $-2.74 \cdot 10^{-6}$ Cu $-0.77 \cdot 10^{-6}$
<b>Paramagnétisme</b>	Faible, positive, dépendante du champ appliqué et de la température	Les atomes ont des moments magnétiques orientés aléatoirement		Pt $21.04 \cdot 10^{-6}$ Mn $66.10 \cdot 10^{-6}$
<b>Ferromagnétisme</b>	Forte, positive, dépendante de la microstructure et du champ appliqué	Les atomes ont des moments magnétiques tous parallèles		Fe $\sim 100.000$
<b>Antiferromagnétisme</b>	Faible et positive dépendante de la microstructure et du champ appliqué	Les atomes ont des moments magnétiques parallèles et antiparallèles (population mixte)		Cr $3.6 \cdot 10^{-6}$
<b>Ferrimagnétisme</b>	Forte, positive, dépendante de la microstructure et du champ appliqué	Les atomes ont des moments magnétiques antiparallèles		Ferrite $\sim 3$

## 2.2 Cas particulier 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, on le sait 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 au contraire supposés se déplacer dans tout le métal <sup>[12]</sup>.

Dans les matériaux ferromagnétiques, au-dessous d'une certaine température dite de *Curie*, les moments magnétiques atomiques ont tendance à s'aligner spontanément dans une même direction par interaction entre atomes, créant des domaines d'aimantation spontanée. Si la température dépasse la température de *Curie*, les moments ne sont plus parallèles : en l'absence de champ l'aimantation décroît jusqu'à s'annuler, et le matériau devient paramagnétique. Sous l'action d'un champ extérieur, les domaines dont l'aimantation est de même sens que le champ extérieur croissent, et pour une valeur suffisante du champ appliqué, appelé champ à saturation, tous les moments atomiques sont parallèles entre eux.

### 2.2.1 Cycle d'aimantation et grandeurs caractéristiques

Un matériau ferromagnétique présente toujours un cycle avec le couple ( $M; H$ ) ; ces types de courbes sont appelés cycle d'hystérésis (figure I.1). Les substances ferromagnétiques sont donc douées de mémoire.

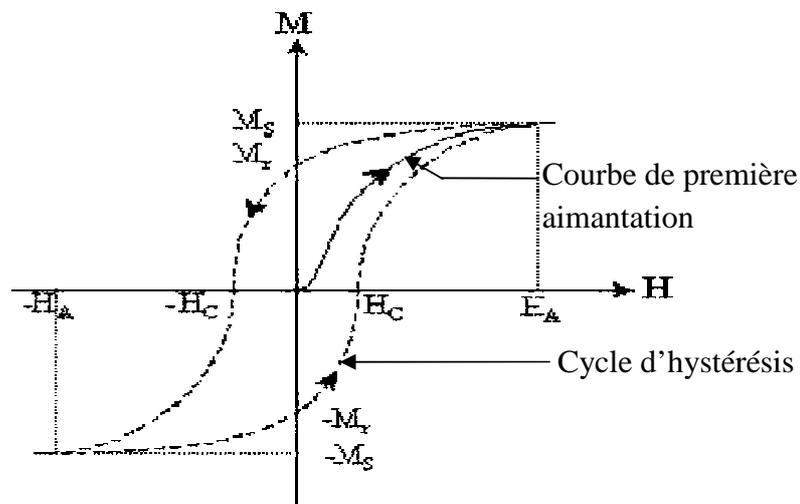
Un matériau ferromagnétique, pour minimiser son énergie, se décompose en domaines magnétiques qui sont aimantés dans des directions différentes séparés par des parois de domaines appelé parois de *Bloch*. L'application d'un champ magnétique externe provoque le déplacement et la déformation de ces parois de domaines, ce qui cause des irréversibilités responsables de la forme des cycles d'hystérésis <sup>[13]</sup>. On y distingue les paramètres principaux suivants :

- **L'aimantation à saturation  $M_S$**  : correspond à l'aimantation où tous les moments magnétiques sont alignés ; l'aimantation maximale d'un matériau ferromagnétique ne peut excéder " $M_S$ ".

- **L'aimantation rémanente  $M_R$**  : est l'aimantation persistante d'un matériau ferromagnétique à champ nul après avoir été soumis auparavant à un champ externe.

- **Le champ coercitif  $H_c$**  : est défini comme étant le champ qu'il faut appliquer pour réduire l'aimantation de la rémanence à zéro [14]. D'autre part il représente le champ seuil minimal qu'on applique pour inverser le sens de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique.

- **Le champ à saturation  $H_A$**  : ou encore champ d'anisotropie. Si le champ appliqué  $H_A$  est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale.



**Figure I.1** Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis

## 2.2.2 Classification des matériaux ferromagnétiques

Selon la forme du cycle d'hystérésis, les matériaux magnétiques peuvent être groupés en deux grands types : matériaux magnétiques doux et durs.

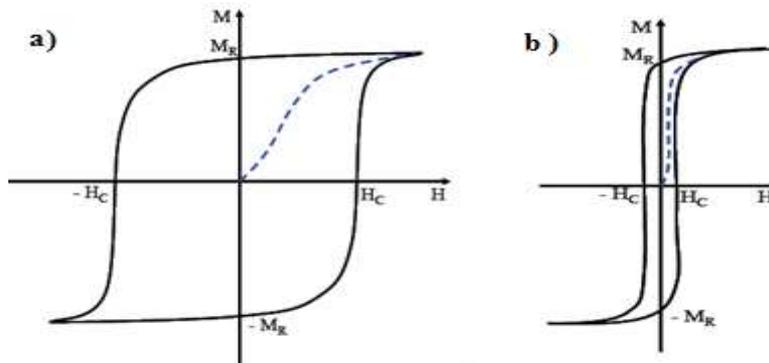
### A. Matériaux durs

Ils ont un cycle d'hystérésis large. Après l'élimination du champ appliqué ils gardent une aimantation importante et difficile à annuler. Ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter.

### B. Matériaux doux

Se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et ont une perméabilité très grande (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement), en général ils ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué.

Dans la figure I.2, les cycles d'hystérésis typiques pour les matériaux magnétiques durs (a) et doux (b) sont montrés.



**Figure I.2 :** Cycle d'hystérésis pour un matériau : a) dur ; b) doux

### 2.2.3 Anisotropie magnétique

Le phénomène d'anisotropie magnétique joue un rôle considérable pour la détermination des propriétés magnétiques des matériaux ferromagnétiques, notamment celles des films minces ferromagnétiques [15, 16].

On observe que pour les matériaux ferromagnétiques, l'ensemble des moments magnétiques atomiques n'est pas aléatoirement orienté dans le domaine magnétique, ils présentent des directions de facile aimantation en réponse à un champ extérieur. Ces directions définissent l'anisotropie magnétique du système dont les contributions sont de différentes natures :

#### A. Anisotropie magnéto-cristalline

Elle apparaît dans les matériaux cristallins : l'aimantation tend à s'orienter dans certaines directions ou plans de facile aimantation, en relation avec les directions cristallographiques. Ainsi, pour faire tourner ce moment dans une direction d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe de facile aimantation, il faut fournir une énergie d'anisotropie magnéto-cristalline  $E_a$ . Cette énergie vient du couplage entre le réseau et les moments magnétiques [17] et dépend de l'orientation du moment magnétique par rapport aux axes de symétrie cristalline d'une maille élémentaire.

Dans les structures de types hexagonales il existe un seul axe d'aimantation facile : l'anisotropie magnéto-cristalline est dite uni-axiale. Dans les systèmes cubiques, plusieurs axes peuvent exister : cette anisotropie est appelée anisotropie magnéto-cristalline cubique.

L'intensité de l'anisotropie magnéto-cristalline va dépendre donc du degré de symétrie du cristal. Plus son degré de symétrie est élevé plus l'intensité de l'anisotropie est faible.

### **B. Anisotropie de forme**

L'anisotropie de forme est la conséquence de la forme macroscopique du matériau et du champ démagnétisant qui lui est associé. Pour une forme sphérique, il n'y a pas d'anisotropie de forme, mais pour une couche mince, l'axe de facile aimantation est dans le plan de celle-ci. Elle devient prépondérante devant l'anisotropie magnéto-cristalline quand, d'une part, la susceptibilité de la substance est grande et d'autre part, quand la symétrie du cristal est élevée.

### **C. Anisotropie de surface**

L'anisotropie de surface doit son origine à la brisure de symétrie par rapport au volume. Cette forme d'anisotropie devient plus importante dans le cas des couches minces, où le nombre d'atomes en surface prend une portion assez grande du nombre total d'atomes formant la couche.

L'énergie d'anisotropie des atomes de surface peut être 100 à 1000 fois plus importante que celle des atomes de volume <sup>[17]</sup>.

### **D. Anisotropie magnéto-élastique**

Avec la déformation du cristal et la modification des environnements locaux des atomes, un terme supplémentaire apparaît dans le développement de l'énergie d'anisotropie magnétique : c'est l'anisotropie magnéto-élastique qui, au premier ordre, est la dérivée de l'anisotropie magnéto-cristalline par rapport aux déformations <sup>[18]</sup>.

## **3. Matériaux magnétiques**

L'aimantation d'un système ferromagnétique est liée à l'alignement, a plus ou grande portée, des moments magnétiques associés aux atomes du système. Ces moments magnétiques comprennent une contribution orbitale et une contribution liée au spin des électrons. Dans les métaux de transition, auxquels appartient la majorité des matériaux ferromagnétiques, le moment magnétique orbital est très faible devant le moment magnétique de spin, qui résulte du remplissage partiel de la sous-couche électronique *d*. Seules les terres rares présentent un fort moment orbital, qui leur confère des spécificités magnétiques.

### 3.1 Magnétisme localisé des terres rares

Les terres rares regroupent 17 éléments chimiques (métalliques) présents dans le tableau périodique. Ce groupe est formé des 15 lanthanides ainsi que de l'yttrium et du scandium. Les électrons  $4f$  des terres rares sont suffisamment bien protégés de leur environnement par les couches remplies  $5s$  et  $5p$ , ainsi l'interaction avec leurs voisins est faible, ils constituent alors un système magnétique à moment local. Ces éléments sont caractérisés par un fort couplage spin-orbite. L'interaction d'échange responsable de l'alignement parallèle des moments magnétiques est faible, c'est la raison pour laquelle la température de *Curie* (température d'ordre magnétique) est faible comparée à celle des métaux de transition.

### 3.2 Magnétisme itinérant

Les propriétés magnétiques des métaux de transition, usuellement interprétées en terme de magnétisme itinérant <sup>[19, 20]</sup>, sont liées à l'existence de couches électroniques  $nd$  se remplissant progressivement lorsque le numéro atomique augmente, ce qui confère à certains éléments de cette série, du point de vue magnétique, des caractéristiques à part, telles que la nature ferromagnétique de Co et l'antiferromagnétisme de Cr en dessous d'une certaine température, respectivement de *Curie* et de *Néel*. Les trois éléments de la première série des métaux de transition (Co, Fe et Ni) ont une nature ferromagnétique, formant ainsi une exception.

### 3.3 Cas particulier du magnétisme des couches minces

Les propriétés magnétiques sont largement affectées par les effets dimensionnels dans le cas des lames minces, car n'oublions pas que lorsque l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, cette dernière est de l'ordre de la portée des diverses interactions qui définissent le magnétisme de la matière. On enregistre particulièrement, une modification du moment magnétique, et surtout, apparition d'une anisotropie magnétique extrêmement grande, pouvant être très supérieure à celle des matériaux massifs correspondants. Dans les couches minces ferromagnétiques, l'effet de forme lié au champ démagnétisant tend à coucher l'aimantation dans le plan de celle-ci. Leur aimantation à saturation, ainsi que leur température de *Curie* décroît lorsque l'épaisseur diminue.

### 3.3.1 Intérêt et propriétés des couches minces magnétiques

Du fait de leur épaisseur réduite, les couches minces présentent des phénomènes très importants. Les propriétés magnétiques précédemment citées de ces systèmes, sont très appréciables et sont susceptibles d'être utilisées pour des applications technologiques dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Parmi les applications de ce type d'enregistrement, il convient de signaler les cartes et tickets magnétiques qui constituent une part importante et en expansion du marché, les têtes de lecture/écriture d'enregistrement moderne et les médias pour les disques durs...etc., toutes des applications prometteuses à un bel avenir.

### 3.3.2 Méthodes d'élaboration

De nombreuses méthodes peuvent être utilisées afin de réaliser des dépôts métalliques. Elles se décomposent en deux grandes catégories, les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques. Nous allons, relater quelques unes des techniques de déposition les plus utilisées pour la réalisation des couches minces.

#### A. Méthodes physiques

Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Ces méthodes sont lourdes et souvent coûteuses. De plus les particules ainsi synthétisées présentent généralement une grande dispersion en taille et en forme. Ce mode regroupe plusieurs techniques de fabrication physique dont les plus utilisées sont:

- **Epitaxie par jet moléculaire (MBE)** : c'est le procédé le plus fiable pour le dépôt des couches minces parmi les autres méthodes physiques [21], elle est utilisée pour déposer plusieurs couches minces de plusieurs matériaux différents. Le système est placé dans une enceinte sous vide, un faisceau de molécules du matériau à déposer est dirigé dans la direction du substrat. On peut ainsi, avec plusieurs injecteurs de faisceaux moléculaires créer des couches minces de différents matériaux.

- **Pulvérisation cathodique** : le phénomène de pulvérisation cathodique est observé pour la première fois par *Sir William Robert Grove* en 1852 [15, 16]. Si des atomes sont arrachés ou pulvérisés de la surface d'un matériau par des particules énergétiques alors on parle de pulvérisation.

- **Ablation laser (PLD)** : la méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser [22].

## B. Méthodes chimiques

Les méthodes de dépôt par voie chimique sont dites « Bottom-Up », car elles partent des molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des nanomatériaux. Cette méthode produit des couches d'épaisseurs qui peuvent varier de quelques micromètres à plus d'un centimètre avec des vitesses pouvant aller de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure [23]. Les méthodes chimiques peuvent être classées en deux groupes [16] : croissance en phase vapeur et électrodéposition.

- **Croissance chimique en phase vapeur (CVD)** : quand un composant volatil d'une substance à déposer sur un substrat est vaporisée, et la vapeur est décomposée en atomes ou en molécules par énergie thermique, et s'il y a des réactions entre les atomes ou les molécules avec des gaz ou des liquides à la surface du substrat produisant ainsi des composants non-volatiles, alors la technique est dite "croissance en phase vapeur" [21, 24].

- **Électrodéposition** : par application des principes de l'électrolyse, la quantité de matière déposée sur le substrat est proportionnelle au courant traversé [16]. L'électrodéposition est utilisée pour l'élaboration de couches métalliques, c'est une technique simple à mettre en œuvre par rapport aux techniques lourdes de dépôts physiques.

Dans la suite de nos travaux, l'électrodéposition a été choisie comme méthode d'élaboration et sa description sera donc plus détaillée dans la suite de ce mémoire.

## 4. Alliages magnétiques

Les alliages magnétiques présentent des propriétés largement supérieures à celles des métaux magnétiques purs. La préparation d'alliages magnétiques de composition appropriée est un sujet d'intérêt immense et d'une importance pratique. Lorsque ces alliages sont de dimension nanométrique, leurs propriétés sont susceptibles d'évoluer fortement. Un effort considérable a donc été porté sur l'étude des nano-alliages, l'accent est mis sur leurs propriétés magnétiques et les conditions requises pour produire des systèmes ayant des propriétés utiles.

L'utilisation des alliages binaires ou ternaires augmente nettement la possibilité de satisfaire une variété d'activités pratiques non satisfaites par l'application de métaux purs.

## 4.1 Alliages Fe-Ni

Les alliages magnétiques Fe-Ni dévoilent tout un panel de composition chimique qui donnent lieu à autant de propriétés et, par la suite à des multiples applications industrielles. Ils sont les plus largement utilisés au cours des dernières décennies [25, 26]. Même si la saturation magnétique est moins que celle des alliages Co-Fe, qui montrent les saturations magnétiques les plus élevés parmi les alliages de métaux de transition simples [27], la faible coercivité et la grande stabilité contre la corrosion, sont de solides avantages des alliages Fe-Ni, qui ont permis son adoption en tant que matériau pour de nombreuses applications qui nécessitent des ferromagnétiques doux.

Récemment, les propriétés de ces alliages avec une structure de nanofils ont été intensivement étudiés [28, 29], ce qui confirme l'intérêt non négligeable porté pour ce type d'alliage.

### 4.1.1 Propriétés physico-chimiques du fer et du nickel

Le fer et le nickel sont deux éléments chimiques situés très proches l'un de l'autre dans le tableau de Mendeleïev ; cette situation fait que les propriétés physiques et chimiques sont similaires pour les deux éléments. Quelques propriétés physiques du nickel et du fer sont présentées dans le tableau **I.2**.

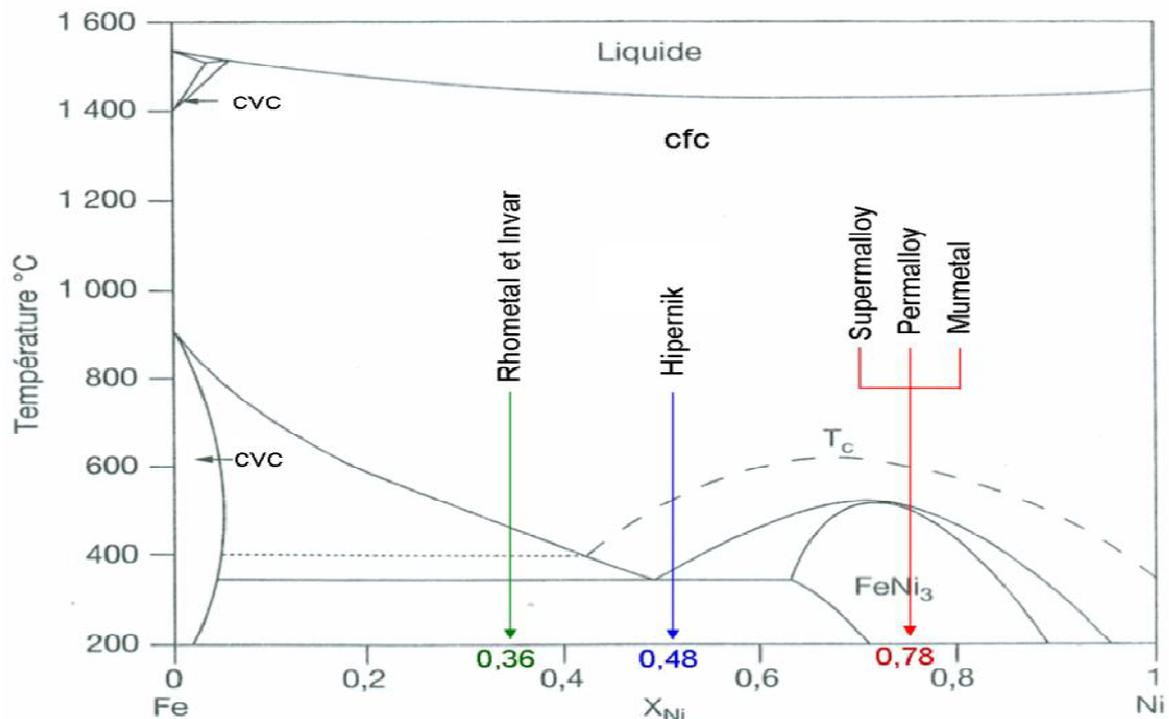
**Tableau I.2** : Propriétés physiques du fer et du nickel [16, 30, 31].

	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>
Structure électronique	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1.27	1.24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Densité à 22°C	7.9	8.9
Résistivité à 20 °C (10 <sup>-8</sup> Ωm)	10	7.8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	350
Moment magnétique μ <sub>B</sub> /atome	2.2	0.6
Aimantation a saturation (emu.cm <sup>-3</sup> ) à 13.26°C	1717	493

#### 4.1.2 Structures cristallographiques-Diagramme de phase du système Fe-Ni

Les alliages fer-nickel sont des solutions solides. Le diagramme de phase Fe-Ni montré dans la figure I.3 présente des régions où différents alliages sont formés. En raison de la diffusion lente en ces alliages, l'équilibre est atteint très lentement et, par conséquent, il est difficile d'obtenir expérimentalement la partie du diagramme décrivant cet alliage à basse température, car l'équilibre thermodynamique ne peut être réalisé à  $T < 200^\circ\text{C}$  [32, 33].

Pour une teneur en nickel supérieure à 28 % [34], leur structure est cubique à faces centrées, pour des concentrations inférieures à 28 % de nickel, la structure est cubique centrée. Entre 912 et 1394 °C, températures correspondant aux transformations phase cubique centrée (cc ou cvc – cubique volume centré) - phase cubique à faces centrées (cfc) du fer, une solution solide austénitique (cfc) s'étend dans tout le domaine de composition. Dans le domaine austénitique, la température de Curie varie d'une manière parabolique avec la composition dans le domaine riche en nickel et linéairement dans le domaine biphasé cfc-cvc.



**Figure I.3.** Le diagramme de phase binaire du système Fe-Ni [34]. Les alliages commerciaux les plus importants sont indiqués ainsi que leur teneur en nickel

### 4.1.3 Phénomène de la codéposition anormale

Le dépôt électrolytique d'alliages mutuels des métaux du groupe de fer présente des caractéristiques uniques en ce que la quantité du dépôt de Fe est anormalement plus grande que le Ni et le Co. 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 et nickel, ces lois ne sont pas parfaitement respectées, ce qui caractérise bien la codéposition anormale. Ce terme a été largement utilisé par Brenner <sup>[35]</sup>, où il décrit le dépôt préférentiel du métal le moins noble (i.e., Fe). Dans la plupart des conditions expérimentales, le dépôt d'alliages Fe-Ni est anormal. Plusieurs théories ont été développées afin d'expliquer cet étrange mystère, dont beaucoup ont montré que la formation d'ions hydroxydes à l'interface métal/solution pendant l'électrodéposition jouerait un rôle important dans le comportement anormal des dépôts.

- D'après Dahms et al. <sup>[36]</sup> (1963), le dégagement d'hydrogène produit simultanément avec le dépôt d'alliages Fe-Ni, fait augmenter le pH près de la surface d'électrode et cela favorise la formation d'hydroxydes ferreux dans cette région, ce dernier s'adsorbe sur la cathode et empêche le dépôt de Ni et favorise celui de Fe.
- Hessami et Tobias <sup>[37]</sup>, en 1989, accordent à la formation d'ions hydroxydes métalliques  $\text{FeOH}^+$  et  $\text{NiOH}^+$  à l'électrode, une part importante dans la composition anormale des dépôts.
- En 1991, Gangasingh et Talbot <sup>[51]</sup> attribuent eux aussi un rôle essentiel à la formation de  $\text{FeOH}^+$  et  $\text{NiOH}^+$  dans l'apparition du phénomène de la codéposition anormale, et confirment ainsi l'hypothèse de Dahms et Hessami.
- Deux ans après, Matlosz <sup>[38]</sup> admit que la réduction de l'ion métallique est survenue par un mécanisme en deux étapes. La 1<sup>ère</sup> étape implique l'adsorption d'un ion intermédiaire monovalent sur la surface de l'électrode, la 2<sup>ème</sup> est sa réduction à l'état métallique. Il explique alors le dépôt anormal par l'inhibition de la réduction du nickel suite au recouvrement préférentiel de la surface cathodique par adsorption de l'ion fer monovalent intermédiaire.
- Dans une étude ultérieure, l'importance des hydroxydes métalliques dans le phénomène de la codéposition anormale, a été de nouveau souligné par Krause et al. <sup>[39]</sup> en 1997.

- Un peu plus tard, en 2000, Sasaki et Talbot [40] supposent que les ions hydroxydes formés par hydrolyse de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , sont libérés à la surface de la cathode. Le codépôt anormal est attribué à l'élévation de la concentration de l'hydroxyde de fer près de l'électrode, qui peut être formée plus rapidement que l'hydroxyde de nickel.
- Selon Schlesinger et Paunovic [41], les hydroxydes métalliques sont facilement formés lors du fonctionnement dans une gamme de pH 2.5 - 4. C'est-à-dire que le dépôt anormal peut être contrôlé en maintenant un pH optimal.
- Récemment, en 2010, Koo et Yoo [42], ont montré que l'effet de configuration anormale de la composition en Ni et Fe des alliages, est significativement réduite quand la température augmente. D'après leur étude, lorsque la température de l'électrolyte atteint les 70 °C, l'effet anormal d'électrodéposition Fe-Ni disparaît. Ce fait montre clairement selon leur explication, que la formation d'espèces chimiques hydroxyde ou autres qui régissent l'inhibition de la réduction de Ni pourrait être supprimée par l'augmentation de la température.

## 4.2 Elaboration électrochimique et classification bibliographique des alliages Fe-Ni

Les systèmes magnétiques en films minces, multicouches et autres structures nanométriques, peuvent être préparés par diverses méthodes, y compris la pulvérisation, l'évaporation et l'électrodéposition. Parmi eux l'électrodéposition a été largement utilisée, en raison de divers avantages : (i) contrôle précis de l'épaisseur du dépôt, (ii) contrôle de la vitesse de dépôt, (iii) modification des conditions de dépôts par courant continu ou courant pulsé, (iv) dépôt réalisable à la température ambiante et (v) dispositifs disponibles au laboratoire...etc.

L'électrodéposition est un procédé ancien, il a été utilisé pour la première fois en 1921 par Blum [43], puis par Deubner [44] en 1935, pour le dépôt alternatif des couches métalliques successives dans deux bains d'électrolytes différents. Cette méthode est aujourd'hui peu employée, elle présente l'inconvénient d'être lourde, car elle demande de changer de bain et à rincer à chaque fois l'échantillon, et cela introduit sans doute des impuretés qui font que les propriétés recherchées sont moins bonnes. Mais sur tout elle ne permet pas d'obtenir des alliages de films minces.

Ce n'est qu'en 1949 avec Brenner [45] que l'on a vu apparaître la technique de l'électrolyte unique, cette méthode quand à elle, est plus aisée et actuellement la plus exploitée. Depuis la découverte des propriétés magnétiques particulières des nanomatériaux cette méthode ne cesse de s'intensifier.

A notre connaissance, le permalloy (alliage cristallin  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) est le premier alliage magnétique doux déposé électrolytiquement dans un bain de type watt (bain mixte) et utilisé selon ses qualités magnétiques dans les têtes d'écriture d'ordinateurs.

#### 4.2.1 Choix du bain électrolytique

Il y a une forte relation entre les propriétés des alliages et les différentes conditions qui les produisent. Les alliages fer-nickel sont probablement les plus facilement déposés. Ils sont généralement préparés par un simple mélange de bains électrolytiques de chlorure ou de sulfate des métaux individuels [46].

Des recherches récentes ont fourni de nouvelles données pour la compréhension des facteurs qui modifient la cinétique de la réduction de chacun des composants de l'alliage et de la réaction parasite d'évolution d'hydrogène (HER) pour différents bains. Le choix du sel métallique est alors fonction des propriétés recherchées, qui sont sensiblement différentes d'un bain à un autre, nous citons ici quelques unes des études :

- Le dépôt électrolytique d'alliage Fe-Ni dans les bains sulfate et chlorure à été examiné par Nakamura et al. [47]. Il résulte de leur étude, que les courbes de polarisation cathodique de ces alliages sont décalées vers des valeurs plus positives avec l'augmentation de la teneur d'ions nickel à la fois dans le bain sulfate et chlorure. L'alliage Fe-Ni semble afficher le phénomène de la codéposition anormale dans les deux bains et que les rendements du dépôt dans le bain sulfate et chlorure étaient de 85% - 95%, et 46% - 65%, respectivement. La composition des dépôts d'alliage Fe-Ni change nettement avec l'augmentation de la densité de courant.
- Horkans [48, 49], a analysé le dégagement d'hydrogène pendant le dépôt d'alliages Fe-Ni dans différents bains, sulfate et chlorure en utilisant différents électrolytes supports ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  et  $\text{NaClO}_4$ ). Elle enregistre un courant limite de réduction des ions  $\text{H}^+$  dans le bain sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) supérieur à celui des bains chlorures ( $\text{NaCl}$  et  $\text{NaClO}_4$ ). Et observa aussi une diminution significative du potentiel de réduction de Ni, Fe et Fe-Ni dans les bains chlorures et sous entend que les chlorures catalysent le dépôt de Ni, Fe et Fe-Ni.

- 
- Myung, et Nobe <sup>[50]</sup>, ont observé pendant le dépôt électrolytique de films minces Fe-Ni, que le rendement en courant dans les bains chlorures était plus élevé que dans les bains sulfates. Dans ce dernier, le dépôt affiche des grains plus gros avec moins de contraintes internes que dans le premier et que les films Fe-Ni déposés à partir du bain sulfate présentent des propriétés magnétiques douces de qualité supérieures à celles obtenues dans le bain chlorure.

Ces observations ainsi que beaucoup d'autres ont été signalées et détaillées dans la littérature.

#### 4.2.2 Paramètres influençant le dépôt

Le choix du sel métallique n'est qu'un premier paramètre à désigner au tout début. La disponibilité du contrôle précis de la composition du bain (électrolyte support, aditifs organiques ou inorganiques...etc.) est un autre paramètre judicieux et crucial dans les dépôts électrolytiques, permettant d'obtenir à volonté une large gamme de compositions d'alliages magnétiques. Les propriétés se trouvent aussi modifiées.

##### A. Effet des divers additifs

Divers composés organiques ou inorganiques avec différentes quantités peuvent être ajoutés dans les bains électrolytiques, pour diverses fins ; modification de la composition des alliages, meilleur aspect brillant, réduction des contraintes, amélioration de la morphologie et la résistance à la corrosion,...etc.

- L'étude de Korovine <sup>[51]</sup> a montré que la teneur en fer d'un alliage déposé par exemple à partir d'un bain chlorure augmente avec l'augmentation de la quantité d'ions citrates dans la solution.
- Une observation similaire de la variation de la teneur en fer est obtenue par Vengris et Semaška <sup>[52]</sup> avec l'ajout de d'acide tartrate, maltate et citrate au bain d'électrodéposition d'alliage Fe-Ni.
- Selon Yu et al. <sup>[53]</sup>, l'addition de saccharine peut raffiner la dimension du grain et améliorer la microdureté des dépôts d'alliages Fe-Ni et que la teneur des dépôts en éléments Fe décroît quand la masse de la saccharine augmente dans le bain.

- Iliouchenko et Sheleg <sup>[54]</sup>, ont étudié l'effet de la thiosemicarbazide ajouté dans un bain de sulfate de nickel et fer, contenant de l'acide ascorbique et de l'acide borique, dans la réduction des contraintes internes des films minces Fe-Ni déposés sur une électrode fixe.
- Tsu <sup>[55]</sup> à remarqué que l'addition de la thiourée provoque un changement brusque dans la composition de l'alliage Fe-Ni (95% de Ni et 5% de Fe au lieu de 8% de Ni et 92% de Fe). Ceci a été accompagné par un changement de la structure de l'alliage d'un CC à CFC, et une diminution du champ coercitif  $H_c$  de 5 à 0.5 Oe.
- Il à été rapporté aussi par De Mars <sup>[56]</sup> et Zirngiebel et Klein <sup>[57]</sup>, que l'addition de 4g/l de saccharinate dans le bain d'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni, réduit le champ coercitif  $H_c$  de 5 à 1 Oe. Cela est attribué à une diminution de la taille des grains compté de 650 à 300 Å.
- Gangasingh et Talbot <sup>[5]</sup>, ont obtenu un rendement en courant moyen de l'ordre de 85% pour l'électrodéposition potentiostatique d'un alliage Fe-Ni avec et sans acide borique.

## B. Effets et importance du substrat

L'organisation structurale d'un matériau en couche mince résulte de la combinaison de nombreux paramètres (méthode et conditions de dépôt, composition chimique, nature du substrat...).

Quelle que soit la procédure employée pour son dépôt, une couche mince est toujours solidaire d'un support, appelé substrat, sur lequel elle croît. Comme ce dernier possède ses propres caractéristiques physico-chimiques, les propriétés finales de la couche mince seront fortement influencées par la nature du substrat. Ainsi une couche mince d'un même matériau, pour une même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques et chimiques sensiblement différentes selon qu'elle a été déposée sur un substrat, conducteur, isolant, ...etc.

Plus généralement, pour le choix du substrat, on cherche à obtenir :

- Une absence de réaction chimique entre le substrat et la couche.
- Des caractéristiques physico-chimiques du substrat en adéquation avec les propriétés recherchées de la couche.

Le silicium est l'un des substrats de base le plus utilisé pour la production des composants électroniques. Ce semi-conducteur lorsqu'il est fortement dopé conduit suffisamment bien pour permettre son adoption pour l'électrodéposition d'alliages magnétiques de films minces Fe-Ni. Son utilisation connaît aujourd'hui une expansion extraordinaire soutenue par son intégration dans l'électronique. Il trouve une application notamment dans la réalisation des têtes magnétiques d'écriture et/ou de lecture pour les ordinateurs, la téléphonie mobil,...etc., on parle bien de la technologie du silicium.

Nous aborderons quelques études, dont beaucoup ont négocié les paramètres pouvant contrôler le mode de croissance des films et les mécanismes qui sont derrière.

- Selon Oskam et al. [58], les propriétés électroniques du substrat détermine la cinétique et le mécanisme d'électrodéposition du métal à déposer, spécialement lorsque le processus d'électrodéposition a lieu sur un substrat semi-conducteur.
- L'énergie de liaison entre un semi-conducteur et des métaux est relativement faible, ainsi le dépôt sur des semi-conducteurs conduit généralement a une croissance 3D (Volmer-Weber) [58,59]. Par conséquent le dépôt de film métallique de surface continue est difficile à atteindre.
- Afin d'obtenir un film continu, la densité de germes doit être suffisamment élevée sur le silicium pour que les îlots puissent coalescer, résultat observé par Nasirpouri et al. [60].
- Gao [61] a préparé des films minces de Fe-Ni d'épaisseur submicronique. Il a constaté que les films électrodéposés s'adhèrent assez fortement sur le Si, en particulier lors de l'ajout de la saccharine. Il a été démontré aussi, qu'une surtension cathodique supplémentaire était nécessaire pour le dépôt de Fe-Ni sur des substrats de silicium par rapport à ce qui est nécessaire pour le dépôt sur une électrode métallique en Pt.

Même si sa surface est soumise à l'oxydation, les travaux effectués sur le dépôt électrolytique des couches minces Fe-Ni sur silicium sont nombreuses.

Autre que le silicium, les substrats conducteurs trouvent aussi une application pas moins intéressante ainsi qu'en témoignent les exemples qui suivent :

- Gao [61] dans son étude, a comparé le dépôt sur deux substrats, semi-conducteur (Si-111) et conducteur (Pt). Dans les mêmes conditions, le Pt se présente comme étant un meilleur catalyseur que Si pour la nucléation et la croissance de Fe-Ni.

- Selon Bedir et al. [62], l'alliage Fe-Ni déposé sur du cuivre, s'adhère très bien sur ce dernier, par conséquent, aucun additif n'est nécessaire. L'obtention d'un alliage moins contaminé est alors favorisée.
- Fricoteaux et Rousse [63] ont étudié l'efficacité du courant lors du dépôt de Fe-Ni dans un bain chlorure, qui peut être modifiée, selon la nature du substrat sur le quel l'alliage croît. D'après les résultats, un plus grand courant de réduction d'hydrogène et une cinétique plus rapide de la réduction du solvant sont enregistrés sur le substrat en cuivre vis-à-vis l'étain. Comme la HER est fonction du substrat, Fricoteaux et C. Rousse ont étudié quel effet peut il y avoir sur le % de Ni dans le dépôt. Il s'est avéré que le Ni a une tendance à se déposer sur le cuivre plus tôt que sur l'étain. En conclusion plus l'évolution de l'hydrogène est importante, plus l'adsorption de Fe est réduite et plus le % de Ni augmente dans le dépôt.

### C. Effet de la concentration d'ions métalliques

La concentration des ions métalliques dans les bains de dépôt, est un paramètre qui peut être encore plus important et capital, quand à l'évaluation de son influence sur le processus d'électrodéposition, en particulier pour les alliages Fe-Ni. Cela revient en principe à la nature anormale de la composition des alliages.

Il en résulte des différentes études, une forte dépendance entre la teneur en Fe et Ni des dépôts et la concentration du bain électrolytique en ions métalliques de ces derniers. Cela peut conduire à la création de régions riches en fer ou en nickel des films électrodéposés.

- Par exemple, une modification de la concentration des ions  $Fe^{2+}$  dans le bain de 10% selon Castellani et al. [64], peut engendrer une modification de 3-4% de la teneur en Fe des films. Une observation similaire est obtenue par Anderson et Grover [65] pour des densités de courant faibles.
- Hempstead et Money [66] ont affirmé selon une étude, qu'une magnétostriction négative des films permalloys peut être obtenue dans la gamme de composition de 16 à 19 % en masse en faisant varier la concentration de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  de 0.8 à 1.4 g/L à des faibles densités de courant.
- Il a été constaté par Grand et Talbot [67] que pour les solutions sulfates, la densité de courant limite d'évolution de l'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration de  $FeSO_4$  dans le bain de dépôt.

- D'autres résultats, sont obtenus par Myung et Nobe [50], (i) dans les deux bains chlorure et sulfate, l'efficacité du courant est indépendante de la concentration des ions  $Fe^{2+}$ , bien que le rendement est plus élevé dans le bain chlorure, (ii) la teneur en fer varie linéairement avec la concentration dans les bains chlorures, et non linéairement dans les bains sulfates.
- Bedir et al. [62], ont constaté en faisant varier la concentration de  $Ni^{2+}$ , qu'une augmentation de la teneur en Ni des films Fe-Ni, était relativement forte pour les faibles concentrations de  $Ni^{2+}$  dans le bain ( $< 0.0126M$ ). Pour des concentrations plus élevées, la teneur en Ni augmente mais avec une pente très faible.
- Récemment, Robotin et al. [68], ont observé que le rendement en courant obtenu à partir d'un bain sulfate, augmente avec la diminution de la concentration de  $Fe^{2+}$  dans la solution, un résultat en contradiction avec celui obtenu par Myung et Nobe [50]. Un autre résultat, et que l'augmentation de la concentration totale en ion métallique dans le bain augmente la teneur en fer du dépôt.

L'influence du pH, l'agitation du bain, la valeur de la densité de courants, la température...etc. sur le dépôt d'alliages magnétiques, sont d'autres paramètres qui ont été étudiés avec considération. Le grand nombre de travaux cités dans la littérature en donne la preuve. Il se trouve alors, que le comportement des dépôts est régi par le type et la composition du bain utilisé, le type de substrat, la température, le pH, ...etc.

Le dépôt électrolytique de ces alliages est actuellement en plein essor. Jusqu'à l'heure actuelle, les travaux sur le dépôt des alliages fer-nickel, et en général les alliages des métaux du groupe de fer, ne cesse de s'intensifier et peut-être plus encore que le dépôt de tout autres alliages.

Pour ce qui en est du pH, les bains électrolytiques explorés pour le dépôt d'alliage Fe-Ni, ont été menées dans la plus part des cas dans la gamme 2- 4. A un pH inférieur à 2, le rendement en courant est trop faible. Afin de minimiser la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) et ensuite, d'augmenter le rendement du dépôt, il est plus intéressant, selon ce qui est indiqué dans la littérature, de travailler a des pH supérieurs à 2. Mais dans ce cas, la qualité de la solution se dégrade en raison de la précipitation de  $Fe^{3+}$ , et pour des pH encore plus élevés, on enregistre une formation importante d'hydroxydes de  $Fe^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ .

A partir d'une synthèse des principaux travaux portant sur le thème des alliages magnétique Fe-Ni et les paramètres pouvant influencer la cinétique d'électrodéposition de ces derniers, nous disposons maintenant de suffisamment d'éléments pour faire le point sur les ambiguïtés concernant le thème qui nous intéresse.

Nous avons alors regroupé à notre connaissance les meilleures conditions, à savoir la concentration des ions métalliques, les aditifs organiques ou ioniques, avec comme motivation essentielle l'étude de la cinétique électrochimique du système Fe-Ni. Pour les mêmes raisons citées ci-dessus, le pH de notre bain a été fixé à 3.

## **5. Conclusion**

Le succès des couches minces des systèmes Fe-Ni en relation avec leurs propriétés magnétiques tellement impressionnantes est de plus en plus amplifiant, en particulier dans l'industrie électronique.

Nous avons dans ce chapitre fait un tour d'horizon, par une revue bibliographique des différents travaux donnés par la littérature sur les dépôts électrolytiques des alliages Fe-Ni.

La variation de la concentration des ions métalliques, nous a paru intéressante à étudier, vu les différents résultats et discussions des groupes chercheurs, qui par fois même sont en opposition. L'effet de la nature du substrat est aussi inclus dans notre étude.

## Références

- [1] T. Foecke, D.S. Lashmore; *Scr. Metall. Mater.*, 27 (1992), p. 651-656.
- [2] H. Gleiter; *Materials Science Forum*, 189-190 (1995), p. 67-80.
- [3] K.D. Bird, M. Schlesinger; *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995), p. L65-L66.
- [4] R.W. Siegel; *Nanostruct. Matls.*, 3 (1993), p. 1-18.
- [5] D. Gangasingh, J.B. Talbot; *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991), p. 3605-3611.
- [6] H. Li, F. Ebrahimi; *Mater. Sci. Eng.*, A347 (2003), p. 93-101.
- [7] H.H. Yang, N.V. Myung, J. Yee, D.Y. Park, B.-Y. Yoo, M. Schwartz, K. Nobe, J.W. Judy; *Sens. Actuators, A* 97-98 (2002), p. 88-97.
- [8] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim and A. Kadri; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39 (2006), p. 4523-4528.
- [9] Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi; *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), p. L5-L8.
- [10] N. CUSACK; *The Electrical and Magnetic Properties of Solids*, LONGMANS, GREEN AND CO, Londres, (1958).
- [11] E. du Trémolet de Lacheisserie ; *Magnétisme - Fondements (Tome I)*, PUG, EDP Sciences, Grenoble, (1999).
- [12] J. Friedel; *J. Phys. Rad.*, 16 (1955), p. 829-838.
- [13] M. Guerl, J. P. Issi ; *Traité des matériaux ; Vol 8. Physique des matériaux*, Presses.
- [14] Giorgio Bertotti; *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, Boston, (1998).
- [15] Milton Ohring; *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, New York, (1992).
- [16] Kasturi L. CHOPRA; *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Company, New York, (1975).
- [17] P. Bruno; *Thèse de doctorat, Université de PARIS-SUD Centre D'ORSAY*, (1989).
- [18] E. de T. de Lacheisserie; *Magnetostriction: Theory and applications of magnetoelasticity*. CRC Press, (1993).
- [19] E. Wohlfarth; *Ferromagnetic materials*. North Holland Publishing, (1980).
- [20] E. Stoner; *Proc. Roy. Soc.*, A165, (1938), p. 372.
- [21] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi; *Thin Film Materials Technology*, William Andrew Publishing, Norwich (2004).
- [22] C. C. Koch; *Nanostructured materials – Processing, Properties and Potential applications*, Williams Andrew Publishing, (2007).
- [23] Anne-Sophie LOIR ; *Thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne*, (2004).

- [24] Donald M. Mattox; Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Westwood, New Jersey, U.S.A, (1998).
- [25] X.P. Li, Z.J. Zhao, T.B. Oh, H.L. Seet, B.H. Neo, S.J. Koh; phys. stat. sol., A201 (2004), p. 1992-1995.
- [26] P.L. Cavallotti, B. Bozzini, L. Nobili, G. Zangari; Electrochim. Acta 39 (1994), p. 1123-1131.
- [27] B.D. Cullity; Introduction to Magnetic Materials, 529, Addison-Wesley, Reading, MA, (1972).
- [28] F.E. Atalay, H. Kayaa, S. Atalay, S. Tari; J. Alloys and Com., 469 (2009), p. 458-463.
- [29] V.S. Rania, S.S. Yoon, B.P. Raoc, C. Kim; Mater. Chem. Phys., 112 (2008), p. 1133.
- [30] A. Richard et I. Richard ; Les Evaporations Sous Vide, Edition INFINE, paris, (2000).
- [31] L. Bornstein; Magnetic properties of metals, Vol. 19, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1986).
- [32] I. Vernyhora; thèse de doctorat, Université de Rouen, (2009).
- [33] V.G. Myagkov, V.C. Zhigalov, L.E. Bykova, G.N. Bondarenko; J. Mag. Mag. Mat., 305 (2006), p. 534-545.
- [34] G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers; Les alliages de fer et de nickel - Cent ans après la découverte de l'Invar, Paris : Lavoisier - Technique et Documentation, (1996).
- [35] A. Brenner; Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice, Academic Press, New York, London, (1963).
- [36] H. Dahms and I. M. Croll; J. Electrochem. Soc., 112 (1965), p. 771-775.
- [37] S. Hessami and C.W. Tobias; J. Electrochem. Soc., 136 (1989), p 3611-3616.
- [38] M. Matlosz; J. Electrochem. Soc., 140 (1993), p. 2272-2279.
- [39] T. Krause, L. Arulnayagam, and M. Pritzker; J. Electrochem. Soc., 144 (1997), p. 960-969.
- [40] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot; J. Electrochem. Soc., 147 (2000), p. 189-197.
- [41] M. Schlesinger and M. Paunovic; eds., Modern Electroplating. New York: Wiley-Interscience, fourth ed., (2000).
- [42] B. Koo, B. Yoo; Surface & Coatings Technology, 205 (2010), p. 740-744.
- [43] W. Blum, Trans. Am. Electrochem. Soc., 40 (1921), p. 307-320.
- [44] W. Deubner; Ann. d. Physik (Leipzig), 5 (1935), p. 261.
- [45] A. Brenner et A.M. Pommer; "Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice" de A. Brenner, Vol.II, 1949, Academic Press, New York, (1963).

- 
- [46] S. N. Srimathi, S. M. Mayanna and B. S. Sheshadri; Surf. Technol., 16 (1982), p. 277 - 322.
- [47] K. Nakamura, M. Umetani, T. Hayashi ; Surf. Technol., 25 (1985), p. 111- 119.
- [48] J. Horkans; J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 45-79.
- [49] J. Hokans; J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p 1861.
- [50] N.V. Myung, K. Nobe; J. Electrochem. Soc., 148 (2001), p. 136-144.
- [51] N. V. Korovin; Zh. Neorg. Khim., 2 (1957), p 2259.
- [52] J. Vengris and S. Semaska; Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Set. B, 6 (1978), p 15.
- [53] J. K. YU, M. Z. WANG, Q. LI, J. YANG, L. LIU; Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009), p. 805-809.
- [54] L. F. Ilyushenko and M. U. Sheleg; Appar. Metody Issled. Tonk. Magn. Plenki, 3 (1968), p. 30.
- [55] I. Tsu ; Plating, 47 (1960), p. 632.
- [56] R. De Mars; J. Electrochem. Soc. 108 (1961), p.782.
- [57] E. Zirngiebel and H. G. Klein; F.R.G. Patent 1, (1962), p. 128, 246.
- [58] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson; J. Phys. D: Appl. Phys. 31 (1998), p 1927–1949.
- [59] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Potzschke, G. Staikov and W.J. Lorenz; Electrochim. Acta., 43 (1998), p 3021.
- [60] F. Nasirpouri, S.M. Janjan, S.M. Peighambari, M.G. Hosseini, A. Akbari, and A.S. Samardak; J. of Electro. Chem., 690 (2013), p 136–143
- [61] L. J. Gao, P. Ma, K. M. Novogradecz and P. R. Norton; J. Appl. Phys., 81 (1997), p 7595- 7599.
- [62] M. Bedir, Ö. F. Bakkaloglu, I. H. Karahan and M. Äoztas; Pramana - J. Phys., 66 (2006), p 1093-1104.
- [63] P. Fricoteaux et C. Rousse; J. Electro. Chem., 612 (2008), p 9-14.
- [64] E. E. Castellani, J. V. Powers and L. T. Romankiw; U. S. Patent, 4 (1978), p 102, 756.
- [65] N. C. Anderson et C. R. Grover; U. S. Patent, 4 (1981), p 279, 707.
- [66] R. D. Hempstead and J. B. Money; U. S. Patent, 4 (1980), p 242, 710.
- [67] W. C. Grand et J. B. Talbot; Proc. Second Int. Symp. On Mag. Metr., Processes and devices, L. T. Romankiw and Herman; J. Electrochem. Soc., Nj, 90-98 (1990), p 437.
- [68] B. Robotin, A. Ispas, b, V. Coman, a, A. Bund and b, P. Ilea; J. Waste Management, xx (2013), p 1-9.

# Chapitre II

---

## Outils théoriques et expérimentaux

---

*Dans ce chapitre, une présentation de quelques éléments théoriques en électrochimie sera donnée, ainsi qu'une description des méthodes électrochimiques expérimentales utilisées le long de ce travail pour l'analyse de la cinétique de formation de nos dépôts métalliques et pour l'électrodéposition des couches mince Fe-Ni. Il sera par suite question d'une présentation du dispositif expérimental, des électrolytes, puis des méthodes de caractérisations que nous avons été amenés à utiliser.*

## 1. Introduction

Depuis plusieurs années, les méthodes de dépôt faisant appel à l'électrochimie sont en voie d'expansion dans le but de synthétiser des matériaux pour des applications technologiques, en particulier les nanomatériaux magnétiques. Cette branche se retrouve dans de nombreux domaines où toutes les sociétés attendent des avancées scientifiques : production d'énergie, préservation de l'environnement, explorations spatiale et océanique, traitements médicaux...etc. De grands noms auront participé aux recherches dans les domaines de l'électrochimie, comme *Fick*, *Debye*, *Huckel* ou l'omniprésent *Nernst*, les scientifiques qui ont donné ses lettres de noblesse à l'électrochimie.

## 2. Eléments théoriques d'électrochimie

Cette partie a pour objectif de donner les éléments nécessaires à la compréhension des concepts et des théories de base d'électrochimie sans prétendre à l'exhaustivité, afin de pouvoir faire le lien entre la cinétique électrochimique et les propriétés physicochimiques des couche électrodéposées, et les conditions imposées lors de l'élaboration de ces dernières.

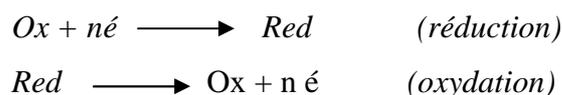
### 2.1 Quelques définitions en électrochimie. Rappels préliminaires

Le processus électrochimique est constitué 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 (l'électrode) et d'un conducteur ionique (l'électrolyte).

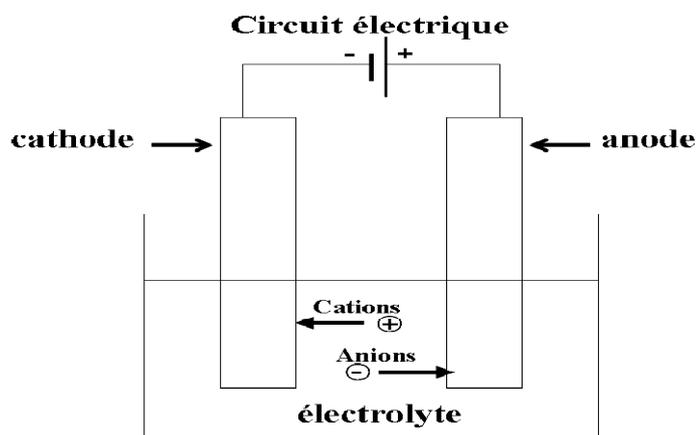
#### 2.1.1 Chaîne électrochimique

Une chaîne électrochimique est un système physique hétérogène, il est constituée de deux conducteurs ; électronique et ionique (figure **II.1**). Si deux électrodes séparées par une ou plusieurs solutions électrolytiques (voir figure **II.2**) et si ces solutions contiennent des espèces capables de réagir aux interfaces, il se produit à chaque électrode une réaction partielle :

- soit une réaction d'oxydation correspondant au transfert électronique des espèces réduites de l'électrolyte vers l'électrode : l'électrode est appelée anode.
- soit une réaction de réduction, réaction inverse de l'oxydation : l'électrode est appelée cathode.



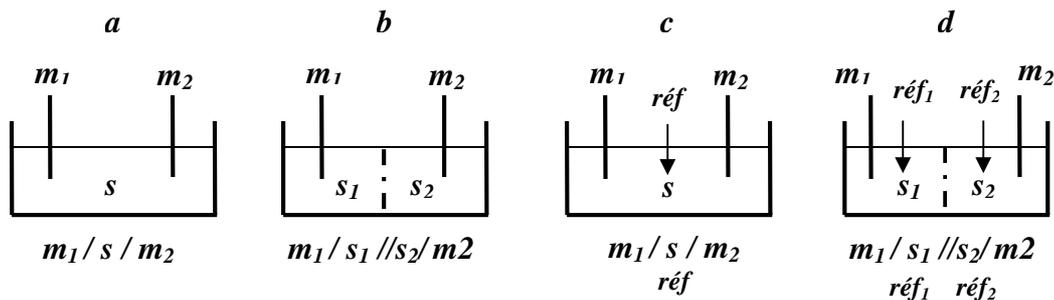
Où *Ox/Red* désigne le couple oxydant / réducteur (ou couple d'oxydoréduction).



**Figure II.1** : Schéma de fonctionnement d'une chaîne électrochimique  
(montage d'une cellule d'électrolyse)

Il existe plusieurs chaînes électrochimiques ;

- **Chaîne à deux électrodes** : une telle chaîne peut comporter un seul compartiment contenant deux électrodes ( $m_1$ ) et ( $m_2$ ) plongées dans une même solution symbolisé par  $m_1 / s / m_2$  (figure **II.2.a**) ou deux compartiments séparés par un poreux selon le symbolisme  $m_1 / s_1 // s_2 / m_2$  avec « // » un intermédiaire poreux (jonction) (figure **II.2.b**).
- **Chaîne à trois électrodes** : comporte trois électrodes associées par un ou plusieurs électrolytes. Deux de ces électrodes peuvent être traversées par le courant. La troisième est une électrode de référence (réf) qui ne doit pas être parcourue par le courant afin de servir de sonde de potentiel dans la solution (figure **II.2.c**).
- **Chaîne à quatre électrodes** : certaines études électrochimiques nécessitent l'utilisation de deux électrodes de référence, une pour chaque électrode parcourue par le courant (figure **II.2.d**). Ce type de chaîne s'applique par exemple à l'étude électrochimique de l'interface entre deux liquides non miscibles.

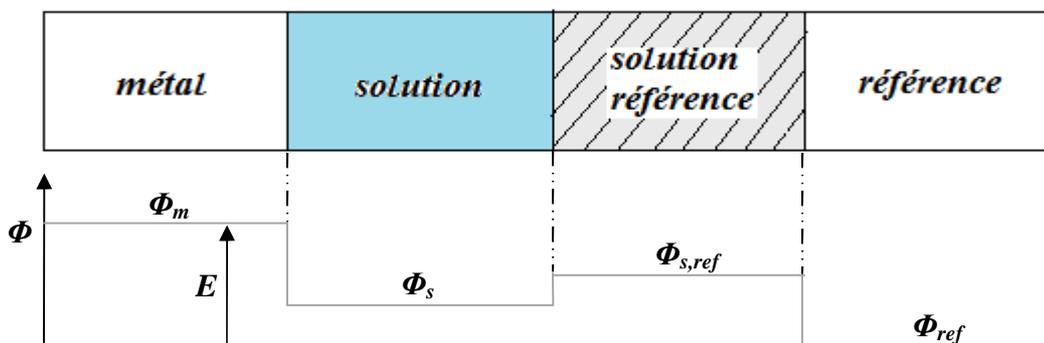


**Figure II.2 :** Schéma de cellules électrochimiques. **a)** à un compartiment et deux électrodes ; **b)** à deux compartiments et deux électrodes ; **c)** à un compartiment et trois électrodes ; **d)** à deux compartiments et quatre électrodes

L'exemple de la cellule à trois électrodes de la figure **II.2.c** illustre typiquement le montage d'une cellule utilisée lors des dépôts des alliages métalliques.

### 2.1.2 Potentiel d'électrode

Lorsqu'un conducteur électrique est plongé dans un électrolyte, 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 d'électrode,  $E$ , par rapport à celui d'une autre interface électrochimique, pris comme référence (figure **II.3**). L'électrode de référence, dont la composition reste constante, a un potentiel fixe.



**Figure II.3 :** Potentiel relatif d'électrode

L'électrode de référence dont le potentiel est fixé conventionnellement à 0 Volt est l'électrode standard à hydrogène, notée ESH :  $\text{Pt, H}_2 (1\text{bar})/\text{H}^+ (1\text{M})$ . Cependant, les potentiels sont souvent mesurés par rapport à d'autres électrodes de référence, plus simples à mettre en place expérimentalement. Les plus usuelles sont :

- L'électrode au calomel saturé, noté ECS :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{saturé dans l'eau})}$ , avec un potentiel de 0.242 V/ESH, pris dans les conditions normales.
- L'électrode argent- chlorure d'argent :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{saturé dans l'eau})}$ , avec un potentiel de 0.22 V/ESH, donné aussi dans les conditions normales.

Dans nos travaux, cette dernière est prise comme étant notre référence, nous nous arrêterons brièvement sur ce point par la suite.

### 2.1.3 Polarisation et Surtension

Si l'intensité  $I$  qui traverse le circuit 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 (4). La différence entre ces deux potentiels,  $\eta$ , est appelée surtension:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (1)$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ( $\eta_{\text{mesurée}}$ ) qui diffère de cette valeur propre  $\eta$  par un terme de chute ohmique  $IR_s$  selon l'équation (2) :

$$\eta_{\text{mesurée}} = \eta + IR_s \quad (2)$$

où  $R_s$  : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

$I$  : le courant d'électrolyse.

notons que ce terme ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

### 2.1.4 Interface chargé métal/solution

L'interface est la région entre le métal et la solution ionique, elle est définie comme étant une zone de composition transitoire entre le métal et la solution où règne un fort champ électrique contrôlant le procédé de dépôt électrolytique.

## A. Formation de la double couche

Dans un électrolyte non sollicité par des actions extérieures, les charges positives et négatives qu'il contient sont équitablement réparties dans toute la solution : c'est l'équilibre thermodynamique naturel de l'électrolyte. L'introduction d'une phase solide, par exemple une électrode, rompt localement l'état d'équilibre de la solution et en modifie l'organisation. Les charges proches de la phase solide se réorganisent pour atteindre un nouvel état d'équilibre. L'excès de charge qui en résulte côté électrolyte est compensé par un excès de charge de signe opposé dans l'électrode, restituant la neutralité électrique à l'interface électrode-électrolyte. Cette séparation de charges à l'interface est appelée double-couche électrochimique. Cette dernière peut être traversée par un courant continu, c'est le courant de transfert de charge ou courant faradique, qui induira une réaction électrochimique à travers l'interface électrode/solution <sup>[1]</sup>.

## B. Notions sur la double couche électrochimique

La modélisation théorique du phénomène de double-couche électrochimique a été initiée dans les années 1870 avec les travaux de Helmholtz <sup>[2]</sup>, puis complétés par les travaux de Gouy <sup>[3]</sup>, Chapman <sup>[4]</sup> et Stern <sup>[5]</sup>.

Dans le modèle le plus simple dit de la double couche d'Helmholtz, on peut considérer qu'en solution les ions forment un plan parallèle à l'électrode. Il existe donc une zone proche de l'électrode dans laquelle le potentiel passe de  $E^{El}$  à  $E^{Sol}$ .

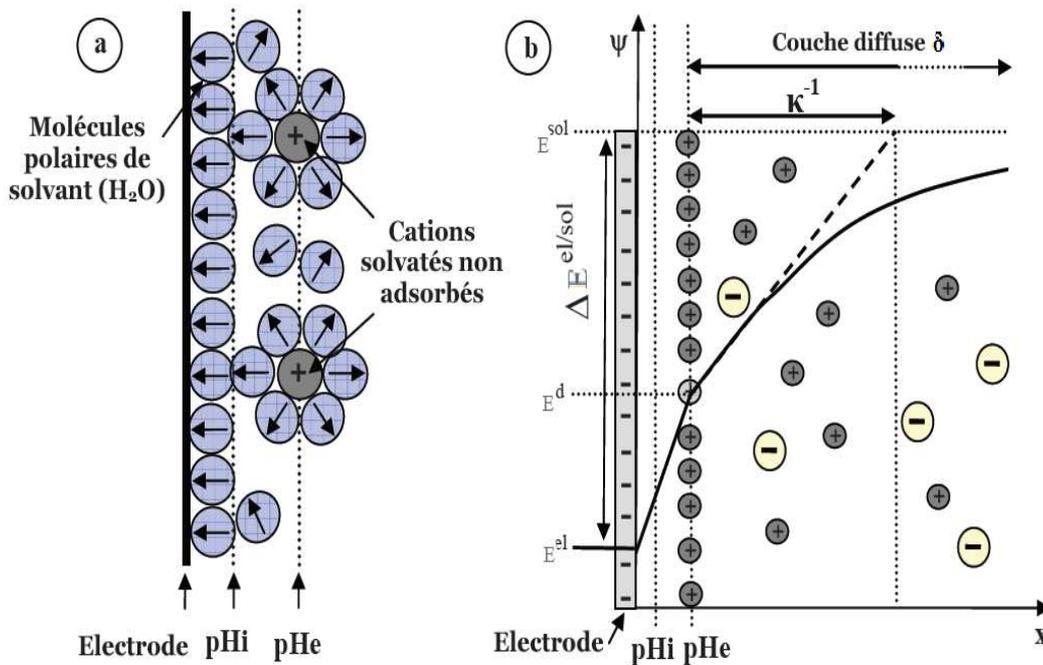
Cette double couche, dans laquelle se produit le transfert de charge, et dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dimensions moléculaires est le siège d'énormes contraintes électriques. Le champ électrique y est en effet très fort puisque les différences de potentiel sont de l'ordre du volt sur quelques nanomètres.

Sous l'influence du champ électrique interfacial, les ions sont attirés vers la surface de l'électrode. Cependant la solvation des ions par les molécules d'eau peut les maintenir séparés d'une distance de quelques Angströms de l'électrode. Leur centre vient ainsi se placer sur une surface parallèle à celle de l'électrode que l'on appelle le plan de Helmholtz ( $H_p$ ).

La couche de Helmholtz (ou *couche compacte*) comprise entre la surface et ce plan, peut contenir seulement des molécules de solvant orientées par le champ électrique. Ce nouvel ensemble surface solide/couche adsorbée est généralement modélisé par un condensateur.

Au sein de la couche de Helmholtz, on peut distinguer deux plans: un plan interne (pHi) de potentiel  $E^{pHi}$  formé par la première couche d'eau adsorbée, et un plan externe (pHe) de potentiel  $E^{pHe}$  formé par les cations solvatés (Figure II.4.a).

Les ions accumulés près de la surface chargée se trouvent soumis à l'agitation thermique mais également à deux forces antagonistes [6], l'une liée au gradient de concentration les faisant éloigner de la surface et l'autre à l'attraction électrostatique exercée par la surface de l'électrode. La répartition de ces ions « excédentaires » varie avec la distance depuis la surface chargée et correspond donc à une charge d'espace de densité décroissante en fonction de la distance au plan de Helmholtz. Cette couche est appelée « couche diffuse » de Gouy- Chapman (Figure II.4.b).



**Figure II.4 :** Double couche électrochimique constituée d'ions et de molécules d'eau.

(a) modèle de Helmholtz de couche compacte (couche de Helmholtz) ; (b) distribution des charges et variation du potentiel électrique E en fonction de la distance x selon le modèle de Stern incluant une couche compacte et une couche diffuse (couche de Gouy-Chapman)

L'ensemble couche de Helmholtz (couche compacte) plus couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern) [7].

## 2.2 Electrodeposition

L'électrodeposition 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.

Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'incorporer dans les dépôts des impuretés présentes dans la solution électrolytique, susceptibles d'influencer fortement leur comportement physico-chimique. Cet inconvénient peut être placé en dessous des avantages que présente encore cette méthode : faible coût, facilité et rapidité de mise en œuvre...etc. Comme déjà signalé dans le premier chapitre, c'est la technique que nous avons retenu pour notre étude.

L'expérience en termes de méthode de synthèse par voie électrochimique acquise au sein du LPCM de notre université en relation avec les nombreux travaux qui ont fait objet de plusieurs thèses [8, 9], ainsi que sa facilité de mise en œuvre, nous a prouvé le bien fondé de cette démarche.

### 2.2.1 Principe et généralités

L'électrodeposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu...), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. Pour réaliser une électrodeposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer (figure II.1), et selon les cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs, ...etc. sont incorporés. Le 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 les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte selon la réaction :



### 2.2.2 Relation de Nernst

La réaction (3) traduit un équilibre électrochimique. On définit le potentiel d'équilibre,  $E_{eq}$ , du métal dans l'électrolyte par la relation de Nernst [7] (4). 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.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Red)} \quad (4)$$

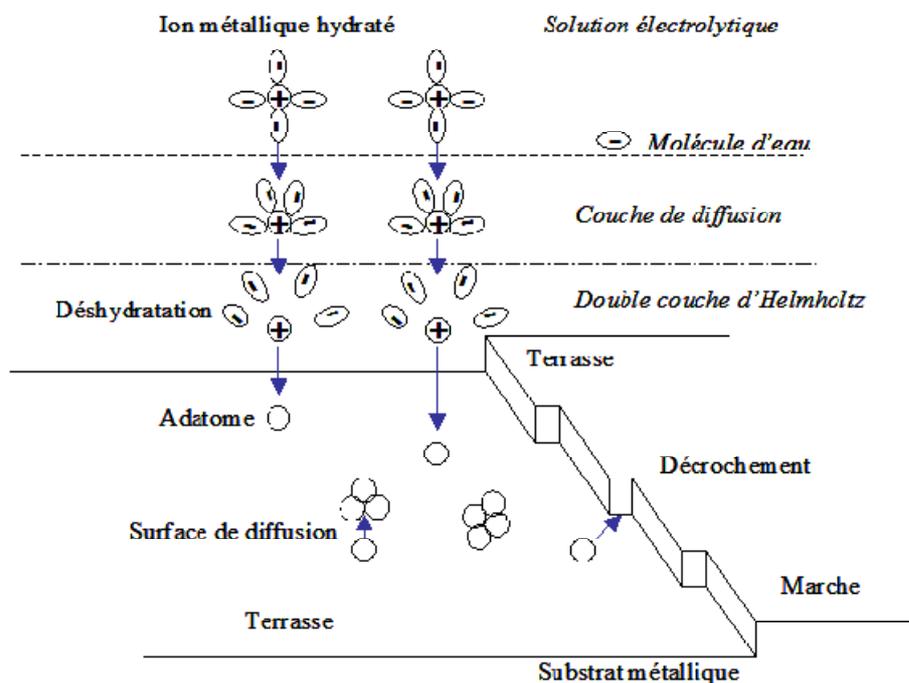
où  $E_0$  : le potentiel standard du couple ox/red (V),  
 $R$  : la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  
 $T$  : la température à laquelle s'effectue la réaction (K),  
 $N$  : le nombre d'électrons mis en jeu,  
 $F$  : la constante de Faraday ( $96485,338 \text{ C / mole d'électrons}$ ),  
 $a$  : l'activité du réactif ou du produit ( $a = \gamma \cdot \text{concentration [mol. L}^{-1}\text{]}$ , où  $\gamma$  n'est que très rarement égal à un).

### 2.2.3 Mécanismes d'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les espèces électroactives présentes dans l'électrolyte sont transférées vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous <sup>[10, 11]</sup>.

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode.
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- Transfert de charge avec la formation d'adatoms (ou adions) à la surface de la cathode.
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode.
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont illustrés sur la figure **II.5** dans le cas d'une surface idéale.



**Figure II.5 :** Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation [12]

Plus simplifié, l'électrocristallisation peut être encore résumé par les trois étapes suivantes:

- i) La formation d'adatoms métallique Me, adsorbé sur le même substrat métallique Me, ou sur un substrat de type différent.
- ii) La formation d'une phase bidimensionnelle (2D) et/ou tridimensionnelle (3D) après une phase de germination et de croissance de germes.
- iii) La croissance en 3D du dépôt Me.

### A. Transport d'espèces

Pour que ce processus appelé électrocristallisation se poursuive, l'espèce électroactive doit rester présente à l'interface. Cette condition implique que celle-ci arrive à la surface de l'électrode par transport au sein de l'électrolyte dans lequel elle se trouvait répartie de façon homogène initialement. Le transport des espèces électroactives se fait par les transferts de masses et de charges [13]:

- **Transfert de masse :** lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes:

- **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 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<sup>-1</sup>), l'ajout d'un électrolyte support ( $C > 0.1$  mol.L<sup>-1</sup>) assure le transport de charge au sein de la solution.
  - **diffusion** : les phénomènes de diffusion sont liés à l'apparition d'un gradient de concentration, du aux réactions électrochimiques, entre le sein de la solution (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 charge positive que négative. 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** : le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin [14]. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [15, 16]. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adotome [17]. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires <sup>[18]</sup>. On peut dire alors, que le processus de dépôt est contrôlé par le transport de l'espèce électroactive vers l'électrode où va avoir lieu le dépôt. On montre sur la figure II.6 les différentes étapes simplifiées dont est constitué le processus.

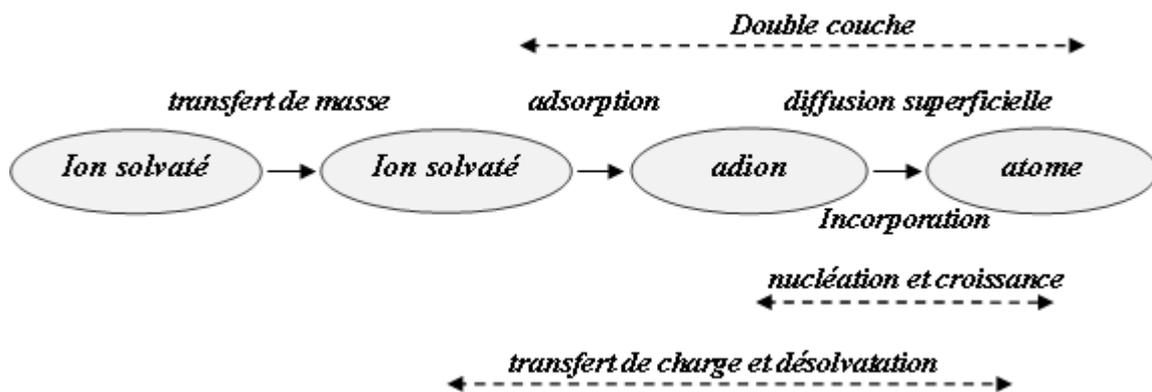


Figure II.6 : Transfert de masse et de charge au cours d'une électrolyse <sup>[13]</sup>

## B. Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance. Les séquences de formation se décomposent comme suit <sup>[19]</sup>:

- les espèces, au moment de l'impact sur le substrat, perdent leur composante de vitesse de déplacement et sont absorbées physiquement sur la surface du substrat.
- initialement, les espèces absorbées ne sont pas en équilibre thermodynamique avec le substrat, et se déplacent donc sur sa surface. Pendant ces déplacements, et lorsqu'elles arrivent dans des sites favorables elles créent des germes (ou amas) qui iront en se développant.
- ces amas (ou clusters), que l'on appelle îlots ou noyaux, sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à résorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent. Lorsqu'ils atteignent une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables. On dit que le seuil de nucléation a été franchi. C'est cette étape, de formation d'îlots stables, chimisorbés, et d'une dimension suffisante, qu'on appelle la *nucléation*.

- les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce qu'ils atteignent une densité de nucléation dite de saturation. Cette densité de nucléation et la dimension moyenne des îlots dépendent de plusieurs paramètres tels que l'énergie des espèces incidentes, leur quantité par unité de temps et de surface, les énergies d'activation, d'absorption, de désorption, la température, la topologie et la nature chimique du substrat. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées ou perpendiculaire par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- l'étape suivante dans le processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. On peut, pendant cette étape, observer la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlot plus anciens.
- les îlots deviennent des îles qui continuent à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faibles dimensions entre elles. Dans cette étape, la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

On peut donc résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espèces entre ces îles.

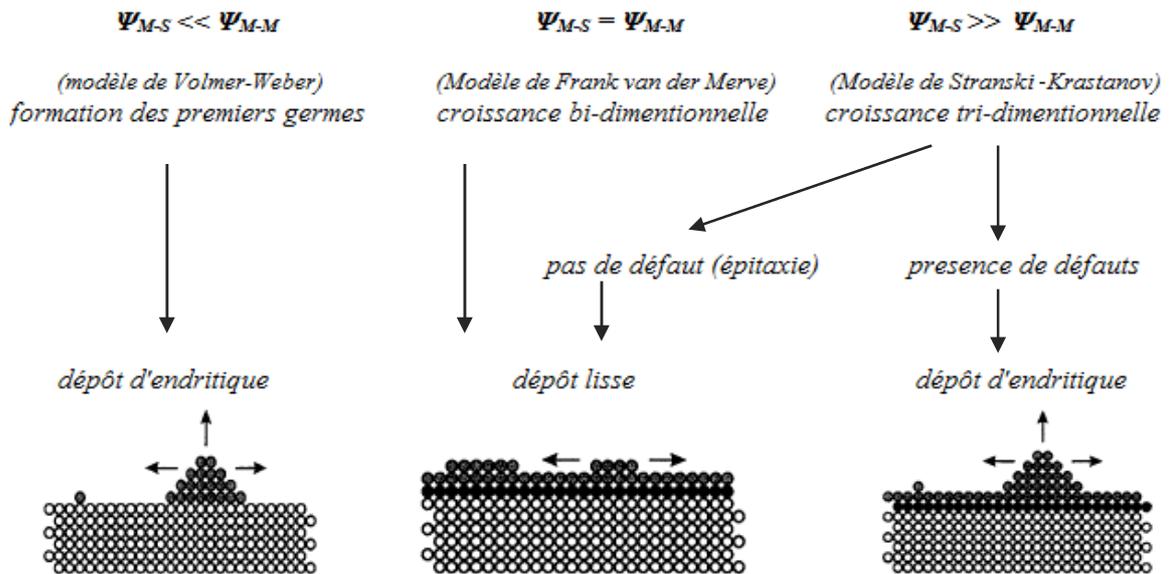
Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les étapes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrites comme étant :

Du type îles (appelé Volmer-Weber).

Du type couche (appelé Frank-van der Merwe).

Du type mixte (appelé Stranski-Krastanov).

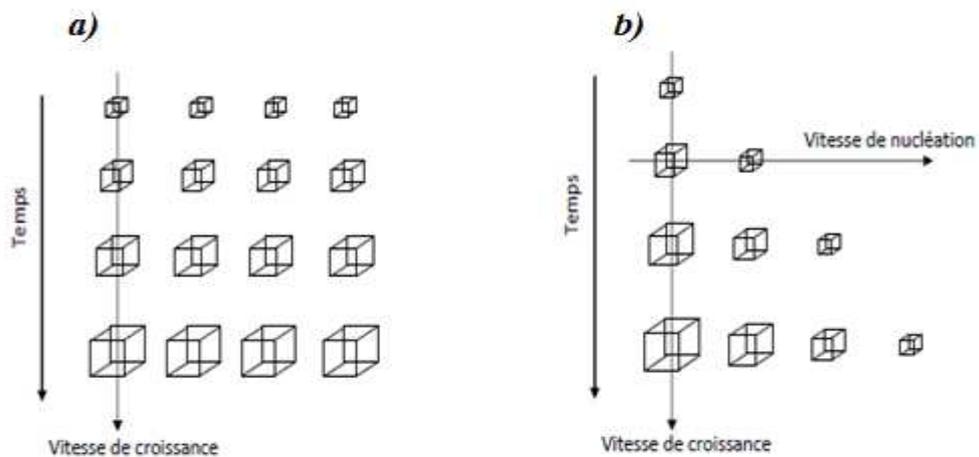
La figure **II.7** illustre les différents modes de croissances citées ci-dessus ;



**Figure II.7 :** Les trois modes de croissance d'une couche mince

Pour chaque mode de la nucléation (2D ou 3D), on peut attribuer deux modes : nucléation instantanée et progressive (figure II.8).

- **Nucléation instantanée :** dans ce modèle, tous les sites de réaction à la surface du substrat sont activés simultanément. Le nombre d'amas (ou nuclei) est suffisant pour dire que le seuil de nucléation est atteint, et ça dès les premiers instants du dépôt.
- **Nucléation progressive :** le nombre de nuclei dans ce cas ne sont pas suffisant et la saturation n'est pas atteinte, de nouveaux nuclei apparaissent progressivement tout au long du dépôt.



**Figure II.8 :** Modélisation des deux modes de croissances : **a)** instantanée ; **b)** progressive

### 2.2.4 Courant faradique et courbe $I=f(E)$

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

$$I = I_F = I_c + I_m + I_d \quad (5)$$

Il est cependant possible, pour les raisons citées dans la partie (2.2.3.A) de négliger le courant de convection et de migration.

Dans ces conditions, on tient compte uniquement du courant de diffusion :

$$I = I_F = I_d \quad (6)$$

Les courbes intensité-potentiel  $I=f(E)$ , sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode de travail. Elles peuvent être réalisées à l'aide d'un potentiostat balayant le potentiel ou le courant et mesurant simultanément l'intensité ou le potentiel correspondant.

$$I_l = - \frac{n F A D C^*}{\delta} \quad (7)$$

où  $n$  : le nombre d'électrons échangés,

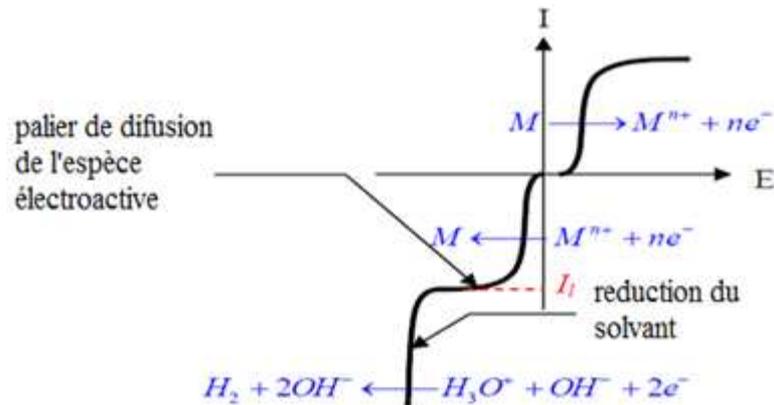
$F$  : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),

$A$  : l'aire de l'électrode de travail ( $cm^2$ ),

$D$  : le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ( $cm^2.s^{-1}$ ),

$C^*$  : la concentration de l'espèce électroactive ( $mol. L^{-1} \equiv mol.cm^{-3}$ ),

$\delta$  : l'épaisseur de la couche de diffusion ( $cm$ ).



**Figure II.9 :** Représentation schématique d'une courbe  $I=f(E)$

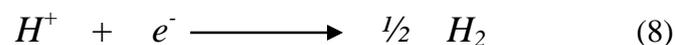
Au-delà d'un certain potentiel, un courant limite  $I_l$ , également appelé palier de diffusion (dont l'expression est donnée par l'équation (7)), est atteint dans le cas où la réduction du solvant ne se produit pas avant (Figure II.9). Ce courant est dû à une limite de la diffusion de l'espèce électroactive. La concentration de cette espèce est nulle à l'électrode et vaut  $C^*$  (concentration en ions métalliques du bain) à une distance  $\delta$ . Toute espèce électroactive arrivant au voisinage de la cathode est immédiatement réduite.

### 2.2.5 Compétition entre réactions électrochimiques et rendement d'une réaction

L'obtention d'un métal à partir d'un minerai 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.

#### A. Dépôt d'un métal et formation d'hydrogène

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 (HER) par réduction du proton  $H^+$  (8) ce qui est le cas pour le dépôt d'alliages Fe-Ni.



Le potentiel thermodynamique du couple  $H^+/H_2$  est donné par la relation simplifiée (9) dans les conditions standards ;

$$E = -0.06.pH \quad (9)$$

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  $H_2$  ( $I_H$ ):

$$I = I_M + I_H \quad (10)$$

La réaction d'évolution de l'hydrogène peut modifier le pH interfacial électrode/électrolyte, et entraîner ainsi un risque de codépôt du métal et de l'hydroxyde métallique correspondant. Cette réaction 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 cathodique des métaux et leur éventuelle compétition est donc intéressante d'un point de vue théorique et pratique.

### B. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité. Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse  $I = f(t)$  enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration la quantité de charges  $q$  qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt

$$q = \int_0^t I. dt \quad (11)$$

Si l'on considère la réaction (3) dans le sens de réduction. D'après la loi de Faraday, la quantité de charge s'exprime par :

$$q = n N F \quad (12)$$

avec  $N$  nombre de mole de l'espèce formée.

À partir des équations (11) et (12) et en introduisant la masse molaire, la masse déposées,  $m$  (en gramme), est donnée par la relation (13) :

$$m = \frac{IMt}{nF} \quad (13)$$

Si l'on veut intervenir la densité de courant ;

$$m = \frac{jsMt}{nF} \quad (14)$$

où  $M$  : masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$s$  : surface de déposition ( $\text{cm}^2$ )

$J$  : densité de courant ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

$t$  : temps d'électrodéposition

$n$  : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée,

$F$  : constante de Faraday.

On définit le rendement d'une réaction électrochimique par le rapport entre la charge faradique utile et la charge totale. Le rendement est donné par la relation (15) :

$$R_f = \frac{Q_m}{Q_i} \quad (15)$$

Où  $Q_m$ : représente la charge massique correspondant à la réduction de l'espèce métallique.  
 $Q_i$ : représente la charge totale passée correspondant à la réduction de toutes les espèces susceptibles de se réduire lors de la réaction de réduction.

### 3. Appareillages et outils expérimentaux

Dans cette partie, les différents constituants d'un montage d'électrodéposition vont être décrits. Le dispositif expérimental se compose d'un potentiostat/galvanostat et d'une cellule contenant trois électrodes, dans laquelle est introduite notre solution électrolytique. Ce dispositif est présenté par la figure II.11.

#### 3.1 Cellule et électrodes

##### 3.1.1 Cellule électrochimique

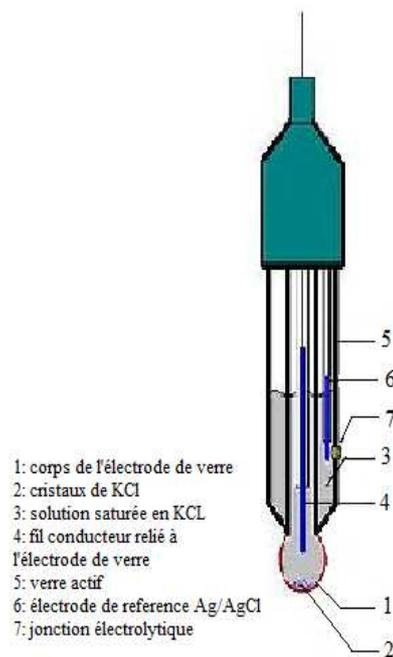
Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre Pyrex de 250 mL.

La cellule d'électrolyse est une cellule classique à trois électrodes; une électrode de référence, une électrode auxiliaire (contre électrode) et une électrode de travail qui représente le substrat. Deux entrées supplémentaires sont réservées à l'entrée et à la sortie de gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux de gaz inerte.

##### 3.1.2 Electrodes

- **Contre électrode** : la contre-électrode utilisée tout au long de notre travail est en platine. C'est une électrode inerte placée à l'anode de notre cellule d'électrolyse. Son rôle est de protéger l'électrode de référence d'un courant qui la traversait en son absence, est permis par la suite d'assurer la liaison électrique avec l'électrode de travail. Afin d'établir des lignes de courant favorables aux mesures électrochimiques et pour avoir une couche de bonne planéité et moins rugueuse, on a choisi une contre électrode de géométrie plane, placée en parallèle à l'électrode de travail.

- **Electrode de référence** : l'électrode de référence est de type argent/chlorure d'argent (AgCl/Ag). Elle est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent (AgCl) trempant dans une solution saturée de KCl et AgCl. son potentiel à 0°C est de 0.22 V/ESH (figure II.10). La référence AgCl/Ag a été isolée dans un verre fritté contenant l'électrolyte support, celui-ci sert de jonction liquide avec la solution de travail, ce qui permet d'éviter la contamination de l'électrode de référence.



**Figure II.10** : Electrode de référence argent/chlorure d'argent (AgCl/Ag)

- **Electrodes de travail** : deux électrodes de travail ont été utilisées selon les études électrochimiques réalisées.

Pour la caractérisation électrochimique, nous avons utilisé comme électrodes de travail, du silicium type-n (111), avec une gamme de résistivité de 3 -5  $\Omega$ .cm et une électrode en carbone vitreux (CV), afin de pouvoir comparer la cinétique d'électrodéposition de nos couches minces entre un substrat conducteur et un substrat semi-conducteur. L'embout en carbone vitreux de 0.2 cm<sup>2</sup> de surface est inséré dans l'électrode à disque tournant(EDT), l'ensemble constitue une électrode de travail dont la vitesse de rotation a été fixé à 250 tr/min qui est contrôlée par une unité d'asservissement de type CTV 101T.

Nos couches minces ont été déposées sur le silicium.

### 3.2 Electrolytes et réactifs

Nous avons préparé pour notre étude deux séries de solutions de sulfate de nickel et fer, dont on a fait varier la concentration en ions métalliques. Pour la première série de manip, la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  varie dans le bain, celle des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est maintenue constante. Pour la deuxième série, c'est la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui varie et celle des  $\text{Ni}^{2+}$  est constante. Les autres constituants ont été maintenus constants tout au long des manip. Nous avons résumé dans les deux tableaux ci-dessous, la composition de nos bains ainsi que les rapports des concentrations des ions métalliques. Nous rappelons, que la quantité des saccharinates à été ajouté lors des dépôts de nos couches minces Fe-Ni sur silicium, ce qui n'est le cas lors de la caractérisation électrochimique. Le pH à été ajusté à 3, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Tab. II.1** : Composition et rapport des concentrations des bains électrolytiques. Série n°1.

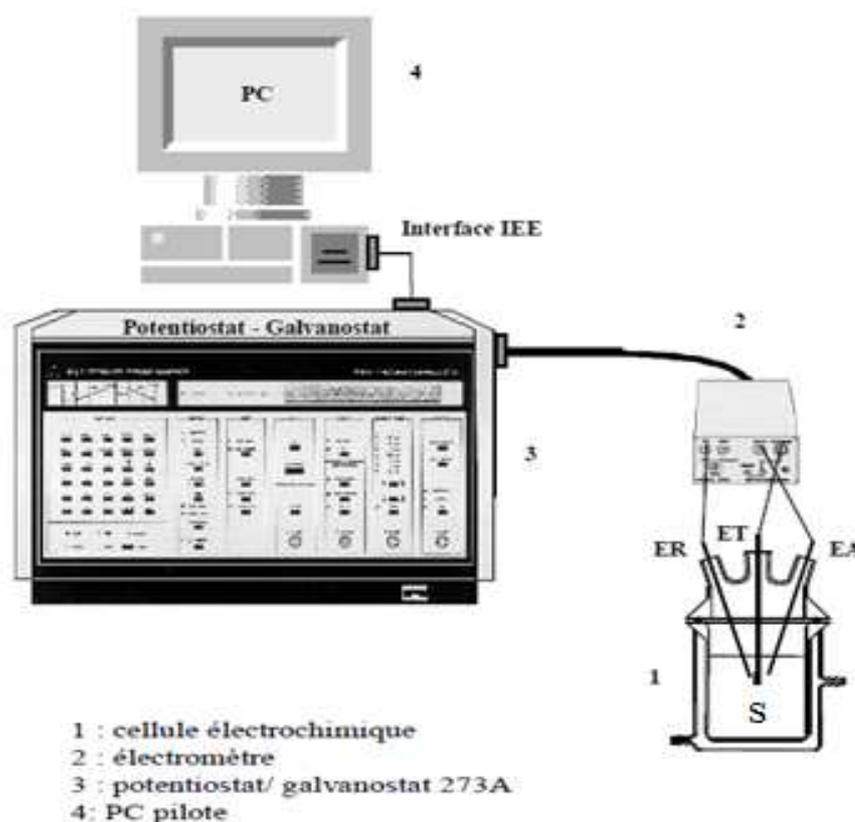
n° du bain	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	Concentrations molaire ( $\text{mol.L}^{-1}$ )				Concentration massique ( $\text{g.L}^{-1}$ )		pH
		$\text{NiSO}_4,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S.xH}_2\text{O}$ (saccharinate de Na)		
1	8	0.24	0.03	0.4	0.35	2	3	
2	6	0.18	0.03	0.4	0.35	2	3	
3	2	0.06	0.03	0.4	0.35	2	3	
4	1	0.03	0.03	0.4	0.35	2	3	
5	1/2	0.015	0.03	0.4	0.35	2	3	
6	1/6	0.005	0.03	0.4	0.35	2	3	

**Tab. II.2** : Composition et rapport des concentrations des bains électrolytiques. Série n°2.

n° du bain	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$	Concentrations molaire ( $\text{mol.L}^{-1}$ )				Concentration massique ( $\text{g.L}^{-1}$ )		pH
		$\text{NiSO}_4,6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_7\text{H}_4\text{NNaO}_3\text{S.xH}_2\text{O}$ (saccharinate de Na)		
1	6	0.06	0.01	0.4	0.35	2	3	
2	2	0.06	0.03	0.4	0.35	2	3	
3	1	0.06	0.06	0.4	0.35	2	3	
4	1/2	0.06	0.12	0.4	0.35	2	3	

### 3.3 Potentiostat/Galvanostat

Les expériences d'électrochimie ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat /galvanostat modèle 273A (EG&G Princeton Applied Research) piloté par un micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel Power suite qui permet de contrôler les données en fonction de la technique choisie.



**Figure II.11** : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

### 3.4 Principe et fonctionnement

Le potentiel de l'électrode de travail (Si ou Cv) est imposé ou mesuré par rapport à l'électrode de référence (Ag/AgCl). Si une réaction de réduction se passe à la surface de l'électrode de travail, un courant circule entre la solution et l'électrode. Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence. Ceci nécessite donc une troisième électrode (Pt) c'est l'électrode auxiliaire (ou contre électrode). Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, et le potentiel est imposé/mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le potentiostat permet de contrôler automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant. Les données concernant l'intensité et la tension sont enregistrées par le logiciel d'acquisition et permettent l'obtention de courbes : voltampérogrammes, chronoampérogrammes, ...etc.

#### 4. Méthodes d'élaboration et de caractérisation

Dans ce paragraphe, nous allons décrire successivement, les méthodes électrochimiques utilisées et la méthode de caractérisation morphologique.

##### 4.1 Méthodes électrochimiques utilisées

Les méthodes électrochimiques utilisées sont, la voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel pour discerner les différentes étapes réactionnelles, et la chronoampérométrie.

###### 4.1.1 Voltampérométrie cyclique

Cette technique, constitue la première étape importante du dépôt par électrolyse. La cinétique d'une réaction est caractérisée, en régime stationnaire, par une courbe intensité-potentiel. Elle est obtenue en faisant soumettre une électrode à un balayage linéaire de potentiel autour de son potentiel d'équilibre et de relever les variations du courant correspondant, on obtient une courbe de polarisation  $I(E)$ . Cette technique consiste à balayer une plage de potentiel dans les deux sens de part et d'autre du potentiel d'équilibre.

- pour le balayage aller, quand  $E < E_{eq}$ , on observe un courant cathodique correspondant, entre autre, au dépôt métallique avec une réponse en courant  $I < 0$ .
- pour le balayage retour, lorsqu'on atteint un potentiel  $> E_{eq}$  l'espèce réduite durant l'aller s'oxyde donnant lieu à un courant  $I > 0$ .

Le signe du courant d'oxydation et de réduction, sont pris respectivement supérieur et inférieur à 0 par convention.

De manière pratique, l'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique réside dans la possibilité qu'elle offre d'effectuer, à partir d'une substance électroactive, une analyse des processus électrochimiques auxquels donne lieu cette substance, c'est à dire réaction de réduction ou d'oxydation. Les principaux avantages de cette technique sont liés à la rapidité des mesures qu'elle permet d'effectuer. Ainsi qu'à sa facilité, quant au choix du potentiel qui sera appliqué dans l'expérience de dépôt électrochimique.

### **4.1.2 Chronoampérométrie**

La chronoampérométrie, appelée également ampérométrie transitoire à potentiel constant, consiste à étudier la réponse en courant d'une électrode en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel. Cette méthode est couramment utilisée pour réaliser des dépôts métalliques car elle permet de contrôler finement la composition chimique et la morphologie des dépôts. Elle est aussi performante pour l'étude et la mise en évidence des phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline des dépôts métalliques.

## **4.2 Méthode de caractérisation par microscope électronique à balayage**

A cette étape critique, nous avons réduit notre corpus d'analyses à la seule méthode de caractérisation qui nous a été disponible d'utiliser, la technique de caractérisation par microscope électronique à balayage en mode image.

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ. Cette analyse permet de dégager quelques informations préliminaires, quant à la morphologie et l'état de surface des dépôts métalliques, permettant ainsi de séparer les éléments non exploitables pour les analyses à venir.

### **4.2.1 Principe du microscope électronique à balayage**

Un faisceau électronique très fin (sonde), monocinétique, balaie point par point et ligne après ligne la surface d'un échantillon. Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux dont certains (électroniques) sont utilisés pour construire des images et d'autres (RX) pour la microanalyse chimique.

Un microscope électronique à balayage se compose d'une colonne à électron, d'un circuit de vide et de la partie électronique (le canon à électrons). La technique MEB n'impose aucune limite au format de l'échantillon et aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire tant que l'échantillon reste stable dans le vide de l'appareil et que sa surface est rendue électriquement conductrice par dépôt d'une couche mince d'or ou de graphite.

L'exploitation des signaux générés par l'interaction électrons primaires-matière nous informe sur la morphologie des surfaces. Deux modes d'images peuvent être obtenus.

### **A. Images en électrons secondaires**

Un électron incident qui rencontre un atome de l'objet à analyser, peut lui transférer une partie de son énergie, ce qui conduit à l'émission par cet atome d'un électron de faible énergie. Les électrons ainsi émis sont dits secondaires. Ces derniers ne peuvent sortir de l'échantillon que s'ils sont produits très près de la surface.

Un détecteur polarisé positivement attire les électrons secondaires (de faible énergie) en grand nombre. Comme ils sont émis à très faible profondeur et que le rendement d'émission change avec la moindre petite variation de la surface, l'image obtenue après traitement du signal donne des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopes à balayage.

### **B. Images en électrons rétrodiffusés**

La trajectoire de certains électrons incidents (d'énergie  $E_0$ ) change quand ils s'approchent du noyau d'un atome, sans perte notable d'énergie. Ils peuvent alors ressortir de la cible avec une énergie voisine de  $E_0$ . Ce sont les électrons rétrodiffusés.

Un détecteur récupère des électrons qui ont pratiquement la même énergie que celle des électrons incidents. Le rendement de la rétrodiffusion dépend du numéro atomique ( $Z$ ) de l'atome cible, il augmente avec  $Z$ . Ainsi, une zone cible riche en un élément lourd apparaîtra sur l'image plus claire qu'une zone contenant un élément plus léger. L'image fournit donc des informations qualitatives sur les variations de composition chimique de la surface de l'échantillon, elle peut, dans certaines conditions informer également sur la topographie.

## **5. Conclusion**

En premier lieu, nous avons à travers ce chapitre, présenté un aperçu général des éléments théoriques d'électrochimie aux quels nous avons eu recours durant notre étude sur la cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni. En deuxième lieu, l'ensemble des méthodes expérimentales d'élaboration électrochimique et de caractérisation ont été décrites.

**Références**

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner; «Electrochimie; Principes, Méthodes et Applications», Paris, Masson (1983).
- [2] H. Helmholtz; «Studien über electriche Grenzschichten ». Annalen der Physik, vol. 243(7) (1879), p 337-382.
- [3] G. Gouy; «Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte ». Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences, vol. 149 (1909), p 337-382.
- [4] D. L. Chapman; « A contribution to the theory of electrocapillarity ». Philosophical Magazine Series 6, vol. 25(148) (1913), p 475-481.
- [5] O. Stern; «The Theory of the electrolytic double-layer». Zeitschrift für Elektrochemie, vol. 30 (1924), p 508-516.
- [6] B. Tremillon; « Electrochimie analytique et réactions en solution » (tome2), Masson, Paris, (1993).
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner; «Electrochemical methods: Fundamental and Applications » (2nd ed), John Wiley and sons, INC., New York, (2001).
- [8] Y. Dahmane ; « Multicouches magnétiques Co/Cu élaboré par voie électrochimique », Université de Tizi-Ouzou, mémoire de magistère (2002).
- [9] B. Benfedda; « Préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique», université de Tizi-Ouzou, thèse de doctorat (2011).
- [10] J. Amblard ; Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [11] N. Kanani; Electroplating – Basic Principles, Processes and Practice –, Elsevier (2004), p 353.
- [12] T. Watanabe; Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004), p 697.
- [13] F. Lenoir and R. Wiart; Extrait de « Métaux, Corrosion et Industrie », (1972), p 557.
- [14] W. Lorenz; Z. Naturforsch, 9a (1954), p 716.
- [15] J. Bockris, G.A. Razumney; "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967), p 27.
- [16] J. Bockris, B.E. Conway; Electrochim. Acta, 3 (1961), p 340.
- [17] R. Winand; «Electrocrystallisation, Théorie et Application », Journal de Physique, 4 (1994), p 55.
- [18] K. Sato, «Advances in Crystal Growth research », Elsevier (2001).
- [19] K. Bader; (1907) Ann. Phys. (Leipzig) 22-749.

# Chapitre III

---

## Elaboration et caractérisation des couches minces Fe-Ni

---

*Nous allons au cours de ce chapitre faire une étude de la cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni, de son élaboration et sa caractérisation. Dans un premier lieu, nous allons nous intéresser essentiellement à la cinétique électrochimique du système Fe-Ni sous les conditions que nous avons imposées, et aux éventuelles influences de celles-ci sur l'élaboration des couches minces du système cible. Dans un deuxième lieu, nous allons aborder la dernière discussion de ce chapitre et de ce travail, elle sera consacrée à la caractérisation par microscopie électronique à balayage, à partir duquel nous avons observé également l'effet de la concentration sur la morphologie et l'épaisseur de nos couches minces électrodéposées.*

## 1. Introduction

Nous avons déjà parlé au début de ce travail, dans le premier chapitre, des différents paramètres pouvant influencer la cinétique d'électrodéposition des alliages Fe-Ni, tel que décrits par les nombreux travaux cités dans la littérature.

L'effet de la concentration en ions métalliques ainsi que l'influence du type de substrat, comme nous l'avons souligné, nous a paru important et primordial dans une telle étude. Nous avons alors mis le point essentiellement sur ces deux paramètres, et nous avons effectué plusieurs séries de mesures électrochimiques avant de déposer nos couches minces selon une procédure d'élaboration, dont nous évoquerons les principales étapes.

## 2. Préparation des électrolytes et substrats

Lors de l'électrodéposition d'un métal ou d'un alliage métallique, et particulièrement lorsque l'une des dimensions de ces derniers est de l'ordre de quelques nanomètres, le bain électrolytique et le substrat qui sont des éléments critiques d'une cellule d'électrolyse, nécessitent une préparation et un traitement particulier. Nous allons alors donner, quelques détails concernant nos solutions électrolytiques et substrats utilisés ainsi que leur préparation.

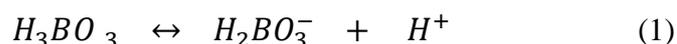
### 2.1 Choix et préparation de l'électrolyte

Dans la littérature, on dispose de divers type d'électrolytes permettant l'élaboration des alliages Fe-Ni, comme les bains sulfates, bains chlorures, bains sulfamates <sup>[1, 2, 3]</sup>...etc. On rencontre très souvent dans les différents travaux, des dépôts réalisés à partir des bains chlorures ou des bains sulfates. Il est difficile d'évaluer et de trancher selon les résultats obtenus à partir des différents bains, lequel d'entre eux est le plus approprié, du fait que chacun offre des propriétés intéressantes.

Cette étude a entièrement été réalisée dans un bain sulfate. Les constituants de l'électrolyte utilisés pour l'étude de la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni ont été résumés dans le deuxième chapitre, le rôle de chaque espèce est bien défini, et nous pouvons les classer de la manière suivante :

- sulfate de fer et de nickel : sources des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ . Ce sont les constituants principaux de notre bain d'électrolyse. Il est possible d'obtenir des dépôts de composition variée, en fonction de la concentration des espèces électroactives dans le bain.

- acide borique : permet localement de limiter les variations de pH lors de l'élaboration du dépôt. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation du pH près des films cathodiques et à la formation d'hydroxydes de nickel et fer. Alors, pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on ajoute l'acide borique ( $H_3BO_3$ ) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action étant, d'après la littérature, maximale vers un pH 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains, lorsqu'on veut maintenir le pH entre 3 et 5 <sup>[4]</sup>. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel <sup>[5]</sup>.

Notons que le pH de notre solution est ramené à 3 par addition de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

- sulfate de sodium : sel de fond. Il a pour but d'assurer une bonne conductivité pour notre bain, et de minimiser la participation de l'espèce électroactive dans le courant de migration, en effet les sels électroactifs sont toujours mis en faible concentration dans le bain.
- saccharinates : ajoutés en petites quantités lors des dépôts sur les substrats de silicium, les saccharinates ( $C_7H_4NNaO_3S.xH_2O$ ) sont destinés à améliorer la qualité du dépôt en diminuant la taille des grains <sup>[6]</sup> et aussi pour avoir une meilleure adhérence.

Pour chaque solution de rapport ionique désigné, et aux concentrations de sel, sources des ions métallique correspondant, nous ajoutons le sulfate de sodium et l'acide borique avec les concentrations indiquées dans les tableaux **II.1** et **II.2** (voir chapitre **II**). L'ensemble est ajouté à 250ml d'eau distillée, un volume suffisamment élevé pour considérer la concentration des espèces électroactives constante tout au long de la manipulation. Nous obtenons ainsi les solutions électrolytiques nécessaires pour réaliser l'étude de la cinétique électrochimique du système Fe-Ni, et étudier l'influence de la concentration des constituants métalliques sur cette dernière.

Nous rappelons que notre mélange électrolytique a été désaéré par barbotage d'un gaz inerte et agitation magnétique.

## 2.2 Choix et préparation des substrats

Choisir un support pour le dépôt des couches minces, revient à rechercher des propriétés particulières de ces derniers, qui vont venir épouser la forme et l'orientation du substrat sur lequel elles croissent, mais aussi à son adoption dans le domaine auquel est destiné le dépôt réalisé.

Nous avons utilisé dans cette étude, deux types de substrats, conducteur (carbone vitreux) et semi-conducteur (silicium). Les deux sont utilisés pour la caractérisation électrochimique. Après avoir fixé les conditions de dépôt optimales obtenues à partir du substrat en silicium, uniquement ce dernier est utilisé pour le dépôt final des films minces Fe-Ni.

- **Carbone vitreux** : les mesures électrochimiques effectuées sur l'embout en carbone vitreux de  $0.2 \text{ cm}^2$  de surface inséré dans l'électrode à disque tournant, ont été réalisées à vitesse de rotation constante tout au long de la caractérisation et fixée à 250 tours par minute. Avant chaque utilisation, l'embout en carbone vitreux est poli mécaniquement sur un feutre avec la pate diamanté de  $1 \mu\text{m}$  et nettoyé successivement dans un bain d'acétone et d'éthanol soumis aux ultrasons puis rincé soigneusement à l'eau distillée, et enfin séché à l'air avant d'être introduit dans le bain électrolytique. Ces étapes nous permettent d'avoir une surface propre, et par la suite, une meilleure reproductibilité des résultats.
- **Silicium** : nous avons choisi pour le dépôt de nos couches minces, du silicium type-n, d'orientation cristallographique (111) et de résistivité  $3\text{-}5 \ \Omega\cdot\text{cm}$ . Après une opération de découpage très délicate à l'aide d'un stylo diamanté, nous avons soumis nos substrats découpés à un procédé de nettoyage pour éliminer toute contamination. La propreté du substrat et son degré de perfection nous assure un bon dépôt.

Il existe pour chaque type de contaminant, un procédé de nettoyage spécifique. Dans notre cas, avant la caractérisation électrochimique ou le dépôt de nos couches minces, il faut enlever les contaminants métalliques et organiques. Pour cela les substrats silicium sont soumis successivement au processus de nettoyage suivant :

- ✓ décapage pendant 10 min dans un mélange d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%) et d'eau oxygéné ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) en proportion 3 : 1 à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ✓ lavage pendant 10 min dans un bain d'acétone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) activé aux ultrasons.
- ✓ lavage pendant 10 min dans un bain d'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) activé aux ultrasons.
- ✓ lavage pendant 15 min dans un bain d'eau distillée activé aux ultrasons.

Nos substrats sont par la suite séchés à haute température dans l'étuve. Le silicium a le pouvoir d'être très réactif à l'air humide ou bien encore lorsqu'il est immergé dans une solution aqueuse, et forme suite à ça, l'oxyde de silicium. Pour cette raison, et avant chaque dépôt, les substrats sont attaqués par l'acide fluorhydrique (HF 5%) pendant 1 minute, ceci sert à saturer ses liaisons, dites pendantes, par l'hydrogène afin d'empêcher ou au moins de minimiser son éventuel oxydation. Il est par la suite, rincé abondamment à l'eau distillée avant d'être introduit dans l'électrolyte. On retrouve ainsi une surface de silicium hydrogéné fraîche et propre.

### 3. Analyse de la cinétique électrochimique

Nous présentons dans ce qui suit, toute étude pouvant nous aider à la compréhension de la cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni dans les différentes conditions et paramètres imposés et leur éventuel effet, afin de maîtriser les phénomènes mis en jeu dans la gamme de potentiel utilisée pour la caractérisation, mais aussi de fixer le potentiel optimal pour le dépôt de nos couches minces.

#### 3.1 Le potentiel d'équilibre des couples redox

Durant la codéposition de Fe-Ni, nous considérons les deux réactions d'électrode suivantes :



et la principale réaction parasite accompagnant le dépôt de notre alliage, la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) par réduction du proton  $H^{+}$  suivante :



Le calcul des potentiels d'équilibres des couples Ox/Red des réactions (2), (3) et (4) est obtenu, en utilisant la relation de Nernst donnée dans le chapitre précédant, et ça, pour les concentrations correspondants a celles de la solution référence de rapport ionique 2.

- **Couple redox Ni<sup>2+</sup>/Ni**

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 + \frac{0.06}{2} \log [Ni^{2+}]$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.286/ENH$$

$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0.506 V / Ag, AgCl$$

- **Couple redox Fe<sup>2+</sup>/Fe**

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0.06}{2} \log [Fe^{2+}]$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.485 V / ENH$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.705 V / Ag, AgCl$$

Les potentiels d'électrode standards des deux métaux constituant notre alliage, le fer et le nickel, sont respectivement -0.44V et -0.25V par rapport à ENH.

Nous allons mentionner dans les deux tableaux ci-dessous, les potentiels d'équilibres thermodynamiques calculés pour les différentes concentrations des ions Ni<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> par rapport à l'électrode Ag.AgCl des deux séries 1 et 2.

**Tab. III.1** : Récapitulatif des potentiels thermodynamiques. Série n° 1.

n° du bain	[Ni <sup>2+</sup> ]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )		Potentiel thermodynamique	
		FeSO <sub>4</sub> ,7H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub> ,6H <sub>2</sub> O	E <sub>Fe<sup>2+</sup>/Fe</sub> (V/Ag,AgCl)	E <sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni</sub> (V/Ag,AgCl)
1	8	0.03	0.24	-0.705	-0.488
2	6	0.03	0.18	-0.705	-0.429
3	2	0.03	0.06	<b>-0.705</b>	<b>-0.506</b>
4	1	0.03	0.03	-0.705	-0.515
5	1/2	0.03	0.015	-0.705	-0.524
6	1/6	0.03	0.005	-0.705	-0.539

**Tab. III.2** : Récapitulatif des potentiels thermodynamiques. Série n° 2.

n° du bain	[Ni <sup>2+</sup> ]/ [Fe <sup>2+</sup> ]	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )		Potentiel thermodynamique	
		FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	E <sub>Fe<sup>2+</sup>/Fe</sub> (V/Ag.AgCl)	E <sub>Ni<sup>2+</sup>/Ni</sub> (V/Ag.AgCl)
1	6	0.01	0.06	-0.720	-0.506
2	2	0.03	0.06	<b>-0.705</b>	<b>-0.506</b>
3	1	0.06	0.06	-0.696	-0.506
4	1/2	0.12	0.06	-0.660	-0.506

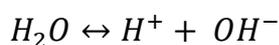
- **Couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>**

$$E_{H^+/H_2} = -0.06 \cdot pH$$

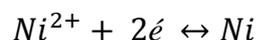
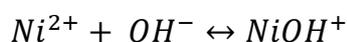
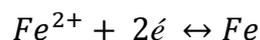
$$E_{H^+/H_2} = -0.18 V/ENH$$

$$E_{H^+/H_2} = -0.4 V/Ag, AgCl$$

La source des ions H<sup>+</sup> dans la solution provient également de la réaction de dissociation de l'eau selon le mécanisme :



Il est important de remarquer ici que les relations ci-dessus ainsi que les potentiels d'équilibre calculés sont juste des approximations nous permettant d'avoir un ordre de grandeur. En effet différents mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature pour l'électrodéposition du système Fe-Ni. A titre d'exemple dans le modèle de Hessami et Tobias <sup>[7]</sup>, les mécanismes suivant ont été proposés :



Les deux sources de dépôt métalliques sont donc l'ion  $M^{2+}$  et l'hydroxyde  $MOH^+$  (où  $M = Fe$  ou  $Ni$ ), de ce fait pour un calcul plus rigoureux des potentiels d'équilibres il faut tenir compte des constantes de formation respectives des deux hydroxydes considérés.

### 3.2 Etude du comportement électrochimique par voltammétrie cyclique

Comme cela l'a déjà été mentionné précédemment, nous avons choisi la voltammétrie cyclique pour notre étude. Il est préférable en électrochimie de travailler à potentiel imposé plutôt qu'à courant imposé, et ce d'autant plus lorsque la réaction d'évolution d'hydrogène (HER) vient perturber l'électrodéposition de l'élément étudié. Effectivement, lors de l'imposition d'un courant, la réduction des ions  $H^+$  forme des bulles d'hydrogène près de la surface cathodique et crée alors une région isolante, ceci fait accroître et par la suite modifier la densité de courant de part et d'autre de cette zone, ce qui induit à un changement des caractéristiques du dépôt. C'est la raison qui fait que le mode potentiostatique est privilégié.

Dans le cas du dépôt d'un alliage binaire, la composition de l'alliage est contrôlée par les courants partiels de chacune des deux espèces électroactives, mais dans notre cas, pour le dépôt de l'alliage Fe-Ni, le processus est aussi contrôlé par ce que l'on appelle, la codéposition anormale où le métal le moins noble se dépose avant le métal le plus noble [8, 9], suite à l'augmentation du pH à la surface de l'électrode (à cause de la formation de  $H_2$  qui lui aussi contribue au courant total de réduction). Cette augmentation de pH induit la formation d'hydroxydes de fer et de nickel, mais comme la constante de dissociation de  $FeOH^+$  est plus faible que celle de  $NiOH^+$ , la concentration de  $FeOH^+$  sur la surface de l'électrode est plus élevée que celle de  $NiOH^+$ , ce qui bloque des sites actifs de dépôt de nickel qui est le métal le plus noble [7].

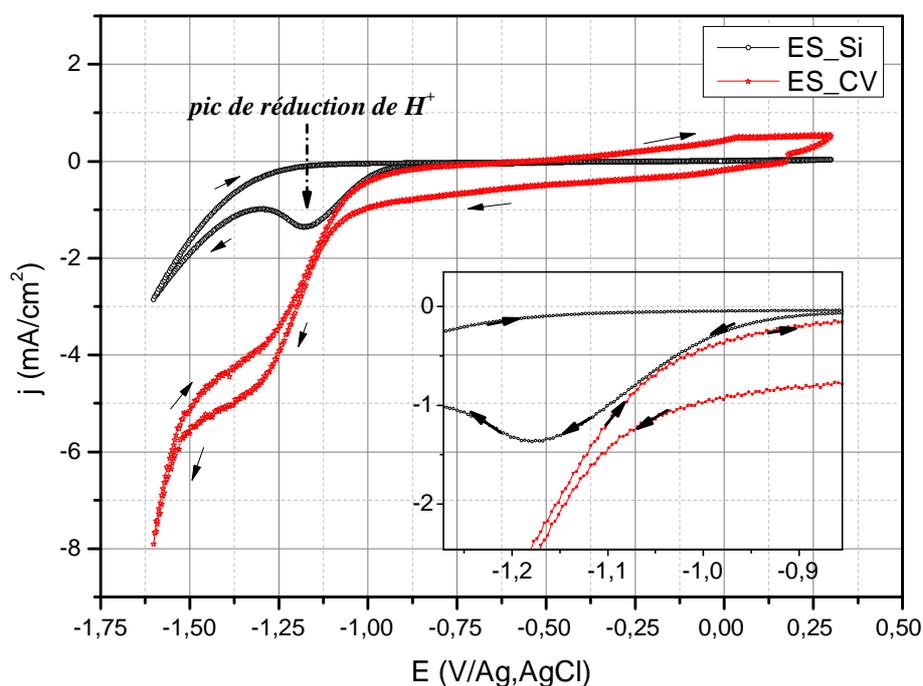
En ce qui concerne notre travail, il nous a semblé intéressant, de faire une étude préalable de voltammétrie cyclique sur l'électrolyte support et sur l'électrolyte ne comportant qu'une seule des deux espèces actives à la fois.

Nos essais de voltammétrie cycliques obtenus sur silicium et carbone vitreux, sont représentés sur la figure III.1, 2 et 3. Le potentiostat est réglé pour effectuer un balayage aller à partir du potentiel à l'abandon jusqu'à  $-1.6V/Ag.AgCl$ , puis un balayage retour de  $-1.6 V/Ag.AgCl$  à  $0.3 V/Ag.AgCl$ .

Pour toutes les courbes, la vitesse de balayage est de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Toutes les manipulations ont été réalisées à température ambiante.

### 3.2.1 Analyse cinétique de l'électrolyte support

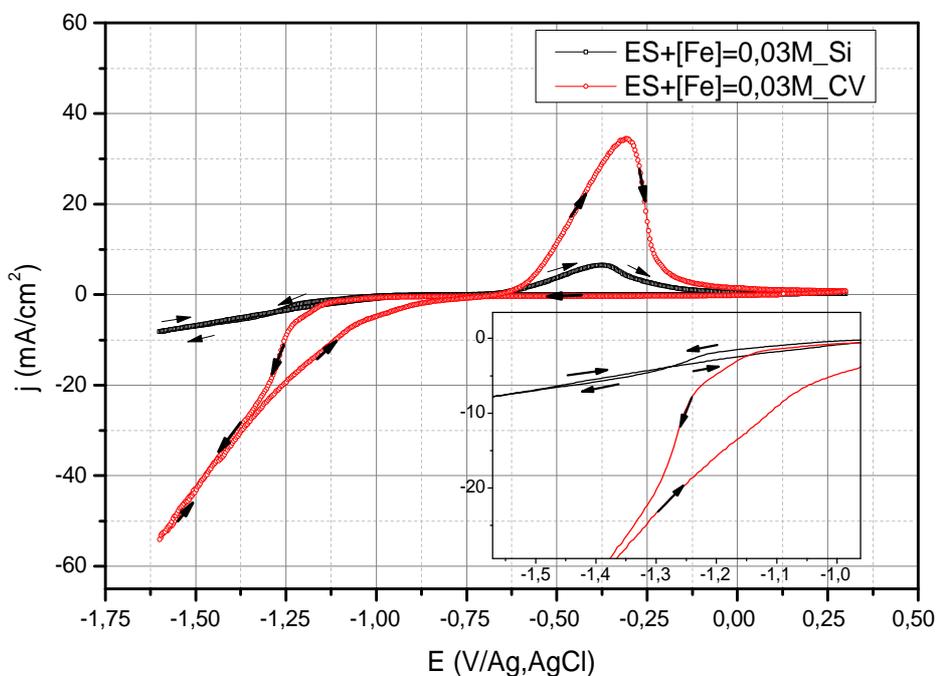
Nous avons tout d'abord tracé les courbes de densité de courant- potentiel sur les deux substrats (CV et Si.) dans l'électrolyte support. La figure **III.1** représente la caractéristique électrochimique courant-tension de la réduction des ions  $\text{H}^+$  dans un milieu à  $\text{pH}=3$ . On observe sur les relevés voltampérométriques, que l'évolution de l'hydrogène est rapide et plus importante sur le substrat conducteur, le CV. Sur le Si, la réduction des ions  $\text{H}^+$  a lieu à un potentiel plus cathodique ( $-0.9\text{V}/\text{Ag,AgCl}$ ). L'enregistrement d'un courant cathodique, dès les premiers instants d'imposition du potentiel observé sur le CV, serait dû à une probable présence d'impuretés sur le substrat. On peut dire alors, que la cinétique de réduction de l'ion  $\text{H}^+$  vient perturber la réduction des ions métalliques, et ça, d'autant plus lorsque le dépôt se fait sur un substrat conducteur.



**Figure III.1** : Courbes de voltammétries cycliques de la réduction des protons  $\text{H}^+$  sur différents substrats : le carbone vitreux et le silicium

### 3.2.2 Etude de la cinétique d'électrodéposition du fer

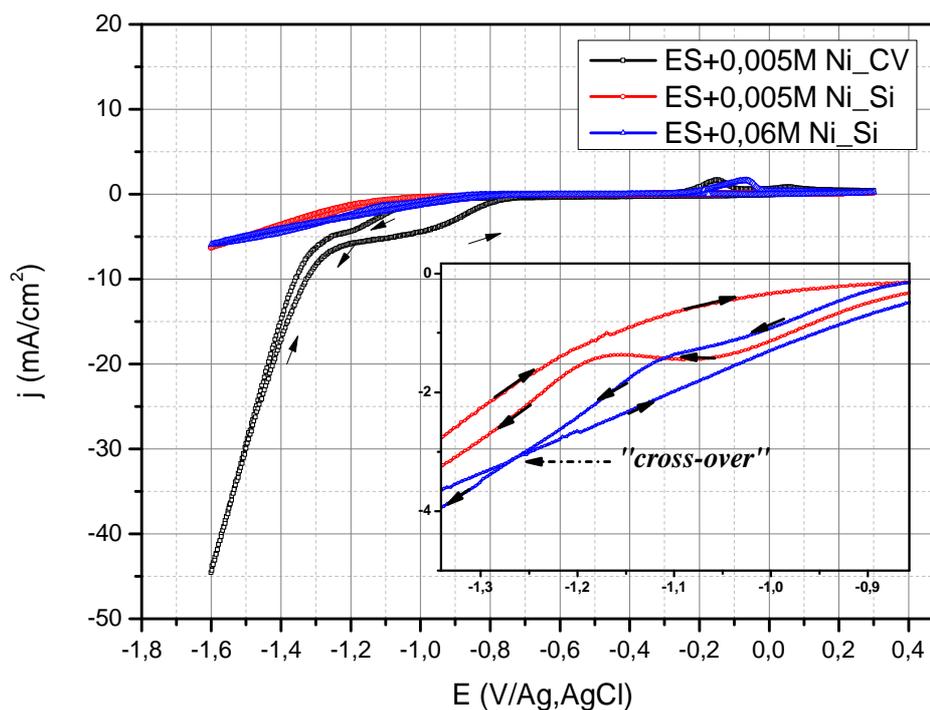
La figure III.2 montre l'influence du substrat sur la cinétique d'oxydoréduction du système  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ . En allant du potentiel à l'abandon dans ce bain (-0.009V et 0.12V vs Ag.AgCl respectivement pour Si et CV) vers des potentiels plus cathodiques, on constate que, les tracés obtenus sur les deux substrats, sont pratiquement superposables jusqu'à un potentiel d'environ -1V/Ag.AgCl, où on enregistre un courant notable correspondant à la réduction des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et certainement des ions  $\text{H}^+$ , ce courant est nettement plus important dans le cas de l'électrode en carbone vitreux que dans le cas de l'électrode en silicium. Au balayage retour, on remarque une différence de surtension entre le balayage aller et le balayage retour sur l'électrode en carbone vitreux signature de l'existence d'une forte cristallisation sur cette électrode, cet effet n'est par contre pas observé sur l'électrode en silicium, le dépôt de fer lors du balayage aller n'était surement pas assez élevé pour recouvrir totalement la surface du silicium. A partir d'un potentiel de -0.65V/Ag.AgCl, l'oxydation du fer commence. L'effet du substrat est bien mis en évidence, en effet les pics d'oxydation révèlent une plus grande quantité de fer déposé sur le carbone vitreux par rapport au silicium.



**Figure III.2** : Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction du fer sur différents substrats : le carbone vitreux et le silicium

### 3.2.3 Etude de la cinétique d'électrodéposition du nickel

A partir des graphiques voltammétriques de la figure III.3 correspondant à la concentration 0.005M de nickel, on constate sur le tracé inscrit à l'aller, l'apparition d'un courant de réduction à -0.8V/Ag.AgCl où un palier limite de diffusion est enregistré sur le voltamogramme. Ce palier qu'on pourrait associer à la réduction des ions  $H^+$  est nettement plus important sur le carbone vitreux que sur le silicium. Cette différence, peut être expliquée par la sensibilité de la réaction de formation d'hydrogène à la nature du substrat. En effet la HER est rapide et plus importante sur un substrat conducteur [10]. A partir d'un potentiel de -1.3 V/Ag.AgCl un courant de réduction important associé à la réduction du nickel est observé sur le carbone vitreux, celui-ci est nettement moins important sur le silicium.



**Figure III.3 :** Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction du nickel sur différents substrats : le carbone vitreux et le silicium

Au balayage retour, le nickel continue à se déposer avec des surtensions plus faibles sur le CV, comparé au Si, où l'ion métallique se dépose avec des surtensions légèrement plus élevés (insert fig. III.3). Ceci pourrait, comme dans le cas du fer, s'expliquer par le fait que sur le CV lors du balayage aller, le nickel a bien recouvert la surface de l'électrode ainsi, au balayage retour il continue à se déposer sur lui-même, alors que sur le Si, la surface n'est pas complètement recouverte à l'aller (faible taux de dépôt) alors lors du balayage retour le nickel continue à se déposer sur le substrat. A partir d'un potentiel de  $-0.2$  V/Ag.AgCl un léger pic d'oxydation est observé sur le carbone vitreux alors que sur le silicium aucun pic n'apparaît, ce qui confirme la discussion précédente. Nous avons suite à cette absence de pic de dissolution sur le substrat silicium, augmenté la concentration de Ni jusqu'à  $0.06$ M dans le bain, pour enfin le voir apparaître, sa position est décalée vers les potentiels plus anodique par rapport au carbone vitreux, ce qui n'était pas le cas du pic d'oxydation du fer. Ce dernier tracé voltammétrique, se caractérise d'ailleurs par un croisement (cross-over) entre le balayage aller et retour correspondant au phénomène de surtension de nucléation.

### 3.3 Analyse cinétique du bain complet

Les potentiels standards d'électrode des métaux constituant notre alliage, le fer et le nickel, sont respectivement  $-0.44$ V et  $-0.25$ V par rapport à l'électrode standard à hydrogène. On voit, que les deux valeurs de potentiel sont proches. Notre système peut être par conséquent facilement électrodéposé. Mais, la réalité est tout autre, car un dépôt en solution acide a un rendement inférieur à cause de la réaction d'évolution de l'hydrogène, et de l'augmentation du pH à la surface de l'électrode, ce qui engendre un risque de précipitation des hydroxydes de fer et de nickel. Ce sont les paramètres qui perturbent le dépôt de ce système, et rend sa manipulation plus difficile que prévu. Pourtant, il reste toujours un des candidats incontournable des systèmes magnétique doux, dédié aux nouvelles technologies d'enregistrement magnétique.

Nous allons voir maintenant, l'effet de la concentration des ions métalliques et du substrat dans un bain complet en ions métalliques, pour enfin mettre en évidence les conséquences de ces paramètres sur la cinétique d'électrodéposition du Fe-Ni.

### 3.3.1 Influence de la concentration des ions $\text{Ni}^{2+}$

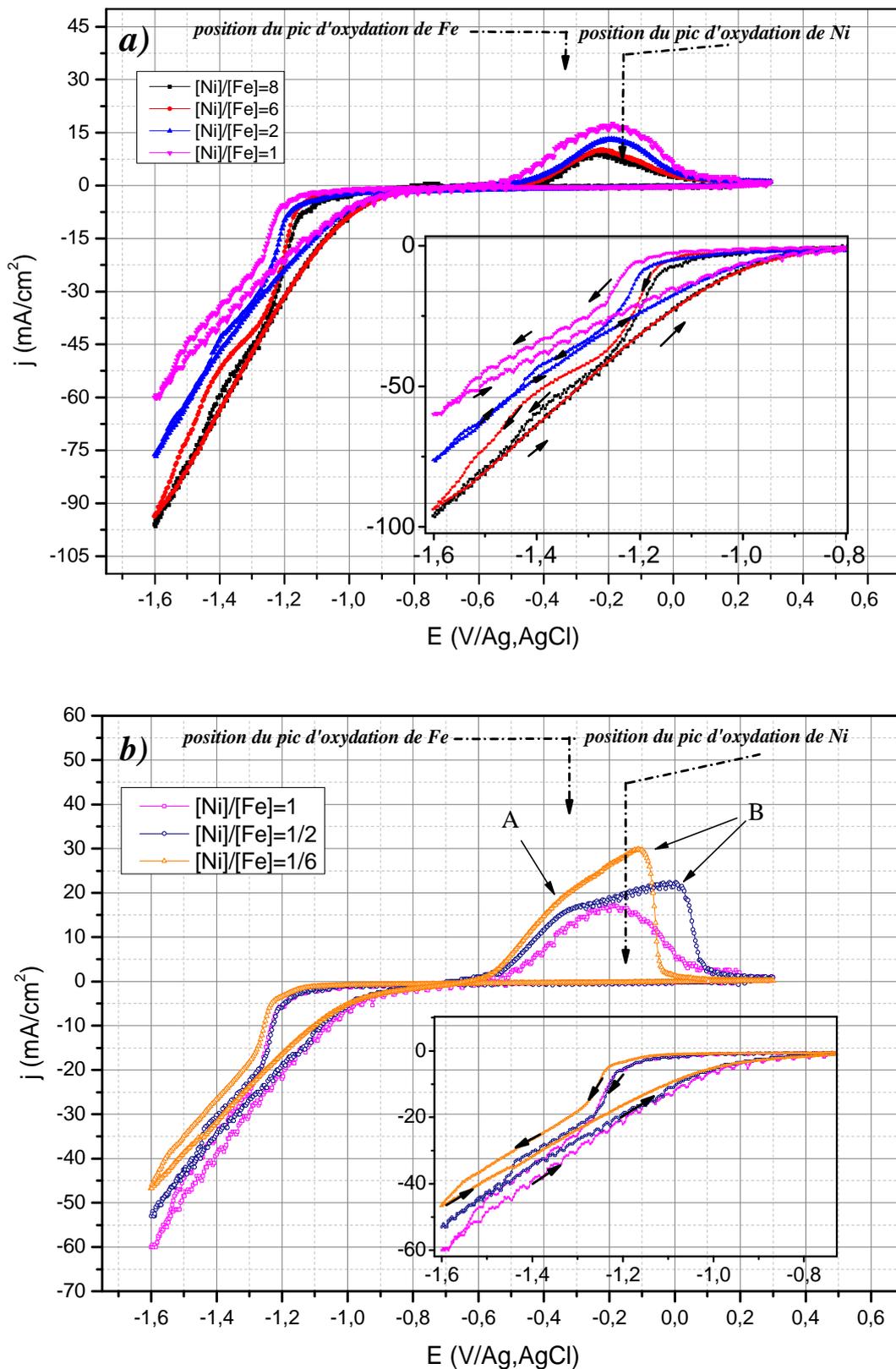
Nous avons préparé pour cette série, six solutions avec différentes concentrations en ions  $\text{Ni}^{2+}$  (récapitulé sur le tableau **II.1**) et  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03\text{M}$ . Afin de mieux discerner l'évolution des courbes et le comportement des différents bains, nous avons séparé, la série de voltammogrammes (de 1 à 6) en deux nouvelles séries **a** et **b** correspondantes aux rapports des concentrations  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  supérieur puis inférieur ou égale à 1.

#### A. Substrat en carbone vitreux

La figure **III.4** représente les voltammétries cycliques obtenues sur le CV pour les solutions indiquées dans le tableau **II.1**.

La première remarque est interceptée, lors du balayage aller, où l'on voit l'influence de la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  : Un courant cathodique important est enregistré à partir de  $-1.2 \text{ V/Ag.AgCl}$ . A ce potentiel, la vitesse de dépôt devient de plus en plus importante. Les potentiels de réduction sont également décalés vers les valeurs anodiques quand la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  augmente. Cet effet est beaucoup plus accentué pour des rapports de concentration  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] > 1$ , et ceci est en accord avec les données thermodynamiques des potentiels de Nernst (tableau **III.1**) et également en accord avec les travaux de K. Nakamura et al <sup>[1]</sup>.

On remarque aussi, à partir des deux figures **a** et **b**, une évolution de la densité de courant qui augmente avec l'augmentation de la quantité d'ions dans le bain, contrairement aux pics de dissolution dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la concentration des ions en question. Cette évolution, peut être due à un rendement moins important, suite à la réaction d'évolution de l'hydrogène éventuellement catalysé par une présence de plus en plus importante des ions  $\text{Ni}^{2+}$  <sup>[11]</sup>. La position des pics de la figure **III.4.a**, se situe à proximité du pic de dissolution de Ni. Pour ceux de la figure **III.4.b**, pour des rapports de concentration inférieur à 1, l'intensité augmente au fur et à mesure que la concentration de nickel diminue, c'est-à-dire au fur et à mesure que la concentration totale en ions métallique diminue dans le bain, avec l'apparition de deux pics A et B correspondants probablement à deux phases différentes plus ou moins riches de chacun des deux métaux constituant notre alliage, les plus intenses se pointent dans la position du pic de Ni, les moins accentués se pointent et s'approchent de la position du pic de Fe, ceci peut s'expliquer par l'amélioration du rendement de dépôt au fur et à mesure que la concentration en nickel diminue.



**Figure III.4 :** Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur carbone vitreux à différentes concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$ . **a)**  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \geq 1$  **b)**  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \leq 1$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03\text{M}$ )

## B. Substrat de silicium

Les figures **III.5.a et b** présentent les voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe-Ni sur silicium à différentes concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$ . Comme sur le substrat en carbone vitreux, le comportement est approximativement le même pour toutes les solutions.

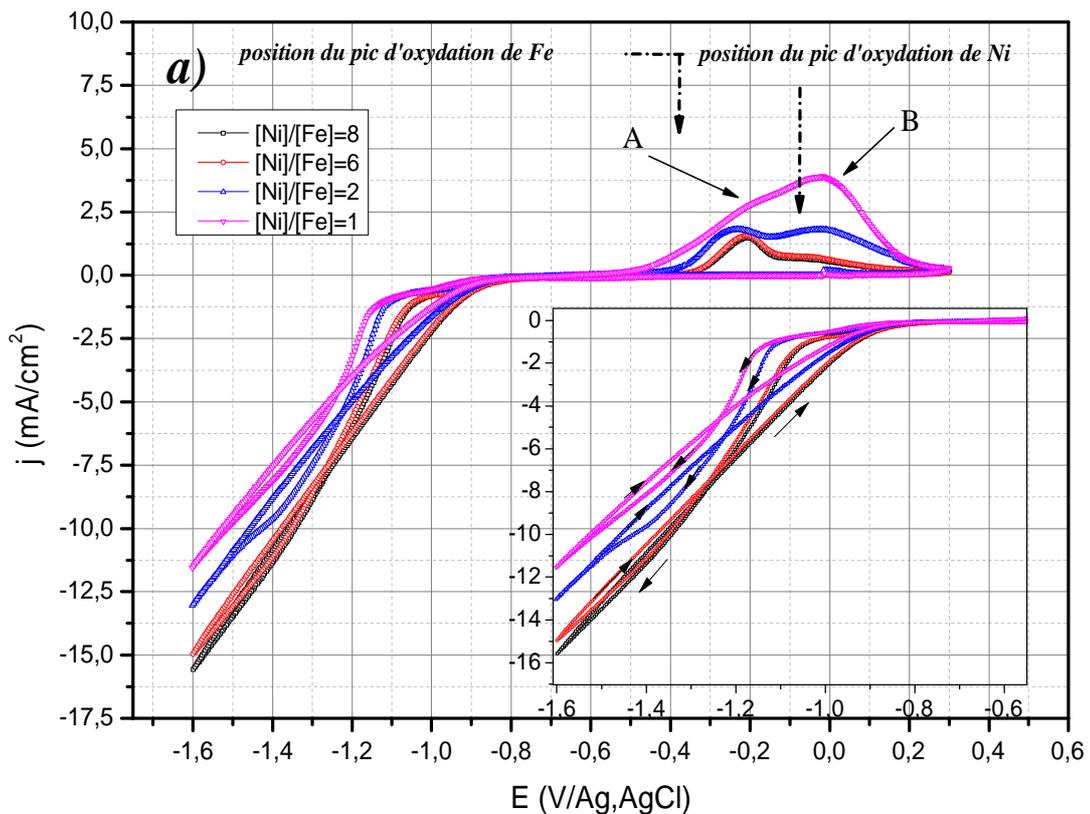
A partir des figures **a et b**, pour tous les voltamogrammes, on observe un courant cathodique qui débute à partir de  $-1.1\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  attribués à la réduction des ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{H}^+$ . Le courant cathodique augmente au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  augmente, et les potentiels sont décalés vers les valeurs anodiques, surtout pour les rapports de concentration  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \geq 1$ . Pour les rapports  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \leq 1$  cet effet n'est pratiquement pas observé. Quant aux pics de dissolution on voit plus nettement apparaître les deux pics A et B correspondant probablement aux deux phases riches en fer et en nickel, et on s'aperçoit que les potentiels d'oxydation se sont déplacés vers des valeurs plus anodiques par rapport au carbone vitreux, mais aussi et surtout, que l'intensité des pics diminue avec cette augmentation en ions métalliques nickel.

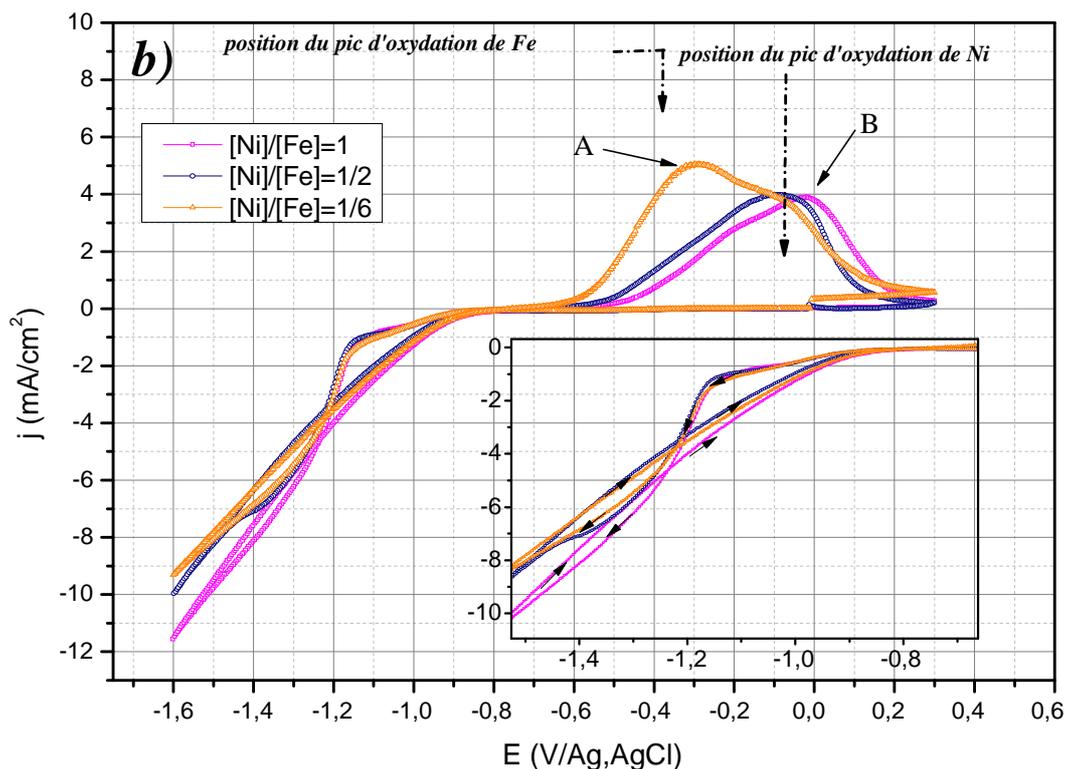
Ce comportement également observé sur le carbone vitreux peut s'expliquer toujours par la détérioration du rendement de dépôt au fur et à mesure que la concentration en nickel augmente. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du processus de réduction de l'hydrogène avec la présence du nickel, ce qui induit une augmentation locale du pH à la surface de l'électrode et une formation de plus en plus importante de l'hydroxyde de fer sur la surface de l'électrode inhibant ainsi la formation du nickel pur. Il faut noter également que sur ce substrat en silicium, et pour toutes les solutions, les courbes présentent un croisement correspondant à une surtension de nucléation plus faible que ce qui a été observé sur le carbone vitreux.

On remarque aussi :

- une densité de courant moins importante des courbes vis-à-vis les densités de courant enregistré sur le CV, ce qui est attendu pour un substrat semi-conducteur.
- la position des pics de dissolution des ions métalliques Fe et Ni est décalée par rapport au carbone vitreux, ceci revient à la nature du substrat, qui peut influencer sur leurs potentiels de réduction et d'oxydation.

- un comportement différent est décelé aussi, sur les courbes correspondant au rapport 2, 1, 1/2 et 1/6 obtenues sur Si où l'on voit que pour le rapport 1/6 le pic de dissolution le plus intense pointe plutôt vers la position du fer alors qu'il pointait dans la direction du nickel sur le substrat en carbone vitreux. L'explication donnée à cette différence, revient au substrat de Si, qui avant chaque manipulation est attaqué par de l'acide fluorhydrique (HF 5%). Sa surface se trouve alors hydrogénée, et la réaction d'évolution d'hydrogène, peut être accentuée suite à ça. La formation de ce dernier à son tour, fait augmenter la probabilité de formation des hydroxydes métalliques, plus spécifiquement l'hydroxyde ferreux, qui vient s'adsorber sur la cathode et empêche le dépôt de Ni et favorise celui de Fe [8]. On voit alors un pic qui devient de plus en plus accentué et qui s'approche de la position du pic d'oxydation de Fe, révélant probablement la dissolution d'une phase riche en fer.





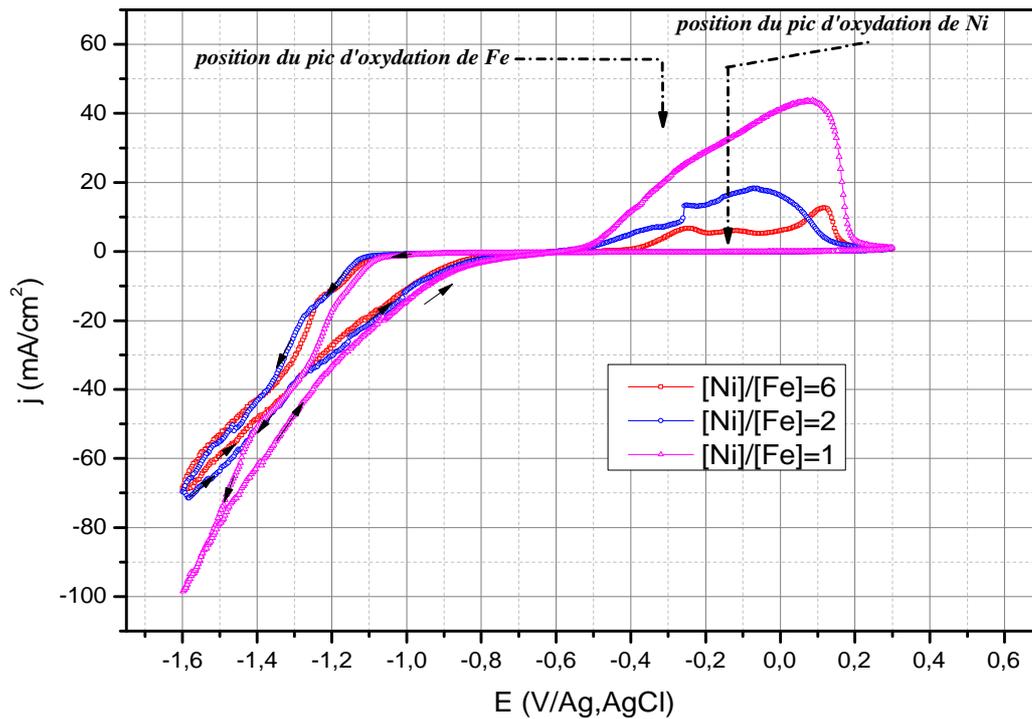
**Figure III.5 :** Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur silicium à différentes concentrations de  $\text{Ni}^{2+}$ . **a)**  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \geq 1$  **b)**  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \leq 1$  ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0.03\text{M}$ )

### 3.3.2 Influence de la concentration des ions $\text{Fe}^{2+}$

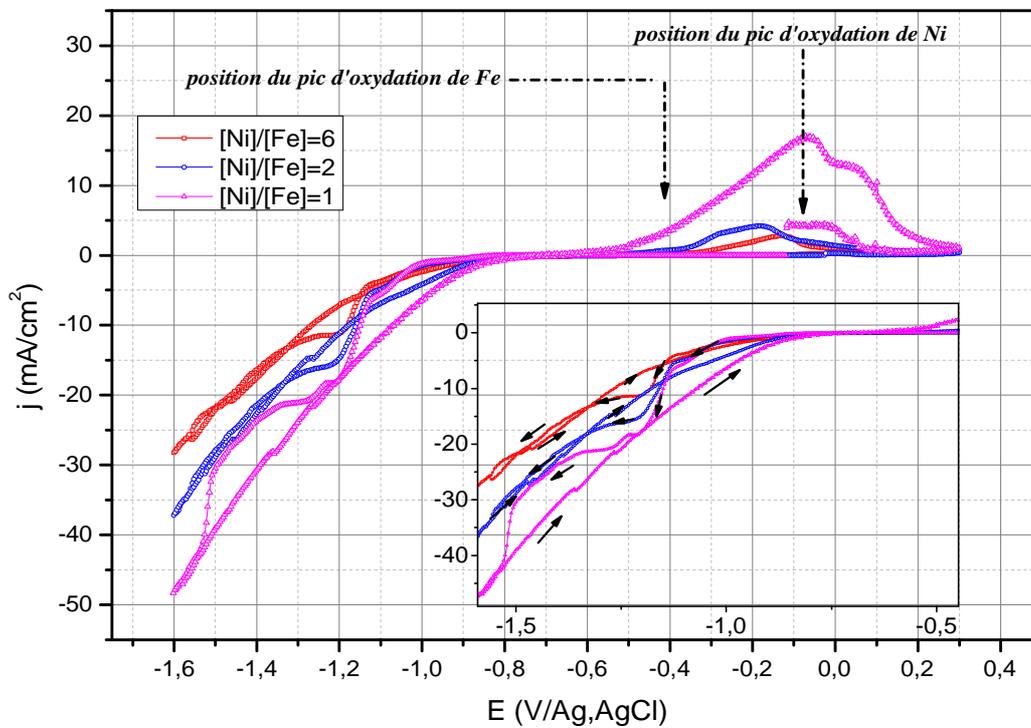
Après les résultats inattendus que nous avons eues, concernant la cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni en faisant varier la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$ , nous avons procédé à une autre série de manipulation, mais cette fois-ci, la concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  a été maintenue constante ( $[\text{Ni}^{2+}] = 0.06\text{M}$ ) et c'est la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui varie. Quatre solutions ont alors été préparées en maintenant les mêmes rapports  $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]$  que ceux étudiés dans la partie précédente (6, 2, 1 et 1/2). Dans ce cas, le nombre total d'ions métalliques dans la solution augmente en allant de 6 vers 1/2 (en augmentant la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  dans le bain).

Les figures ci-dessous (**III.6 et III.7**) présentent une série de courbe sur CV et Si respectivement, correspondant aux rapports de concentration 6, 2 et 1.

Cette dernière série, a été réalisée dans le but de voir le sens d'évolution du rendement cathodique et des pics d'oxydation quand la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  augmente et de comparer entre les deux cinétiques des deux séries.



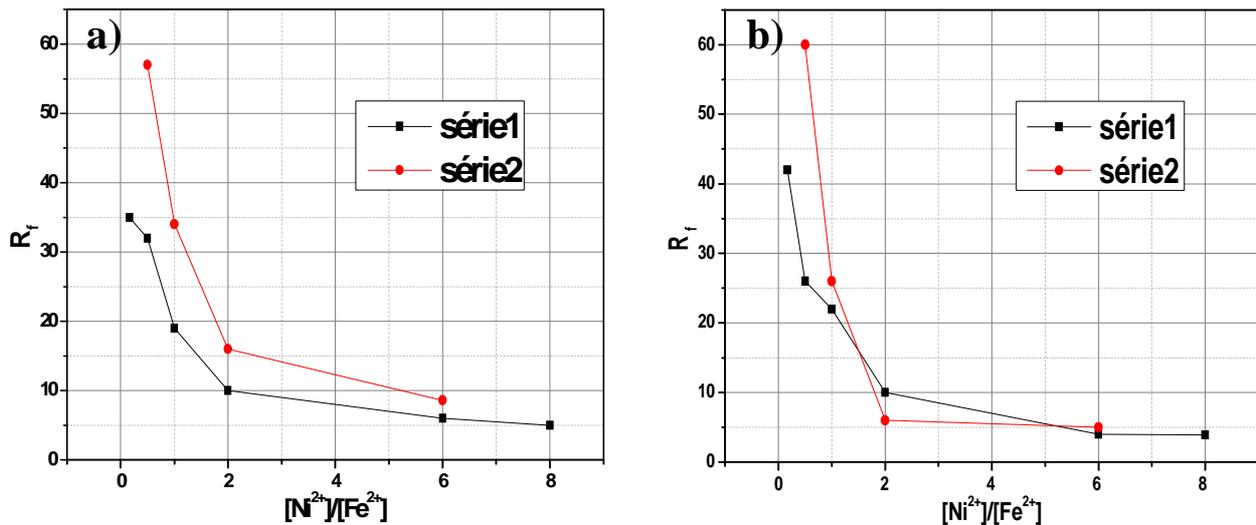
**Figure III.6 :** Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur carbone vitreux à différentes concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$ , ( $[\text{Ni}^{2+}] = 0.06\text{M}$ )



**Figure III.7 :** Courbes de voltammétries cycliques de l'oxydoréduction de Fe- Ni sur silicium à différentes concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$ , ( $[\text{Ni}^{2+}] = 0.06\text{M}$ )

Dans les deux voltammogrammes de la figure **III.6** et **III.7** en allant vers les potentiels cathodiques durant le balayage aller, le courant cathodique augmente au fur et à mesure que la concentration de fer augmente dans le bain. Au balayage retour, à partir d'un potentiel d'environ  $-0,5\text{V}/\text{Ag} \cdot \text{AgCl}$  on voit apparaître les pics d'oxydation pour les deux différents substrats et pour les différentes concentrations utilisées. On remarquera dans ce cas que contrairement à la partie précédente, l'intensité des pics d'oxydation augmente au fur et à mesure que la concentration en ions métalliques augmente dans la solution. L'augmentation de la concentration en fer dans la solution ne tend pas donc à diminuer le rendement de dépôt cathodique contrairement au nickel, on pourrait donc penser que la réaction d'évolution de l'hydrogène n'est pas favorisée dans ce cas. D'autres travaux cités dans la littérature mentionnent également la diminution du courant limite de réduction de l'hydrogène au fur et à mesure que la concentration en fer augmente dans un bain sulfate [12], par contre dans un bain chlorure le rendement diminue avec l'augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$ .

En ce qui concerne notre bain, nous avons représenté sur la figure **III.8** le calcul des rendements de dépôt pour les deux séries utilisées sur les deux différents substrats (CV et Si) en fonction du rapport des concentrations  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ , il est à noter que pour ce calcul nous avons intégré, d'une part, le courant total cathodique pour obtenir la charge totale correspondant au dépôt métallique et à la réduction de l'hydrogène et d'autre part, le pic d'oxydation, pour obtenir la quantité de charge qui a effectivement participé au dépôt métallique (on suppose dans ce cas que la totalité du dépôt a été dissoute, ce qui n'est pas toujours vrai : ce calcul minimise donc la valeur du rendement réel du dépôt, mais permet tout de même d'avoir une idée sur son évolution).



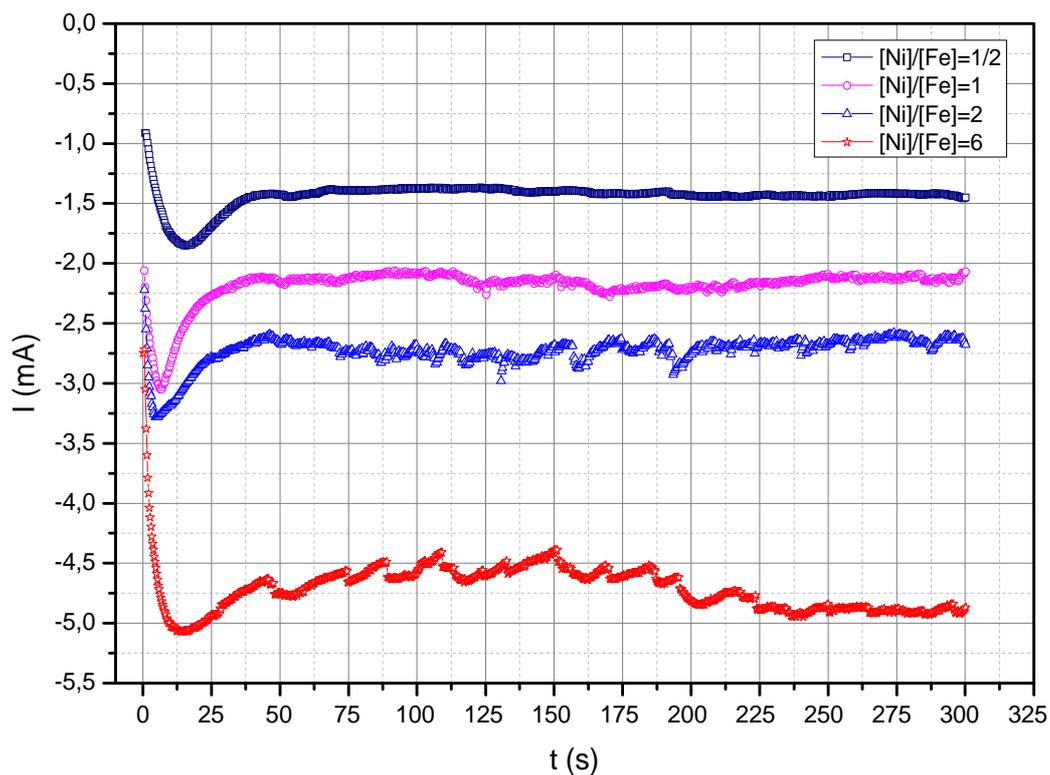
**Figure III.8 :** Courbes d'évolution du rendement faradique des deux séries 1 et 2 sur différents substrats, a) CV et b) Si

Les rendements obtenus pour les deux séries sur chaque substrat, mettent bien en évidence le comportement observé lors de l'étude par voltammétrie cyclique. En effet, le rendement du dépôt pour la première série que se soit sur carbone vitreux (fig.III.8.a) ou sur silicium (fig.III.8.b) diminue au fur et à mesure que la concentration en ions  $Ni^{2+}$  augmente. Un comportement inverse a été observé pour la deuxième série, où l'on observe une augmentation du rendement au fur et à mesure que la concentration en ions  $Fe^{2+}$  augmente (c'est-à-dire que le rapport  $[Ni^{2+}] / [Fe^{2+}]$  décroît) (fig.III.8.a et b). Ces résultats semblent être en accord avec certains travaux cités dans le chapitre I <sup>[10, 12]</sup>, mais sont en désaccord avec d'autres travaux <sup>[13, 14]</sup>.

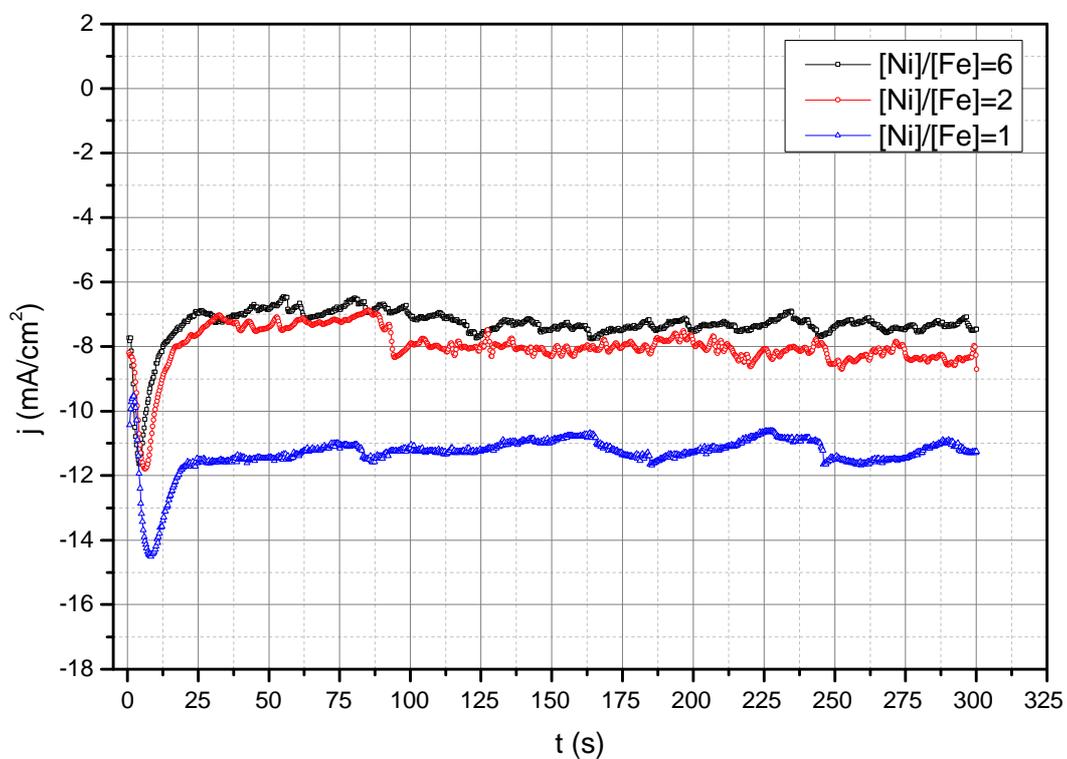
### 3.4 Etude électrochimique du système Fe-Ni par analyse chronoampérométrique

Une fois l'étude de la cinétique de dépôt du système Fe-Ni par voltammétrie cyclique terminée, nous avons effectué différents dépôts sur des substrats de silicium en fonction des différentes concentrations utilisées, et nous avons relevé les courbes chronoampérométriques relatives à chaque dépôt.

Les figures III.9 et III.10 présentent les chronoampérogrammes réalisés dans le bain complet utilisé pour l'étude du système Fe-Ni pour différentes concentrations correspondant aux rapports  $[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}] = 1/2, 1, 2$  et  $6$  pour la première série ( $[Ni^{2+}]$  variable) et  $1, 2, 6$  pour la deuxième série ( $[Fe^{2+}]$  variable). Le potentiel du dépôt a été fixé à  $-1.3V/Ag.AgCl$  et le temps de dépôt à 300 secondes.



**Figure III.9 :** Chronoamperogrammes du Fe-Ni avec différentes concentration de  $\text{Ni}^{2+}$  à 300s



**Figure III.10 :** Chronoamperogrammes du Fe-Ni avec différentes concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  à 300s

Pour l'ensemble des chronoampérogrammes, on remarque une augmentation de la densité de courant dès les premiers stades de dépôt correspondant à la phase de nucléation, ceci est attribué à la croissance des différents cristallites ou à l'augmentation de leur nombre. Au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente un processus de recouvrement des différents cristallites a lieu donnant lieu à une diminution et à une stabilisation du courant. On remarque que les valeurs des densités de courants sont bien en cohérence avec l'augmentation de la quantité d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le bain, la vitesse de dépôt de l'alliage et de décharge du proton augmente.

L'allure des chronoampérogrammes devient de plus en plus instable et présente des fluctuations qui s'intensifient continuellement avec l'augmentation de la concentration de  $\text{Ni}^{2+}$  (figure **III.9**). Ces fluctuations sont attribuées à la décharge de l'hydrogène. L'effet des ions métalliques nickel à catalyser la réaction d'évolution de l'hydrogène est mis en évidence.

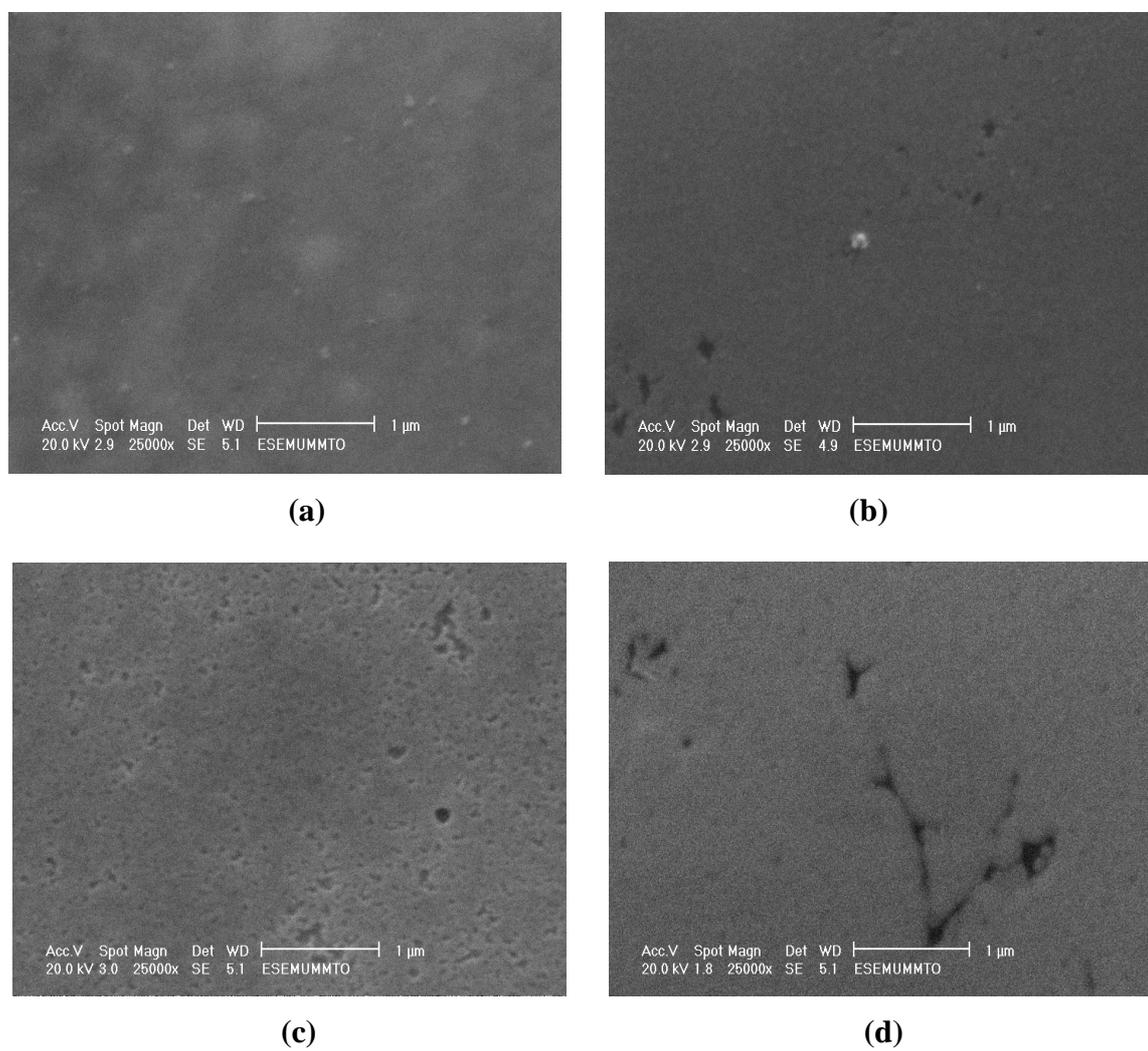
#### **4. Caractérisation des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB)**

Comme cela l'a déjà été évoqué dans le chapitre **II**, la seule méthode d'analyse que nous avons pu exploiter, est la caractérisation par la microscopie électronique à balayage en mode image.

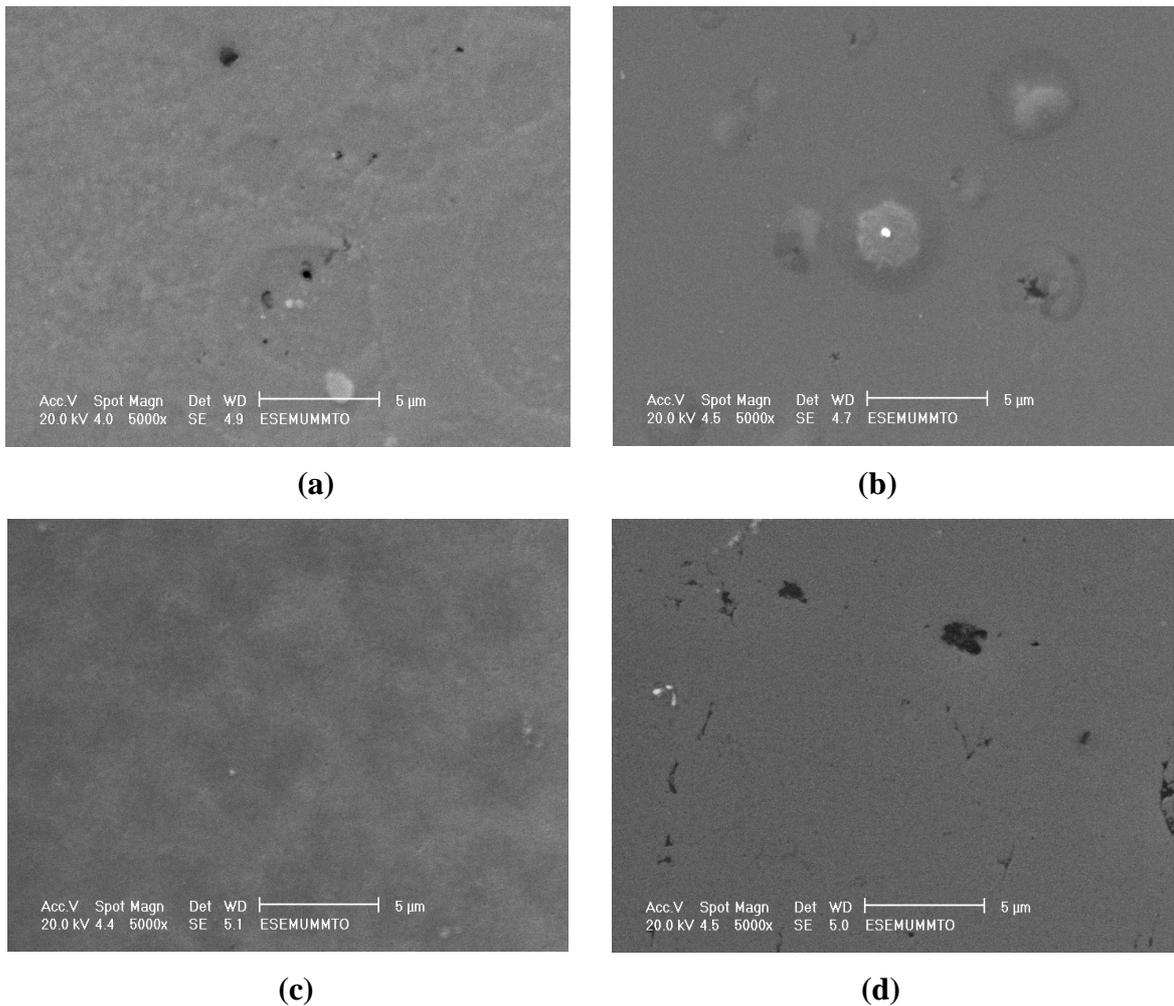
Nous allons donc aborder ci-dessous la caractérisation des couches minces électrodéposées sur silicium, en vue frontale pour la morphologie de la surface et en tranche pour la mesure de l'épaisseur, dans le but de mettre en évidence l'effet de la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$ . L'effet de la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  n'a pas été discuté ici, du fait que nous n'avons pas pu analyser nos dépôts.

##### **4.1 Analyse morphologique de l'état de surface**

Les images MEB présentés dans les figures **III.11** et **III.12** ci-dessous ont été effectuées à deux grossissements différents. Elles révèlent des surfaces plus ou moins uniformes selon la concentration utilisée. On remarque par exemple que pour un rapport  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 2$  (figure **III.c**), la surface est encore discontinue et présente quelques inhomogénéités, alors que pour un rapport 6 (figure **III.d**), la surface est plus uniforme avec néanmoins la présence de quelques trous non recouverts par le dépôt.



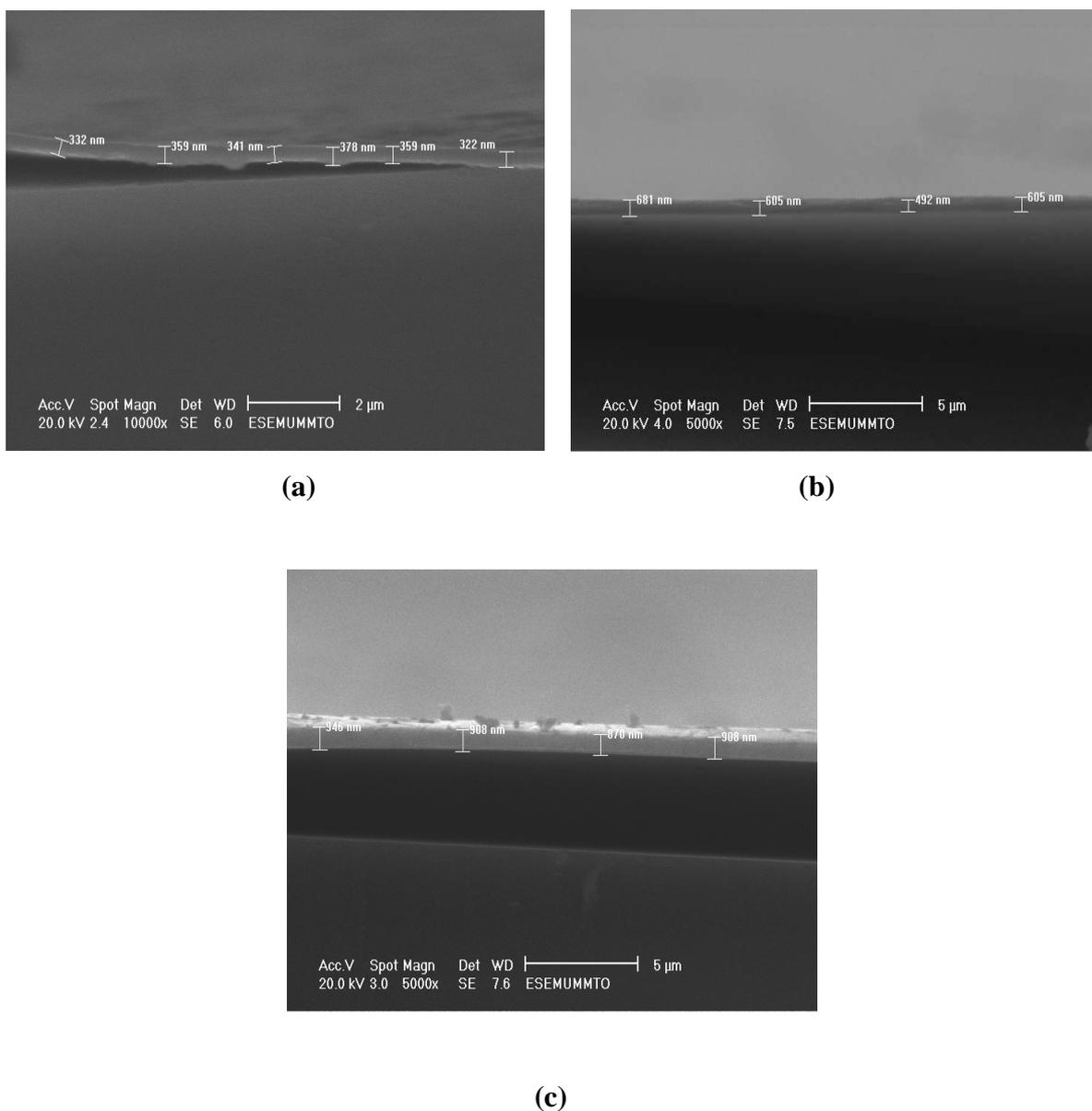
**Figure III.11 :** Images MEB des alliages Fe-Ni élaboré à différentes concentration de Ni (Magn.25000 x) ; a)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]=1/2$ , b)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]= 1$ , c)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]= 2$  et d)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]= 6$



**Figure III.12 :** Images MEB des alliages Fe-Ni élaboré à différentes concentration de Ni (Magn.5000 x) ; a)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]=1/2$ , b)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]= 1$ , c)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]= 2$  et d)  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}]= 6$

#### 4.2 Analyse de l'épaisseur

Une différence notable néanmoins est enregistrée, quant à l'épaisseur des films électrodéposés. L'effet de la concentration est révélé, l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le bain engendre une augmentation de la quantité d'alliage déposé (épaisseur), les résultats sont montés dans la figure **III.13** et les valeurs moyennes des épaisseurs obtenues sont résumées dans le tableau **III.3** ci-dessous.



**Figure III.13 :** Images MEB en tranches des alliages Fe-Ni élaboré à différentes concentration de Ni ; **a)**  $[\text{Ni}]/[\text{Fe}] = 1/2$ , **b)**  $[\text{Ni}]/[\text{Fe}] = 2$  et **c)**  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 6$

Les pics d'oxydation de plus en plus petits inscrits lors de l'analyse par voltammétrie cyclique ne concordent pas avec les résultats des épaisseurs obtenus par image MEB en tranche. N'ayant pas pu effectuer une analyse en composition des différents films élaborés à différentes concentrations en nickel (microanalyse X), nous suggérons que ce désaccord est dû au fait que le dépôt contient des hydroxydes de fer et de nickel qui eux ne se dissolvent pas lors de la phase anodique en voltammétrie cyclique mais qui contribuent à la mesure des épaisseurs totales.

**Tab.III.3** : Epaisseur des films minces série n°1.

<b>n° du bain</b>	<b>[Ni<sup>2+</sup>]/ [Fe<sup>2+</sup>]</b>	<b>épaisseur (nm)</b>
<b>2</b>	6	<b>908</b>
<b>3</b>	2	<b>596</b>
<b>5</b>	1/2	<b>300</b>

## 5. Conclusion

L'étude de la cinétique d'électrodéposition du système Fe-Ni réalisée sous nos conditions expérimentales a révélé certains caractères et points importants :

- Il est mis en évidence qu'à pH=3, la réaction d'évolution d'hydrogène a lieu bien avant le dépôt des deux métaux Fe et Ni de l'alliage, et que cette réaction devient plus importante sur un substrat conducteur.
- Les potentiels de réduction et d'oxydation du fer et nickel sont sensibles à la nature du substrat, et que la vitesse de dépôt est plus importante sur le CV que sur le Si.
- Le CV représente une surtention de dépôt plus faible que le Si.
- L'influence de la concentration des ions métalliques dans le bain, révèle un comportement différent, selon que la concentration de Ni<sup>2+</sup> varie et celle de Fe<sup>2+</sup> reste constante, ou l'inverse. Cette différence est observée dans l'évolution des pics d'oxydation.
- La formation d'ions hydroxydes métalliques plus spécifiquement, semble être sensible au substrat Si.
- Le calcul du rendement de dépôt pour chaque rapport de concentration, a mis en évidence une diminution de ce dernier au fur et à mesure que la concentration en ions Ni<sup>2+</sup> croît et une augmentation du rendement au fur et à mesure que celle de Fe<sup>2+</sup> croît.
- Le nickel semble être un métal catalyseur de la réaction de réduction des ions H<sup>+</sup>.

---

**Références**

- [1] K. Nakamura, M. Umetani, T. Hayashi; Surf. Technol., 25 (1985), p. 111- 119.
- [2] J. Hokans; J. Electrochem. Soc., 126 (1979), p 1861.
- [3] B. Y. Kaznachei, A.K. Rozhdestvinskayan; URSS brevet, 191 (1967), p. 981.
- [4] P. Beneben, F. Durut ; Nickelage électrolytique : mise en œuvre, Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 1611.
- [5] L. Lacourcelle ; TRAITE DE GALVANOTECHNIQUE, Galva-conseils ed (1997).
- [6] J. K. YU, M. Z. WANG, Q. LI, J. YANG, L. LIU; Nonferrous Met. Soc. China, 19 (2009), p. 805 -809.
- [7] S. Hessami, and C.W. Tobias; J. Electrochem. Soc., 136 (1990), p 771.
- [8] H. Dahms and I. M. Croll; J. Electrochem. Soc., 112 (1965), p. 771-775.
- [9] D. Gangasingh and J.B. Talbot; J. Electrochem. Soc., 138 (1991), p. 3605-3611.
- [10] P. Fricoteaux et C. Rouse; J. Electro. Chem., 612 (2008), p. 9 -14.
- [11] F. Nasirpouri, S.M. Janjan, S.M. Peighambari, M.G. Hosseini, A. Akbari, and A.S. Samardak; J. of Electro. Chem., 690 (2013), p. 136 -143.
- [12] W. C. Grand et J. B. Talbot; Proc. Second Int. Symp. On Mag. Metr., Processes and devices, L. T. Romankiw and Herman; J. Electrochem. Soc., Nj, 90-98 (1990), p 437.
- [13] N.V. Myung, K. Nobe; J. Electrochem. Soc., 148 (2001), p. 136-144.
- [14] B. Robotin, A. Ispas, V. Coman, A. Bund and P. Ilea; J. Waste Management, xx (2013), p 1-9.

---

## **Conclusion générale**

---

---

Nous avons au cours de ce travail étudié la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Fe-Ni, son élaboration et sa caractérisation. Dans cette étude, nous avons exploré l'influence de la concentration en ions métalliques ainsi que la nature conductrice ou semi-conductrice du substrat. Pour cela des caractérisations électrochimiques et morphologiques ont été effectuées en fonction des paramètres imposés.

Sollicité pour ses propriétés magnétiques (faible champ coercitif et forte aimantation à saturation), le système Fe-Ni est l'un des matériaux ferromagnétiques le plus adopté, pour de nombreuses applications, en particulier, pour la réalisation des têtes de lecture/écriture d'enregistrement magnétique. Nous avons exploité la méthode électrochimique pour son élaboration et sa caractérisation. La méthode en elle-même, représente une technique simple à mettre en œuvre, et le dispositif expérimental est disponible au laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de notre université.

L'étude par voltammétrie cyclique de l'électrolyte support et de l'électrolyte ne contenant qu'une seule espèce métallique à la fois (§ III.3.2) nous ont permis d'aboutir aux points suivants :

- L'étude de la cinétique de réduction des ions  $H^+$  (HER) sur les deux substrats : carbone vitreux et silicium a montré des caractéristiques électrochimiques différentes. En effet, la HER est plus rapide et plus importante sur le substrat conducteur (CV). La voltammétrie cyclique obtenue sur le substrat semi-conducteur (Si), présente un pic de réduction des ions  $H^+$ , ce pic n'est observé sur le CV, du fait que la réduction des protons devient de plus en plus prononcée sur un substrat conducteur. La HER est bien fonction du substrat.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du fer et nickel individuellement sur les deux substrats retenus pour notre étude le CV et Si, a montré que sur le CV, les ions métalliques présentent une forte cristallisation, contrairement au Si, où le dépôt s'effectue avec des surtensions légèrement plus élevés. En effet, la quantité de fer déposée sur le carbone vitreux est nettement plus importante que sur le silicium, quant au nickel, il a fallu augmenter d'avantage la concentration pour obtenir une quantité de dépôt mesurable sur le Si.

L'étude électrochimique que nous avons menée sur l'effet de la concentration des ions métalliques  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  et du substrat dans un bain complet (§ III.3.3 & III.3.4), a mis en évidence des caractéristiques particulières sur la cinétique d'électrodéposition du Fe-Ni, en particulier lorsque la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  varie, ces résultats sont résumés comme suit:

- L'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de Fe-Ni pour plusieurs concentrations en ions  $\text{Ni}^{2+}$  (avec celle de  $\text{Fe}^{2+}$  maintenue constante), nous a montré qu'en augmentant la concentration de ces derniers, les pics de dissolution diminuent que se soit sur le substrat en CV ou sur le Si. Ce comportement n'est pas observé quand la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  augmente (et celle de  $\text{Ni}^{2+}$  maintenue constante). En effet dans ce cas, les pics d'oxydations augmentent avec l'augmentation des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Ceci peut être attribué à une diminution du rendement de dépôt cathodique au fur et à mesure que la concentration de  $\text{Ni}^{2+}$  augmente, et l'inverse quand la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  augmente. On pourrait également attribuer la diminution des pics d'oxydation à la formation de plus en plus importante d'hydroxydes de nickel et de fer au fur et à mesure que la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  augmente. Ces hydroxydes ne se dissolvent pas lors du balayage anodique en potentiel.
- Pour les deux substrats utilisés, et pour certaines concentrations, il a été observé que les voltamogrammes présentent deux pics d'oxydation, correspondant probablement à deux phases plus en moins riches de chacun des deux métaux constituant l'alliage déposé.
- Pour un même rapport de concentration  $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 1/6$ , le pic de dissolution d'une phase plus riche en nickel est plus intense sur le CV alors que le pic de dissolution d'une phase plus riche en fer est plus intense sur le silicium : On pourrait penser que le phénomène de codéposition anormale où le métal le moins noble se dépose préférentiellement au métal le plus noble est plus accentué sur le silicium. La nature hydrogénée de la surface de silicium doit jouer un rôle important dans cette cinétique. Il faut cependant confirmer ces hypothèses par des mesures de microanalyse X.
- L'estimation du rendement cathodique de dépôt par intégration du courant total cathodique et anodique nous a permis de confirmer la diminution de ce rendement avec l'augmentation de la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le bain. et son augmentation avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le bain.

- Les chronoampérogrammes obtenus pour des dépôts de 300s à -1.3V/Ag.AgCl, sont en cohérence avec l'augmentation de  $\text{Ni}^{2+}$  dans le bain. L'allure des courbes devient instable au fur et à mesure que la concentration de ce dernier augmente. L'augmentation de la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  semble catalyser alors la réaction d'évolution de l'hydrogène.
- Les observations par MEB en vue frontale, font apparaître, un état de surface plus en moins uniforme, en fonction de la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans le bain. Au fur et à mesure que la concentration en ions  $\text{Ni}^{2+}$  devient plus élevée, les dépôts présentent un meilleur état de surface en recouvrant presque la totalité du substrat. (§ III.4.1)
- Quant à l'analyse en tranche, cette dernière, a dévoilé des épaisseurs moyennes allant de 300 nm, et qui augmentent à 900 nm au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  augmente (§ III.4.2).
- Le désaccord observé entre l'évolution des pics d'oxydation lorsque la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  augmente et l'évolution des épaisseurs telle que décrit ci-dessus semble confirmer l'hypothèse que la formation des hydroxydes de fer et de nickel soit plus importante lorsque la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$ . Des analyses complémentaires (microanalyse X, DRX, ...etc) sont cependant nécessaires pour compléter ces hypothèses.

D'une manière générale, l'ensemble de nos résultats est en accord avec certains travaux cités dans la littérature, mais en désaccord avec d'autres. Il faut noter que la comparaison avec d'autres travaux n'est pas toujours évidente vue les mécanismes complexes qui rentrent en jeu dans une expérience d'électrodéposition (effet de la température, domaine du pH utilisé, ordre de grandeur des concentrations utilisés, additifs, ...etc.), ce n'est pas toujours évident de trouver dans ce cas des travaux ayant utilisé exactement les mêmes conditions opératoires.