

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

UNIVERSITE MOULOD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE

OPTION: PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :

Mr Salem BOUDINAR

**Electrodéposition du système manganèse-
bismuth : cinétique de dépôt**

Devant le jury d'examen composé de :

KADRI Abdelaziz

BENBRAHIM Nassima

GUITTOUM Abderrahim

CHELALI Nacer-Eddine

AZIZI Amor

MEZEGHRANE Lamia

Professeur

Professeur

MR(HDR)

Professeur

Professeur

MCA

UMMTO

UMMTO

CRNA/Alger

UBBA/Bordj Bou-Arredj

UFAS/Sétif

UMMTO

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Invitée

Soutenue le : 31 / 05 / 2015

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé en grande partie au Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (L.P.C.M) de l'université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou et également au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces (L.E.P.M.I) de l'Université Josef Fourier de Grenoble (France).

*Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance la plus sincère à Madame le Professeur **Nassima BENBRAHIM**, responsable de ma thèse, qui a su me soutenir dans les problèmes rencontrés et les difficultés que l'on trouve à l'orientation de ce travail, d'avoir des solutions et de voir toujours le bon côté des choses. Merci bien pour les nombreuses et riches discussions et d'avoir suivie ce travail avec beaucoup d'intérêt sans cesse, manipulation par manipulation. Vos qualités scientifiques, humaines et votre rigueur ont permis d'aboutir ce travail. C'était un honneur pour moi de travailler avec vous pendant ces années.*

*Je tiens également à remercier Monsieur le professeur **Aziz KADRI** directeur du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) pour ces nombreuses discussions, sa grande disponibilité ainsi que ses milliers de conseils. Je le remercie également pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*

*Ma reconnaissance et mon profond respect vont également à Monsieur **Eric CHAINET** directeur de recherche au CNRS de Grenoble pour m'avoir accueilli au laboratoire LEPMI au sein de leur équipe durant mes 2 stages d'un mois qui y ont apporté un plus pour cette thèse.*

*J'exprime aussi mes remerciements à Mr **Abderrahim GUITTOUM** Maître de recherche au CRNA, Mr **Nacer-Eddine CHELALI** Professeur à l'UBBA de Bordj Bou-arréij et Mr **Amor AZIZI** Professeur à l'UFAS de Sétif pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce manuscrit.*

*Mes remerciements vont également à Madame **Lamia MEZEGHRANE** Maître de conférences à l'UMMTO d'avoir accepté de consacrer un peu de son temps pour lire ce manuscrit.*

*Mes sincères remerciements et mon profond respect et reconnaissance à Monsieur **Ali CHENNA**, enseignant chercheur à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou. Merci bien Ali pour les nombreuses discussions autant scientifiques et qu'amicales, pour ton soutien et pour tes brillantes idées. C'était réellement un grand plaisir de travailler avec toi durant ces années notamment sur l'électrocristallisation, merci bien de m'avoir offert cette chance. A tous les week ends qu'on a passé ensemble même les jours où les manips n'aboutissaient pas.*

*Ensuite, je veux bien exprimer toute ma reconnaissance et mon respect à Madame **Baya BENFEDDA**, Maitre de conférences à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou. Merci de m'avoir écouté, encouragé et aidé dès mon arrivé au L.P.C.M en tant qu'étudiant en magister et par la suite en doctorat. Je n'oublierais jamais le stage d'un mois qu'on a passé à Grenoble et ta disponibilité très particulière.*

*Mes sincères remerciements à Monsieur **Saïf AMIROUCHE**, Ingénieur et responsable de la microscopie électronique à balayage à l'université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou pour les nombreuses et riches discussions notamment sur la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X. C'est avec un grand plaisir que j'ai partagé avec toi tous les bons moments amicaux et fraternels.*

*A tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) (**Dalila, Chabha, Nacera , Lynda, Mourad, Tahar, Naima, Soraya, Naima , Cilya, Lydia, Zina ,Fatima**) : Merci pour tous les bons moments partagés. **Une pensée très particulière à une personne qui me fait toujours rêver....., qui se reconnaîtra .***

Je remercie également mes amis d'enfance, d'étude, malgré nos chemins différents.

*En fin, je ne peux jamais terminer ces remerciements, sans exprimer mes profonds respects à mes parents, merci bien pour votre soutien et encouragements permanents, à mes frères et sœurs. **À la mémoire de ma grand-mère Tassadith.***

Cette thèse est aussi pour moi une expérience de la vie ; elle m'a permis de forger ma personnalité, une vie qui parfois nous fait sourire, parfois étouffante et malheureusement parfois qui nous fait ... dans certains cas.

C'est la vie... ! ?

Interpréter les choses dans le bon sens et voir toujours le bon coté des choses.

Salem BOUDINAR

*Ce qui compte ne peut pas toujours être compté,
Et ce qui peut être compté ne compte pas forcément.*

Albert Einstein

Table des matières

Liste des abreviations	i
Liste des notations	ii
Liste des constantes	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	xi
Introduction générale.....	xii

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Le système Mn-Bi	2
I.1.1. Diagramme de phase du système Mn-Bi	3
I.2. Matériaux magnétiques.....	5
I.3. Etude bibliographique sur le système Mn-Bi	7
I.4. Elaboration électrochimique.....	18
I.4.1. Le système Mn-Bi	18
I.4.2. Le manganèse.....	19
I.4.3. Le bismuth	20
I.4.4. Les nanofils.....	25
I.5. Etude statistique	28
I.6. Conclusion.....	29
Bibliographie	

CHAPITRE II : ELECTROCHIMIE-ELECTROCRISTALLISATION

Partie I : Electrochimie

II.1. Aspects théoriques sur l'électrochimie.....	33
II.1.1. Systèmes électrochimiques.....	33
II.1.2. Réactions électrochimiques	33
II.1.3. Potentiel d'électrode.....	34

II.1.4. Relation de Nernst.....	35
II.1.5. Cinétique électrochimique	37
a -Transfert de matière	38
b-Transfert de charges	39
II.1.6. Interface électrode-solution	40
II.1.7. Principe de la codéposition	42

Partie II : Electrocrystallisation

II.2. Nucléation électrochimique	46
II.2.1. Formation et croissance d'un dépôt électrochimique	46
II.2.2. Etude expérimentale de la nucléation électrochimique	47
II.2. 3. Aspects théoriques sur l'électrocrystallisation	51
II.2 .3.1. Théorie de la nucléation électrochimique	51
II.2 .3.2. Modèles de la nucléation électrochimique.....	52
II.2.3.2.1. Modèle de Bewick (Nucléation 2D)	53
II.2.3.2.2. Modèle de Scharifker et Hills (SH) (Nucléation 3D)	56
II.2.3.2.3. Modèles de Sharifker et Mostany (SM) et Sluters-Rehbach, Wijenberg, Bosco et. Sluters (SRWBS).....	64
II.2.3.2.4. Modèle de Heerman et Tarallo (HT).....	68
II.2.3.2.5. Modèle de Palomar-Pardavé.....	71
II.3. Conclusion	74

Bibliographie

CHAPITRE III : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

III .1. Techniques d'élaboration.....	76
III.1.1. Dispositif expérimental	76
III.1.1.1. Potentiostat/Galvanostat	77
III.1.1.2. Cellule électrochimique.....	78
III.1.1.3. Les électrodes.....	79
a. Electrode de travail	79
b. Contre électrode	79

c. Electrode de référence	79
III.1 .2. Préparation des échantillons.....	80
a. L'embout en or	80
b. Pastilles en cuivre	80
c. Membranes d'alumine.....	81
III .2. Techniques de caractérisation.....	82
III .2.1. Caractérisation électrochimique	82
III .2.1.1. voltammétrie cyclique	82
III .2.1.2. voltammétrie linéaire	85
III .2.1.3. La chronoampérométrie.....	86
III .2.2. Caractérisation physique.....	87
III .2.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS et le MEB à effet de champ (MEB-FEG)	87
III.2.2.2. La microscopie à force atomique (AFM).....	90
III.2.2.3. La diffraction des rayons X	91
III. 3. Conclusion.....	93
Bibliographie	

CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Partie I : Etude de la cinétique de dépôt de Bi, Mn et Mn-Bi

IV.1. Choix du bain électrolytique	96
IV.2. Cinétique électrochimique.....	98
IV .2.1. Réduction du proton	98
IV.2 .2. Cinétique électrochimique du bismuth.....	100
IV.2 .2.1. La chimie du bismuth	100
a. Distribution des espèces électroactives de bismuth dans un bain nitrate	102
b. Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst	103
IV.2 .2.2. Etude voltampérométrique	103
IV.2 .2.3. Etude de la cinétique de dépôt du bismuth en fonction du pH.....	105
IV.2 .2.4. Evolution du rendement cathodique du dépôt de bismuth	108
IV.2.2 .5. Critère de Levich	110
IV.2 .3. Cinétique électrochimique du manganèse.....	114

IV.2.3.1. La chimie du manganèse.....	114
a. Distribution des espèces électroactives de manganèse dans un bain sulfate	115
b. Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst	117
IV.2 .3 .2. Etude voltampérométrique.....	118
IV.2 .3.3. Evolution du rendement du dépôt de manganèse	121
IV.2 .4. Cinétique électrochimique du système Mn-Bi	125
IV.2 .4.1. Etude voltampérométrique	126
IV.2 .5. Conclusion	131

Partie II : Nucléation et croissance de Bi et du système Mn-Bi

IV.3. Etude des premiers stades de dépôt (courant de transition).....	134
IV.3 .1. Electrocrystallisation du bismuth	134
IV.3.1 .1. Etude par voltammétrie cyclique sur le substrat en cuivre	134
IV.3 .1.2. Etude chronoampérométrique	140
IV.3 .1.3. Simulation avec les modèles de Scharifker et Hills (SH) et Bewick.....	142
IV.3 .1.4. Simulation avec la relation de Cottrell.....	146
IV.3.1.5. Simulation avec le modèle de Scharifker et Mostany (SM)	147
IV.3.1.6. Simulation avec le modèle Hermann et Tarralo (HT).....	151
IV.3.1.7. Etude comparative	155
IV.3 .1. 8. Caractérisation morphologique	159
IV.3 .1. 9. Caractérisation DRX.....	164
IV.3.2 . Electrocrystallisation du système manganèse-bismuth.....	167
IV.3 .2.1. Etude chronoampérométrique	167
IV.3 .2.2. Modèles de Scharifker et Hills et Bewick.....	169
IV.3 .2.3. Modèle de Palomar-Pardavé	171
IV.3 .2.4. Etude comparative	177
IV.3 .2.5. Caractérisation morphologique	178
IV.3 .3. Conclusion	180

Partie III: Elaboration et caractérisation des couches minces Mn-Bi

IV.4. Elaboration et caractérisation des couches minces Mn-Bi	183
IV.4 .1. Electrodeposition des couches minces Mn-Bi.....	183
IV.4 .1.1. Caractérisation morphologique	183
IV.4 .1. 2. Hétérogénéité du dépôt.....	189
IV.4 .1.3. Mesure d'épaisseurs	191
IV.4 .1.4. Analyse de la composition	192
IV.4 .1.5. Diffraction des rayons x (DRX)	196
IV.4 .2. Electrodeposition des bicouches.....	199
IV.4 .2.1. Caractérisation morphologique couplée à l'analyse EDS.....	199
IV.4 .2. 2. Hétérogénéité du dépôt.....	202
IV.4.3. Conclusion	204

Partie IV : Elaboration des nanofils de Bi et Mn-Bi

IV.5. Elaboration et caractérisation des nanofils de Bi et Mn-Bi	206
IV.5.1. Elaboration des membranes d'alumine nanoporeuses	206
IV.5 .1.1. Structure des films anodiques poreux	206
IV.5.1.2. Mécanisme de formation des films anodiques poreux	208
IV.5 .1.3. Préparation des membranes d'alumine nanoporeuses.....	208
IV.5.2. Electrodeposition des nanofils de Bi	211
IV.5.3. Electrodeposition des nanofils Mn-Bi	214
IV.5.4. Electrodeposition des nanofils Mn-Bi/Bi.....	217
IV.5.5. Electrodeposition des nanofils Mn-Bi dans des membranes fines	220
IV.5.6. Conclusion	224

Bibliographie

Conclusion générale	226
----------------------------------	------------

Annexes

Annexe 1: Définitions	231
Annexe 2: Quelques résultats obtenus dans le bain sulfate-citrate.....	233
Annexe 3: Distribution des espèces de Mn et Bi.....	240
Annexe 4: Fiches ASTM	246

LISTE DES ABREVIATIONS

QHTP: Quenched High Temperature Phase

LTP: Low Temperature Phase

NP: New Phase

OPD: Over Potential Deposition

UPD: Under Potential Deposition

B.F.T: Bewick, Fleischmaan et Thirsk

S.H: Sharifker and Hills

S.M: Sharifker and Mostany

H.T: Heerman and Tarallo

S.R.W.B.S: Sluyters-Rehbach, Wijenberg, Bosco and Sluyters

IN: Instantaneous Nucleation

PN: Progressive Nucleation

2D : Bidimensionnelle

3D : Tridimensionnelle

ZPD: Zones Planes de Diffusion

ECS : Electrode au Calomel Saturé

SCE: Satured Calomel Electrode

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

ddp : Différence de potentiel

EA : Electrode Auxiliaire

ET : Electrode de Travail

ER : Electrode de référence

RDE: Rotating disc electrode

CV: Cyclic voltammerty

CA: Chronoamperometry

MEB: Microscope Electronique à Balayage

SEM: Scanning Electron Microscopy

SE: Secondary Electron

BSE: Back Scattered Electron

FEG: Field Emission Gun

TEM: Transmission Electron Microscopy

DRX: Diffraction des Rayons X

ASTM: American Society of Testing Materials

AFM : Atomic Force Microscopy

LISTE DES NOTATIONS

T_c : Température de Curie	I : Courant
K_α : Constante d'anisotropie	I_m : Courant maximal
H_c : Champ coercitif	I_p : Courant du pic
T : Température	I_{ELE} : Courant de réduction des espèces électroactives
T_f : Température de fusion	A : Constante de la vitesse de nucléation
Ox : Oxydant	N : Nombre de sites actifs à l'instant t
Red : Réducteur	N₀ : Nombre total des sites actifs
E⁰ : Potentiel standard	Z : Charge de l'ion
η : Surtension	M : Masse atomique
Φ_m : Potentiel de la phase solide	F : Constante de Faraday
Φ_l : Potentiel de la phase liquide	θ : Fraction réelle de la surface couverte par les ZPD
ΔΦ_m : Différence de potentiel	θ_{ex} : Fraction de la surface couverte par les ZPD en absence du chevauchement
E : Potentiel	r_n : Rayon du noyau
E_{eq} : Potentiel d'équilibre	r_d : Rayon de la zone de diffusion
E_c : Potentiel cathodique	δ : Epaisseur de la couche de diffusion
q : Charge électrique	J₀ : Vitesse de nucléation
c : Concentration	N_s : Nombre de nucléés à saturation
D : Coefficient de diffusion	I_{PR} : Courant du proton
S : Surface de l'électrode	k_{PR} : Constante de la vitesse de réduction du proton
ρ : Densité	
t : Temps t_m : Temps maximum	
t₀ : Temps d'induction	

LISTE DES CONSTANTES

M_{Mn} : 54.938 g.mol⁻¹

ρ_{Mn} : 7.44 g.mol⁻¹

Z_{Mn} : 2

F : 96500 C/mol

E^0_{Mn} : -1.18V/ENH

R : 8.314 J/mol.K

$T_{f(\text{Mn})}$: 1 517 K

S_{Cu} : 0.28 cm²

$c_{(\text{Mn})}$: 0.4 Mol.L⁻¹

S_{Au} : 0.031 cm²

M_{Bi} : 208.98 g.mol⁻¹

ρ_{Bi} : 9.8 g.cm⁻³

Z_{Bi} : 3

E^0_{Bi} : 0.308V/ENH

$T_{f(\text{Bi})}$: 544.5 K

$c_{(\text{Bi})}$: 10⁻³ Mol.L⁻¹

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Structure de MnBi à basse température de type NiAs.....	2
Figure I.2. Diagramme de phase du system Mn-Bi.....	3
Figure 1.3. Cycle d’hystérésis des matériaux magnétiques (a) doux, (b) dur.....	6
Figure I.4. Microstructure des alliages MnBi-Bi obtenu par solidification sous un champ magnétique de H=1T (a) perpendiculaire à H, (b) parallèle à H.....	12
Figure I.5. Evolution des propriétés magnétiques en fonction du pourcentage en Fe dans l’alliage binaire MnBi.....	15
Figure I.6. Microstructure de l’alliage MnBi obtenu par arc à fusion.....	17
Figure I.7. Image MEB prise en mode BSE d’une couche minces Mn-Bi obtenu à E=-1.8V/ECS et les spectres EDS correspondant.....	19
Figure I.8. Images TEM de nanofils (a) de MnO ₂ (b) bismuth.....	26
Figure I.9. (a) Evolution du nombre de papiers publiés (b) Méthode d’élaboration du composé MnBi depuis l’année 2000.....	28
Figure I.10. (a) Répartition en pourcentage des sujets abordés (b) propriétés recherchées du système MnBi depuis l’année 2000.....	29
Figure II.1. Schéma représentatif de la surtension d’une l’électrode et des courants associés.....	36
Figure II.2. Définition du régime surtension et sous-tension.....	37
Figure II.3. Les différentes étapes caractérisant un dépôt électrochimique.....	39
Figure II.4. Analogie de l’interface métal-solution avec un condensateur portant sur le métal une charge q, (a) positive, (b) négative.....	40
Figure II.5. Modèle proposé pour décrire la double couche électrochimique.....	41
Figure II.6. Schéma représentatif du principe de codéposition (a) potentiels proches (b) potentiels éloignés (c) présence d’un palier de diffusion.....	43
Figure II.7. Différentes étapes mises en jeux lors de la formation d’un dépôt électrochimique.....	46
Figure II.8. Représentation schématique de l’état de surface au cours de la formation des premiers germes (a) nucléation instantané, (b) nucléation progressive.....	47
Figure II.9. Représentation schématique du mode de croissance.....	47
Figure II.10. Courbe typique d’une voltammétrie cyclique en présence d’un croisement.....	48

Figure II.11. Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps suite à l'application d'un échelon de potentiel.....	49
Figure II.12. Courbes théoriques de nucléation 2D selon les modèles définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk	55
Figure II.13. Représentation schématique de la croissance hémisphérique de deux centres de croissances. r_n est le rayon du germe et r_d le rayon de la zone de diffusion	56
Figure II.14. Représentation schématique des germes hémisphériques et de leur zone plane de diffusion distribuée aléatoirement sur la surface d'une électrode	57
Figure II.15. Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle proposé par Scharifker et Hills (SH)	63
Figure II.16. Illustration du modèle de dépôt tridimensionnel progressif (3D)	63
Figure II.17. Illustration du modèle de dépôt tridimensionnel instantané (3D)	64
Figure II.18. Comparaison des courants de transition obtenus lors du dépôt du cobalt à $E=-1.275V$.	73
Figure III .1. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques	77
Figure III.2. Représentation schématique de la cellule d'électrolyse	78
Figure III.3. Photographie des pastilles de cuivre utilisées pour le dépôt des couches minces	80
Figure III.4. Photographie des différentes étapes à franchir pour l'élaboration des membranes d'alumine, $E=40V$, $T=17^{\circ}C$, acide oxalique 0.5 M	81
Figure III.5. Grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme cyclique	83
Figure III.6. Allure de voltammogrammes théoriques dans le cas d'un système (a) réversible (b) irréversible	84
Figure III.7. (a) Voltammogrammes linéaires en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode (b) tracé de Levich ($i_{Lim}=f(\omega^{1/2})$)	86
Figure III.8. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	88
Figure III.9. Schéma d'un canon à électrons du MEB	89
Figure III.10. Poire d'interaction, volume d'interaction électron-matière correspondant aux électrons secondaires, rétrodiffusés et aux RX.....	90
Figure III.11. Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels est diffracté un faisceau de rayons X	92
Figure III.12. Diffractogramme du substrat de cuivre.....	93

Figure IV.1. (a) Voltammétries cycliques d'oxydo-réduction des protons H^+ en fonction de la concentration en sulfates d'ammonium (b) courant de réduction des ions H^+ en fonction de la concentration en sulfate d'ammonium à $E = -1.8 V/ECS$; $pH=2.3$, $0.5M H_3BO_3$	99
Figure IV.2. Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à $25^\circ C$	101
Figure IV.3. Diagramme de distribution des espèces électroactives de bismuth dans un bain nitrate	102
Figure IV.4. Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction du couple Bi^{3+}/Bi , $pH=2.3$, $10^{-3} M Bi^{3+}$, $2.5 M(NH_4)_2SO_4$, $0.5M H_3BO_3$	104
Figure IV.5. Partie anodique des voltammétries cycliques de Bi en fonction du pH, $10^{-3} M Bi$, $2.5 M (NH_4)_2SO_4$, $0.5M H_3BO_3$	106
Figure IV.6. Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction du couple Bi^{3+}/Bi à différentes bornes cathodiques. $pH=2.3$, $10^{-3} M Bi^{3+}$, $2.5 M(NH_4)_2SO_4$, $0.5M H_3BO_3$	107
Figure IV.7. Tracé du courant en fonction du temps correspondant à la Figure IV.4.....	109
Figure IV.8 Evolution du rendement cathodique du dépôt de bismuth en fonction (a) potentiel à $pH= 2.3$ (b) du pH. $E=-0.8V/ECS$, $10^{-3} M Bi$, $2.5 M(NH_4)_2SO_4$; $0.5M H_3BO_3$	109
Figure IV.9. Voltammétries linéaires de la réduction du bismuth à différentes vitesses de rotation de l'électrode. $V_b=2 mV/s$, $E=-0.6V/ECS$	111
Figure IV.10. Tracé du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode dans $10^{-3} M Bi$, $2.5 M (NH_4)_2SO_4$, $0.5M H_3BO_3$. $pH=2.3$	112
Figure IV.11 .Coefficient de diffusion des ions Bi^{3+} en fonction de la température du bain	113
Figure IV.12. Diagramme d'équilibre tension-pH du système manganèse-eau à $25^\circ C$	115
Figure IV.13. Diagramme de distribution des espèces électroactives de manganèse dans un bain sulfate	116
Figure IV.14. Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction de manganèse. $pH=2.3$, $0.4 M MnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ variable, $0.5M H_3BO_3$	119
Figure IV.15. (a) Evolution du courant cathodique de manganèse à $E=-1.8V/ECS$, (b) pic de dissolution de Mn en fonction de la concentration en sulfate d'ammonium. $0.4 M MnSO_4$, $0.5M H_3BO_3$, $pH =2.3$	122
Figure IV.16. Voltammétries cycliques d'oxydo-réduction du manganèse à différents pH de la solution, $0.4 M MnSO_4$, $2.5M (NH_4)_2SO_4$	123
Figure IV.17. (a) Evolution du courant cathodique de réduction du manganèse (b) pic de dissolution de Mn en fonction du pH. $E=-1.8V/ECS$, $0.4 M MnSO_4$, $0.5M H_3BO_3$, $2.5 M (NH_4)_2SO_4$	123
Figure IV.18. Evolution du rendement de dépôt cathodique du manganèse en fonction du pH de la solution à $2.5 M (NH_4)_2SO_4$ et de la concentration en sulfate d'ammonium. $E=-1.8V/ECS$, $0.4 M MnSO_4$, $0.5M H_3BO_3$	124

Figure IV.19. voltammétries cycliques d'oxydoréduction du système Mn-Bi fonction du pH. $V_b=20$ mV/s, $E=-1.8$ V/ECS	126
Figure IV.20. Evolution du pic de dissolution du Mn et Bi dans le bain complet en fonction du pH	128
Figure IV.21. voltammétries cycliques d'oxydoréduction du système Mn-Bi en fonction du $(NH_4)_2SO_4$. $V_b=20$ mV/s, $E=-1.8$ V/ECS	129
Figure IV.22. Evolution du rendement cathodique du dépôt du Mn-Bi en fonction du pH et de la concentration du sulfate d'ammonium. $E=-1.8$ V/ECS, 0.4 M Mn^{2+} , 10^{-3} M Bi^{3+} , 0.5 M H_3BO_3	130
Figure IV.23. Voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du bismuth, $V_b = 2$ mV/s ; pH = 2,3 ; 10^{-3} M Bi, 2.5 M $(NH_4)_2SO_4$; 0.5 M H_3BO_3	135
Figure IV.24. Voltammétrie linéaire de réduction du proton sur une électrode de cuivre, $V_b = 2$ mV/s, pH = 2,3, 2.5 M $(NH_4)_2SO_4$; 0.5 M H_3BO_3	137
Figure IV.25. Voltammétries cycliques d'oxydoréduction du bismuth en fonction de la vitesse du balayage	138
Figure IV.26. Variation du pic cathodique (i_{cp}) en fonction de la vitesse du balayage ($v^{1/2}$), Les données expérimentales (cercles pleins). La ligne pointillée correspond à l'ajustement linéaire.....	139
Figure IV.27. Courant de transition de la réduction de Bi à différents potentiels appliqués	140
Figure IV.28. Evolution du temps d'induction de dépôt du bismuth en fonction du potentiel	142
Figure IV.29. Courant de transition de la réduction de Bi à plusieurs potentiels : identification du mode de nucléation et croissance sur le cuivre par comparaison des courants enregistrés avec les modèles théoriques de nucléation 2D et 3D	143
Figure IV.30. Tracé du courant en fonction de $t^{3/2}$ en fonction du potentiel	144
Figure IV.31. (a) Tracé du coefficient de diffusion (b) évolution de la vitesse de nucléation en fonction du potentiel selon le modèle de S-H.....	145
Figure IV.32. Tracé de la relation de Cottrell pour différentes valeurs de D. courbes expérimentales (Ligne), relation de Cottrell (pointillé)	147
Figure IV. 33. Courbes de transition expérimentales et courbes théoriques selon le modèle (SM) tracées individuellement pour chaque potentiel	148
Figure IV. 34. Courbes de transition expérimentales et les courbes théoriques correspondantes selon le modèle de (SM) pour les différents potentiels	149
Figure IV. 35. Tracé des paramètres électrochimiques tirés du modèle de (SM) pour différents potentiels.(a) constante de nucléation, (b) nombre de sites actifs, (c)vitesse de nucléation, (d) coefficient de diffusion	150
Figure IV. 36. Courbes de transition expérimentales et les courbes de transition théorique selon le modèle de (HT) tracés individuellement pour chaque potentiel	152
Figure IV. 37. Courbes de transition expérimentales et les courbes de transition théoriques selon le modèle de (HT) pour différents potentiels	153

Figure IV. 38. Tracé des paramètres électrochimiques tirés du modèle de (HT) pour différents potentiels.(a) constante de nucléation, (b) nombre de sites actifs, (c) vitesse de nucléation, (d) coefficient de diffusion	154
Figure IV. 39. Tracé comparatif des paramètres électrochimiques pour différents potentiels.(a) constante de nucléation, (b) nombre de sites actifs, (c)vitesse de nucléation, (d) coefficient de diffusion	155
Figure IV.40. Tracé de la vitesse de nucléation calculée par les différentes approches en fonction du potentiel.....	156
Figure IV.41. Tracé du coefficient de diffusion calculé par les différentes approches en fonction du potentiel.....	157
Figure IV.42. Images MEB des premiers temps de dépôt du bismuth à plusieurs potentiels. t=75s. (a) E=-0.17V/ECS, (b) E=-0.18V/ECS, (c) E=-0.19V/ECS, (d) E=-0.195V/ECS.....	160
Figure IV.43. Images MEB des germes de bismuth électrodéposés sur un substrat en cuivre à différents temps. E=-0.17V/ECS, (a) 25 s, (b) 75 s, (c) 120 s, (d) 10 min , (e) 30 min, (f) 1 heure	161
Figure IV.44. Images MEB des films de bismuth électrodéposé sur un substrat en cuivre pendant 1h à différents potentiels. (a) E=-0.17V/ECS, (b) E=-0.18V/ECS, (c) E=-0.2V/ECS, (d) E=-0.3V/ECS.....	162
Figure IV.45. Images AFM (10µm×10µm) (a) t ₁ =120s, (b) t ₂ =10 minutes, E=-0.17 V/ECS.....	163
Figure IV.46. Spectre DRX θ -2 θ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) pour un dépôt de bismuth à E= 1.7 V/ECS et t = 1h	164
Figure IV.47. Spectre DRX en incidence rasante de dépôt de bismuth à différents potentiels. (a) E=-0.17V/ECS ; (b) -0.2V/ECS, (c) -0.3V/ECS, t=1h.....	165
Figure IV.48. Courbes chronoamperométriques des premiers temps de dépôt du système Mn-Bi à plusieurs potentiels	167
Figure IV.49. Evolution du temps d'induction du dépôt de Mn-Bi en fonction du potentiel	168
Figure IV.50. Identification du mode de nucléation et croissance du système Mn-Bi sur le cuivre par comparaison des courants enregistrés avec les modèles théoriques de nucléation 2D et 3D.....	169
Figure IV.51. Tracé du courant en fonction de (a) t ^{1/2} (b) t ^{3/2} des premiers temps de dépôt du système Mn-Bi	170
Figure IV.52. Courant de transition du système Mn-Bi à plusieurs potentiels. Points : courbes expérimentales, ligne : fit correspondant.....	172
Figure IV.53. Analyse des courants partiels de dépôt du système Mn-Bi. (a) E=-1.7V/ECS, (b) E=-1.72V/ECS, (c) E=-1.74V/ECS, (d) E=-1.75V/ECS	173
Figure IV.54. Evolution du courant de réduction de l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué	175
Figure IV.55. Evolution (a) la vitesse de réduction du proton, (b) constante de nucléation, (c) le nombre de sites actifs, (d) coefficient de diffusion en fonction du potentiel appliqué.....	176
Figure IV.56. Comparaison des courants de transition du système Mn-Bi avec le modèle de (SH) avant et après correction. (a)E=-1.74V/ECS, (b) E=-1.75V/ECS	177

Figure IV.57. Images MEB-FEG des premiers temps de dépôt du système manganèse-bismuth à plusieurs potentiels pour un temps de dépôt de 25s. (a)E=-1.7 V/ECS, (b)E=-1.725 V/ECS, (c)E=-1.75 V/ECS, (d) E=-1.8 V/ECS	178
Figure IV.58. Images MEB-FEG de dépôt du système manganèse-bismuth à plusieurs temps de dépôt. (a)25s, (b) 75s .E=-1.8V/ECS	179
Figure IV.59. Images AFM (10µm×10µm) (a) -1.7V/ECS, (b) -1.8V/ECS	180
Figure IV.60. Images MEB en électrons secondaires obtenues sur le dépôt de Mn-Bi élaboré à différents potentiels de dépôt.....	184
Figure IV.61. Images MEB en électrons rétrodiffusés obtenues sur des dépôts Mn-Bi élaborés à différents potentiels de dépôt.....	185
Figure IV.62. Images MEB-FEG en électrons secondaires (SE) des couches minces Mn-Bi électrodeposées pendant 300 s à E=-1.7V/ECS (a,c,e) et E=-1.8V.ECS (b,d,f).....	186
Figure IV.63. Images MEB-FEG en BSE des couches minces Mn-Bi électrodeposées pendant 300s à E=-1.7V/ECS.....	187
Figure IV.64. Images MEB prises en électrons secondaires (SE) des couches minces Mn-Bi électrodeposées à différents temps de dépôt et les images BSE correspondantes (images en insert) (a) 150s,(b)300s,(c)400s,(d) 600s, E=-1.8V/ECS	188
Figure IV.65. Images MEB prises en électrons secondaires (SE) des couches minces Mn-Bi électrodeposées à différents pH de la solution et les images BSE correspondantes (images en insert), t=300s, E=-1.8V/ECS .(a) pH=1.8, (b) pH=2, (c) pH=2.5,(d) pH=2.9.....	189
Figure IV.66. Image MEB en électrons rétrodiffusés et les spectres EDX correspondant obtenus sur le dépôt de Mn-Bi, E= -1.8V/ECS, t= 300 s.....	190
Figure IV.67. Image MEB en électrons rétrodiffusés et le balayage en EDX correspondant obtenu sur le dépôt de Mn-Bi, E= -1.8V/ECS, t= 300 s	191
Figure IV.68. (a) Variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps, (b) Vue en coupe transversale d'une couche Mn-Bi déposé sur un substrat de cuivre. E _d = -1.8 V/ECS, t _d = 300s	192
Figure IV.69. Variation du contenu en Mn et Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différents potentiels de dépôt	193
Figure IV.70. Variation du contenu en Mn et Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différents temps de dépôt	194
Figure IV.71. Variation du contenu en Mn et Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différents pH de la solution.....	195
Figure IV.72. Superposition du contenu en (a) Mn et (b) Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différentes conditions de dépôt.....	196
Figure IV.73. Spectre DRX d'une couche mince Mn-Bi/Cu électrodeposée pendant 300s à E=-1.8V/ECS	197
Figure IV.74. Déconvolution du pic de diffraction entre 2θ = 27° et 2θ = 29°	198

Figure IV.75. Images MEB (a,c) mode SE , (b,d) mode BSE et le spectre EDX correspondant obtenu sur une bicouche Mn-Bi(150s) /Bi(150s), $E_{Bi}=-0.3V/ECS$, $E_{Mn-Bi}=-1.8V/ECS$	200
Figure IV.76. Images MEB (a,c) mode SE, (b,d) mode BSE et le spectre EDX correspondant obtenu sur une bicouche Mn-Bi(200s) /Bi(200s), $E_{Bi}=-0.3V/ECS$, $E_{Mn-Bi}=-1.8V/ECS$	201
Figure IV.77. Image MEB en électrons rétrodiffusés et les spectres EDX correspondant obtenus sur une bicouche Mn-Bi(150s) /Bi(150s), $E_{Bi}=-0.3V/ECS$, $E_{Mn-Bi}=-1.8V/ECS$	202
Figure IV.78. Image MEB en électrons rétrodiffusés et le balayage en EDX correspondant obtenus sur une bicouche de Mn-Bi /Bi, $E= -1.8V/ECS$, $t= 300 s$	203
Figure IV.79. Structure de type « nid d'abeilles » de l'aluminium poreux	207
Figure IV.80. Schéma du procédé de double anodisation	210
Figure IV.81. Images MEB-FEG surfaciques et transversales des membranes d'alumine élaborées à 40 V dans l'acide oxalique	210
Figure IV.82. Image MEB-FEG d'une membrane d'alumine obtenue à 40V (a) en coupe (b) longueur de la membrane.....	211
Figure IV.83. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de bismuth.	212
Figure IV.84. Images MEB surfaciques des membranes d'alumines remplies par des nanofils de bismuth à différents temps de dépôt.....	213
Figure IV.85. Images MEB -transversales des nanofils de bismuth obtenus pendant 3 heures. (a) zone en profondeur vers le cœur de la membrane, (b) en tranche	214
Figure IV.86. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi.	215
Figure IV.87. Images MEB-FEG en tranche relatives à l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi et l'analyse EDS correspondante	216
Figure IV.88. Image MEB-FEG relative à l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi.....	217
Figure IV.89. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi/Bi.	218
Figure IV.90. Images MEB en mode BSE surfaciques et transversales des dépôts de Mn-Bi(2h)/Bi(1h)	219
Figure IV.91. Image MEB en tranche d'une membrane d'alumine obtenue à 40V pendant 1h30 d'anodisation (a) en tranche (b) en surface	221
Figure IV.92. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi.	222
Figure IV.93. Images MEB en mode BSE (a) surfacique (b,c,d) en tranche d'un dépôt du système Mn-Bi. $E=-1.8V/ECS, t_d=1h$	223

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Récapitulatif des différentes phases cristallines du system Mn-Bi	4
Tableau I.2. Quelques propriétés des éléments manganèse et bismuth.....	5
Tableau IV.1. Composition du bain utilisé pour le système Mn-Bi	98
Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes transitoires basées sur le modèle (S-H).....	145
Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes transitoires basées sur le modèle (SM).....	150
Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes transitoires basées sur le modèle (H-T).....	153
Tableau IV.5. Coefficients de diffusion calculés à partir de différents modèles.....	157
Tableau IV.6. Paramètres cristallographiques tirés des spectres DRX	166
Tableau IV.7. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'analyse des transitoires du système Mn-Bi en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt.....	172

Introduction générale

L'élaboration des matériaux à l'échelle nanométrique (*nano-objets*) sous différentes formes que ce soit nanopoudres, nanofils ou nanotubes constitue actuellement un domaine de recherche très actif et en plein expansion. Ceci a été possible notamment avec le développement des techniques de caractérisations de pointe à haute résolution telles que le MEB-FEG, le MET et les microscopies à sonde locale telles que l'AFM le STM etc.... permettant la caractérisation de la matière à l'échelle nanométrique.

La raison de cet engouement est due aux nouvelles propriétés physiques, chimiques, électrochimiques, etc....qu'apportent ces nanomatériaux par rapport aux matériaux massifs de même composition.

Dans ce contexte, l'élaboration et la caractérisation des couches minces et récemment des nanofils magnétiques à base de métaux de transition (*Mn, Co, Fe, Ni, ...*) présente l'un des domaines de recherche qui a plus attiré la communauté scientifique ces dernières années. Leur utilisation dans les développements technologiques les plus récents permet la réalisation de dispositifs toujours plus performants et de taille toujours plus réduite. Le domaine de l'enregistrement magnétique présente l'un de ces secteurs d'activité où ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. A titre d'exemple le couplage magnétique entre deux couches minces magnétiques (*épaisseur des couches de quelques Angstroms*), à travers une couche non magnétique est intéressant pour l'étude de la magnétorésistance géante (*capteurs magnétorésistifs, dispositif à injection de spins polarisés, etc*); l'anisotropie magnétique est intéressante pour l'étude des couches minces à haute densité de stockage (*mémoires magnétiques*). Pour toutes ces applications, on a souvent besoin d'obtenir des dépôts avec des paramètres contrôlables : épaisseur, composition, structure cristalline, de dimensions de plus en plus réduites et avec un fort rapport d'aspect (*dimension longitudinale par rapport à la dimension transversale*) avec des propriétés physiques remarquables (*aimantation, anisotropie, coercivité,*).

Dans la pratique, l'obtention de ces matériaux avec des propriétés magnétiques spécifiques dépend des conditions d'élaboration. Les méthodes d'élaboration des couches minces sont très variées. On peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la

pulvérisation, les méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide et la méthode électrochimique. Les méthodes physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (*le vide, la température du substrat, la vitesse de dépôt,...*). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques.

Depuis plusieurs années le Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou a acquis une expérience assez considérable dans l'élaboration électrochimique des couches minces magnétiques et s'oriente actuellement vers l'élaboration de nano-objets comme les nanofils et les nanotubes.

L'objectif principal de cette thèse, est d'exploiter la voie électrochimique pour l'électrodéposition du système Mn-Bi. Ce système présente une phase équi-atomique $Mn_{50}Bi_{50}$ (*ou MnBi*) qui est connu comme étant un matériau magnétique à forte anisotropie uniaxiale dans sa phase hexagonale, donc intéressant dans le domaine de l'enregistrement magnétique (H_c élevé). Cependant son élaboration par voie électrochimique n'est pas encore suffisamment étudiée à notre connaissance. Une première étude mettant en œuvre un bain entièrement chlorure a déjà fait l'objet d'une thèse de doctorat au sein de notre laboratoire. Ce travail a donné des résultats encourageants dans le cas de la couche mince, mais dans le cas des nanofils, des problèmes liés à la précipitation des chlorures ont été rencontrés. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à mettre en œuvre d'autres bains stables (*bains mixtes citrate-sulfate et bain mixte sulfate-nitrate*) permettant l'électrodéposition de ce système dont les deux éléments constitutifs (*Mn et Bi*) sont caractérisés par une forte immiscibilité et des potentiels d'équilibre très éloignés. L'étude a porté sur l'optimisation des conditions expérimentales permettant l'électrodéposition de ce système sous forme de couches minces (*concentration des ions métalliques, pH de la solution, potentiel de dépôt, effet des additifs...*) et l'identification du mode de croissance des premiers germes de Bi et de Mn-Bi dès les premiers stades de croissance. Enfin le bain mixte sulfate-nitrate a été utilisé pour l'électrodéposition des couches minces de Mn-Bi et testé pour le dépôt des nanofils de Bi et Mn-Bi.

Le présent manuscrit a été organisé de la manière suivante :

Chapitre I: *Synthèse bibliographique*, est une synthèse bibliographique relative au système Mn-Bi. Dans un premier temps, nous avons commencé par une présentation générale des propriétés de ce système comme la structure cristallographique, le diagramme de phase et les propriétés magnétiques. Un résumé bibliographique des différents travaux récents cités dans la littérature a été également présenté.

Chapitre II: intitulé *Electrochimie-Electrocristallisation*, se divise en deux parties. La première est relative à la présentation de quelques définitions et aspects théoriques sur l'électrochimie.

Dans la deuxième partie, un bref aperçu sur le processus de formation et de croissance d'un dépôt électrochimique a été présenté, par la suite nous avons décrit les différents modèles théoriques utilisés pour l'étude de l'électrocristallisation des dépôts de Bi et de Mn-Bi.

Chapitre III: intitulé *Méthodes et techniques expérimentales*, traite le principe des techniques de caractérisation utilisées durant ce travail : techniques de mesures électrochimiques (*la voltammetrie cyclique, la voltammétrie linéaire et la chronoampérométrie*), la microscopie électronique à balayage (*conventionnelle et à effet de champs*), la microscopie à force atomique et enfin la diffraction des rayons X.

Chapitre IV: intitulé *Résultats expérimentaux*, regroupe les principaux résultats obtenus durant cette étude. Ce chapitre comporte quatre parties :

- La première partie est consacrée à l'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du système Mn-Bi, autrement dit à l'optimisation des conditions adéquates pour le dépôt de ce système vu la complexité rencontrée.
- La deuxième partie est dédiée à l'étude de l'électrocristallisation des premiers germes de Bi et de Mn-Bi, dès les premiers stades de croissance.
- La troisième partie est destinée à l'élaboration et à la caractérisation morphologique, chimique et structurale des dépôts plus épais de Mn-Bi.
- Dans la dernière partie, nous avons présenté les résultats relatifs à l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses ainsi que les résultats préliminaires obtenus sur l'élaboration des nonfils de Bi et Mn-Bi.

Enfin, une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse est présentée à la fin de ce mémoire, ainsi que des perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. Le système Mn-Bi	2
I.2. Matériaux magnétiques	5
I.3. Etude bibliographique sur le système Mn-Bi	7
I.4. Elaboration électrochimique.....	18
I.5. Etude statistique	28
I.6. Conclusion	29

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous présenterons un résumé bibliographique sur le système Mn-Bi qui a fait l'objet de notre étude. Dans une première partie nous avons commencé par une présentation générale de ce système. Par la suite une synthèse bibliographique des différents travaux relatifs à l'élaboration de ce système par voie physique et les principaux résultats obtenus seront abordés. Nous exposerons également les différents travaux sur l'électrodéposition du Mn, Bi et Mn-Bi. Enfin une analyse statistique sur les différents articles publiés sera présentée à savoir le nombre d'article par an, le sujet abordé et enfin le domaine d'application.

I.1. Le système Mn-Bi

Le système Mn-Bi est un alliage binaire composé de deux métaux, un élément de transition, le manganèse (**3d**) et un élément diamagnétique, le bismuth (**4f**), les principales caractéristiques à l'état pur (*massif*) de ces deux métaux sont résumées dans le **Tableau I.2**. L'objectif visé dans ce travail est d'explorer les conditions d'élaboration électrochimique des alliages Mn-Bi en couches minces et par la suite sous forme de nanofils. L'intérêt suscité par ce système est dû à sa phase equi-atomique $Mn_{50}Bi_{50}$ (ou *MnBi*) qui possède une forte anisotropie magnétique uniaxiale à basse température (*constante d'anisotropie $K=10^7$ ergs/cm³*) dans sa phase hexagonale [1,2], ce qui présente un intérêt certain dans le domaine de l'enregistrement magnétique. La structure cristalline hexagonale de $Mn_{50}Bi_{50}$ est de type NiAs : ses paramètres de maille sont : $a=0.429$ nm et $c=0.6126$ nm [3] .

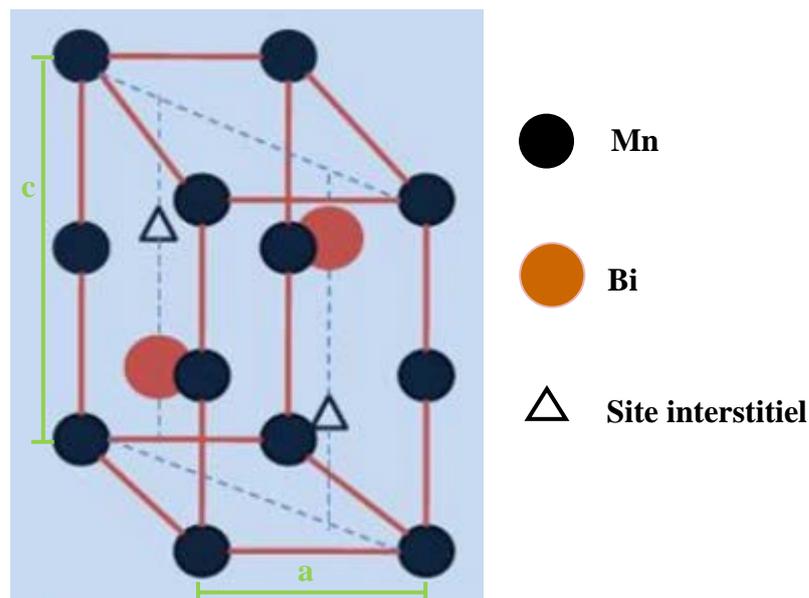


Figure I.1. Structure de MnBi à basse température de type NiAs [4]

Dans la structure présentée sur la **Figure I.1** les atomes du manganèse occupent les positions $(0,0,0)$ et $(0,0,\frac{1}{2})$, ce qui donne un équivalent de deux atomes de manganèse par maille élémentaire et les atomes de bismuth occupent les sites $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4})$ et $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4})$ ce qui donne

un équivalent aussi de deux atomes de Bi par maille élémentaire, ce qui abouti à 2MnBi par maille élémentaire.

I.1.1. Diagramme de phase du système Mn-Bi

Les deux éléments Mn et Bi ont des températures de fusion très éloignées (*1517K pour le Mn et 544.5K pour le Bi*), ils sont caractérisés par leur forte immiscibilité.

Tel que le montre le diagramme de phase du Mn-Bi (*Fig. I.2*), à très hautes températures ($>1517\text{ K}$) le système se présente sous forme d'un liquide contenant les deux éléments (L_1+L_2). Au dessous de 1517 K on note l'existence de quatre zones différentes A, B, C, D, chaque zone est constituée de deux phases (*manganèse solide + bismuth liquide*).

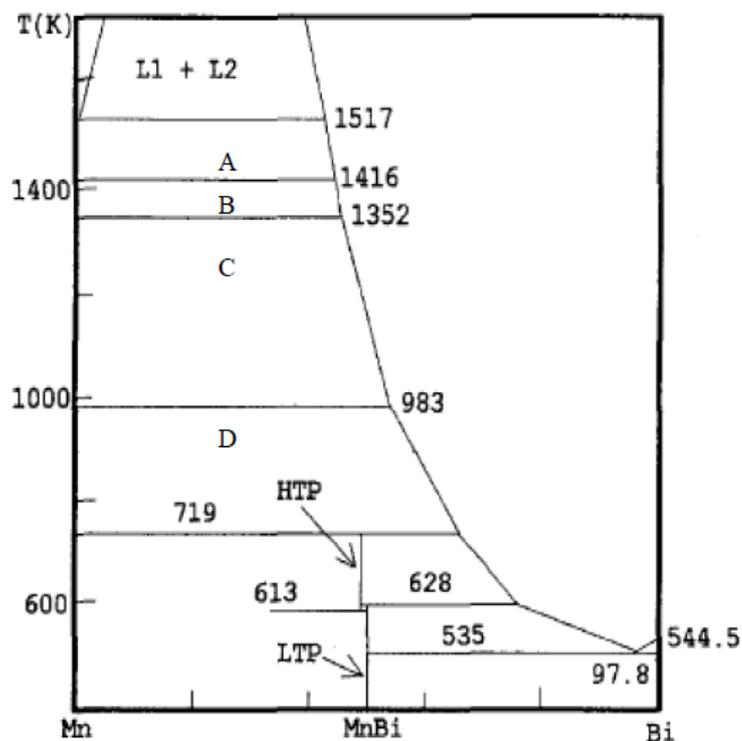


Figure I.2. Diagramme de phase du system Mn-Bi [3]

À plus basse température, un seul point péritectique est observé à 719 K, c'est là où commence la formation de la phase haute température ($\text{Mn}_{1.08}\text{Bi}$) (HPT). Cependant la

formation de MnBi pur est difficile car Mn tend à ségréger du MnBi liquide. **Chen** et **stutuis** [5], ont pu tirer les deux phases dites **QHPT** (*Quenched High Temperature Phase ou phase haute température trempée*) et **LPT** (*Low Phase Température ou phase basse température*) à partir des sels fondus correspondants à 700 K et 628 K respectivement en rajoutant un excès de Bi. **Andresen** et al [6] ont synthétisé la phase **LPT** de MnBi à partir de poudre de Mn et Bi à 708 K, **K. Guo** et al [3] ont proposé une méthode alternative pour former du MnBi par une trempe de la phase liquide suivie d'un recuit. L'élaboration du MnBi est également compliquée, à cause du fait que la diffusion du manganèse à travers le MnBi formé est très lente, ce qui empêche toute réaction supplémentaire.

Un autre problème est lié au fait que le MnBi existe sous différentes formes cristallines relativement proches. La formation de la phase hexagonale du $Mn_{50}Bi_{50}$ à basse température (**LTP**) commence immédiatement après la fonte eutectique de ces différentes phases autour de 540K, qui présente un point péritectique où il y a formation de MnBi solide à partir de Mn solide et de Bi liquide.

Le tableau suivant regroupe les différentes phases cristallines du système MnBi.

Phase	Structure	Paramètres de maille (nm)			Température de curie T_c (K)	Constante d'anisotropie $10^7 \cdot K\alpha$
		a	b	c		
MnBi (LPT)	Hexagonale	0.429±0.001		0.613±0.002	628 (ferromagnétique)	22 à 490 K
Mn_{1,08}Bi (HPT)	Hexagonale	0.438		0.600	460 (paramagnétique)	
MnBi (QHPT)	Ortho	0.4244	0.7505	0.5959	440 (ferromagnétique)	42 à 4 K
MnBi (NP)	Hexagonale	0.432		0.583	240 (ferrimagnétique)	12 à 77 K
Mn₃Bi	Hexagonale	0.449		1.997		
Bi₂Mn	Tetra	0.5845		0.5361		
Bi₃Mn₂	Ortho	0.4317	0.5255	0.6321		

Tableau I.1. Récapitulatif des différentes phases cristallines du system Mn-Bi [3]

Dans le **Tableau I.1** on peut noter l'existence de plusieurs structures cristallographiques du système Mn-Bi qui sont liées directement au pourcentage atomique de Mn et Bi présent

dans le composé Mn_xBi_y . Ces différentes phases sont caractérisées également par trois états magnétiques (*ferromagnétique, paramagnétique et ferrimagnétique*).

Du point de vue technologique, seule la phase à basse température (*LTP*) présente un grand intérêt en raison d'une forte anisotropie uniaxiale et de ses propriétés magnéto-optiques.

Elément	Structure	Numéro atomique	Potentiel standard	Nombre d'oxydation	Température de fusion
Manganèse	Tétragonal, Cubique	54,938	-1.18V/ENH	2, 3, 4, 5, 6,7	1517 K
Bismuth	Rhomboédrique	208,980	+0.308V/ENH	3,5	544.5 K

Tableau I.2. Quelques propriétés des éléments manganèse et bismuth

Le **Tableau I.2** regroupe quelques propriétés du manganèse et du bismuth à l'état pur mettant ainsi en évidence les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de l'alliage MnBi. Dans un premier lieu, on peut constater que ces deux constituants se caractérisent par leurs poids atomiques très éloignés l'un par rapport à l'autre, le bismuth est un métal lourd alors que le manganèse est un élément relativement léger, par conséquent l'obtention de la stichométrie souhaitée est très difficile. Le second problème est posé lors de l'élaboration électrochimique de ce composé du fait que ces deux éléments se caractérisent par leurs potentiels d'équilibres standards très éloignés l'un par rapport à l'autre, ce qui rend la codéposition de ces deux éléments très complexe, de plus le manganèse se présente sous forme de plusieurs degrés d'oxydation ce qui favorise la formation des hydroxydes du manganèse. Enfin, on peut aussi noter sur le **Tableau I.2** l'écart important entre les températures de fusion du Mn et Bi ce qui influe sur le choix de la température adéquate pour les traitements de recuit et également pour la formation d'une phase unique MnBi.

I.2. Matériaux magnétiques

Le magnétisme est une propriété des couches incomplètes, qui contiennent des électrons non appariés (*non combinés*), ce qui est alors à l'origine de l'apparition d'un moment magnétique atomique permanent. Lorsque les différents atomes sont intégrés dans un édifice polyatomique pour former un solide, seulement un petit nombre d'atomes sont

porteurs d'un moment magnétique permanent. Si les différents moments magnétiques atomiques sont indépendants, le matériau est paramagnétique. Mais lorsqu'il existe une forte interaction entre les moments atomiques (*appelée interaction d'échange*) ceux-ci peuvent s'orienter parallèlement ce qui donne lieu à un couplage ferromagnétique ou antiparallèlement pour donner lieu à un couplage antiferromagnétique.

Les matériaux ferromagnétiques sont en général représentés par les éléments de transition, les terres rares et leurs alliages. Généralement on peut classer les matériaux ferromagnétiques en deux catégories (*Fig. 1.3*) :

- Les matériaux ferromagnétiques **durs** : Ils s'aimantent et se désaimantent difficilement. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont : une forte anisotropie magnétique et une coercivité élevée.
- Les matériaux ferromagnétiques **doux** : Ils s'aimantent et se désaimantent facilement. Ils sont caractérisés par une faible anisotropie et un faible champ coercitif.

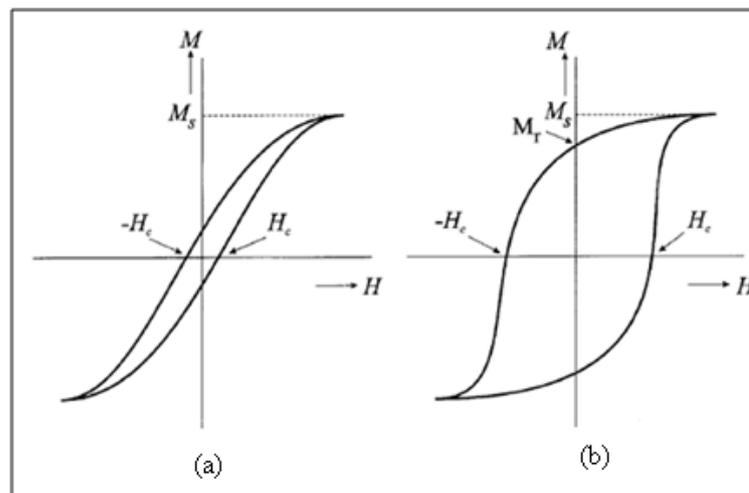


Figure 1.3 .Cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques **(a)** doux, **(b)** dur [7]

L'élaboration et la caractérisation des matériaux ferromagnétiques durs à base de métaux de transition 3d a connu un essor considérable notamment avec le développement de différentes méthodes d'élaboration (*physiques et chimiques*). Ces matériaux sont élaborés sous forme de couches minces ou de nanofils. Parmi ces matériaux, on cite les alliages *CoPt*,

FePt, MnBi, ... Généralement, ils sont élaborés par voies physiques telles que l'évaporation sous vide et l'épitaxie par jet moléculaire.

Récemment un nombre important de travaux consacrés à la préparation des films minces de ces alliages est cité dans la littérature, notamment les travaux de Wang [8], Eagleton [9], Dahmane [10] et Cortés [11] qui portent sur l'élaboration par voie électrochimique de l'alliage CoPt. Concernant les films minces de FePt, plusieurs études ont été effectuées à ce propos. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Dahmane [10], Hsu [12], Svedberg [13], Shima [14], Ristau [15] et Leistner [16].

Actuellement, le système MnBi constitue un candidat qui présente des potentialités intéressantes pour les systèmes magnétiques durs. Dans ce qui suit, nous proposons un bref aperçu sur les différents travaux cités dans la littérature relatifs à l'élaboration et à la caractérisation de ce système.

I.3. Etude bibliographique sur le système Mn-Bi

Depuis les années 1950 et au début des années 1970, dans la perspective de synthétiser de nouveaux matériaux et d'améliorer la capacité de stockage de l'enregistrement magnétique, plusieurs auteurs se sont intéressés à l'élaboration de l'alliage MnBi qui est connu par son anisotropie magnétocristalline élevée. Comme premières études, on peut citer à titre d'exemple les travaux de Willis et Rooksby [17] 1954, R.R. Heikes [18] 1955, D.Chen et Y.Gondo 1965 [19], Chen et al 1968 [20], D. Chen et R. L. Aagard 1970 [21,22], Stutius et al 1974 [5], Chen et Stutius 1976 [23].

En 1990 X. Guo et al [3] ont préparés des lingots de MnBi à partir du manganèse et bismuth très purs (99,99%) sous une atmosphère d'argon par une méthode relativement très simple qui consiste en une solidification rapide suivie d'un traitement thermique. Les échantillons ainsi obtenus sont caractérisés par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission. Le traitement thermique consiste en un chauffage des rubans à une température de 600K avec une vitesse de 80K/min suivi d'un refroidissement jusqu'à

température ambiante avec une vitesse de 320K/min. Dans certains cas le traitement de trempe est précédé par un recuit des échantillons.

La caractérisation structurale montre que les rubans sont amorphes avant les recuits. Mais par la suite, le traitement thermique (*trempe à l'air et recuit*) des échantillons élaborés a donné lieu à la formation d'une phase cristallisée du système binaire MnBi. En effet, la phase amorphe se cristallise à la fois en Bi, Mn₃Bi et MnBi. Dans ce cas l'auteur a pu synthétiser la phase équiatomique de l'alliage MnBi.

Une année après, le même auteur [24] a utilisé une méthode de solidification rapide suivie d'un traitement de recuit pour préparer un alliage MnBi à l'état massif. La procédure consiste à préparer des lingots de MnBi par fusion du manganèse et du bismuth à l'état pur (99.99%) en proportions égales sous atmosphère d'argon. Par la suite, un filage à chaud est réalisé par injection d'une quantité du mélange fondu dans un creuset en quartz. Le traitement de trempe est effectué en plaçant les échantillons sur une roue en cuivre tournante à une vitesse de 50 ms⁻¹ sous atmosphère d'argon. Les rubans ainsi obtenus ont une dimension de 1 cm de longueur et une largeur de 1mm, avec une épaisseur de 10µm.

La caractérisation magnétique de ces échantillons a révélé de bonnes propriétés magnétiques relatives à la phase hexagonale de ce système (1.5 Tesla). Cette dernière commence à apparaître à partir de 540K. D'autre part **X. Guo** a observé la formation d'une phase unique MnBi de structure LTP. L'auteur a aussi noté une transition de phase, de la phase à basse température (LTP) vers la phase à haute température (QHTP) à une température de 630K.

Par la suite, vers les années 1994 un nombre considérable d'articles ont été consacrés à l'élaboration du MnBi en couches minces (*sous forme de bicouches Mn/Bi suivis d'un traitement thermique*). Dans la majorité des cas, les bicouches ont été réalisées par un dépôt successif de quelques nanomètres d'épaisseur en élément de bismuth suivi d'une autre couche de manganèse. Dans ces travaux, l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux sur les propriétés morphologiques, structurales et également magnétiques ont été étroitement étudiés.

M. Nakada [25] a préparé des couches Bi (20nm) /Mn (8nm) déposées successivement sur un substrat en verre à température ambiante où il a étudié l'influence de la vitesse de

dépôt sur les propriétés structurales de ces bicouches. Dans ce travail la vitesse de dépôt de Bi et Mn a été variée de 0.045 à 0.29nm/s et de 0.039 à 0.19 nm/s respectivement. L'auteur a remarqué que la structure cristalline du système Mn-Bi est fortement influencée par la vitesse de dépôt du manganèse. En effet, l'augmentation de la vitesse de 0,039nm/s à 0,19nm/s a permis la formation de la phase MnBi dont les raies principales (002) et (004) caractéristiques de la phase hexagonale ont été observées par DRX. Notons que les couches obtenues ont subi un traitement de recuit à 453 K pendant 1 h.

Quelques années plus tard, **Rudiger [26]** s'est intéressé à la synthèse des bicouches (Mn/Bi)_x (*tel que x =3*) par évaporation sous vide ($P= 5.10^{-6}-8.10^{-7}mbar$) sur des substrats en verre, et à la relation entre les conditions expérimentales (*épaisseur de dépôt et température de recuit*) et les propriétés structurales ainsi que magnétiques des films MnBi. Dans ce travail la préparation des films MnBi est effectuée selon la méthode décrite par **M. Nakada [25]**.

La vitesse de dépôt des deux éléments bismuth et manganèse sont fixées respectivement à 0.04 et 0.2 nm/s. Par la suite les films de Mn/Bi ayant différentes épaisseurs ont été recuits à plusieurs températures (*553, 563, 573 et 593K*). À travers les différentes caractérisations effectuées sur les bicouches élaborées, l'auteur a constaté que la formation de la phase MnBi n'est possible qu'après un recuit sous vide ($5.10^{-5}mbar$) à une température de 573K (*les raies (002) et (004) relatives à la structure hexagonale du système MnBi sont détectées*). Au-delà de 573K, les spectres de diffraction de rayons X ne révèlent que les pics de bismuth dans sa structure rhomboédrique avec une orientation préférentielle selon le plan (012). D'autre part, les mesures d'aimantation ont montré que le champ coercitif dépend considérablement de l'épaisseur du dépôt. En effet, pour des épaisseurs de 14.7 nm, la valeur du champ coercitif est de 1.25 Tesla qui présente la coercivité maximale obtenue dans cette étude, alors que pour une épaisseur de 90nm, le champ coercitif est de 0.36 Tesla.

Une année plus tard, le même auteur [27] s'est orienté vers l'étude de l'influence de la couche protectrice sur les propriétés structurales et également magnétiques des bicouches de Mn/Bi. Dans ce cas, deux types de couches protectrices ont été utilisées (*Al, SiO_x*).

Avant le traitement de recuit, la DRX a détecté seulement les raies caractéristiques du bismuth, qui se texture préférentiellement selon l'axe c perpendiculairement à la surface du

dépôt. Par contre, après un recuit adéquat des bicouches, les raies correspondant au MnBi apparaissent. D'autre part, l'auteur a constaté que les propriétés structurales dépendent du type de la couche protectrice utilisée, en effet deux cas ont été observés : les bicouches protégées par l'aluminium ont révélé uniquement la structure de type NiAs relative à la phase basse température (*LTP*) de MnBi, aucune raie relative à la phase MnAl n'a été détectée dans ces conditions contrairement aux travaux de **Shen** [28]. Par ailleurs, les bicouches protégées par SiO_x, ont révélé la présence des raies de MnBi et les raies relatives aux oxydes de manganèse, leurs intensités sont relativement équivalentes. Concernant les propriétés magnétiques, l'auteur a constaté que la coercivité diminue considérablement pour les bicouches protégées avec de l'aluminium. Elle passe de 1.25T vers 0.6 T. Ceci suppose que la présence de l'aluminium réduit la croissance perpendiculaire du film MnBi à la surface. Ce qui a produit par conséquent une croissance latérale des cristallites. L'emploi d'une couche protectrice de SiO_x a incité un retournement non linéaire de l'aimantation alors que la taille des grains a considérablement diminué. Ce qui a permis par conséquent une augmentation importante de la coercivité.

Par la suite **Harder** [29] a utilisé la technique d'épitaxie par jet moléculaire pour l'élaboration des films de MnBi sur deux substrats différents, le quartz et le GaAs (001). Dans cette étude, l'auteur a exploité l'effet de la nature du substrat sur les propriétés structurales et magnétiques des films de MnBi. La procédure consiste en un dépôt successif de 99 nm de Bi, puis une couche de 41 nm de Mn sur le quartz et sur le GaAs suivis d'un recuit sous ultra vide pendant 1 h à 632K. Ces conditions d'élaboration correspondent à la composition Mn₅₅Bi₄₅. L'analyse structurale réalisée sur les bicouches élaborées sur un substrat en quartz a montré une orientation préférentielle du MnBi selon le plan (002), avec la présence d'un pic de la raie (101). Concernant le dépôt obtenu sur le GaAs son orientation est complètement différente, dans ce cas, elle suit la direction [101]. L'absence des raies relatives au bismuth dans les deux cas est signe d'une réaction d'interdiffusion complète entre le manganèse et le bismuth. De plus, l'auteur a noté que les propriétés magnétiques des bicouches dépendent de la nature du substrat. En effet, les films déposés sur un substrat en quartz présentent un champ coercitif de 0,43 Tesla alors que ceux élaborés sur GaAs ont un champ coercitif de 0,7 Tesla.

L'élaboration de nanoparticules et également de nanocomposites de Mn-Bi a fait l'objet de plusieurs études [30-32], la méthode de synthèse est la voie chimique par solidification.

Dans les travaux de **Kang** [30], la composition chimique du nanocomposite étudié dans ce cas est de type Mn_5Bi_{95} . Dans ces conditions, la transition magnétostructurale de la phase (*LTP*) vers la phase (*HTP*) du système Mn-Bi a été observée à une température de recuit de 520K. Cette valeur est inférieure par rapport à celles reportées dans d'autres études, cette différence est attribuée dans ce cas à la tension interfaciale entre le MnBi et Bi. Les recuits sous un champ magnétique ont permis de former des nanoparticules en MnBi bien alignées dont la magnétorésistance géante à température ambiante est de 275 %. La coercivité est de 3.6 T à 500K. Des études antérieures ont été menées par le même auteur, ces études sont basées essentiellement sur la synthèse de nanoparticules de MnBi. Les différents résultats ainsi obtenus ont été rapportés dans les travaux de **Kang** [31,32]. Dans le premier cas [31], des nanoparticules de MnBi ont été synthétisées par filage d'un alliage de Mn-Bi très riche en Bi ($Mn_{10}Bi_{90}$). Après un traitement de recuit approprié (530K) sous un champ magnétique (1T), les mesures d'aimantations ont montré que l'alignement de l'aimantation du cristal relatif au matériau synthétisé est selon l'axe *c*, ce qui est une direction préférentielle de la phase hexagonale de MnBi. Dans le second cas [32], le même auteur a élaboré les nanoparticules de Mn_xBi_{1-x} par solidification rapide. Par la suite, des traitements de recuits ont été effectués à 507K en présence et en absence d'un champ magnétique. La coercivité obtenue dans le cas de l'alliage Mn_5Bi_{95} est de 1.8T alors que celles des alliages $Mn_{10}Bi_{90}$ est de 0.5T. L'écart important observé sur les valeurs de coercivités des deux alliages est attribué dans ce cas essentiellement à la différence des tailles de grains. Par contre, un bon alignement de l'aimantation selon l'axe *c* a été bien mis en évidence pour le second type d'alliage où la diffraction de rayons X a révélé des raies caractéristiques de la phase MnBi à basse température (*LPT*).

Les études menées par **Liu** [33] consistent en l'élaboration des alliages MnBi à partir d'un mélange des deux éléments à l'état très pur dans un four à induction. Dans ce travail **Liu** a étudié l'effet du champ magnétique sur la température de Curie (T_c) et les propriétés magnétiques du composé MnBi. Il a constaté que le premier ordre de la transformation d'un

état ferromagnétique vers un état paramagnétique est possible à partir d'une température de curie de 318K. Ce changement d'état magnétique est accompagné par une transition structurale de la phase hexagonale NiAs vers une phase orthorhombique de type MnP. Il a également noté que la température de Curie augmente avec l'augmentation du champ magnétique qui varie dans ce cas de 0 à 10T.

L. Yang [34] a préparé des alliages $\text{Bi}_{6\%}\text{Mn}$ par solidification dans un four à induction sous atmosphère d'argon et sous un champ magnétique de 1T à partir du manganèse de pureté de (99.5%) et du bismuth (99.0%). Dans ce cas l'observation au microscope électronique à balayage (**Fig. 1.4**) a montré que les microstructures des alliages obtenus présentent deux zones principales: Une zone sombre correspondant à des cristaux de MnBi, orientés parallèlement au champ magnétique appliqué et une deuxième zone claire correspondant à la matrice de bismuth. Dans ce cas l'aspect morphologique des échantillons a été donc amélioré en présence du champ magnétique. Les mesures d'aimantation ont montré une augmentation du champ coercitif en fonction de la température, ce qui est attribué essentiellement à l'augmentation de l'énergie d'anisotropie uniaxiale de la phase (*LTP*) de MnBi. À des températures inférieures à 200 K, le champ coercitif est d'environ 0.015 Tesla. Cependant, une évolution anormale du champ coercitif a été enregistrée à une température de 100K, où le champ coercitif a augmenté. Ceci est probablement une conséquence d'une réorientation de spin dans le système MnBi et également d'une déviation du moment magnétique par rapport à l'axe *c*.

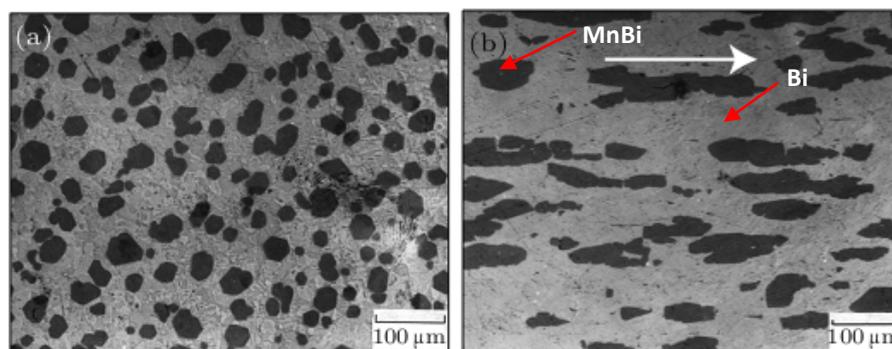


Figure 1.4. Microstructure des alliages MnBi-Bi obtenus par solidification sous un champ magnétique de $H=1\text{T}$ **(a)** perpendiculaire à H , **(b)** parallèle à H [34]

Par la suite plusieurs auteurs se sont orientés vers l'étude du dopage du système binaire MnBi.

Dans son travail, **Q. Fang** [35] s'est intéressé à l'effet du dopage sur les propriétés structurales et magnétiques des films de MnBi élaborés par évaporation sous vide. L'auteur a constaté que la coercivité des films dopés $\text{MnBiX}_{0.1}$ ($X=\text{Dy}$, **SM et Tb**) dépend fortement de la température de recuit. En effet, le champ coercitif augmente avec l'augmentation de la température de recuit contrairement aux autres études où la coercivité diminue avec la température. D'autre part la coercivité des alliages dopés est plus considérable que celle d'un alliage non dopé. Ce comportement a été attribué à une variation de microstructure. En outre, certains atomes de dopants occupent des sites interstitiels de la structure hexagonale et aussi quelques sites substitutionnels des atomes de bismuth, ce qui induit un changement local du champ cristallin. Cependant la température de transition de phase est identique pour l'alliage dopé et non dopé.

En 2010 **P. Kharel** [36] s'est intéressé à l'effet du dopage sur les propriétés structurales et magnétiques du MnBi. Dans ce cas des couches minces $\text{Mn}_{55-x}\text{Pt}_x\text{Bi}_{45}$ ($x=0$, **1.5, 3 et 4.5**) ont été préparées par évaporation séquentielle de Bi, Mn et Pt sous vide ($4 \cdot 10^{-9}$ Torr) sur un substrat en verre, par la suite tous les échantillons ont été immédiatement recuits in-situ à 648 K pendant 1 heure.

L'analyse par diffraction des rayons X a détecté les raies caractéristiques de MnBi (002) et (004) dans sa structure hexagonale avec une orientation préférentielle selon l'axe c, la raie caractéristique du Bi(012) a été également détectée. D'autre part, l'auteur a constaté une diminution des intensités du pic MnBi (002) et Bi (012) avec l'augmentation de la teneur en Pt.

À travers les mesures d'aimantation effectuées, l'auteur a noté que les propriétés magnétiques sont très sensibles à la substitution d'un troisième élément comme le platine. En effet, l'ajout du platine dans une matrice MnBi agit considérablement sur les propriétés magnétiques du système $\text{Mn}_{55-x}\text{Pt}_x\text{Bi}_{45}$. Dans ce cas le champ coercitif augmente de 0.47 à 1.25 Tesla lorsque la teneur en platine augmente. D'autre part l'auteur a constaté aussi que la coercivité diminue avec la température, cependant aucune transition de la phase LTP n'est observée après la substitution du platine.

Une année après, le même auteur [37] a préparé des couches minces $Mn_{55-x}Au_xBi_{45}$ tel que ($x=0, 4.5$).

Dans cette étude une pré-couche de Bi a été déposée sur un substrat en verre maintenu à 398K par la suite une deuxième couche de Mn et Au est déposée sur le bismuth. Les différents dépôts ont été recuits à 648 K sous ultra vide pendant 1 h. L'analyse structurale effectuée sur les bicouches élaborées a révélé une orientation préférentielle du MnBi selon le plan (002) de la structure hexagonale NiAs. L'étude des propriétés magnétiques des films a montré que l'ajout de Au dans MnBi influe sur la valeur du champ coercitif (H_c) : en effet il passe de 1Tesla dans le cas de $Mn_{55}Bi_{45}$ à 2 Tesla dans l'alliage dopé $Mn_{50.5}Au_{4.5}Bi_{45}$.

Très récemment une autre étude a été menée par **P. Kharel** et al [38] concernant les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage ternaire $Mn_{55-x}Fe_xBi_{45}$ avec des proportions variables en fer ($x=0, 2, 4, 5, 8, 11, 13$ et 16), cette étude a montré que l'ajout du fer influe considérablement sur les propriétés magnétiques des films obtenus (*aimantation à saturation et champs coercitif*). En effet, le champ coercitif augmente avec l'augmentation de la teneur en fer comparé à l'alliage non dopé en fer. Lorsque la teneur en fer change de 0 à 5%, une légère augmentation du champ coercitif a été observée, cependant lorsque le pourcentage du fer devient plus important (>5%) le champ coercitif augmente considérablement de 0.85T à 2.2T. Contrairement au champ coercitif l'aimantation à saturation diminue avec la teneur en fer (*Fig. 1.5*), ce qui a été constaté également dans le cas du $Mn_{55-x}Pt_xBi_{45}$ et du $Mn_{55-x}Au_xBi_{45}$.

Ce comportement a été attribué essentiellement à une variation de la microstructure. Autrement dit, certains atomes de dopants occupent des sites interstitiels de la structure hexagonale.

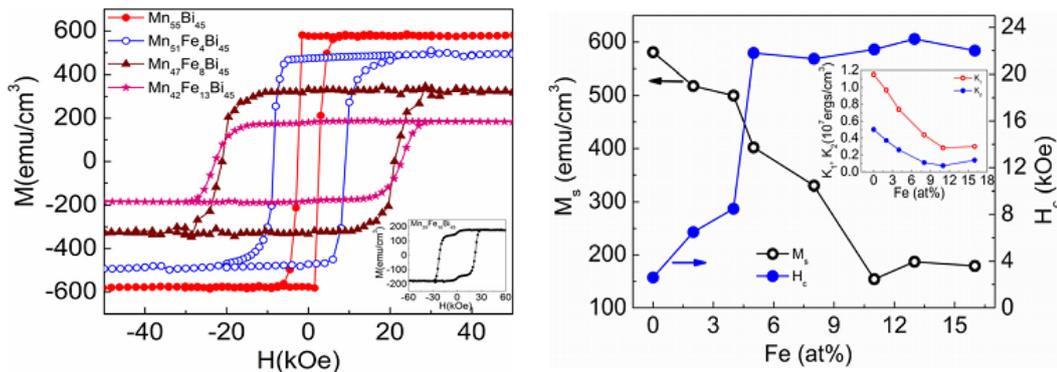


Figure 1.5. Evolution des propriétés magnétiques en fonction du pourcentage en Fe dans l'alliage binaire MnBi [38]

Une année plus tard **Y.B. Yang** et al [39] ont préparé des lingots Mn_xBi_{100-x} ($50 < x < 70$) par arc à fusion à partir du manganèse de pureté (99,99%) et du bismuth (99,99%). ces lingots ont ensuite été répartis également en plusieurs parties, chaque partie est d'environ de 2,5 g. La méthode de préparation des rubans de MnBi consiste en l'injection de la matière fondue dans un tube en quartz. Ensuite les rubans ont été recuits à différentes températures sous atmosphère d'argon en plaçant les échantillons sur une roue en cuivre tournant avec différentes vitesses de rotation. Dans ce travail, l'influence de la température de recuit sur la structure cristallographique et également sur les propriétés magnétiques de l'alliage MnBi a été étudiée.

À travers les caractérisations structurales effectuées par la diffraction des neutrons sur les couches élaborées, l'auteur a constaté la formation de la phase (LTP) de MnBi de grande pureté (95%.wt) après un traitement de recuit à 500 K.

Les spectres de diffraction de rayons X de la phase LTP de l'alliage MnBi révèlent la présence des pics caractéristiques du bismuth dont l'intensité diminue à 500K, ce qui est attribué dans ce cas à la recombinaison de Bi et Mn. Au delà de 500K, les spectres DRX montrent l'apparition de la phase relative au MnO dont l'intensité augmente avec l'augmentation la température.

D'autre part l'auteur a noté que le rapport de paramètre c/a du MnBi augmente avec l'augmentation de la température pour atteindre un maximum de 1,433 à environ 600 K.

Cependant aucune transition de phase structurale de l'alliage MnBi n'est observée à l'échelle nanométrique à 633 K.

Les mesures d'aimantation montrent que le champ coercitif atteint une valeur maximale de 2.5 T à 540 K et diminue à 1.8T à 610K, ce qui pourrait être dû au changement de l'anisotropie magnétocristalline et de la taille des particules MnBi.

B. Li et al [40] ont préparé des alliages MnBi (50nm)/Fe (0-10nm) avec des épaisseurs (37 /13, 35 /15, 33 nm/17 nm) par pulvérisation cathodique à température ambiante. Une couche de Ta (99,99%) de 10 nm d'épaisseur a été utilisée comme une couche protectrice pour empêcher l'oxydation. La croissance des films a été réalisée dans une enceinte sous vide (3×10^{-7} Torr) et sous une atmosphère d'argon.

Dans un premier temps, des couches de Bi et Mn ont été déposées séquentiellement sur des substrats en verre propre à température ambiante, suivi par un recuit in situ sous vide à 673 K pendant 1 h.

Après le traitement de recuit adéquat, les échantillons ont été refroidis lentement à température ambiante, par la suite des couches de Fe et de Ta ont été déposées.

Les bicouches Mn/Bi élaborés avec des rapports Mn et Bi (50/50,55/45 et 60/40) correspondent à des épaisseurs (37 nm / 13 nm, 35 nm / 15 nm et 33 nm / 17 nm) respectivement.

Avant le traitement de recuit, le spectre DRX indique seulement les raies caractéristiques du bismuth (*Bi(003)*, *Bi(006)*) et avec une orientation préférentielle selon l'axe c perpendiculaire au plan du film. D'autre part aucun pic caractéristique du manganèse n'est observé ce qui signifie que le manganèse déposé est amorphe. Ce n'est qu'après le traitement de recuit que la phase LTP du système MnBi apparaît (*MnBi (002)*, *MnBi (004)*) celle-ci exhibe une forte intensité dans le cas du rapport Mn(55)/Bi(45) avec la présence d'un pic de la raie (003) de bismuth, ce qui montre la présence d'un précipité de bismuth qui n'a pas participé à la formation de l'alliage MnBi. Dans ce cas la bicouche Mn(55)/Bi(45) a été choisie afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche du fer sur les propriétés magnétiques des bicouches MnBi/Fe. Deux cas peuvent être distingués :

Lorsque l'épaisseur de la couche est inférieure à 6nm, l'hystérésis des bicouches MnBi/Fe à 300 K et 400K a montré un comportement typique d'aimant rigide (*matériau magnétique dur*),

ce qui est conséquence d'un couplage d'échange entre la phase dure de l'alliage MnBi et douce du fer. Ce comportement a été attribué au fait que l'aimantation de la couche Fe coïncide avec la direction de l'axe facile aimantation de la couche MnBi.

Quand l'épaisseur de la couche de Fe est supérieure à une dimension critique, dans ce cas ($6nm$), un comportement inverse entre les deux couches est observé, ce qui indique un découplage entre la phase douce de la couche Fe et la phase dure de MnBi.

En comparaison avec les films MnBi seuls, le champ coercitif du film MnBi/Fe diminue, tandis que M_R augmente.

La même année **J.Cui** [41] a étudié l'effet de la composition et du traitement thermique sur les propriétés magnétiques du matériau MnBi. Dans ce travail l'auteur a préparé des pastilles de MnBi à partir de Mn ($99,98\%$) et Bi ($99,999\%$) de grande pureté. Les pastilles ainsi obtenues ont été traitées thermiquement dans un four tubulaire sous atmosphère d'hydrogène pur. Dans ce cas le cycle de traitement thermique consiste en un chauffage des pastilles à une température adéquate avec une vitesse bien définie suivi d'un maintien pendant un certain temps et enfin les pastilles sont refroidis jusqu'à température ambiante. La caractérisation morphologique des pastilles montrent trois zones de contrastes distincts: noir, gris foncé et gris clair. L'analyse de la composition montre que ces couleurs correspondent aux phases Mn, MnBi et Bismuth respectivement (**Fig. 1.6**).

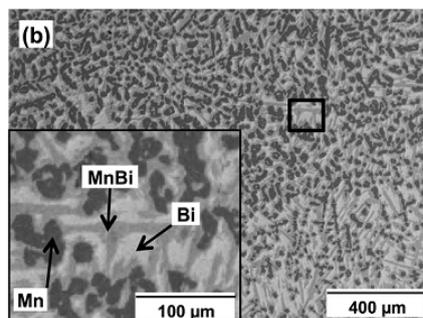


Figure 1.6. Microstructure de l'alliage MnBi obtenu par arc à fusion [41]

L'apparition de trois phases séparées est due à la réaction péritectique entre Mn et Bi où la phase Mn commence à se séparer pendant le processus de solidification. Grâce à la formation préférentielle de l'**HTP**, qui se transforme plus tard à la phase **LTP** et Mn, la présence du manganèse en excès est nécessaire pour compenser la précipitation de Mn. Ce

qui rend l'obtention de la phase MnBi (*LTP*) très difficile. La caractérisation DRX a révélé la présence des raies relatives au système MnBi et Bi+MnBi et aussi bien les raies caractéristiques de bismuth.

I.4. Elaboration électrochimique

La voie électrochimique a été très récemment exploitée, elle offre entre autre l'avantage de pouvoir déposer ces alliages sous formes de films minces et de nanofils et donc de fabriquer des nano-objets sans passer par les étapes classiques de lithographie.

I.4.1. Le système Mn-Bi

Plusieurs facteurs influencent le dépôt électrochimique des métaux et alliages (*potentiel, concentration, pH et additifs,...*) agissant ainsi sur la morphologie, la composition, la structure cristalline et par conséquent sur les propriétés de ces matériaux, ce qui rend d'un côté la voie électrochimique complexe, bien qu' économiquement intéressante.

Le système Mn-Bi est l'un des composés dont l'élaboration par voies électrochimique est assez délicate pour plusieurs raisons : la première est due au fait que les deux éléments Mn et Bi se caractérisent par des potentiels d'équilibres standards très éloignés l'un par rapport à l'autre, ce qui rend la codéposition de ces deux éléments très complexe, de plus le manganèse se présente sous forme de plusieurs degrés d'oxydation ce qui favorise la formation des hydroxydes du manganèse (*voir chap IV :cinétique électrochimique*). La particularité de notre travail est l'exploitation de la voie électrochimique pour l'élaboration de l'alliage MnBi.

Ce n'est qu'en 2011 que la voie électrochimique a été explorée pour la première fois par **B.Benefdda** et al [42]. Des films minces de Mn-Bi sur un substrat Cu/Si ont été préparés dans un bain entièrement chlorure contenant les chlorures d'ammonium comme additifs.

Dans ce travail l'auteur s'est intéressé à l'effet de la concentration du sulfate d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition du système Mn-Bi. Le calcul du rendement à partir de la voltammétrie cyclique a montré qu'un meilleur rendement est obtenu pour une concentration de 3M de cet additif. Il a été constaté que la présence du chlorure

d'ammonium comme additif est indispensable pour le dépôt de ce système, en effet il permet d'éviter la formation des hydroxydes de manganèse et augmente le rendement du dépôt.

D'autre part la caractérisation par microscopie électronique à balayage des films obtenus a relevé des dépôts granulaires hétérogène qui se présentent sous forme de deux phases séparées du Mn (*zone sombre*) et Bi (*zone claire*) (*Fig. 1.7*), ce qui a été déjà constaté par plusieurs auteurs qui ont utilisé des dépôts par voie physique. La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X a détecté uniquement les raies caractéristiques du manganèse (*phases α et γ*) et la phase rhomboédrique du bismuth, mais aucune phase caractéristique de l'alliage MnBi n'a été observée à température ambiante. Après un recuit à 573K de couches minces Mn-Bi et de bicouches Mn/Bi un alliage ferromagnétique MnBiCu a été formé

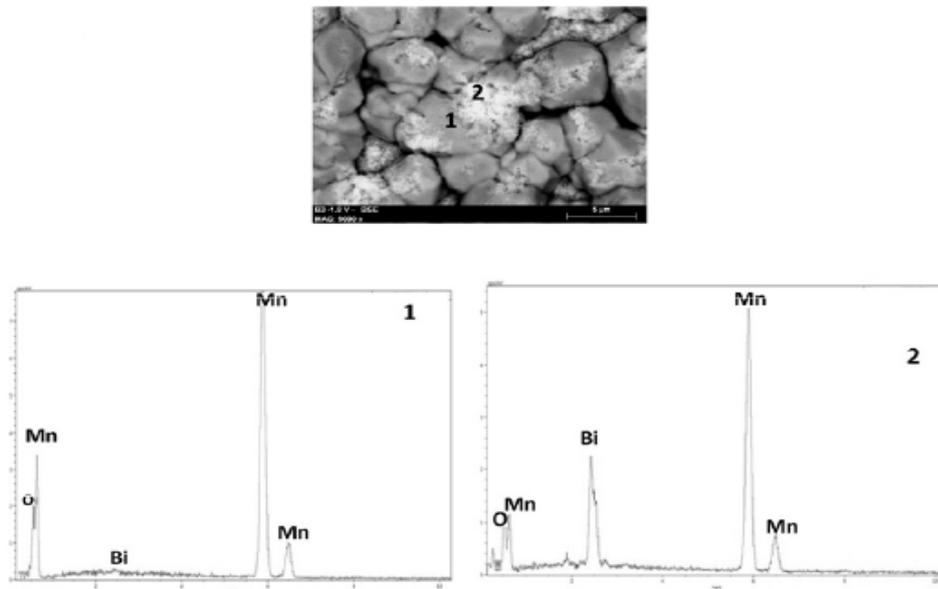


Figure 1.7. Image MEB prise en mode BSE d'une couche mince Mn-Bi obtenu à $E=-1.8V/ECS$ et les spectres EDS correspondant [42]

1.4.2. Le manganèse

L'électrodéposition du manganèse et de ses alliages à partir d'une solution aqueuse est très complexe. Selon **P.Arista** et al [43] le dépôt électrolytique du manganèse est très difficile, cela est dû au potentiel très bas du couple Mn^{2+}/Mn ($E=-1.18V$ par rapport à ENH). La réduction du manganèse est toujours accompagnée par un fort dégagement d'hydrogène, ce

qui rend difficile la détection du processus de réduction du manganèse pur. L'étude de la réduction du manganèse est également compliquée par le fait que ce dernier est facilement oxydé.

L'électrodéposition du manganèse seul a été largement étudiée dans différents bains ; on peut distinguer principalement le bain sulfate [44] et chlorure [45] en présence et en absence de quelques additifs comme les chlorures et les sulfates d'ammonium. Les premiers travaux ont été consacrés à l'étude de l'effet de certains paramètres sur l'électrodéposition du manganèse (*le temps de dépôt, la densité de courant, la température*) [46]. **G.Pistoia** et autres [47] ont étudié l'influence du chlorure d'ammonium sur l'électrodéposition du Mn : ils ont obtenu des dépôts gris et non adhérents sans chlorure d'ammonium, mais en présence de cet additif, des dépôts métalliques ont été obtenus. L'électrodéposition du manganèse à basse température (-16 °C) a été également étudiée par **S.Tajima** et al [48] dans un bain chlorure, des dépôts adhérents et de grande puretés ont été obtenus sans additifs.

Par la suite plusieurs auteurs se sont orientés vers l'élaboration des alliages à base du manganèse.

L'élaboration des alliages à base de Mn, donne naissance à des matériaux dont les propriétés sont appréciables comme le magnétisme, les propriétés semi-conductrices et optiques et particulièrement une protection élevée contre la corrosion comparativement aux autres alliages à base du zinc. Ces alliages ont été intensivement étudiés, à titre d'exemple les alliages Zn-Mn [49-51], Mn-Co [52], Ni-Mn [53].

I.4.3. Le bismuth

L'électrodéposition du bismuth ne pose généralement pas de problème (*notamment en milieu acide*) vu que le potentiel standard du couple Bi^{3+}/Bi est assez élevé (0.308 V /ENH), donc loin de la réduction des ions H^+ . Les dépôts de Bi sont donc généralement obtenus avec de bons rendements cathodiques.

L'électrodéposition du bismuth pur et de ses alliages ont été étroitement explorées ces dernières années, généralement en milieu nitrate. On cite entre autre, l'électrodéposition du bismuth sur Au (111) [54] et sur le carbone vitreux [55], la méthode physique est

également exploitée pour l'étude des propriétés électriques du bismuth, à titre d'exemple la pulvérisation RF [56] et le dépôt avec laser pulsé [57]. L'intérêt porté à l'élaboration du bismuth pur est dû à ses propriétés physiques : une large anisotropie de magnéto-résistance [58,59], des propriétés thermoélectriques remarquables [60] qui sont capables de convertir l'énergie thermique en énergie électrique et vice-versa et une forte tenue à la corrosion [61]. Les propriétés citées précédemment sont liées intimement à la qualité du dépôt qui elles même sont liées au premiers stade de nucléation et de croissance du dépôt qui dépend à son tour des conditions d'élaboration.

Il est donc très important d'obtenir des informations sur le type de nucléation et le mécanisme de croissance du bismuth sur le substrat utilisé pour le dépôt électrochimique, afin d'obtenir des dépôts avec des propriétés souhaitées. L'étude du mécanisme de nucléation par la méthode électrochimique offre certains avantages par rapport aux autres méthodes, comme le contrôle de la vitesse de nucléation en modifiant les paramètres électrochimiques (*potentiel, pH, concentration, etc ...*).

À ce propos et concernant les dépôts faits par voie électrochimique, il y a peu d'études qui portent sur l'électrocristallisation du bismuth. Ces études se basent généralement sur l'interprétation des transitoires de courant (*courbes $i(t)$*) pour tirer les paramètres cinétiques du dépôt (*coefficient de diffusion, vitesse de nucléation etc...*) dès les premiers stades de croissance. Pour cela, les transitoires $i(t)$ sont comparées à des modèles mathématiques développés par plusieurs auteurs, et décrivant l'évolution du courant en fonction du temps, de la constante de nucléation (A), la densité des germes (N) formés sur la surface de l'électrode et le coefficient de diffusion (D). Certains exemples de ces modèles sont traités avec plus de détails dans le chapitre II (*partie II*).

Dans ce qui suit, un résumé bibliographique de quelques travaux sur l'électrocristallisation de bismuth est présenté.

S.B. Sadale [62] s'est intéressé à l'étude du mécanisme de nucléation du bismuth sur un substrat en FTO (*fluorine-doped tin oxide*) à partir d'une solution nitrate. La voltammétrie cyclique (*CV*) et la chronoampérométrie (*CA*) ont été utilisées pour la caractérisation électrochimique de la cinétique de dépôt du bismuth à différentes concentrations. Dans ce

travail l'auteur a utilisé le modèle de **Scharifker** et **Hills (SH)** [63] pour identifier le mécanisme de nucléation intervenant lors de l'électrodéposition du bismuth.

Les mesures voltammériques ont montré la présence d'un croisement (*Crossover*) entre la branche cathodique et anodique, ce qui est signe de la formation d'une nouvelle phase sur l'électrode (*formation des premiers germes de Bi sur la surface de l'électrode*), d'autre part les CV enregistrées à différentes concentrations de la solution, allant de 10 à 0,0001 mM.L⁻¹ ont montré que courant du pic de la CV augmente de manière non linéaire avec l'augmentation de concentration de la solution, Ce qui est expliqué dans ce cas, par la variation de la résistance du substrat (*10 à 20 Ω/cm²*). L'analyse des courants de transition par le modèle de (SH) en fonction du potentiel a montré que le mécanisme de nucléation de Bi sur un substrat FTO est tridimensionnelle progressive contrôlée par le régime diffusionnel pour des faibles valeurs de potentiels (*-0.25V et -0.3V*). Pour des potentiels plus élevés (*E > 0.3V*) le mécanisme de nucléation et de croissance de Bi est gouverné par une nucléation 3D instantanée. Pour les concentrations (*50, 10, 5 et 1 mM.L⁻¹*), les transitoires enregistrés sont en accord avec le mécanisme de nucléation instantanée (*3D*) dans la gamme de potentiels appliqués entre -0.35V et -0.5V, par contre le mécanisme est tridimensionnel progressif pour des faibles potentiels (*-0.25V et -0.3V*).

La caractérisation DRX a révélé la présence du pic de Bi de la phase rhomboédrique qui est fortement orienté le long du plan (104), dont la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 50nm.

Le travail mené par **M. Yang** [55] porte sur l'étude du mécanisme de nucléation et de croissance de bismuth à partir d'une solution nitrate sur une électrode en carbone vitreux à différentes concentrations en ions Bi³⁺.

Dans cette étude, l'auteur a utilisé le modèle de **Scharifker** et **Hills** [63] et celui de **Heerman** et **Tarallo** [64] pour l'analyse des courants de transition et également pour déterminer les paramètres cinétiques.

L'analyse des courants de transition par le modèle de (SH) a montré que pour une concentration de 1 et 5 mM.L⁻¹ en Bi³⁺, le mécanisme de nucléation et de croissance de bismuth sur le carbone vitreux est tridimensionnel progressif et indépendant du potentiel. Cependant pour les concentrations de 10 et 20 mM.L⁻¹ l'auteur a noté que le mécanisme de

nucléation dépend du potentiel. En effet, avec l'augmentation du potentiel de dépôt, la courbe transitoire de courant s'approche de plus près à la limite du mode 3D instantané.

L'analyse quantitative des transitoires par les deux modèles a montré que la constante de la vitesse de nucléation (A) et la densité des nucléis (N_0) croient exponentiellement avec le potentiel de dépôt, ce qui n'est pas le cas pour le coefficient de diffusion (D).

La comparaison des paramètres cinétiques obtenus à partir de deux modèles montre des valeurs très proches de N_0 et D ($D_{moy}=9.45.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le du modèle de *SH* et $D_{moy}=9.35.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le modèle de *HT*) et des valeurs distinctes de A (en particulier à -0.3 V et -0.35 V) à titre d'exemple pour le potentiel de -0.35 V , la constante de nucléation (A) passe de $1.14.10^4 \text{ s}^{-1}$ dans le cas du modèle de (*HT*) à $10.77.10^4 \text{ s}^{-1}$ pour le modèle **Scharifker** et **Hills**.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage des premiers temps de dépôt (10s) a montré des dépôts denses avec des grains fins dont les tailles sont uniformes pour des potentiels et concentrations élevés ($20 \text{ et } 1\text{mM}$, $E = -0.3\text{V}$), ce qui est caractéristique d'une nucléation instantanée, par contre pour un potentiel de -0.1V les images MEB ont montré une morphologie différente, en effet les dépôts obtenus à ces potentiels sont moins denses et de taille de grains très variée, ce qui est en accord avec le mode de nucléation progressive.

L'étude menée par **E. Sandnes** et al [65] consiste en l'étude de l'électrodéposition et la caractérisation de bismuth sur une électrode en or (Au) à partir d'un bain nitrate.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage en potentiel a montré que le courant du pic de réduction de bismuth est déplacé vers des potentiels plus cathodiques, ce qui est associé à une réaction quasi-réversible. Le tracé du courant du pic de réduction (I_{pic}) en fonction de la racine carrée de la vitesse du balayage est une droite, l'extrapolation de la droite vers l'axe des courants est très proche de l'origine, ce qui indique le contrôle diffusionnel du processus de l'électrodéposition du bismuth, d'autre part le calcul du coefficient de diffusion par la relation de **Randles-Sevcik** a donné une valeur de $1.72.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. L'analyse des courants de transition selon le modèle de **Scharifker** et **Hills** a révélé un mécanisme de nucléation et de croissance tridimensionnelle instantanée.

La caractérisation MEB a révélé des dépôts denses et une taille de grains qui varie entre 1 et 5 μm . La caractérisation DRX a montré un dépôt polycristallin de bismuth dans sa structure rhomboédrique avec une orientation préférentielle le long du plan (012).

En 2014 **N.Vladislavić** [66] a exploité les techniques électrochimiques tels que la voltammétrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA) pour étudier le processus de nucléation et de croissance de bismuth à partir d'un bain nitrate. L'auteur a utilisé trois types d'électrodes : une électrode en carbone vitreux, une électrode en graphite et une électrode en microfibres de carbone.

La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique réalisée sur les trois électrodes a relevé que le mécanisme de dépôt de bismuth est contrôlé par diffusion, d'autre part le calcul du coefficient de diffusion par la relation de **Randles-Sevcik** a montré des valeurs très proches dans le cas du carbone vitreux et du graphite ($5,8 \times 10^{-6}$ et $7,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement), par contre le coefficient de diffusion calculé dans le cas des fibres de carbone présente une valeur très élevée $163 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui est expliqué par le fait de la distribution du courant le long de la surface de l'électrode n'est pas uniforme, ce qui est une conséquence de la géométrie des microfibres. L'analyse des courants de transition selon le modèle proposé par **Scharifker** et **Hills** a montré que le mécanisme de nucléation du bismuth dépend de la nature du substrat et de la concentration des ions métalliques présents en solution.

Dans le cas du carbone vitreux et du graphite, le mécanisme de nucléation et de croissance est tridimensionnel progressif pour les concentrations $0,5 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ alors qu'il se déplace vers le mécanisme 3D instantanée pour une concentration plus élevée en ions Bi^{3+} ($10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Par contre l'analyse des courants de transition sur les microfibres de carbone, a relevé un mode de nucléation 3D instantanée quel que soit la concentration utilisée.

Le bismuth constitue un excellent élément d'addition, à cet effet plusieurs travaux évoqués dans la littérature traitent l'élaboration et la caractérisation d'alliages à base de bismuth, on cite par exemple le Bi-Te [67,68], le $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ [69] qui présentent des propriétés thermoélectriques, l'étude du magnétisme dans le Bi-Co [70] et l'étude des propriétés magnéto-thermoélectriques du composé Bi-Sb [71].

Récemment, l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) [72-74] a été intensivement étudié en raison de ses propriétés optiques et électriques tels que l'indice de réfraction, largeur de la bande interdite, la permittivité diélectrique ainsi que de ses propriétés de la photoluminescence remarquable. Ces propriétés font de lui un candidat intéressant pour des applications dans plusieurs domaines tels que l'optoélectronique, les revêtements optiques et les capteurs de gaz.

I.4.4. Les nanofils

Actuellement, l'élaboration et la caractérisation des matériaux nanostructurés unidimensionnels comme les nanofils et les nanotubes constitue un domaine de recherche très vaste allant de la physique à la chimie et passant par la biologie, en raison de leurs applications potentielles et l'amélioration spectaculaire de certaines propriétés par rapport aux matériaux classiques (*matériaux massifs de même composition*), de plus l'échelle nanométrique de la matière donne la possibilité de stabiliser une phase cristallographique qui est instable ou métastable à l'état massif, ou carrément la formation d'une nouvelle phase inexistante. Parmi les méthodes de synthèse de nanofils, on cite l'utilisation d'une matrice d'alumine nanoporeuse hautement ordonnée élaborée par double anodisation [75,76].

Parmi les matériaux nanostructurés, les nanofils magnétiques à base de métaux de transition, ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

Dans ce contexte, on cite à titre d'exemple les travaux de **C.Huang** , **A.Ramazanin** et **S.Alikhanzadeh-Arani** [77-79] qui portent sur l'élaboration des alliages magnétiques FeCo, ces études se focalisent sur l'effet du mode de dépôt sur les propriétés morphologiques et magnétiques des nanofils FeCo dans une matrice d'alumine poreuse. **C.Huang** [77] a constaté que les nanofils obtenus en mode pulsé ont une microstructure plus uniforme que celle des fils déposés en mode continu, il a noté aussi que les propriétés magnétiques sont légèrement améliorées.

Les nanofils et les nanotubes d'alliage FeNi [80,81] ont été également synthétisés dans une membrane d'alumine nanoporeuse par électrodéposition.

Concernant les nanofils FePt et CoPt on cite les travaux de **Y.Dahmane** et al [10], dans cette étude l'auteur a synthétisé des nanofils dont le diamètre est de l'ordre de 80nm : dans le cas du CoPt, la coercivité est de l'ordre de 1.1T à température ambiante et de 1.45T à 10K. Concernant les nanofils de FePt la coercivité est de 1.1T.

La **Figure I.8** montre les nanofils de MnO_2 et du Bi observés à l'aide d'un microscope électronique à transmission.

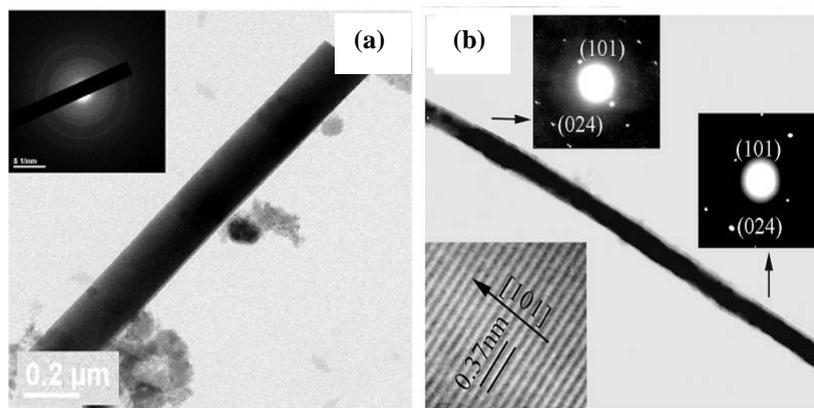


Figure I.8. Images TEM de nanofils (a) [82] de MnO_2 [83] (b) bismuth

Certains auteurs se sont intéressés à l'élaboration des nanofils de bismuth [84,85] qui se caractérisent par leurs propriétés magnétorésistifs. Dans des études ultérieures **L.Li** [86] s'est intéressé à l'effet des paramètres du régime pulsé, comme le temps de dépôt (τ_{on}) et le temps de relaxation (τ_{off}) sur les propriétés morphologiques et structurales des nanofils de bismuth. Dans ce cas le temps de relaxation varie entre 10 ms à 50 ms. L'auteur a constaté que le temps de relaxation influe sur le diamètre des fils qui évolue proportionnellement avec le T_{off} de 20 nm à 80 nm, par contre aucun effet notable sur les propriétés structurales n'a été observé. L'effet du mode de dépôt qu'il soit continu ou pulsé sur les propriétés des nanofils de bismuth a été abordé par le même auteur [87]. Les nanofils obtenus en mode pulsé sont monocristallins et leurs morphologie semble très uniforme comparativement à ceux élaborés en mode continu, ce qui a été déjà constaté dans plusieurs études.

Deux ans plus tard ; le même auteur [83] s'est intéressé aux propriétés de transport électrique du bismuth. Dans ce travail un réseau de nanofils de bismuth de différents

diamètres (**50,75 et 90nm**) a été élaboré à l'intérieur des membranes d'alumine poreuses (**100 nm**) par électrodéposition en mode pulsé. La caractérisation DRX montre que les nanofils obtenus ont une orientation préférentielle selon la direction [101] et ils sont monocristallins. Les caractérisations par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique en transmission indiquent que les fils de bismuth obtenus sont denses et ordonnés. L'auteur a constaté aussi que les propriétés de transport électronique des nanofils de Bi dépendent de leur diamètre. Ce qui est expliqué par l'existence d'une transition métal-semi-conducteur quand le diamètre diminue de 90 à 50 nm.

En revanche, il y'a aucune étude relative à l'élaboration des nanofils de manganèse pur du fait que ce dernier ne présente aucun intérêt technologique, de plus il est facilement oxydable. D'autre part on peut noter qu'il y'a très peu d'études concernant l'élaboration des nanofils d'oxyde du manganèse [82, 88,89] qui est considéré comme une alternative pour le stockage d'énergie.

Concernant l'élaboration des nanofils d'alliages à base du manganèse, on peut citer le travail mené par **R. Fathi** [90]. Dans ce travail l'auteur s'est intéressé à l'électrodéposition des nanofils de l'alliage NiMn dans des membranes d'alumine nanoporeuses dans un bain chlorure avec différents rapports Ni/Mn. Dans ce cas le bain utilisé pour l'électrodéposition de nanofils de NiMn se caractérise par la présence du chlorure d'ammonium (**50 g/L**). La caractérisation par microscopie électronique à balayage a montré que les nanofils obtenus présentent un diamètre d'environ 60 nm et une longueur de 2 μm , donc un rapport d'aspect de 33, d'autre part la caractérisation DRX des nanofils a révélé une solution solide de substitution de la phase FCC de l'alliage NiMn avec une orientation préférentielle le long du plan (111) qui se superpose avec l'axe facile aimantation de Nickel. D'autre par l'auteur a noté que la coercivité et l'aimantation à saturation ont été réduites en augmentant la quantité de manganèse, ce qui est expliqué par le fait que l'alignement du moment magnétique du Nickel diminue en présence du manganèse, en effet le champ coercitif (H_c) passe de 0.0067 T pour le Ni pur à 0.0045 Tesla en présence de 5.1(At%) en Mn.

Notons qu'à ce jour aucune étude n'a été rapportée dans la littérature sur l'élaboration des nanofils de l'alliage MnBi mis à part le récent travail de **B.Benefedda** [91] où des dépôts de bicouches Mn/Bi ont été effectués sur des membranes poreuses d'alumine dans un bain

chlorure en présence de sulfates d'ammonium. Les résultats obtenus dans cette étude ont montré une forte précipitation du chlorure de bismuth sur la surface de l'alumine ce qui obstrue les pores et empêche le dépôt d'y pénétrer. Pour remédier à cela l'auteur a rajouté des additifs dans le bain tels que l'acide tartrique et l'acide lactique, ce qui a minimisé la précipitation des chlorures de Bismuth et donné lieu à un meilleur taux de remplissage. cependant ces additifs ont inhibé parallèlement le dépôt de Mn, ce qui a donné lieu à un très faible taux de manganèse à l'intérieur des pores d'alumine.

I.5. Etude statistique

À la fin de ce résumé bibliographique une analyse statistique des différentes publications collectées a été faite, à savoir le nombre de publications par an, la méthode d'élaboration, les sujets abordés et enfin le domaine d'application de ce matériau. Il est important de souligner que cette étude a été faite selon la base de données que nous avons. La **Figure I.9 (a)** présente un histogramme en bâtons qui montre le progrès du nombre de publications par an, allant de l'année 2000 jusqu'à 2014.

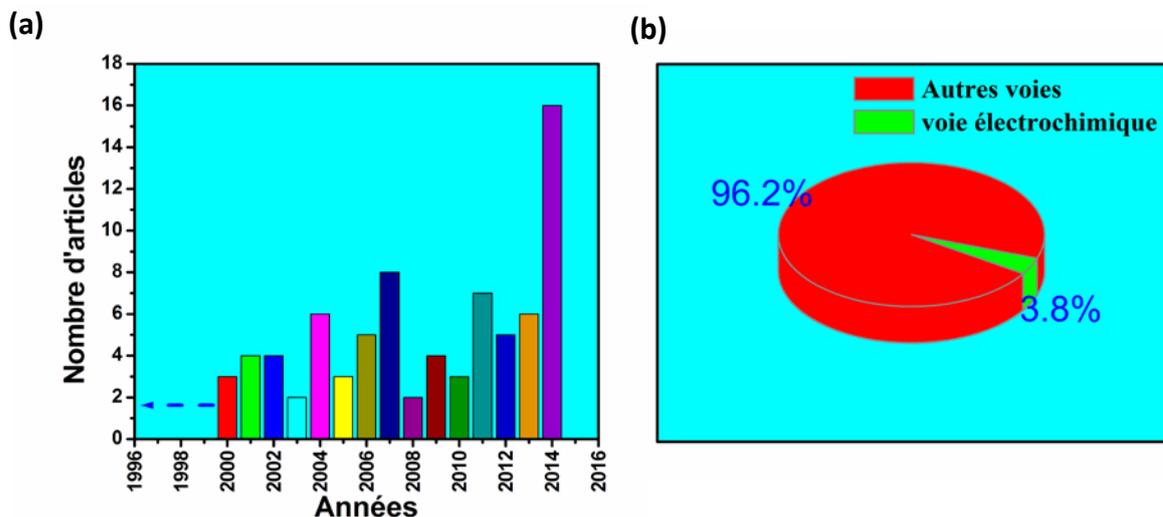


Figure I.9. (a) Evolution du nombre de papiers publiés **(b)** Méthode d'élaboration du composé MnBi depuis l'année 2000

En ce qui concerne la méthode d'élaboration (**Fig. I.9(b)**) (*présentation en camembert*) l'étude statistique que nous avons menée a montré un nombre de **76 (96.2%)** articles publiés par les méthodes physiques d'élaboration par contre on a enregistré seulement **3** articles

par voie électrochimique correspondant à **3.8%** du nombre total des papiers en question. Notons qu'il existe dans la littérature une centaine d'articles publiés sur le système binaire MnBi à l'état massif avant les années 2000.

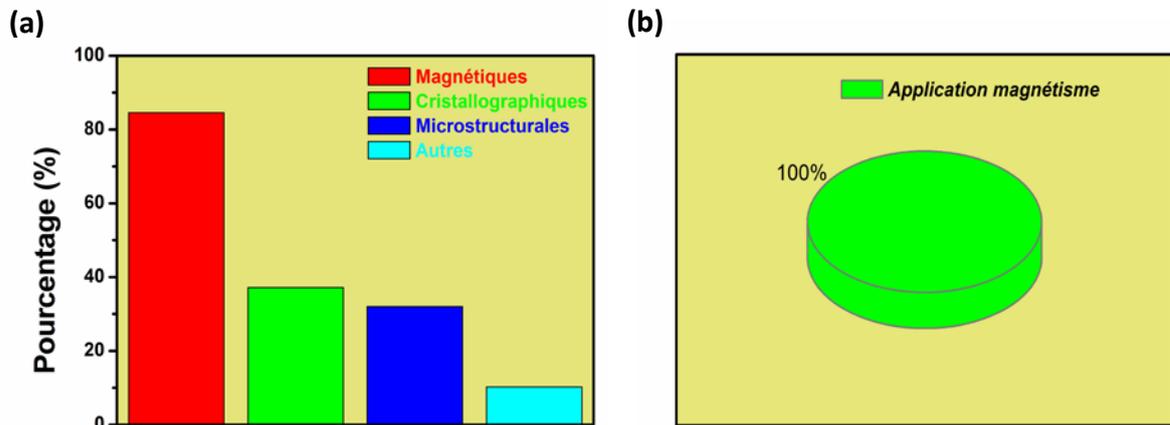


Figure 1.10. (a) Répartition en pourcentage des sujets abordés **(b)** propriétés recherchées du système MnBi depuis l'année 2000

D'autre part une étude statistique sur les sujets abordés dans ces publications a montré que la majorité des travaux sont orientés vers l'étude du magnétisme du composé MnBi, en effet **84.61%** des publications collectées disposent des caractérisations magnétiques, en deuxième position on trouve les propriétés structurales et microstructurales avec des pourcentages presque égaux **37.18%** et **32%** respectivement et enfin les autres propriétés tels que les propriétés optiques et de transport avec un pourcentage de **10.26%**. En ce qui est le domaine d'application comme cela a été dit plus haut, elle concerne l'enregistrement magnétique et les effets magnéto optiques.

1.6. Conclusion

À travers cette étude bibliographique, Il ressort que la synthèse de l'alliage MnBi est très intéressante du point de vue magnétique, en effet un nombre très important d'articles a été publié depuis sa découverte à ce jour, d'autre part il est impératif de noter qu'il ya très peu d'études sur le système Mn-Bi réalisées par voie électrochimique jusqu'à présent. L'effet de plusieurs paramètres sur les propriétés (*morphologiques, structurales et magnétiques*) du MnBi

ont été étudiés tels que la vitesse de dépôt, l'épaisseur de la couche, le dopage par un troisième élément, mais nous remarquons que dans la totalité des papiers, les alliages Mn-Bi préparés ont subi un traitement de recuit sous vide afin de provoquer une interdiffusion entre le Mn et le Bi et faire apparaître la structure cristalline hexagonale de l'alliage MnBi .

Les statistiques des différents travaux cités dans la littérature nous a permis de constater que les travaux concernant le système MnBi sont en plein expansion. D'autre part cette recherche montre clairement que la voie électrochimique n'a pas été suffisamment exploitée pour l'élaboration du composé MnBi. Cela est probablement lié à la complexité du système que ce soit pour son élaboration en couches minces ou en nanofils.

De ce fait et compte tenu des problèmes rencontrés pour le dépôt de Mn-Bi en nanofils dans un bain chlorure, nous avons choisi durant notre travail de thèse d'explorer d'autres bains électrolytiques pour le dépôt des couches minces et des nanofils Mn-Bi.

Les études bibliographiques présentées précédemment ont montré qu'il ya une très forte corrélation entre la microstructure (*qui elle dépend des premiers stades de croissance*), la structure cristallographique et les propriétés magnétiques de l'alliage MnBi. Pour cela, tout au long de notre travail, nous nous sommes d'abord intéressés au dépôt des deux éléments Mn et Bi séparément. Une attention particulière a été donnée pour le bismuth car cet élément, par sa structure uniaxiale (*rhomboédrique ou hexagonale*) joue un rôle important dans la formation de la phase uniaxiale (*hexagonale*) de MnBi grâce aux traitements thermiques appropriés.

De ce fait nous avons subdivisé notre travail en quatre parties :

- Les deux premières parties traiteront la cinétique d'électrodéposition du bismuth et de l'étude de son électrocrystallisation lors des premiers stades de croissance, pour ensuite entamer l'étude sur la cinétique d'électrodéposition du système Mn-Bi et son électrocrystallisation dès les premiers stades de croissance.
- La troisième partie, concerne l'étude des propriétés microstructurales et cristallographiques des films élaborés.
- Enfin la dernière partie qui est encore au stade préliminaire, présente les dépôts sous formes de nanofils de Bi et de Mn-Bi.

Bibliographie

- [1] E.Clifford, M.Venkatesan, J.M.D.Coey, *J.Magn.Magn.Mater.* 272-276 (2004) 1614-1615.
- [2] P.M. Oppeneer, V.N. Antonov, T. Kraft, H. Eschrig, A.N. Yaresko, A.Ya. Perlov, *J.Appl.Phys.* 80 (1996) 1099-1105.
- [3] X.Guo, A.Zaluska, Z.Altounian, J.O.Strom-Olsen, *J.Mater.res.*5 (11) (1990) 2646-2651.
- [4] J.Kohler, J.Kubler, *J. Phys: Condens.Matter.* 8 (1996) 8681-8694.
- [5] T. Chen, W. Stutius, *IEEE Mag. Trans.MAG.* 10 (1974) 581-587.
- [6] A.F. Andresen, W. Halg, P. Fisher, E. Stoll, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967)1543-1554.
- [7] K.H.J. Buschow, *Handbook of Magnetic Materials.* volume 11 (1998) Elsevier Science.
- [8] F.Wang, K. Hosoiri, S.Doi, N.Okamoto, T.Kuzushima, T. Totsuka, T. Watanabe, *Electrochem. commun.* 6 (2004) 1149-1150.
- [9] T.S. Eagleton, J.Mallet, X.Cheng, J. Wang, C.L. Chien , P.C. Searson, *J.Electrochem.Soc.* 152 (2005) C27- C33.
- [10] Y. Dahmane, L. Cagnon, J.Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L.Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, *J.Phys D : Appl.Phys.* 39 (2006) 4523-4528.
- [11] M. Cortés, E. Gómez, E. Vallés, *J.Electroanal.Chem.* 689 (2013) 69-75.
- [12] Y.N.Hsu, S. Jeong, D.E.Laughlin, D.N. Lambeth, *J.Magn.Magn.Mat.* 260 (2003) 282-294.
- [13] E.B. Svedberg, J.J.Mallett, S.Sayan, A.J.Shapiro, W. F. Egelhoff, T. Moffat, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1353-1355.
- [14] T. Shima, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl.Phys.Lett.* 85 (2004) 2571.
- [15] R.A. Ristau, K. Barmak, L.H. Lewis, K.R. Coffey, HoWard, *J.Appl.Phys.* 86 (1999) 4527
- [16] K.Leistner, J.Thomas, H. Schlorb, M. Weisheit, L. Schultz, S. Fahler, *Appl.Phys.Lett.* 85 (2004) 3498-3500.
- [17] B.T.M.Willis, H.P.Rooksky, *Proc.Phys.Soc.Lond.Sect.* B67 (1954) 290.
- [18] R. R. Heikes, *Phys. Rev.* 99 (1955) 446-447.
- [19] D .Chen, Y .Condo, M .D. Blue, *J.Appl.Phys.* 36 (1965) 1261-1263.
- [20] D. Chen, J .F. Ready, E. Bernal, *J.Appl.Phys.* 39 (1968) 3916-3927.
- [21] D. Chen, R. L. Aagard ,T. S. Liu, *J.Appl.Phys.* 41 (1970) 1395-1396.
- [22] D. Chen, R. L. Aagard, *J.Appl.Phys.* 41 (1970) 2530-2534.
- [23] T. Chen, W .Stutius, J.W Allen, G .R Steward, *AIP Con. J.Proc.* 29 (1976) 532-534.
- [24] X.Guo, Z.Altounian, J.O.Strom-Olsen, *J.Appl.Phys.* 69 (8) (1991) 6067-6069.
- [25] M.Nakada, M.Okada, *IEEE Trans.Magn.* 30 (1994) 4431-4433.
-

- [26] U.Rudiger, H.Berndt, A.Schirmeisen, P.Fumagalli, G.Guntherodt, *J.Appl.Phys.* 78 (9) (1995) 5391-5394.
- [27] U.Rudiger, P.Fumagalli, P.Dworak, A.Schirmeisen, G.Guntherodt, *J.Appl.Phys.* 79 (1996) 6203-6205.
- [28] J.X.Shen, R.D.Sellmeyer, *J.Magn.Magn.Mater.*81 (1989) 107.
- [29] K.U.Harder, D.Menzel, T.Widmer, J. Schoenes, *J.Appl.Phys.* 84 (1998) 3625-3629.
- [30] K.Kang, L.H.Lewis, Y.F.Hu, Q.Li, A.R.Moodenbaugh, Y.S. Choi, *J.Appl.Phys.* 99 (2006) 08N703-1-08N703-3.
- [31] K.Kang, *J. Alloys.Compd.* 439 (2007) 201-204.
- [32] K.Kang, A.R.moodenbaugh, L.H. Lewis, *Appl.Phys.Let.* 90 (2007) 153112-1-153112-3.
- [33] Y.Liu, J.Zhang, S.Cao, G.Jia, X.Zhang, Z.Ren, X.Li, C.Jing, K.Deng, *Solid State Commun.* 138 (2006) 104-109.
- [34] L.Yong-Sheng, Z. Jin-Cang, R. Ming, G.M-An, Y.Jing-Jing, C.Shi-Xun, Y.Long, *Chin.Phys.Lett.* 27 (2010) 097502-1097502-4.
- [35] Q.Fang, R.Fang, S.Zang, D.Dai, *J.Appl.Phys.* 86 (1999) 3878-3880.
- [36] P. Kharel, R. Skomski, R. D. Kirby, D. J. Sellmyer, *J.Appl.Phys.* 107 (2010) 09E303-1-09E303-3.
- [37] P. Kharel, R. Skomski, D. J. Sellmyer, *J.Appl.Phys.* 109 (2011) 07B709-1-07B709-3.
- [38] P. Kharel, X. Z. Li, V. R. Shah, N. Al-Aqtash, K. Tarawneh, R. F. Sabirianov, R. Skomski, D. J. Sellmyer, *J.Appl.Phys.* 111 (2012) 07E326-1-07E326-3.
- [39] Y.B. Yang , X.G. Chen, S. Guo, A.R. Yan, Q.Z. Huang, M.M. Wu, D.F. Chen, Y.C. Yang, J.B. Yang, *J.Magn.Magn.Mater.* 330 (2013) 106-110.
- [40] B. Li, W. Liu , X. G. Zhao, W. J. Gong, X. T. Zhao , H. L. Wang, D. Kim, C.J. Choi, Z. D. Zhang, *J.Magn.Magn.Mater.* 372 (2014) 12-15.
- [41] J.Cui, J-P. Choi, E.Polikarpov, M.E. Bowden, W.Xie, G.Li, Z. Nie, N. Zarkevich, M.J. Kramer, D.Johnson, *Acta. Materialia.*79 (2014) 374-381.
- [42] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1275-1282.
- [43] P.Arista, R.Antano-Lopez, Y.Meas, R.Ortega, E.Chainet, P.Ozil, G.Trejo, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4393-4404.
- [44] P. Wei , O.E. H. Jr, M.R. Bateni , X. Deng, A. Petric, *Surf. Coat.Technol.* 201 (2007) 7739-7745.
- [45] P. Díaz-Arista, G. Trejo, *Surf. Coat.Technol.* 201 (2006) 3359-3367.
- [46] J. H. Jacobs, P.E.Churchward, R.G. Knickerbocker, *J.Electrochem.Soc.* 86 (1944) 383-393.
- [47] G. Pistoia, G. Pecci, *J.Electrochem.Soc.* 115(8) (1968) 937-938.
-

- [48] S.Tajima, N.Baba, T.Midorikawa, *J. Appl.Electrochem.* 6 (1976) 243-250.
- [49] P. Díaz-Arista, Z.I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo, *Surf.Coat.Technol.* 203 (2009) 1167-1175.
- [50] P. S.D. Brito, S. Patrício, L. F. Rodrigues, C. A.C. Sequeira, *Surf.Coat.Technol.* 206 (2012) 3036-3047.
- [51] S. Ganesan, G. Prabhu, B.N. Popov, *Surf.Coat.Technol.* 238 (2014) 143-151.
- [52] J. Wu, C. D. Johnson, Y.Jiang, R.S. Gemmen, X. Liu, *Electrochim.Acta.* 54 (2008) 793-800.
- [53] S.J. Hearne, J. A. Floro, M. A. Rodriguez, R.T. Tissot, C.S. Frazer, L.Brewer, P.Hlava, S.Foiles, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 053517-1-053517-4.
- [54] Craig A. Jeffrey, David A. Harrington, Sylvie Morin, *Surf.Sci.* 512 (2002) L367-L372.
- [55] M. Yang, Z.Hu, *J. Electroanal.Chem.* 583 (2005) 46-55.
- [56] D.Ho, Kim, S.H. Lee, J.K. Kim, G.H. Lee, *Appl.Surf.Sci.* 252 (2006) 3525-3531.
- [57] K.S. Wu, M.Y. Chern, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 3808-3812.
- [58] F. Y. Yang, K.Liu, K.Hong, D. H. Reich, P. C. Searson, C. L. Chien, *Science.* 284 (1999) 1335-1337.
- [59] J.P. Ziegler, *Solar Energy Mater.* 56 (1999) 477-493.
- [60] Y.M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 4610-4623.
- [61] T.P. Petrova, K. V. Zelenetskaya, I. F. Rakhmatullina, M. S. Shapnik, *Protection of metals.* 42 (4), (2006) 359-364.
- [62] S.B. Sadale, P.S. Patil, *Solid State Ionics.* 167 (2004) 273-283.
- [63] B.Scharifker, G.Hills, *Electrochim.Acta.* 28 (1983) 879-889.
- [64] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999) 70-76.
- [65] E. Sandnes, M.E. Williams, U. Bertocci, M.D. Vaudin, G.R. Stafford, *Electrochim.Acta.* 52 (2007) 6221-6228.
- [66] N.Vladislavić, S.Brinić, Z.Grubač, M. Buzuk, *Int J.Electrochem.Sci.* 9 (2014) 6020 -6032.
- [67] I.Yoo, N.V. Myung, D.C.Lim, Y.Song, Y.Jeong, Y.D.Kim, K. H. Lee, J. Lim, *Thin Solid Films.* 546 (2013) 48-52.
- [68] J.Szymczak, S.Legeai, S.Michel, S.Diliberto, N.Stein, C.Boulangier, *Electrochim.Acta.* 137 (2014) 586-594.
- [69] F. Li, W.Wang, *Appl.Surf.Sci.* 255 (2009) 4225-4231.
- [70] G-R. Li, Q-F. Ke, G-K. Liu, P.Liu, Y-X. Tong, *Mater.Lett.* 61 (2007) 884-888.
- [71] M. Nedelcu, M. Sima, G. Aldica, E. Apostol, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2 (5) 5 (2000) 716-720.
-

- [72] T.P. Gujar, V.R. Shinde, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han, *Appl.Surf.Sci.* 252 (2006) 2747-2751.
- [73] L. Cao, X. Lu, F. Pu, X. Yin, Y. Xia, W.Huang, Z. Li, *Appl.Surf.Sci.* 288 (2014) 558-563.
- [74] P. Shuk, H.D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, *Solid State Ionics* , 89 (1996) 179.
- [75] H .Masuda, K. Fukuda, *Science.* 268 (1995) 1466 -1468.
- [76] H. Masuda, H. Yamada, M .Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T.Tamamura, *Appl.Phys .Lett.* 71 (19) (1997) 2770-2772.
- [77] C. Huang, P. Wang, W. Guan, S. Yang, L. Gao, L. Wang ,X. Song , R. Murakami, *Mater.Lett.* 64 (2010) 2465-2467.
- [78] A. Ramazanin, M. Almasi Kashi, S. Kabiri, M. Zanguri, *Journal of Crystal Growth.* 327 (2011) 78-83.
- [79] S. Alikhanzadeh-Arani, M. Almasi-Kashi, A. Ramazan, *Curr.Appl.Phys.* 13 (2013) 666 -669.
- [80] X. Zhang, H. Zhang, T. Wu, Z. Li, Z. Zhang , H. Sun, *J.Magn.Magn.Mater.* 331 (2013) 162-167.
- [81] S. Xue, M.Li, Y.Wang, X. Xu, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 5922-5926.
- [82] H. Xia, J. Feng, H. Wang, M. Lai, Li Lu, *Journal of Power Sources.* 195 (2010) 4410-4413.
- [83] L.Li, Y.Yang, X. Fang, M. Kong, G. Li, L. Zhang, *Solid. State.Commun.* 141 (2007) 492-496.
- [84] K.Lin, C.L.Chien, P.C.Searson, K.Yu-Zhang, *Appl.Phys.Lett.* 73 (1998) 1436-1439.
- [85] Y. Peng, D. H. Qin, R. J. Zhou, H. L. Li, *Mater. Sci. Eng. B77* (2000) 246-249.
- [86] L. Li, Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *Chem.Phys.Lett.* 378 (2003) 244-249.
- [87] L. Li, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Zhang, *Mater.Lett.* 59 (2005) 1223-1226.
- [88] W.C. West, N.V. Myung, J.F. Whitacre, B.V. Ratnakumar, *Journal of Power Sources.* 126 (2004) 203-206.
- [89] Q.Han, P. Ni, Z. Liu, X. Dong, Y. Wang, Z. Li, Z. Liu, *Electrochem.Commun.* 38 (2014) 110-113.
- [90] R. Fathi, S. Sanjabi, N. Bayat , *Materials Letters.* 66 (2012) 346-348
- [91] B.Benefedda, *Thèse de doctorat* « préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique », Université de Tizi-Ouzou (2011).
-

Chapitre II :

Electrochimie-

Electrocristallisation

II.1. Aspects théoriques sur l'électrochimie	33
II.2. Nucléation électrochimique	46
II.2.1. Formation et croissance d'un dépôt électrochimique	46
II.2.2. Etude expérimentale de la nucléation électrochimique	47
II.2.3. Aspects théoriques sur l'électrocristallisation	51
II.3. Conclusion	74

Chapitre II :

Electrochimie-Electrocristallisation

Ce chapitre, se divise en deux parties, la première est destinée à la présentation de quelques aspects théoriques et définitions de base sur l'électrochimie. La deuxième partie est consacrée au principe de l'électrocristallisation : en premier lieu une description très succincte du processus de formation et croissance d'un dépôt électrochimique y est présentée, par la suite plusieurs modèles théoriques sur la nucléation y sont décrits.

Partie I :
Electrochimie

II.1. Aspects théoriques sur l'électrochimie

II.1.1. Systèmes électrochimiques

Un système électrochimique est constitué de deux électrodes (*conducteur électronique*), d'un électrolyte (*conducteur ionique*) contenant un couple Redox (*espèces électroactives*) assurant une transformation chimique et un transfert d'électrons. En électrochimie deux grandeurs physiques peuvent être modulées en fonction du **temps** (t) : le **courant** électrique exprimé en ampère (**A**) et la **tension** exprimée en volt (**V**).

La caractérisation des systèmes électrochimiques utilise principalement les deux grandeurs déjà citées: le courant et le potentiel fournissant ainsi des informations précieuses et diverses sur le système étudié. Par convention, le **courant négatif** est souvent associé à la réaction de **réduction** qui se localise à la cathode, par contre le **courant positif** est attribué à la réaction **d'oxydation** qui a lieu à l'anode.

Tous les systèmes électrochimiques étudiés nécessitent **un apport d'énergie par une source extérieure**, cette énergie est généralement acquise par une source de courant et de tension, d'où la distinction de deux modes de fonctionnement d'une cellule électrochimique. Lorsque le système est commandé en courant, on parle du mode **galvanostatique**, par contre dans le mode dit **potentiostatique**, c'est la tension qui est imposée.

II.1.2. Réactions électrochimiques

On appelle réaction électrochimique tout processus électrochimique, impliquant un **transfert de charge électrique** aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (*conduction électronique*) et d'un électrolyte (*conduction ionique*). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : **l'oxydoréduction**.

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant :



Ox/Red désigne le couple oxydant/réducteur ou le couple d'oxydoréduction dit: **espèces électroactives**.

II.1.3. Potentiel d'électrode

Dans un solide, pour qu'il y'ait transfert d'électrons du solide vers le vide, celui-ci doit traverser une barrière de potentiel $\Delta\Phi$ de même dans une interface électrochimique pour qu'il y'ait passage d'ions de la phase solide (**électrode métallique**) vers la phase liquide (**électrolyte**) celui-ci doit traverser aussi une barrière de potentiel donnée par :

$$\varphi_{abs(m)} = \varphi_{(m)} - \varphi_l \quad \text{Eq II.3}$$

Avec :

Φ_m : potentiel de la phase solide

Φ_l : potentiel de la phase liquide

En pratique cette grandeur n'est pas mesurable (*présence de deux phases de natures différentes*), on mesure alors **la différence de potentiel entre les deux phases solide/liquide par rapport à une référence** dont le potentiel est constant (*électrode impolarisable*), son potentiel est donné par l'équation :

$$\varphi_{abs(ref)} = \varphi_{ref} - \varphi_l \quad \text{Eq II.4}$$

La tension relative égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes

$$\Delta\varphi = \varphi_{abs(m)} - \varphi_{abs(ref)} \quad \text{Eq II.5}$$

II.1.4. Relation de Nernst

Dans une expérience électrochimique, les conditions de travail ne sont **plus les conditions standards** (1atm, 25°C, activité 1mol/L), par conséquent on définit le potentiel de **Nernst**.

La relation de **Nernst** relie la valeur du potentiel d'équilibre thermodynamique d'un couple donné ($E_{\text{éq}}$), à celle de son potentiel (**d'équilibre**) standard ($E^0_{\text{éq}}$) et du logarithme de l'activité des espèces électroactives solubles.

Dans le cas considéré, l'expression s'écrit :

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad \text{Eq II.6}$$

Lorsque les solutions électrolytiques sont très diluées, on peut remplacer les activités par les concentrations. En remplaçant le logarithme népérien (ln) par le logarithme décimal (log). Alors la relation Eq II.6 s'écrit :

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{0.059}{n} \text{Log} \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad \text{Eq II.7}$$

$E^0_{\text{éq}(M^{n+}/M)}$: potentiel standard d'oxydoréduction de couple (M^{n+}/M) par rapport à l'ENH.

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

T : la température (K).

F : constante de faraday (96500 C/mol).

n : le nombre d'électrons échangés pour réduire l'oxydant.

[Mⁿ⁺] : la concentration en ions Mⁿ⁺.

[M] : la concentration en métal. Par convention l'activité d'un corps pur est égale à 1 ([M]=1).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à provoquer une réaction de réduction ou d'oxydation, elle prend alors un potentiel E différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} , cette dernière peut céder ou capter des électrons selon le type de polarisation appliquée par l'expérimentateur. La réaction donnée par l'équation (Eq II.1) est une réaction de réduction. L'équation (Eq II.2) correspond à la réaction d'oxydation. On définit alors la surtension de l'électrode η par:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Eq II.8}$$

Il faut noter ici que par convention, le courant associé à une réaction de réduction est noté négatif ($I_{ca} < 0$) et celui associé à une réaction d'oxydation est noté positif ($I_{an} > 0$) (Fig. II.1).

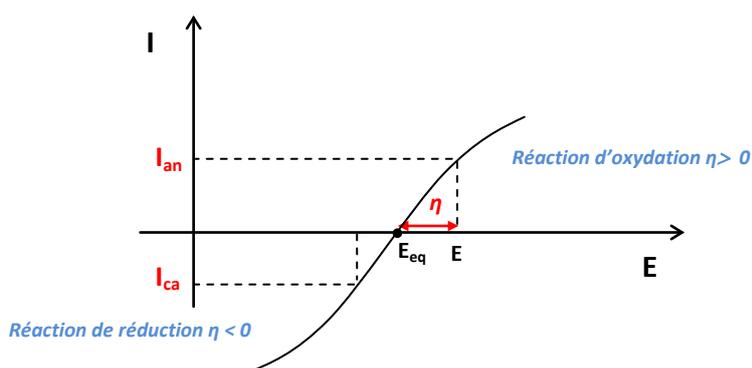


Figure II.1. Schéma représentatif de la surtension d'une l'électrode et des courants associés

La surtension dépend de l'intensité du courant qui traverse l'électrode, selon la différence de potentiel ($d.d.p$) appliquée entre l'électrode du travail et l'électrode de référence, trois cas peuvent être distingués:

$\eta = 0$ le système est en équilibre (*aucune réaction ne se produit*)

$\eta > 0$ l'électrode est le siège d'une réaction d'oxydation

$\eta < 0$ l'électrode est le siège d'une réaction de réduction

Expérimentalement la surtension $\eta_{\text{mesurée}}$ est différente de la surtension propre η par l'addition d'un terme attribué à la chute ohmique (*résistance de la solution*) tel que :

$$\eta_{\text{mes}} = \eta + R_s I \quad \text{Eq II.9}$$

R_s : la résistance de la solution

I : le courant de l'électrolyte.

En résumé un dépôt électrochimique peut s'effectuer en deux manières :

Lorsque le potentiel appliqué est inférieur au potentiel d'équilibre, on parle alors d'une surtension ou Over Potential Deposition (*OPD*) en anglais.

Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre, dans ce cas on parle d'une sous-tension ou Under Potential Deposition (*UPD*).

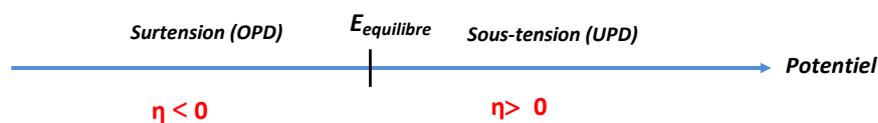


Figure II.2. Définition du régime surtension et sous-tension

Le processus de dépôt (UPD) et (OPD) est observé généralement dans le cas des métaux nobles comme l'or (*Au*) et le platine (*Pt*) et parfois le bismuth (*Bi*).

II.1.5. Cinétique électrochimique

L'électrodéposition d'un métal ou alliages est constituée d'une succession de plusieurs étapes élémentaires en série. Le processus d'électrodéposition comporte les étapes suivantes :

a -Transfert de matière

Le flux de transport de la matière de l'électrolyte (*plein bain*) vers l'interface électrochimique est la somme de trois contributions différentes : **la diffusion, la convection et la migration**.

La diffusion : résulte d'un déséquilibre (*différence*) local de concentration, créée essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrode-interface électrochimique et le plein bain. Ce gradient est le résultat de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode. Le flux ainsi engendré s'écrit :

$$\varphi_{diff} = -D \text{ grad}C \quad \text{Eq II.10}$$

La convection : est la conséquence d'une agitation mécanique et/ou thermique. Dans le cas d'une convection forcée, le flux est d'autant plus intense que la vitesse relative de déplacement v des espèces électroactives entre l'électrode et l'électrolyte et la concentration (*locale*) est élevée :

$$\varphi_{Conv} = vC \quad \text{Eq II.11}$$

La migration : elle correspond aux déplacements des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé entre les électrodes. L'intensité du flux de migration dépend de la concentration de C de l'espèce, du champ électrique (*grad V*) et de la mobilité μ des ions (*grandeur caractéristique*). Soit :

$$\varphi_{mig} = \mp \mu C \text{ grad}v \quad \text{Eq II.12}$$

Avec :

D : coefficient de diffusion de l'espèce concernée.

C : la concentration de l'espèce considérée.

v : la vitesse relative de déplacement des espèces électroactives.

μ : la mobilité des ions.

b-Transfert de charges

Le transfert de charges est un processus qui se produit à l'interface électrode/solution dans une zone très proche de l'électrode appelée **double couche électrochimique**, il est considéré comme étant un phénomène assez difficile, où les ions subissent une succession de plusieurs étapes avant qu'ils se déchargent sur la surface de l'électrode.

Dans ce contexte plusieurs théories ont été mises en œuvre pour décrire un tel processus. Selon la théorie de **Lorenz [1]**, les ions présents dans la double couche électrochimique se déplacent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvent, s'adsorbent puis se déchargent pour former des atomes sur la surface de l'électrode. La théorie la plus répandue est développée depuis les années 1960 par **Bockris [2,3]**, dans ce cas, le modèle suppose que l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface de l'électrode et diffuse superficiellement sous forme d'adion (*ion solvaté et adsorbé*) vers un site d'incorporation où il se neutralise pour former un atome.

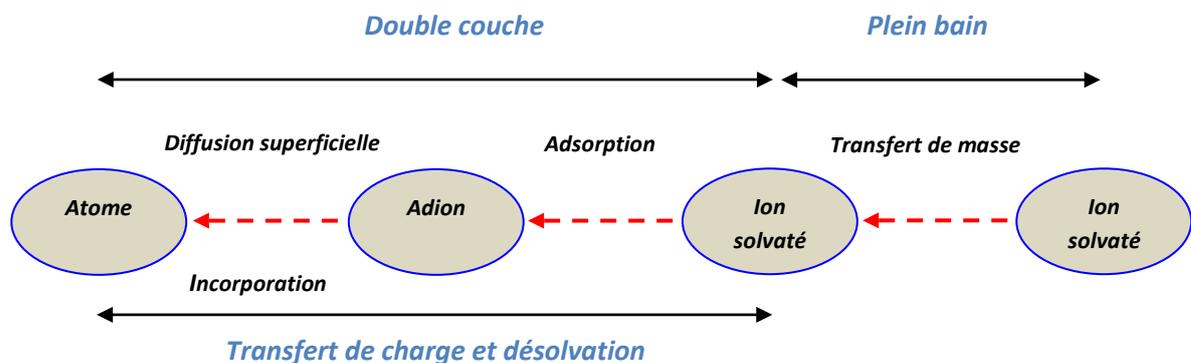


Figure II.3. Les différentes étapes caractérisant un dépôt électrochimique

II.1.6. Interface électrode-solution

L'introduction d'une électrode solide dans une solution implique la formation d'une interface séparant les deux milieux. Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin de comprendre et rendre compte des propriétés électriques de cette interface.

De manière plus générale, la notion d'interface correspond à la séparation entre les deux phases dans un système hétérogène où il existe une forte variation spatiale des grandeurs comme la concentration et le potentiel [4].

L'interface métal/solution ainsi formée entre les deux milieux peut être assimilée à un condensateur plan. A un potentiel donné l'électrode métallique porte une charge q^M et la solution une charge q^S (Fig II.4). Le fait que la charge sur le métal soit positive ou négative par rapport à la solution dépend du potentiel à travers l'interface et de la composition de la solution. Dans tous les cas, $q^M = -q^S$ [5].

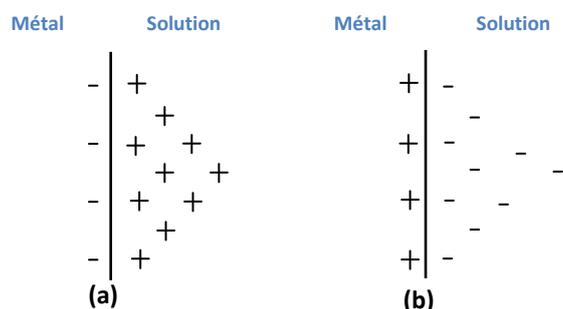


Figure II.4. Analogie de l'interface métal-solution avec un condensateur portant sur le métal une charge q , **(a)** positive, **(b)** négative [5]

Si on considère l'une des électrodes schématisées dans la Figure II.4 ; la charge sur le métal q^M représente un excès ou un défaut d'électron et elle est située dans une couche extrêmement mince ($< 0.1\text{Å}$) à la surface du métal. La charge de la solution q^S est constituée d'un excès soit de cations ou d'anions au voisinage de la surface de l'électrode. Dans ce cas

la zone interfaciale métal/solution où se trouvent les espèces chargées et les dipôles orientés est appelé **la double couche électrique**.

Plusieurs modèles théoriques sont proposés pour décrire la double couche électrique. Nous présentons brièvement les modèles d'**Helmholtz**, de **Gouy-Chapman** et de **Stern**.

Helmholtz est le premier qui a décrit la double couche électrique. Dans ce cas, il a simplement assimilé la double couche à un condensateur, en se basant sur un modèle physique dans lequel une couche d'ions est adsorbée à la surface. Ce modèle suppose que les charges positives et négatives constituant la double couche électrochimique sont situées dans deux plans parallèles séparés par une distance L . Le premier plan, plus près de l'électrode contient des molécules du solvant et certaines espèces adsorbées, le lieu où se situent les ions adsorbés est appelé **plan interne d'Helmholtz (PIH)**. Un deuxième plan situé à une distance plus loin de l'électrode dit **plan externe d'Helmholtz (PEH)**, ce dernier correspond au lieu où se situent les ions solvatés.

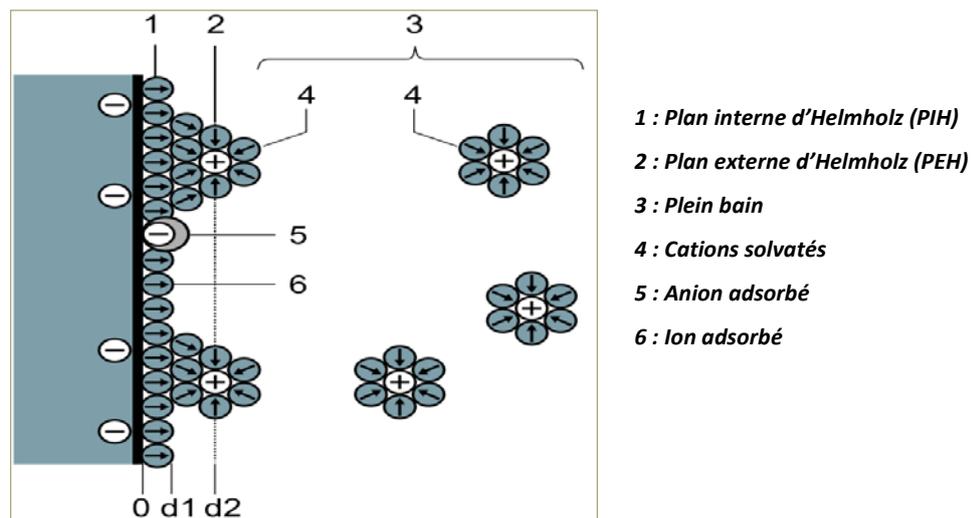


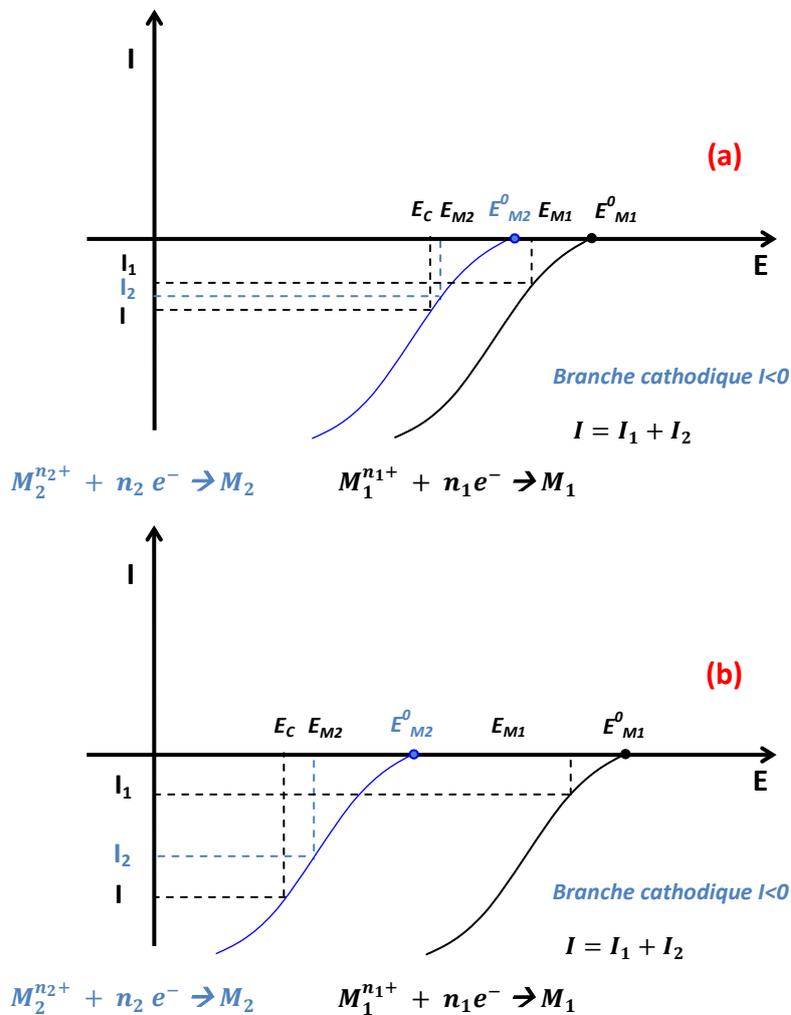
Figure II.5. Modèle proposé pour décrire la double couche électrochimique [5]

Quelques années plus tard, **Gouy** et **Chapman** ont apporté des améliorations significatives à ce modèle, en développant séparément la théorie de la double couche diffuse, liée à l'agitation thermique.

En fin le modèle proposé par **Gouy-Chapman-Stern**, combine les deux modèles en faisant appel à la couche dense de **Helmholtz** (*appelée couche de Stern*) et la couche diffuse de **Gouy-Chapman**.

II.1.7. Principe de la codéposition

Un alliage binaire peut être obtenu par co-réduction sur la cathode des deux couples $M_1^{n_1+}/M_1$ et $M_2^{n_2+}/M_2$ présents en solution sous forme ioniques et constituant l'alliage binaire M_1-M_2 (par exemple). La **Figure II.6 (a,b,c)** représente un schéma représentatif du principe de codéposition de deux métaux M_1 et M_2 .



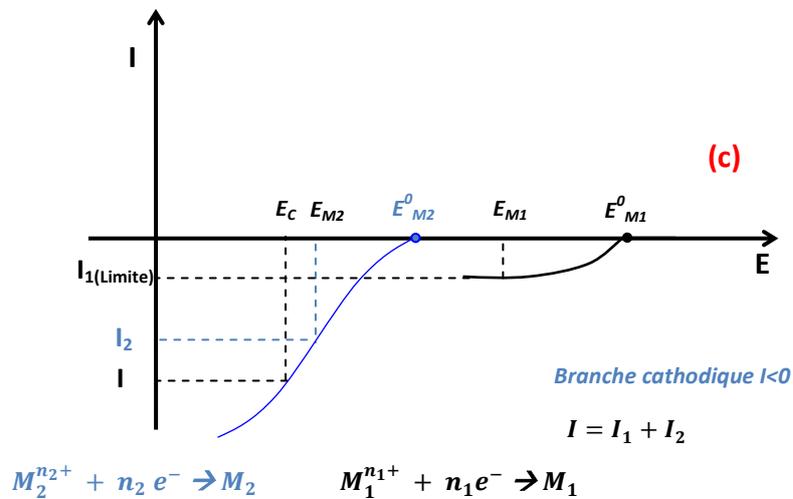


Figure II.6. Schéma représentatif du principe de codéposition (a) potentiels proches (b) potentiels éloignés (c) présence d'un palier de diffusion

Si, on considère que les tensions d'équilibre des deux métaux M_1 et M_2 ne sont pas suffisamment éloignées (Fig II.6(a)). Sur la courbe de polarisation cathodique présentée trois cas possibles peuvent être distingués :

- Dans les conditions où le potentiel cathodique appliqué $E_c > E_{M1} > E_{M2}$, aucune réaction de réduction ne se produit.

Deux autres cas peuvent être distingués :

- Lorsque le potentiel appliqué est situé entre les potentiels d'équilibre des deux métaux

$$E_{M2}^0 < E_c < E_{M1}^0$$

On aura seulement le dépôt du métal M_1

- Lorsque le potentiel E_c est inférieur au potentiel d'équilibre du métal M_2

$$E_c < E_{M2}^0$$

On aura une codéposition de deux métaux M_1 et M_2 .

D'une manière générale le dépôt simultané de deux métaux est difficile si les potentiels standards des deux couples métalliques à déposer sont trop éloignés (*Fig II.6(b)*), en effet il sera difficile dans ce cas de trouver un point de fonctionnement cathodique commun pour la réduction simultanée des deux ions métalliques (*le matériau le plus noble sera de mauvaise qualité car il sera déposé avec une trop forte densité de courant*).

On rapproche alors les potentiels d'équilibre des deux couples métalliques en les complexant avec des ions appropriés. La complexation de la forme oxydée change le potentiel de chacun des couples et rapproche les courbes de polarisation. La codéposition simultanée des deux métaux peut alors se faire facilement.

Dans le cas où on n'arrive pas à rapprocher les potentiels d'équilibre, on peut choisir d'introduire les ions correspondant au métal le plus noble en très faible quantité, la courbe de polarisation sera alors caractérisée par l'apparition d'un palier horizontal (*Fig II.6(c)*) dû à l'existence d'un courant limite de diffusion (I_{lim}) dont la valeur est généralement proportionnelle à la concentration en ions métalliques dans la solution, dans ce cas la vitesse de la réaction (*et donc le passage du courant*) est limitée par le transport de matière du plein bain à l'interface électrochimique. Il sera dans ce cas plus facile de trouver un point de fonctionnement cathodique commun où la réduction des deux ions métalliques sera effectuée à des densités de courant raisonnables.

C'est le cas du couple Mn-Bi qui est caractérisé par des potentiels d'équilibres très éloignés l'un par rapport à l'autre. Par la suite pour faire varier la composition du dépôt, il faut généralement agir sur les conditions d'électrolyse (*pH, potentiel, concentration,...*).

Par ailleurs, le dépôt électrochimique à partir des solutions aqueuses est toujours accompagné par une réaction parasite qui est la réduction du proton, notamment dans le cas de la réduction des ions les moins nobles comme le manganèse dont la réduction du couple Red/Ox est caractérisée par un potentiel très cathodique ($E=-1.7V/ECS$).

Partie II :

Electrocristallisation

II.2. Nucléation électrochimique

II.2.1. Formation et croissance d'un dépôt électrochimique

Le processus de formation d'un dépôt électrochimique sur une surface peut se faire par deux étapes en compétition, la **nucléation** (*formation des premiers germes*) et la **croissance** des germes (*grossissement et recouvrement des germes*).

La formation des premiers germes d'un dépôt se fait par la succession de plusieurs étapes. Les ions **diffusent** du cœur de l'électrolyte (*plein bain*) vers le substrat puis **s'adsorbent** à la surface de l'électrode sur **les sites disponibles** et par la suite **diffusent à la surface** du substrat jusqu'à l'occupation des sites de moindre énergie.

Les germes sont ensuite formés lors du **transfert électronique** entre l'ion adsorbé et l'électrode (*l'ion se neutralise à la surface de l'électrode pour former un atome*) (*Fig II.7*).

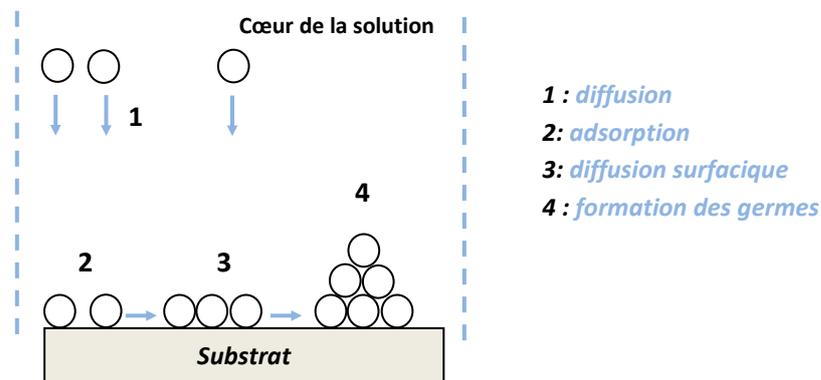


Figure II.7. Différentes étapes mises en jeu lors de la formation d'un dépôt électrochimique

La formation des germes peut se faire soit de manière **instantanée**, c'est-à-dire que tous les germes sont formés dès les premiers instants de dépôt, ou de manière **progressive**, c'est-à-dire de nouveaux germes apparaissant au fur et à mesure au cours du processus d'électrodéposition (*Fig II.8*).

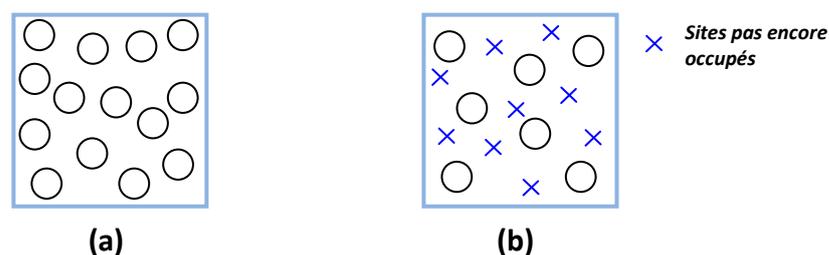


Figure II.8. Représentation schématique de l'état de surface au cours de la formation des premiers germes **(a)** nucléation instantanée, **(b)** nucléation progressive.

Une fois les germes formés, une deuxième étape commence, c'est l'étape de la croissance qui peut avoir lieu sous deux formes : elle peut se faire sur la surface du substrat selon deux directions, dans ce cas on parlera de nucléation **bidimensionnelle (2D)** ou alors dans toutes les directions jusqu'au recouvrement des grains : c'est la nucléation **tridimensionnelle (3D)** (**Fig II.9**).

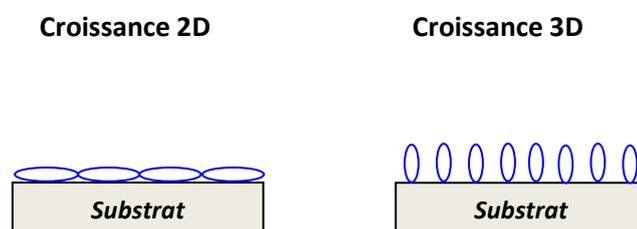


Figure II.9. Représentation schématique du mode de croissance.

II.2.2. Etude expérimentale de la nucléation électrochimique

Expérimentalement l'étude de la nucléation et la croissance électrochimique consiste à appliquer à l'électrode de travail un saut de potentiel (**en dessous du potentiel d'équilibre**), pendant une durée de temps courte et relever la réponse en courant résultant en fonction du temps, la courbe de polarisation obtenue est couramment appelée courbe de transition. Cette impulsion de potentiel servira à la fois à créer des germes de la nouvelle phase et à entretenir leur croissance jusqu'à des dimensions observables au microscope (**optique et MEB**).

La courbe $i(t)$ enregistrée appelée chronoampérogramme (CA) est souvent associée à des mesures voltammétriques. Le processus de nucléation électrochimique peut être étudié par deux méthodes complémentaires :

A-Etude Voltammétrique :

Tout d'abord par voltammétrie cyclique (CV) (Fig II.10) où, on peut obtenir des informations qualitatives sur l'apparition du phénomène de nucléation comme la formation d'une nouvelle phase sur l'électrode (*présence d'un croisement*) et le processus réactionnel mis en jeu au cours du dépôt.

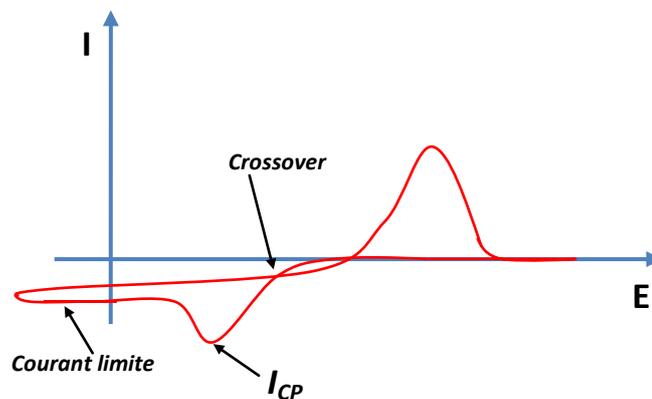


Figure II.10. Courbe typique d'une voltammétrie cyclique en présence d'un croisement

B-Etude Chronoampérométrique :

Deuxièmement par un dépôt potentiostatique qui consiste à appliquer une ou plusieurs impulsions de potentiel à l'électrode de travail, on se basant sur les informations déjà acquises de la voltammétrie cyclique. Les transitoires ainsi relevées permettent d'avoir des informations qualitatives sur le type de nucléation et d'autres informations quantitatives représentées par les paramètres cinétique de dépôt comme le coefficient de diffusion, la vitesse de nucléation, le taux de nucléation et le nombre de sites actifs. A ce propos

plusieurs modèles mathématiques décrivant le phénomène de nucléation ont été développés dans la littérature.

Bewick, Fleischmann et **Thirst** ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant lors de l'électrodéposition d'une multicouche grâce aux courbes chronoampérométriques, dont l'allure générale est présentée sur la **Figure II.11** [6].

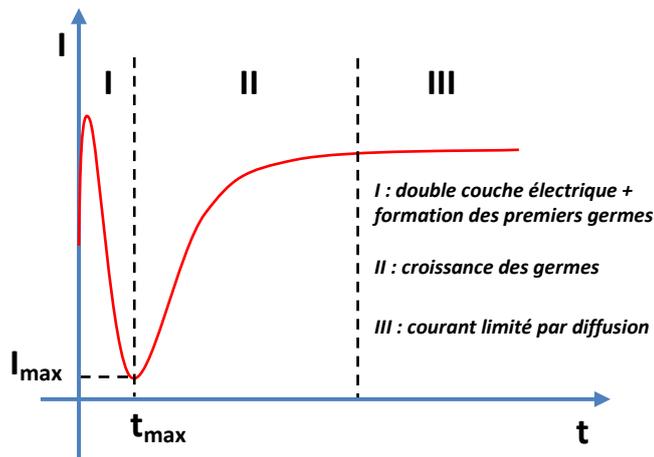


Figure II.11. Allure générale d'une courbe transitoire réponse courant-temps suite à l'application d'un échelon de potentiel

Sur la courbe précédente, on peut distinguer trois régions principales :

1. **La région I** correspond aux premiers instants du processus où la décroissance du courant est observée (ou augmentation en valeur absolue). L'apparition du courant dans cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique et à la formation des premiers germes.
2. L'augmentation du courant dans **la région II** (donc sa décroissance en valeur absolue) est la conséquence d'une croissance des premiers germes de dépôt. Dans cette zone, la croissance des germes se fait d'une façon aléatoire.
3. Dans **la région III**, la croissance des germes n'est plus indépendante, elle se fait par conséquent sur les premiers germes déjà déposés, d'où une baisse de la densité de courant. Cette diminution de courant est due à une baisse de la surface active de

l'électrode de travail mais également à une baisse de la concentration en espèces électroactives dans la zone interfaciale.

Dans cette région la vitesse de la réaction est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives, le courant obéit alors à l'équation de **Cottrell** (*établie dans l'hypothèse d'une diffusion linéaire semi-infinie et perpendiculaire à la surface de l'électrode*) :

$$I(t) = zFSc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad \text{Eq II.13}$$

Où:

- I** : courant (A) ;
- t** : temps (s) ;
- z** : nombre d'électrons échangés (mol)
- F** : constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
- S** : surface de l'électrode (cm²) ;
- c** : concentration interfaciale (mol.cm⁻³)
- D** : coefficient de diffusion (cm².s⁻¹)

L'étude de la nucléation et la croissance électrochimique et la détermination de certains paramètres cinétiques de dépôt peut se faire par l'analyse des courbes de densité de courant $i(t)$ (*communément appelée courbes de transitions*) et leur comparaison aux différents modèles théoriques existants dans la littérature. Notons par ailleurs qu'actuellement le développement des techniques de microscopie à haute résolution tels que le MEB, MEB-FEG et l'AFM constitue un outil très puissant permettant de compléter ces études et d'accéder directement aux paramètres cinétiques de dépôt et donc de confirmer ou d'infirmer les différentes théories existantes.

II.2. 3. Aspects théoriques sur l'électrocristallisation

II.2 .3.1. Théorie de la nucléation électrochimique

Au départ il n'existait pas une théorie propre sur l'électrocristallisation permettant de décrire le phénomène de nucléation et de croissance à partir d'une phase liquide, celle-ci est généralement basée sur l'expérimentation et l'analogie avec les modèles physiques (*crystallisation physique*). Dans ce contexte plusieurs modèles mathématiques qui décrivent la nucléation électrochimique ont été développés, ceux-ci tiennent compte des paramètres ajustables comme le potentiel et le temps.

La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considère le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections (*sans défaut*). Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et de nucléation. Ces modèles, ont été décrits en 1930 par **Erder-Gruz** et **Volmer** [7,8]. Par la suite, **Frank** en 1949 a considéré que la surface du substrat est caractérisée par une multitude d'imperfections et de sites de croissance. Ce qui a engendré par la suite un changement majeur dans l'interprétation théorique des processus de déposition avec la proposition de nouveaux modèles de croissance cristalline.

En effet, l'introduction de la notion de sites actifs ou de nucléation d'une surface a été très favorable pour une description assez cohérente du phénomène de l'électrocristallisation.

L'étude de la nucléation du point de vue électrochimique considère que le nombre de germes formés à la surface d'un substrat dépend fortement de la surtension appliquée. Il sera donc possible d'établir une relation entre la surtension et la vitesse de nucléation, ainsi que l'étude de la cinétique de nucléation en fonction des germes formés, ce qui offre la possibilité de déterminer le type de nucléation intervenant lors d'un dépôt électrochimique.

Dans ce contexte une théorie faisant intervenir la notion du nombre de sites actifs d'une surface a été développée.

Pour une surface donnée la vitesse de formation des germes est donnée par la relation :

$$\frac{dN}{dt} = (N - N_0) \quad \text{Eq II. 14}$$

Cette relation peut être intégrée, pour obtenir une expression de la densité des germes en fonction du temps (Eq II.15).

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \quad \text{Eq II. 15}$$

Avec :

A : est la constante de nucléation

N : est la densité des sites actifs de nucléation à l'instant t.

N₀ : est la densité totale de sites actifs de nucléation.

Alors deux cas limites peuvent être distingués selon la valeur de A.

Si la valeur de A est suffisamment grande l'équation (**Eq II.15**) devient :

$$N = N_0$$

Dans ce cas tous les sites actifs sont occupés par les germes dès les premiers instants de dépôt c'est à dire le nombre maximal de germes est formé pratiquement immédiatement après la perturbation du potentiel : la nucléation est dite instantanée.

Pour des faibles valeurs de A l'équation (**Eq II.15**) devient

$$N = N_0At$$

Contrairement au cas précédent le nombre de site actif croit progressivement avec le temps, autrement dit il y'a formation de nouveaux germes au cours du temps parallèlement à la croissance des germes déjà formés : la nucléation est dite progressive.

II.2 .3.2. Modèles de la nucléation électrochimique

La théorie classique de la croissance potentiostatique de germes bidimensionnels circulaires d'une nouvelle phase a d'abord été développée par **Bewick**, **Fleischmaan**

et **Thirsk (BFT)** [6]. Ils ont fondé leur traitement sur la théorie probabiliste de recouvrement de ces différents germes : théorie déjà développée indépendamment par **Avrami** [9], **Kolmogoroff** [10] et **Evans** [11].

Par la suite, la plupart des modèles théoriques utilisés pour décrire les courants de transition dans le cas d'une nucléation multiple contrôlée par diffusion sont basés sur le concept de diffusion plane introduit par **Scharifker** et **Hills (SH)** [12] (*voir ci-dessous*).

D'autres modèles ont ensuite été développés pour décrire encore mieux les courbes de transition, on cite entre autre : le modèle de **Scharifker-Mostany (SM)**, **Heerman-Tarallo (HT)** et le modèle de **Polmar-Padavé**. Ces modèles décrivent généralement correctement les courants de transition en fonction du temps. Quelques uns de ces modèles sont décrits ci-dessous :

II.2.3.2.1. Modèle de Bewick (Nucléation 2D)

Bewick [6] a établi une relation mathématique permettant de décrire le mode de nucléation bidimensionnelle à partir d'une relation donnant le courant en fonction du temps. Dans cette théorie, la nucléation bidimensionnelle est expliquée par l'incorporation des adatoms à la périphérie des centres de nucléation, il est également tenu compte du recouvrement des différents germes au cours de leur croissance (*théorème d'Avrami*). Dans ce cas deux types de nucléations distinctes ont été identifiés : nucléation 2D progressive et 2D instantanée, dont les relations $I(t)$ correspondantes sont exprimées dans les équations (**Eq II.16**) et (**Eq II.17**) ci-dessous :

$$I_{2Di} = \frac{2\pi zFMhN_0k^2 t}{\rho} e^{-\frac{\pi N_0 M^2 k^2 t^2}{\rho^2}} \quad \text{Eq II. 16}$$

$$I_{2Dp} = \frac{\pi zFMhN_0k^2 t^2}{\rho} e^{-\frac{\pi AN_0 M^2 k^2 t^3}{3\rho^2}} \quad \text{Eq II. 17}$$

Avec :z nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, M la masse molaire de l'espèce électrodéposée, h l'épaisseur de la couche déposée, k la constante de nucléation latérale, N₀ densité des sites actifs et ρ la densité du dépôt .

Les équations ci-dessus prévoient un maximum en courant, noté I_m, dans les courbes I(t) à un temps noté t_m, avec :

Pour la nucléation instantanée :

$$t_m = \left(\frac{\rho^2}{2\pi N_0 M^2 k} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II. 18}$$

ET

$$I_m = zFhk(2\pi N_0)^{1/2} e^{-1/2} \quad \text{Eq II. 19}$$

Et pour la nucléation progressive :

$$t_m = \left(\frac{2\rho^2}{\pi A N_0 M^2 k} \right)^{1/3} \quad \text{Eq II. 20}$$

Et

$$I_m = zFh \left(\frac{4\pi k A N_0 \rho}{M} \right)^{1/3} e^{-2/3} \quad \text{Eq II. 21}$$

De ce fait les courbes $I(t)$ exprimées dans les équations ci-dessus peuvent être exprimées sous une forme non-dimensionnelle en écrivant $(I/I_m)^2$ en fonction de t/t_m , on obtient alors les équations ci-dessous :

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 - 1\right)\right] \quad \text{Nucléation instantanée} \quad \text{Eq II. 22}$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}}\right) = \left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2 \exp\left[-\frac{2}{3}\left(\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^3 - 1\right)\right] \quad \text{Nucléation progressive} \quad \text{Eq II. 23}$$

La représentation des courbes théoriques ci-dessous (*Fig II.12*) et leur comparaison avec les courbes expérimentales permet d'aboutir à certains paramètres cinétiques de nucléation (A , $N_0 \dots$).

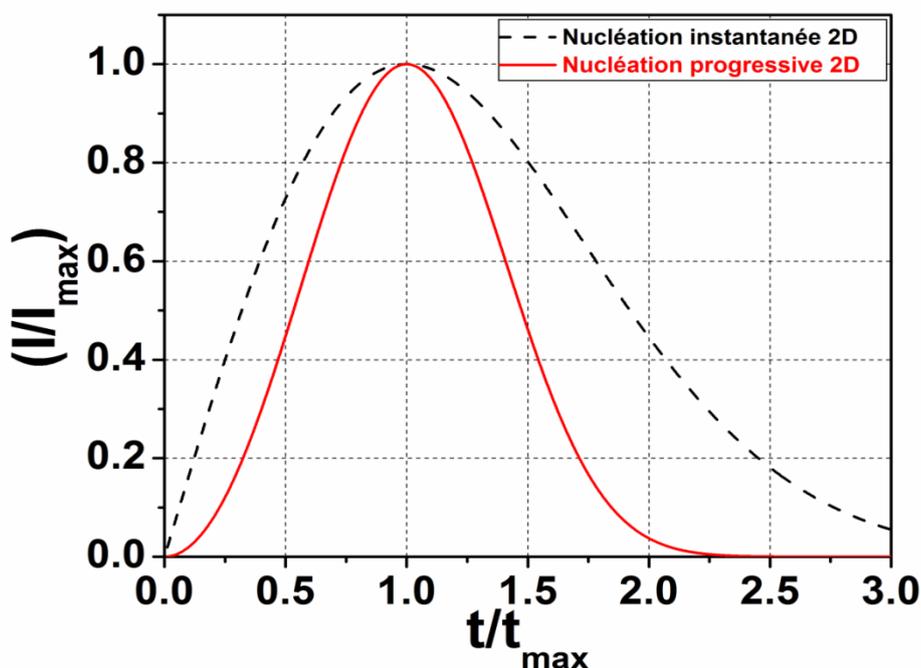


Figure II.12. Courbes théoriques de nucléation 2D selon les modèles définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk [6]

II.2.3.2.2. Modèle de Scharifker et Hills (SH) (Nucléation 3D)

En 1983 **Scharifker** et **Hills** [12] ont développé la théorie de nucléation tridimensionnelle pour laquelle des courbes chronoampérométriques ont été modélisées. Dans ce cas les germes formés à la surface du substrat peuvent croître dans toutes les directions (3D). Dans ce modèle, **Scharifker** et **Hills** considèrent que chaque germe, supposé hémisphérique, développe autour de lui une zone appelée zone de diffusion (*qui représente la zone à travers laquelle les germes vont croître*). Dès les premiers instants de dépôt (*t faible*), les zones de diffusion sont hémisphériques, mais pour des temps plus longs ces zones de diffusion se chevauchent pour donner lieu à une surface effective plane ; le transfert de masse qui était hémisphérique lors des premiers instants de dépôt devient alors linéaire (*de la surface de l'électrode en direction du plein bain*). Le flux de diffusion et le courant de croissance peuvent alors être exprimés en termes de diffusion linéaire semi-infini. Il existe donc une compétition entre la croissance 2D et 3D : car d'après ce modèle lors des premiers instant de dépôt les germes croissent de manière bidimensionnelle (2D) sur le premier plan de la surface de l'électrode, mais lorsque le temps devient important, ceux-ci se développent perpendiculairement à la surface de l'électrode (3D) c'est-à-dire vers le plein bain. Nous avons représenté sur la **Figure II.13** ci-dessous deux centres de croissance indépendants (*de rayon r_n*) qui se produisent sur la surface de l'électrode. Autour de chaque centre de croissance des germes est schématisé un centre de croissance de la zone de diffusion correspondante dont le rayon (r_d) dépend du temps.

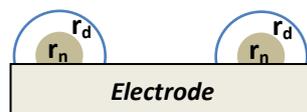


Figure II.13. Représentation schématique de la croissance hémisphérique de deux centres de croissances. r_n est le rayon du germe et r_d le rayon de la zone de diffusion

Pour contourner les difficultés de la formulation mathématique, **Scharifker** et **Hills** ont simplifiés ce problème de nucléation 3D à un problème à 2D en projetant les zones de diffusion hémisphériques sur la surface plane de l'électrode ce qui donne alors ,autour de

chaque centre de croissance : un cylindre de diffusion de rayon r_d et de hauteur δ (δ : *correspond approximativement à la hauteur de la couche de diffusion de Nernst*). Les expressions de r_d et δ doivent être choisies de sorte que le flux de matière qui diffuse (*par diffusion linéaire*) à travers chaque cylindre hypothétique soit égal au flux de matière qui diffuse (par diffusion hémisphérique) vers le germe. Ces cylindres de diffusion entourant chaque germe sont alors projetés sur la surface de l'électrode et donnent ce qu'on appelle la zone plane de diffusion (*ZPD*).

Ainsi nous pouvons, d'une manière plus générale, envisager une série de germes hémisphériques répartis de façon aléatoire sur la surface de l'électrode sous contrôle diffusionnel, comme représenté sur la **Figure II.14**. Une zone plane de diffusion (*ZPD*) croît à partir de chaque centre à une vitesse radiale de telle sorte que son rayon $r_d(t)$ soit décrit en fonction du temps par la relation suivante:

$$r_d(t) = (kDt)^{1/2} \quad \text{Eq II. 24}$$

Où :

k est une constante dépendant des données expérimentales (*telles que la concentrations c en ions électroactifs, la masse molaire M de l'élément déposé et de sa densité ρ*) et D est le coefficient de diffusion des ions considérés dans la solution.

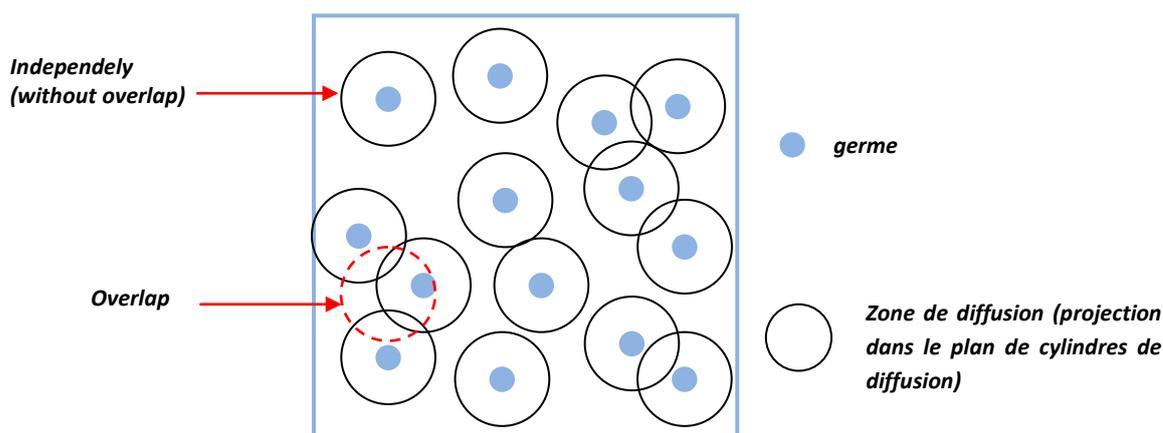


Figure II.14. Représentation schématique des germes hémisphériques et de leur zone plane de diffusion distribuée aléatoirement sur la surface d'une électrode [12]

Dans ce cas, la surface plane $S(t)$ correspondant à la croissance d'une seule zone plane de diffusion est donnée par la relation :

$$S(t) = \pi r_d^2 \quad \text{Eq II. 25}$$

Donc :

$$S(t) = k\pi Dt \quad \text{Eq II. 26}$$

Dans le cas où les N ZPD croissent immédiatement (*instantanément*) après un temps t , sans chevauchements ou interactions; la fraction de la surface recouverte par ces N ZPD est décrite selon Scharifker et Hills par la relation suivante :

$$\theta_{ex} = Nk\pi Dt \quad \text{Eq II. 27}$$

Mais dans le cas où les N ZPD formées sont aléatoirement distribuées sur la surface de l'électrode, avec des chevauchements (*overlap*) entre elles, la fraction réelle de la surface recouverte par les zones de diffusion est donnée par le théorème d'Avrami [9] qui permet d'exprimer la fraction globale (*réelle*) de la surface de l'électrode (θ) occupée par les ZPD en fonction de la fraction de la surface de l'électrode (θ_{ex}) qui aurait été recouverte par les ZPD s'il n'y avait pas de chevauchement :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Eq II. 28}$$

En introduisant la valeur de (θ_{ex}) dans la relation d'Avrami (Eq II.28), on aura alors :

$$\theta = 1 - \exp(-Nk\pi Dt) \quad \text{Eq II. 29}$$

L'expression de la densité de courant sur la surface de l'électrode peut alors être donnée par la relation de **Cottrell** décrite précédemment (Eq II.13) et corrigée par la fraction réelle de la surface occupée :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \theta \quad \text{Eq II. 30}$$

Ce qui donne :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} [1 - \exp(-Nk\pi Dt)] \quad \text{Eq II. 31}$$

Deux cas limites peuvent être considérés pour N(t) :

1- A est suffisamment élevé, c'est le cas de la nucléation instantanée alors on a : $N = N_0$.

Et pour des temps très courts le terme $Nk\pi Dt \ll 1$ et $1 - \exp(-Nk\pi Dt) \approx Nk\pi Dt$

$$i(t) = zFcD^{3/2}N_0kt^{1/2} \quad \text{Eq II. 32}$$

Avec

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2} \quad \text{Eq II. 33}$$

2- A est suffisamment faible, c'est le cas de la nucléation progressive, alors on a :

$$N(t) = AN_0t \quad \text{Eq II. 34}$$

Et

$$\theta_{\text{ex}} = \int_0^t N(t) \pi K' D t \, dt \quad \text{Eq II. 35}$$

D'où :

$$\theta_{\text{ex}} = \frac{AN_0 \pi K' D t^2}{2} \quad \text{Eq II. 36}$$

Dans ce cas l'expression de la densité de courant totale associé à ce type de nucléation est donnée par la relation suivante :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{AN_0 \pi K' D t^2}{2}\right) \right] \quad \text{Eq II. 37}$$

Avec K' donné par la relation (Eq II.33) ci-dessous :

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II. 38}$$

Dans ce modèle la relation qui décrit l'évolution temporelle de la densité de courant des premiers temps de dépôt est donnée par l'équation

$$i(t) = zFD^{3/2} c^{1/2} AN_0 k' t^{3/2} \quad \text{Eq II. 39}$$

Les deux équations précédentes (Eq II. 37, Eq II.39) décrivent les densités de courant de transition instantanée et progressive. Dans chaque cas le courant passe par un maximum

pour ensuite décroître et tendre vers la valeur du courant limite de diffusion d'une électrode plane.

Les valeurs correspondant au maximum du courant I_{\max} atteint pendant un temps t_{\max} peuvent être évaluées en annulant la première dérivée de la fonction $I(t)$:

Dans le cas de la **nucléation instantanée** on obtient :

$$t_m = \frac{1.2564}{N_0 \pi k D} \quad \text{Eq II.40}$$

Et :

$$I_m = 0.6382 z F D c (k N_0)^{1/2} \quad \text{Eq II.41}$$

Le coefficient de diffusion peut être déterminé par la relation suivante :

$$I_{\max}^2 t_m = 0.1629 (z F c)^2 D \quad \text{Eq II.42}$$

D'où :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.1629 (z F c)^2} \quad \text{Eq II.43}$$

Dans ce modèle le nombre total de germes (N_0) formé à la surface de l'électrode est déterminé par l'équation ci-dessous :

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8 \pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{z F c}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad \text{Eq II.44}$$

Dans le cas de la **nucléation progressive** on obtient :

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{A N_0 \pi k' D} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.45}$$

$$I_m = 0.4615 z F D^{3/4} c (k' A N_0)^{1/2} \quad \text{Eq II.46}$$

Le produit $I_{\max}^2 t_m$ donne :

$$I_{\max}^2 t_m = 0.2598(zFc)^2 D \quad \text{Eq II.47}$$

D'où :

$$D = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0.2598(zFc)^2} \quad \text{Eq II.48}$$

Dans le modèle de (SH) le coefficient de diffusion (D) d'un processus électrochimique peut être évalué seulement à partir de i_{\max} et t_{\max} relevés des transitoires expérimentales, de même la vitesse de nucléation (AN_0) peut être aussi déterminée par la relation ci-dessous :

$$AN_0 = 0.2898 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \right)^2 \quad \text{Eq II.49}$$

Comme dans le modèle précédent (*Bewick et al*), les courants de transition peuvent être représentés sous une forme non dimensionnelle en traçant $(I/I_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) (*EqII.45 et EqII.46*).

$$\left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)} \left[1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right) \right) \right]^2 \quad \text{Nucléation instantanée} \quad \text{Eq II.50}$$

$$\left(\frac{I}{I_{\max}} \right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)} \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \right) \right]^2 \quad \text{Nucléation progressive} \quad \text{Eq II.51}$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 3D instantanée et progressive est représentée sur la **Figure II.15**.

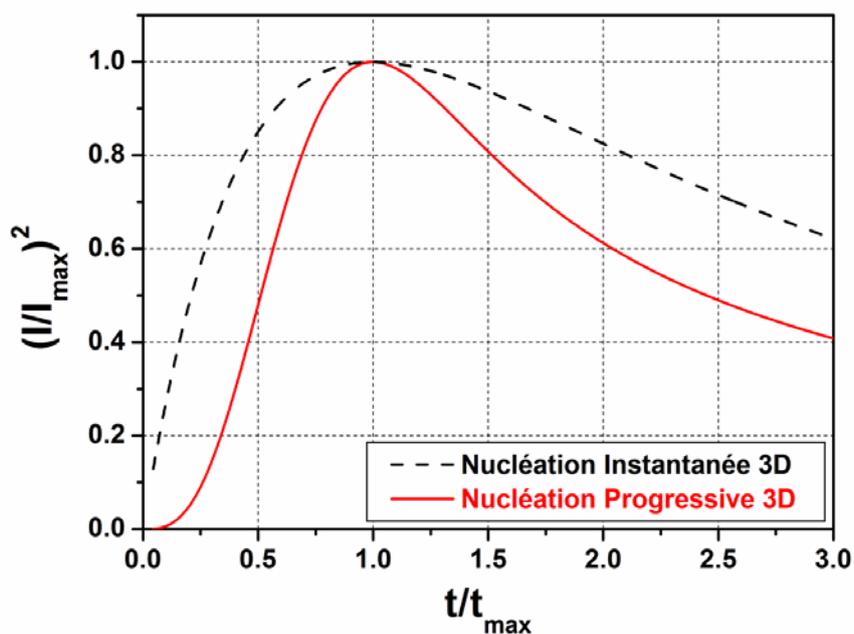


Figure II.15. Courbes théoriques de nucléation 3D selon le modèle proposé par Scharifker et Hills (SH) [12]

En résumé, les deux modèles proposés par **Scharifker** et **Hills** peuvent être schématisés sur les deux **Figures II(16,17)** ci-dessous.

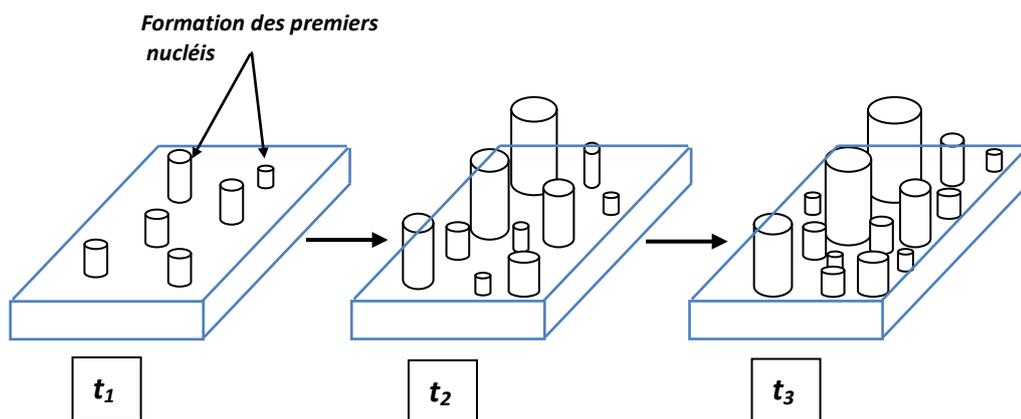


Figure II.16. Illustration du modèle de dépôt tridimensionnel progressif (3D)

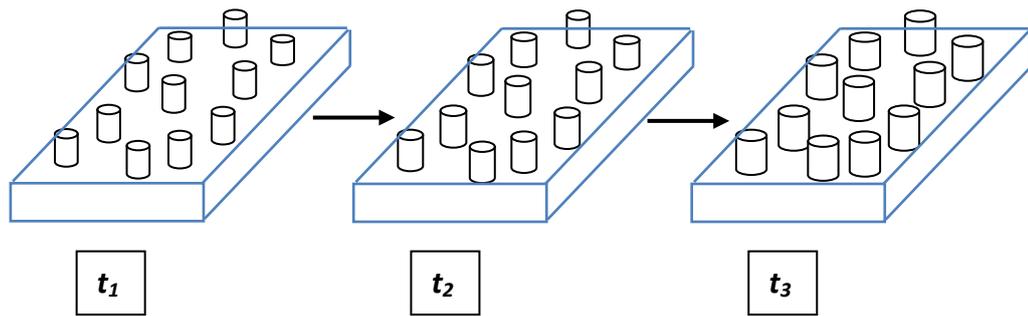


Figure II.17. Illustration du modèle de dépôt tridimensionnel instantané (3D)

II.2.3.2.3. Modèles de Sharifker et Mostany (SM) et Sluters-Rehbach, Wijenberg, Bosco et. Sluters (SRWBS) :

Le modèle proposé par SH pour interpréter les courbes potentiostatiques dans le cas d'une nucléation multiple avec une croissance sous contrôle diffusionnel est basé sur le concept de la zone plane de diffusion (**ZPD**) qui elle-même est une analogie avec l'équation de **Cottrell**. Certaines critiques ont été émises, par d'autres auteurs, par rapport à ce modèle. A titre d'exemple, l'interprétation des courants de transition en utilisant la représentation non dimensionnelle $(i/i_{\max})^2$ en fonction de (t/t_{\max}) proposée par SH induit souvent des erreurs à cause du fait que les courbes théorique et expérimentale sont superposées et fixées au courant maximum (I_{\max}) traduisant ainsi un accord juste apparent. Des erreurs d'interprétation peuvent souvent apparaître notamment pour des régions $(t/t_{\max}) \leq 1$ [13]. Par ailleurs dans le modèle SH on ne peut pas déterminer indépendamment les deux grandeurs A et N_0 dans le cas de la nucléation progressive.

L'amélioration apportée à la théorie (SH) par d'autres modèles tels SM, SRWBS repose sur l'expression du rayon de la ZPD $r_d(t)$. Ils ont obtenu ainsi une équation générale englobant la nucléation instantanée et progressive. Celles-ci étant considérées comme étant des cas particuliers selon les valeurs limites du rapport N_0/A : $N_0/A \ll 1$ pour la nucléation instantanée et $N_0/A \gg 1$ pour la nucléation progressive.

Dans le cas du modèle SM [14], par exemple, pour tenir compte des différents instants de création des différentes zones de diffusion, ces auteurs ont considéré que la variable temps la plus appropriée pour décrire la taille d'une zone de diffusion à un instant t due à un germe créé à un instant u est $(t-u)$: grandeur qui n'est autre que l'âge du germe qui est à l'origine de chaque zone de diffusion à l'instant t . La surface de la ZPD dans ce modèle SM est alors donnée par l'équation ci-dessous :

$$\pi(r_{d,SM})^2 = \pi k D (t - u) \quad \text{Eq II.52}$$

Avec k tel que :

$$k = \left(\frac{8\pi c_M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.53}$$

Ce qui permet d'aboutir à :

$$\pi(r_{d,SM})^2 = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{c_M}{\rho} \right)^{1/2} (t - u) \quad \text{Eq II.54}$$

SRWBS ont rajouté un commentaire à ce modèle en soulignant que pour préserver une épaisseur uniforme de la couche de diffusion, l'hypothétique ZPD ne devrait pas être reliée uniquement à son âge $(t-u)$ mais également à t qui est le temps calculé à partir de l'application du potentiel. La surface de la ZPD devient alors [15]:

$$\pi(r_{d,SRWBS})^2 = (2\pi)^{3/2} D \left(\frac{c_M}{\rho} \right)^{1/2} (t - u) t^{1/2} \quad \text{Eq II.55}$$

Les deux équations (Eq II.54) et (Eq II.55) ci-dessus présentent les différences fondamentales entre les deux modèles SM et SRWBS. Vu que $t > (t-u)$ il est clair que le modèle de SRWBS surestime la fraction de la surface recouverte par les zones de diffusion par rapport au modèle de SM (*et donc le courant*).

La seule différence est la façon dont les auteurs ont estimé l'évolution du rayon des zones de diffusion en fonction du temps [16].

Pour éviter de surcharger le texte par plusieurs équations mathématiques, nous avons choisi d'exprimer ci-dessous uniquement les équations donnant $i(t)$ dans le modèle SM et par la suite le modèle MNHT, que nous avons utilisé pour décrire les courbes de transitions expérimentales lors de la croissance du bismuth sur le cuivre.

Dans le modèle SM, il a été supposé que l'épaisseur de la couche de diffusion pendant le recouvrement est dépendante seulement du temps de ce fait les zones de diffusion nées à des moments différents croîtront avec la même vitesse.

La fraction de la surface θ_{ex} recouverte par les ZPD en absence de chevauchement est alors donnée dans ce modèle par :

$$\theta_{ex} = \frac{\pi k D N_0}{A} (At + 1 - \exp(-At)) \quad \text{Eq II.56}$$

Compte tenu de l'équation d'Avrami ci-dessus (Eq II.23) :

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Eq II.57}$$

On aboutit à :

$$\theta = 1 - \exp\left\{-\frac{\pi k D N_0}{A} (At + 1 - \exp(-At))\right\} \quad \text{Eq II.58}$$

Tel que :

θ : est la fraction de la surface occupée par les zones planes de diffusion

θ_{ex} : est la fraction qui serait couverte en absence de chevauchement des centres de croissance.

Le courant de SM est donné par la relation suivante :

$$I(t) = (zFc) \frac{1}{\delta} \theta \quad \text{Eq II.59}$$

Avec :

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \quad \text{Eq II.60}$$

On retrouve :

$$i(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \times \theta \quad \text{Eq II.61}$$

En remplaçant θ (Eq II.58) par sa valeur dans l'équation (Eq II.61), l'expression mathématique de ce modèle sera donnée alors par :

$$I(t) = \left(zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\pi k D N_0}{A} (At - 1 + \exp(-At)) \right] \right\} \quad \text{Eq II.62}$$

Avec :

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.63}$$

Le premier terme de l'équation représente l'équation de **Cottrell**, alors que le deuxième terme correspond à la fraction de la surface occupée par les ZPD.

Cas particulier :

Pour $N_0/A \gg 1$ (valeurs de N_0 très élevées et faibles valeurs de A) l'équation (Eq II.62) devient :

En utilisant le développement de **Taylor** de la fonction exponentielle au deuxième ordre

$$\text{Exp}(x) = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + 0(x^n)$$

$$\text{Exp}(At) = 1 + \frac{At}{1} + \frac{At^2}{2} \quad \text{Eq II.64}$$

L'équation (Eq II.62) devient :

$$I(t) = \left(zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{2} \pi k D N_0 A t^2 \right] \right\} \quad \text{Eq II.65}$$

Le modèle dit «**standard**» ou le modèle de **Scharifker** et **Mostany** est largement utilisé dans la littérature, mais il a été constaté, d'une manière générale que ce modèle SM sous-estime la valeur du courant pour les faibles temps mais décrit parfaitement la valeur du courant pour des temps plus élevés (*comportement Cottrell*)

II.2.3.2.4. Modèle de Heerman et Tarallo (HT)

Heerman et **Tarallo** [17] ont comparé les modèles **SM** et **SRWBS**, ils sont arrivés à des expressions légèrement différentes pour le courant, malgré qu'ils se soient basés au départ sur les mêmes hypothèses (*le concept de base de la ZPD formulée par SH*). **Heerman** et **Tarallo** ont estimé que le modèle de **SRWBS** surestime la fraction de la surface recouverte par les ZPD, de ce fait ils prévoient que la position du courant maximum dans ce modèle apparait à des temps plus courts. Par comparaison, le modèle SM est correct lors de l'absence de recouvrement (*without overlap*) cependant HT apporte la critique que dans le modèle SM il a été supposé que l'épaisseur de la couche de diffusion pendant le recouvrement est dépendante seulement du temps. De ce fait HT [17,18] reprenant un peu les travaux de **Mirkin** et **Nilov** [19], ont fait valoir que cette hypothèse est physiquement incorrect, car cela permet à la couche de diffusion de grandir toujours avec la même vitesse, que tous les germes soient créés ou non. Par conséquent, l'épaisseur de couche de diffusion doit être également une fonction de la constante de nucléation (*donc de la vitesse de nucléation*). Ces auteurs MN et HT sont arrivés à la même expression du courant $i(t)$ communément appelé Modèle MNHT.

L'approche mathématique de la relation de (HT) est basée sur l'intégrale de Dawson \emptyset (ci-dessous), physiquement cette quantité représente le retard en courant résultant d'une faible vitesse de nucléation [20].

$$\emptyset = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} \exp(-\lambda^2) d\lambda \quad \text{Eq II.66}$$

Le courant correspondant à la croissance des zones planes de diffusion sans interaction (*without overlap*) est donné par l'expression (Eq II.67) :

$$I(t) = zFDc\alpha N_0 t^{1/2} \emptyset \quad \text{Eq II.67}$$

Avec :

$$\alpha = 2\pi \left(\frac{2MDc}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.68}$$

En présence des interactions entre les zones de diffusion (*overlap*) le courant de (HT) résulte de la contribution de trois termes tel que :

$$I(t) = (zFDc) \frac{1}{\delta} \theta \quad \text{Eq II.69}$$

Avec :

$$\delta = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\emptyset}{\emptyset} \quad \text{Eq II.70}$$

Et

$$\Theta = 1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At} \quad \text{Eq II.71}$$

Cela permet d'exprimer le courant en fonction de θ , \emptyset et Θ

$$I(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{\emptyset}{\emptyset} \theta \quad \text{Eq II.72}$$

En tenant compte du théorème d'**Avrami** l'équation (Eq II.72) devient :

$$I(t) = zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \frac{\theta}{\theta} [1 - \exp(-\theta_{ex})] \quad \text{Eq II.73}$$

θ : est la fraction de la surface occupée par ZPD

δ : est l'épaisseur de la couche de diffusion

Dans ce cas la fraction (θ_{ex}) correspondant à la surface des ZPD qui croissent sans chevauchement (*without overlap*) est donnée par la relation suivante :

$$\theta_{ex} = kAt\theta \quad \text{Eq II.74}$$

En remplaçant (θ_{ex}) par sa valeur dans l'équation (Eq II.73) l'expression du courant deviendra :

$$I(t) = \left(zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \times \frac{\theta}{\theta} [1 - \exp(-\pi kDN_0\theta t)] \quad \text{Eq II.75}$$

C'est l'expression du courant dans le modèle de MNHT.

Cas particulier :

Lorsque $N \gg 1$ (*très grand*) et pour de faibles valeurs de A l'équation (Eq II.72) devient :

$$I(t) = \frac{4}{3} \left(zFc \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \right) \times \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{2} \pi kDN_0 A t^2 \right] \right\} \quad \text{Eq II.76}$$

Le modèle MNHT prévoit des valeurs correctes de courant pour les faibles temps alors qu'il surestime d'un facteur 4/3 le courant pour des temps plus élevés (*limite de Cottrell*) [21].

Comme nous l'avons signalé plus haut, ces deux modèles (*SM et MNHT*) ont été utilisés dans notre travail lors de la nucléation et la croissance du bismuth sur le cuivre.

II.2.3.2.5. Modèle de Palomar-Pardavé

L'étude de la nucléation à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas du bain utilisé pour préparer les alliages bismuth-manganèse, plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir: la réduction des espèces métalliques (*bismuth et manganèse*) et l'évolution de l'hydrogène ; d'autant plus que le dépôt du système Mn-Bi se fait à des potentiels très cathodiques où la réaction de décharge de l'hydrogène est prédominante.

Le model développé par (SH) et par la suite ceux de SM et MNHT ne peuvent pas décrire d'une façon adéquate cette situation (*réduction du proton importante*) donc ils ne peuvent pas s'appliquer correctement au dépôt du système Mn-Bi.

Palomar-Pardavé et co-auteurs [22] ont proposé un modèle, basé pratiquement sur les mêmes concepts que les précédents, mais qui permet de séparer la contribution du courant dû à la réduction du proton (I_{PR}) de celui dû aux ions métalliques (I_{ELE}), autrement dit mettre en évidence l'influence de cette réaction parasite sur le processus de nucléation.

L'amélioration apportée par le modèle de **Palomar-Pardavé** est de pouvoir tenir compte de la réaction de réduction de l'hydrogène, de déterminer la vitesse de réduction du proton ainsi que les paramètres électrochimiques (**A et N_0**) séparément.

Le principe de la méthode de **P. Pardavé** consiste alors à exprimer la courbe $i(t)$ sous la forme de deux termes : (i) un premier terme identique à celui présenté dans le modèle SM dû à la nucléation et à la croissance métallique et (ii) un deuxième terme dû à la réduction du proton sur la surface où croissent les germes métallique.

Le courant associé à la réduction du proton (I_{PR}) peut alors s'exprimer en fonction de la fraction de la surface $S(t)$ correspondant au dépôt électrochimique multiplié par une constante notée (p_1) dépendant de la vitesse de réduction du proton, son expression est donnée par la relation suivante :

$$I_{PR}(t) = p_1 S(t) \quad \text{Eq II.77}$$

Avec:

$$p_1 = z_{PR} F k_{PR} \quad \text{Eq II.78}$$

Et

$$S(t) = \left(\frac{z c M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \theta(t) \quad \text{Eq II.79}$$

Avec : $z_{PR}F$ est la charge molaire transférée durant la réduction du proton, k_{PR} constante de la vitesse de la réaction de réduction du proton, c est la concentration des ions métalliques présentes en la solution, ρ la densité du dépôt et M est la masse molaire.

et:

$$\theta(t) = \left(1 - \exp \left(-p_2 \left(t - \frac{1 - \exp(-p_3 t)}{p_3} \right) \right) \right) \quad \text{Eq II.80}$$

Où:

$$p_2 = N_0 \pi k D \quad \text{Eq II.81}$$

$$k = \left(\frac{8\pi c}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.82}$$

$$p_3 = A \quad \text{Eq II.83}$$

N_0 est la densité des sites actifs de nucléation sur la surface de l'électrode, A est la vitesse de nucléation, D est le coefficient de diffusion des ions métalliques en solution.

Et le courant attribué à la réduction des espèces électroactives (I_{ELE}) est donné par :

$$I_{(ELE)}(t) = p_4 t^{-\frac{1}{2}} \theta(t) \quad \text{Eq II.84}$$

Où:

$$p_4 = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad \text{Eq II.85}$$

Le courant total dû à la réduction des ions métalliques et la réduction des protons est donné par la somme des deux courants :

$$I_{total}(t) = I_{ELE} + I_{PR} \quad \text{Eq II.86}$$

$$I_{\text{total}}(t) = (p_1^* + p_4 t^{-1/2}) \times (1 - \exp(-p_2(t - \frac{1 - \exp(-p_3 t)}{p_3}))) \quad \text{Eq II.87}$$

Avec:

$$p_1^* = p_1 \left(\frac{z_c M}{\pi \rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq II.88}$$

En utilisant l'algorithme de **Marquardt-Levenberg** un fit non-linéaire des courbes expérimentales peut être obtenu en faisant varier librement les différents coefficients P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , durant le fit. La détermination des coefficients P_i permettant d'avoir le meilleur fit permet d'aboutir aux différents paramètres cinétiques de nucléation.

A titre d'exemple, la **Figure II.18** montre la contribution des courants partiels correspondant à la réduction du proton et des ions métalliques de cobalt après un fit de la courbe expérimentale en utilisant le modèle décrit ci-dessus.

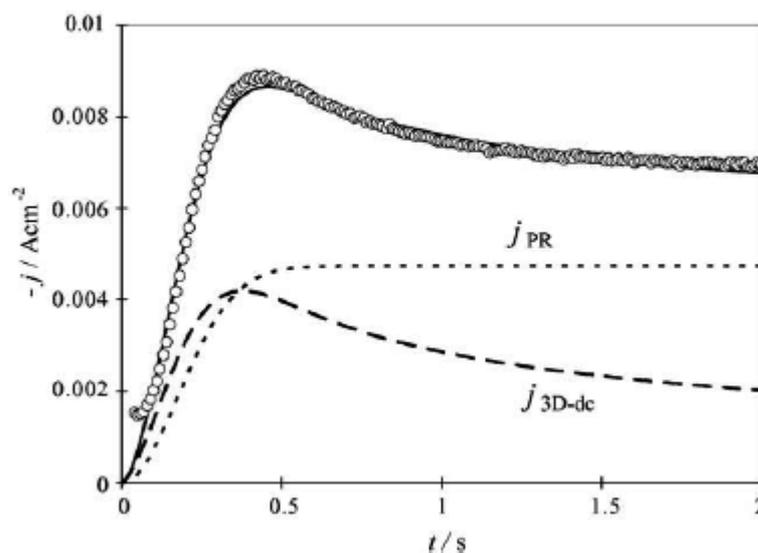


Figure II.18. Comparaison des courants de transition obtenus lors du dépôt du cobalt à $E = -1.275V$ [22]

Ce modèle a été utilisé pour décrire les résultats expérimentaux des courants de transition enregistrés au cours de la nucléation et la croissance du système Mn-Bi à différents potentiels, où la réaction de réduction du proton se produit simultanément avec le processus de l'électrocristallisation.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie quelques aspects théoriques sur le processus électrochimique, nous permettant de comprendre les aspects phénoménologiques ayant lieu lors de l'électrodéposition. Dans une deuxième partie, un exposé sur les différentes théories de nucléation électrochimique a été présenté. Cette partie constitue un outil qui nous servira par la suite à l'étude des premiers stades de croissance de nos dépôts et de mettre ainsi en évidence les modes de nucléation intervenant au cours de l'électrodéposition du Bi et du système Mn-Bi. Enfin ces théories de nucléation nous permettront de déterminer les paramètres cinétiques de dépôt comme le coefficient de diffusion, la vitesse de nucléation et la densité des germes.

Bibliographie

- [1] W.Lorenz, *Z.Naturforsch*, 9A (1954) 716
- [2] J .Bockris, B.E.Conway,*Electrochim.Acta*. 3 (1961)
- [3] J .Bockris, G.A, Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum press, New-York (1967) 27.
- [4] C .LEFROU, P .FABRI, J-C.POIGNET, *Electrochimie Concepts Fondamentaux Illustrés*, EDP Sciences, Grenoble (2013)
- [5] Allen J.BARD, *Electrochimie Principes, Méthodes et Applications*, MASSON, Paris (1983)
- [6] A. Bewick, H.R. Thirsk, M. Fleischmann. *Transactions of the Faraday Society*, 58 (479) (1962) 2200.
- [7] T.Erdey-Gruz, M.Volmer, *Z.Physik.Chem*.150A (1930) 201
- [8] T.Erdey-Gruz, M.Volmer, *Z.Physik.Chem*.157A (1931) 165
- [9] M. Avrami, *J.Chem.Phys*. 8 (1940) 212.
- [10] A.N. Kolmogorov, Bull. Acad. *Sci. USSR. Sci.Math. Nat*. 3 (1937) 355.
- [11] U.R. Evans, *Trans. Faraday Sot*. 41 (1945) 365
- [12] B.Scharifker, G.Hills, *Electrochim.Acta*. 28 (1983) 879-889
- [13] A. Milchev, L. Heerman, *Electrochim. Acta*. 48 (2003) 2903-2913
- [14] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J.Electroanal.Chem*. 177 (1984) 13-23.
- [15] M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. J. Wijenberg, E. Bosco, J. H. Sluyters, *J.Electroanal.Chem*. 236 (1987) 1-20.
- [16] B. R. Scharifker, J. Mostany, M. P. Pardavé, I. González, *J.Electrochem.Soc*. 146 (1999) 1005-1012.
- [17] L. Heerman, A. Tarallo, *J.Electroanal.Chem*. 470 (1999) 70-76.
- [18] L. Heerman , A.Tarallo, *J.Electroanal.Chem*.451 (1998) 101-109
- [19] M.V. Mirkin, A.P. Nilov, *J.Electroanal.Chem*.283 (1990) 35-51
- [20] M. Abramowitz, I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York, 1965, p. 298.
- [21]E. Matthijs, S,Langerock , E. Michailova , L.Heerman. *J.Electroanal.Chem*. 570 (2004) 123-133
- [22] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim.Acta*. 50, (2005) 4736-474
-

Chapitre III :

Techniques et méthodes expérimentales

III .1. Techniques d'élaboration.....	76
III .2. Techniques de caractérisation	82
III .2.1. Caractérisation électrochimique	82
III .2.2. Caractérisation physique.....	87
III. 3. Conclusion	93

Chapitre III :

Techniques et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques que nous avons été amenés à utiliser durant notre travail. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la technique d'élaboration électrochimique ainsi que les différentes techniques d'analyse électrochimiques (voltammétrie cyclique, linéaire et chronoampérométrie). Nous terminerons enfin par les techniques d'analyse physiques utilisées pour la caractérisation des couches minces et des nanofils de Bi et Mn-Bi (la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique et la diffraction de rayon X).

III.1. Techniques d'élaboration

Les méthodes d'élaboration des matériaux (*massif, couches minces, nanofils*) sont diverses, chaque technique a ses avantages et ses inconvénients.

Parmi elles les méthodes physiques en phase vapeur, comme l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique, permettent la réalisation de structures de grande pureté ainsi qu'une croissance en épitaxie. Elles permettent aussi de déposer sur des substrats non conducteurs.

Cependant, les méthodes physiques nécessitent des conditions de travail très particulières comme l'ultravide, une température du substrat bien contrôlée, de plus ces méthodes ne permettent pas de réaliser certaines nanostructures comme les nanofils et les nanotubes sans passer par les méthodes de gravure.

De ce fait, la voie électrochimique s'avère une méthode très prometteuse pour l'élaboration de ce type de structures.

Depuis quelques années, l'électrodéposition est en voie d'expansion pour l'élaboration des nano-objets. Durant notre travail, nous avons exploité la voie électrochimique pour l'élaboration du composé Mn-Bi.

III.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé par notre équipe de recherche pour l'étude de la cinétique électrochimique et à la fois pour le dépôt des couches minces et l'élaboration des nanofils de Bi et Mn-Bi est représenté sur la **Figure III.1**.

Il s'agit d'un montage classique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/galvanostat, ce montage est composé essentiellement des éléments suivants :

- a) **Un potentiostat / galvanostat** Model 273A (*EG&G Princeton Applied Research*).
- b) **Une cellule d'électrolyse** en verre pyrex de 150 ml, dans laquelle sont immergées les trois électrodes.
- c) **un électromètre** dont le rôle est de relier la cellule électrochimique avec le potentiostat/galvanostat.

d) L'ensemble est piloté par **microordinateur** à l'aide d'un logiciel Power-Suite qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.

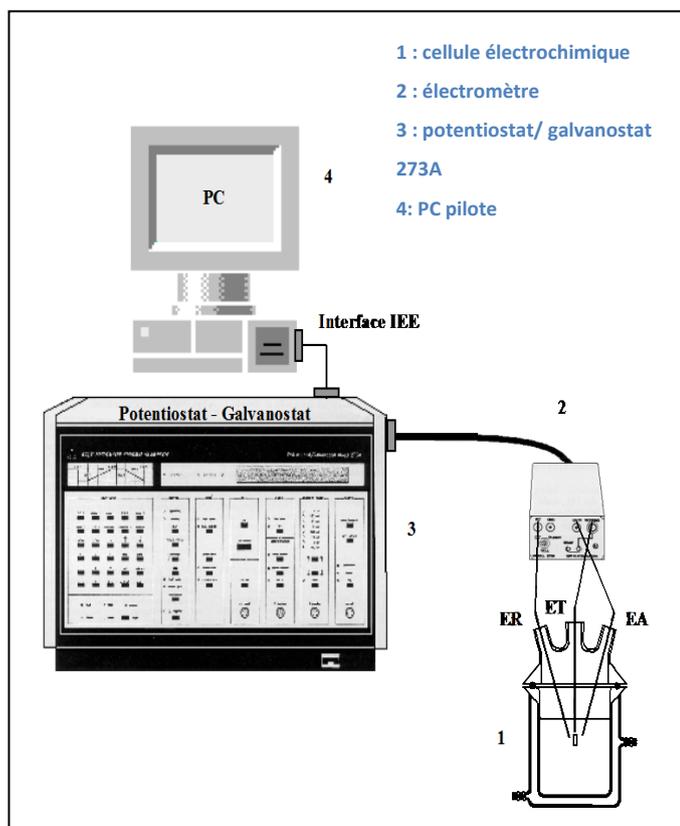


Figure III .1. Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques

III.1.1.1. Potentiostat/Galvanostat

Un Potentiostat/Galvanostat est un appareil de mesure qui nous offre le choix de travailler en deux modes différents, potentiostatique ou galvanostatique.

Dans le **mode potentiostatique**, il s'agit d'imposer une différence de potentiel (*entre 0 à quelques dizaines de Volts*) variable entre l'électrode de travail (*ET*) et l'électrode de référence (*ER*) et de mesurer le courant traversant l'électrode auxiliaire (*ou la contre électrode*) (*EA*) et l'électrode de travail.

Dans le deuxième cas lorsque l'appareil est considéré comme **galvanostat**, un courant I est imposé entre l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail (ET), dans ce cas, il mesure le potentiel E entre l'électrode de référence (ER) et l'électrode de travail (ET).

III.1.1.2. Cellule électrochimique

Toutes les expériences d'électrochimie sont réalisées dans une cellule à trois électrodes, une électrode de travail, une contre électrode (*auxiliaire*) en platine et une électrode de référence au calomel saturé (ECS). La cellule est munie d'une double paroi pour la circulation d'eau, ceci nous permet de travailler à température contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. Deux entrées supplémentaires réservées à l'entrée et à la sortie du gaz, d'où la possibilité de travailler sous un flux d'un gaz inerte (N_2).

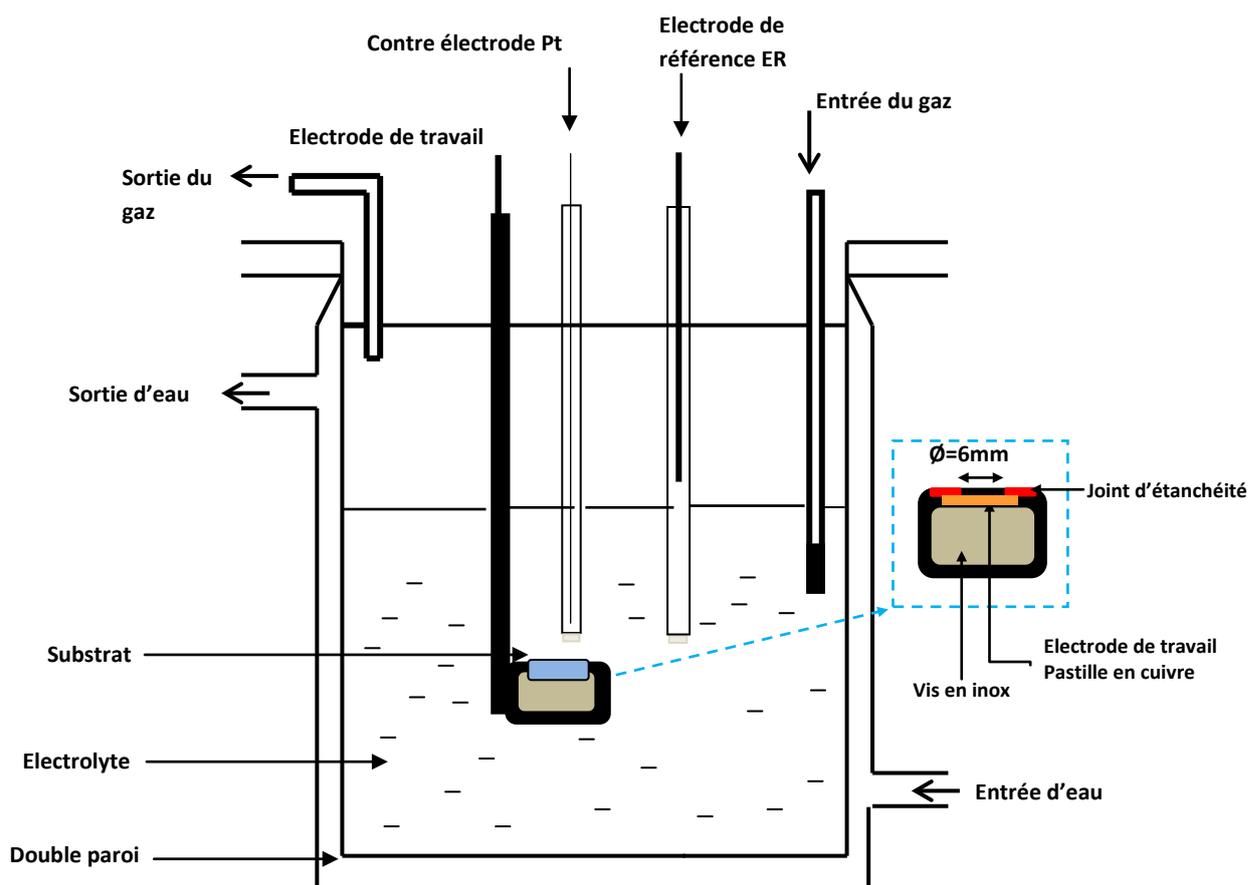


Figure III.2. Représentation schématique de la cellule d'électrolyse

III.1.1.3. Les électrodes

a. Electrode de travail

Durant notre travail trois types d'électrodes ont été utilisées : une électrode à disque tournant (*EDT*) en Au pour l'étude de la cinétique électrochimique, des pastilles en cuivre de pureté 99.9 % pour l'étude de l'électrocristallisation et le dépôt des couches minces de Bi et Mn-Bi et enfin des membranes d'alumine nanoporeuses préparées à partir des substrats d'aluminium ultras-purs (*99,999%*) qui seront utilisées comme substrats pour le dépôt des nanofils.

b. Contre électrode

Elle assure le passage du courant dans le circuit. Elle peut être en platine, en carbone, ou bien constituée du matériau que l'on cherche à déposer. Elle possède une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition des lignes de courant. Dans notre cas, nous avons utilisé une contre électrode en platine (*fil pour les dépôts et grille pour l'anodisation*). Celle-ci est plongée dans un compartiment contenant un électrolyte support, la jonction avec le bain complet est effectuée grâce à un verre fritté permettant le passage du courant.

c. Electrode de référence

Une électrode de référence a un **potentiel constant** quelles que soient les conditions de mesure. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence. Il y'a plusieurs types d'électrodes de référence. La plus couramment employée est celle au calomel saturé qui a été utilisée durant notre travail. Le potentiel standard de cette électrode est $E_{ECS} = 0.242V/ENH$ par rapport à une électrode normale à hydrogène dont le potentiel est égal à 0V.

Pour avoir des résultats reproductibles, cette électrode doit contenir des cristaux de KCl (*en excès*) et plongée dans un verre fritté contenant de l'électrolyte support, afin d'éviter toute migration d'espèces étrangères à l'intérieure de l'électrode au cours de la manipulation, ce qui permet de garder toujours son potentiel constant.

III.1 .2. Préparation des échantillons

Durant notre travail trois types d'électrodes de travail ont été utilisées.

a. L'embout en or

Avant les mesures électrochimiques, la surface de l'embout en Au est polie avec feutre imprégné de poudre d'alumine comportant des grains de 9, 6, 3,1 et 0.5 μm successivement.

Ensuite, l'électrode est dégraissée et nettoyée dans deux bains successifs de l'acétone puis de l'éthanol sous ultrasons pendant 15 minutes. Enfin, l'électrode est rincée avec de l'eau distillée. L'embout est ainsi nettoyé, entre chaque mesure, de la même manière afin d'assurer une meilleure reproductibilité des résultats.

b. Pastilles en cuivre

Les pastilles de cuivre utilisées pour le dépôt des couches minces sont de pureté (99,9 %).

Avant électrodéposition, les surfaces des substrats sont polies mécaniquement avec du papier abrasif de granulométries décroissantes (800, 1000, 2000, 4000), ensuite une deuxième étape qui consiste en un polissage de finition avec un feutre imprégné de poudre d'alumine comportant des grains de 9, 6, 3,1 et 0.5 μm .

A la fin, les échantillons sont dégraissés et nettoyés dans deux bains successifs, l'acétone et l'éthanol sous ultrasons. Ensuite les échantillons sont rincés avec de l'eau distillée et séchés.



Figure III.3. Photographie des pastilles de cuivre utilisées pour le dépôt des couches minces

c. Membranes d'alumine

Pour la préparation des membranes d'alumine nanoporeuses, nous avons utilisé des substrats d'aluminium de grande pureté (99.999 %) de surface 1cmx1cm. L'obtention d'une structure nanoporeuse très ordonnée nécessite un bon état de surface.

L'obtention d'une membrane d'alumine nécessite plusieurs étapes, tel que cela sera expliqué dans le chapitre IV partie 4 (*paragraphe IV.1 .1.3*).

Une fois que l'élaboration de la membrane terminée (*étape 6*), un dépôt d'une fine couche conductrice (*Au, Cu, Ag,...*) sous vide sur la face arrière est nécessaire afin d'avoir une membrane conductrice exploitable comme substrat pour les dépôts électrochimiques.

La **Figure III.4** présente les différentes étapes nécessaires pour la préparation des membranes d'alumine nanoporeuses.



Figure III.4. Photographie des différentes étapes à franchir pour l'élaboration des membranes d'alumine, $E=40V$, $T=17^{\circ}C$, acide oxalique 0.5 M

III .2. Techniques de caractérisation

III .2.1. Caractérisation électrochimique

Les techniques d'analyse électrochimiques peuvent être classées en deux catégories : **stationnaires** et **dynamiques**, ces méthodes permettent la connaissance des caractéristiques courant-potentiel d'une électrode solide en contact d'un électrolyte. Le principe consiste à mesurer **le courant** qui résulte d'une **réaction électrochimique** qui a lieu à l'interface électrode/solution en fonction du **potentiel appliqué** sur cette électrode ou vis et versa (*appliquer un courant et mesurer un potentiel*). Dans ce paragraphe, nous traiterons les techniques d'analyse électrochimiques utilisées dans notre travail.

III .2.1.1. voltammétrie cyclique

L'analyse voltampérométrique consiste en un balayage de potentiels $E(t)$ et le relevé de la réponse en courant. La courbe $i(E)$ ou (*intensité-potentiel*) ainsi obtenue est dite courbe de polarisation. Le balayage cyclique en potentiel de l'électrode de travail est effectué de part et d'autre du potentiel d'équilibre de celle-ci dans la solution. Lors du balayage aller, pour $E < E_{eq}$, on a apparition d'un **courant négatif** appelé **courant cathodique** qui est due au dépôt métallique ou à la réduction du proton. Et lors du balayage retour et pour $E > E_{eq}$, on a apparition d'un **courant positif** appelé **courant anodique** qui est due à l'oxydation (*dissolution*) des espèces réduites durant le balayage aller.

Les paramètres caractéristiques d'une expérience voltammétrique sont :

- La vitesse de balayage
- Le potentiel E_0 de circuit ouvert ou d'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.
- Le potentiel E_2 , imposé par l'expérimentateur.
- Le potentiel E_3 , il peut être égal au potentiel d'abandon ou supérieur à celui-ci.

Un voltampérogramme cyclique est caractérisé par, le rapport des courants de pic cathodique et anodique (I_{pc}/I_{pa}), et de l'écart des potentiels de pics ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) (*Fig. III.5*). Pour

un système réversible ($I_{pc}/I_{pa}=1$). D'autre par l'écart du potentiel entre les deux pics (ΔE_p) est un très bon diagnostic de réversibilité d'un système électrochimique, pour un comportement réversible $\Delta E_p=2,3RT/nF$ ($59/n$ mV à 25 °C). Dans ce cas le voltammogramme obtenu se caractérise par une **double symétrie** : une symétrie par rapport à l'axe des potentiels et une symétrie par rapport à la droite du potentiel de la demi-vague.

Si le rapport des intensités des (I_{pc}/I_{pa}) est différent de 1, lorsqu'une réaction chimique est couplée au transfert de charge [1] le système n'est plus réversible, ce phénomène se traduit généralement par un déplacement et un élargissement du pic cathodique ou anodique (*changement de la forme du voltammogramme*) en fonction de la vitesse du balayage. La non-réversibilité d'un système peut être mise en évidence par le calcul de l'écart entre les potentiels des pics anodique et cathodique qui est alors supérieure à 59mV à 25°C pour une réaction monoélectronique.

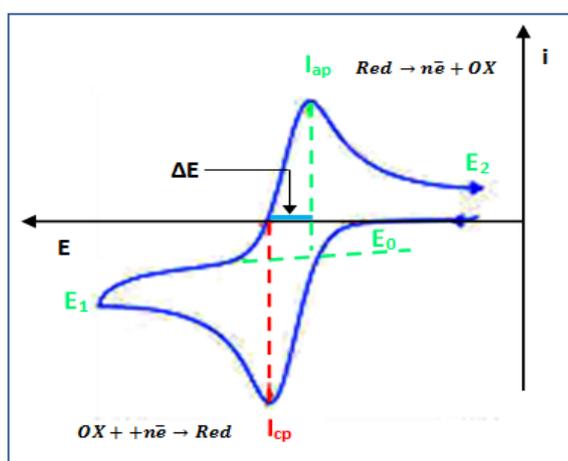


Figure III.5. Grandeurs caractéristiques d'un voltammogramme cyclique

Critère de Randles-Sevcik (influence de la vitesse du balayage)

La polarisation cathodique d'un élément qui se dépose en régime de diffusion présente un pic cathodique défini par une densité du courant (I_{pic}). Dans le cas d'un système réversible (*système Nernstien*) le potentiel du pic cathodique est indépendant de la vitesse du balayage du potentiel, ou le transfert de charge est supposé très rapide (Fig. III.6(a)), par

contre lorsque le transfert de charge est très lent la position et forme du pic cathodique dépend du potentiel (*Fig. III.6(b)*), on parle alors d'un système quasi-réversible.

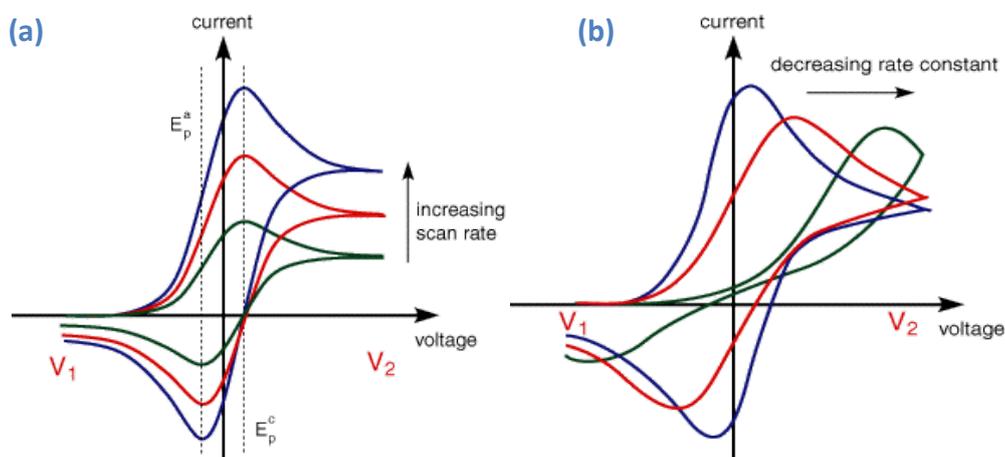


Figure III.6. Allure des voltammogrammes théoriques dans le cas d'un système (a) réversible (b) irréversible.

Dans ces deux cas le courant du pic (I_{pic}) varie proportionnellement avec la racine carrée de la vitesse du balayage (v). La variation du courant du pic cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse du balayage est donnée par la relation (*Eq III.1*) :

$$I_{pic} = 2.687 \cdot 10^5 z^{3/2} s c D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad \text{Eq III.1}$$

Où

$$I_{pic} = A \cdot v^{1/2}$$

Dans cette expression (*Eq III.1*), le courant du pic de réduction dépend aussi de la concentration de l'espèce électroactive mise en jeu. Dans ce cas il s'agit d'une diffusion simple.

z : nombre d'électrons qui apparaît dans la demi-réaction du couple Red/Ox.

S : surface de l'électrode de travail (cm^2)

c : la concentration de l'espèce en (mol/cm^3)

D : coefficient de diffusion de l'espèce (cm^2/sec)

v : vitesse de balayage du potentiel (mV/sec)

Le tracé de courant du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel est une droite, ce qui met en évidence le contrôle diffusionnel de la réaction de réduction.

III .2.1.2. voltammétrie linéaire

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, une variation de potentiel $E(t)$ linéaire et à enregistrer la réponse en courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Cette technique sera utilisée pour évaluer le comportement électrochimique du bismuth. Le potentiel initial correspond au potentiel d'abandon relevé juste après immersion de l'électrode dans la solution. La polarisation cathodique permet d'obtenir une information sur la réduction des espèces électroactives formées sur la surface de l'électrode.

Critère de Levich (influence de la vitesse de rotation)

L'exploitation des voltammogrammes linéaires à différentes vitesses de rotation de l'électrode permet de vérifier si le processus électrochimique est contrôlé par la diffusion des espèces en solution ou non. Cette méthode est utilisée dans le cas d'une **diffusion convective (non simple)**, c'est-à-dire le déplacement des ions métalliques vers l'électrode résulte de la **rotation de l'électrode** et du **gradient de concentration** qui s'établit au voisinage de l'électrode.

D'après l'équation de **Levich**, le courant limite de diffusion est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de travail.

$$I_{\text{Lim}} = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}S\omega^{1/2} \quad \text{Eq III.2}$$

Où

$$I_{\text{Lim}} = A\omega^{1/2}$$

Avec :

z : nombre d'électrons qui apparaît dans la demi-réaction du couple Red/Ox.

F : constante de faraday (96500 C/mol).

D : coefficient de diffusion de l'espèce (cm^2/sec)

ν : viscosité cinématique du solvant (cm^2/sec)

c : la concentration de l'espèce en (mol/cm^3)

S : surface de l'électrode de travail (cm^2)

ω : vitesse de rotation de l'électrode (rad/sec)

La représentation de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode est une droite qui passe par l'origine, ce qui indique le contrôle diffusionnel de la réaction de réduction (**Fig III.7(b)**).

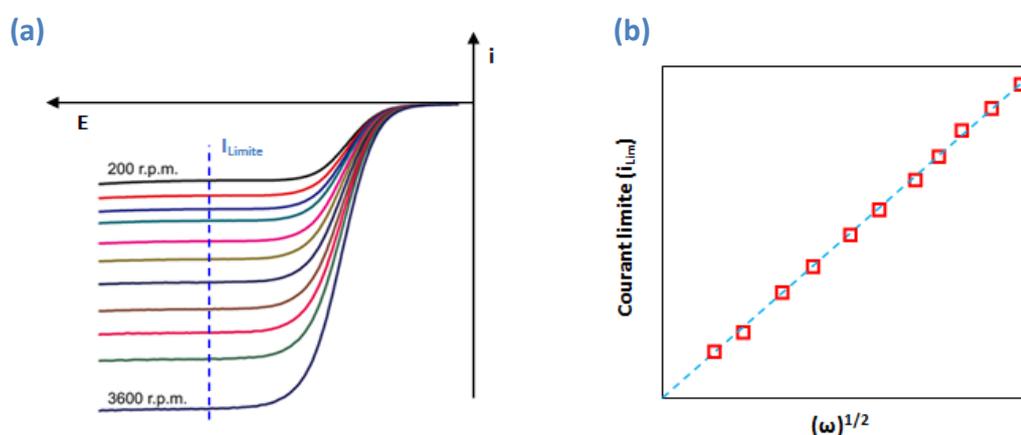


Figure III.7. (a) Voltammogrammes linéaires en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode **(b)** tracé de Levich ($i_{\text{lim}}=f(\omega^{1/2})$)

III .2.1.3. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui est classée parmi les techniques transitoires, son principe consiste, à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Une analyse des courbes $i(t)$ à différents potentiels nous permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt de notre alliage, ainsi que la vitesse de la réaction électrochimique. Par ailleurs, cette technique nous permet également de mettre en évidence les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline lors des premiers stades de dépôt.

L'analyse des premiers temps du dépôt permet de déterminer:

- Le type de la nucléation (*instantané ou progressive*)

- La nature de la croissance des germes : bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D)
- Les paramètres cinétiques (*vitesse de nucléation, coefficient de diffusion, ...*)

Dans une expérience chronoampérométrie on peut agir sur le potentiel et le temps.

III .2.2. Caractérisation physique

L'exploitation des propriétés de la matière en surface ou en volume peut être mise en évidence par les différentes techniques de caractérisations physiques. L'interaction de la matière avec un faisceau électronique ou un photon X, etc..., renseigne sur la microstructure, la texture ou encore la composition chimique du matériau analysé. Dans ce contexte, nous présenterons les différentes techniques d'analyses que nous avons utilisées durant notre travail.

III .2.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS et le MEB à effet de champ (MEB-FEG)

Le microscope électronique à balayage (*MEB*) ou SEM (*Scanning Electron Microscopy*) en anglais est une technique d'observation de la **topographie** ou du **relief des surfaces** avec une résolution importante (*quelques nanomètres dans les meilleures conditions*). Elle est basée sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage (*MEB*) consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage (*MEB*) est constitué essentiellement (*Fig. III.8*):

- *D'une source d'électrons*
- *D'une colonne maintenue sous vide secondaire*
- *D'un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs*
- *D'un porte objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions*
- *D'un détecteur qui permet d'analyser le signal émis par l'échantillon*

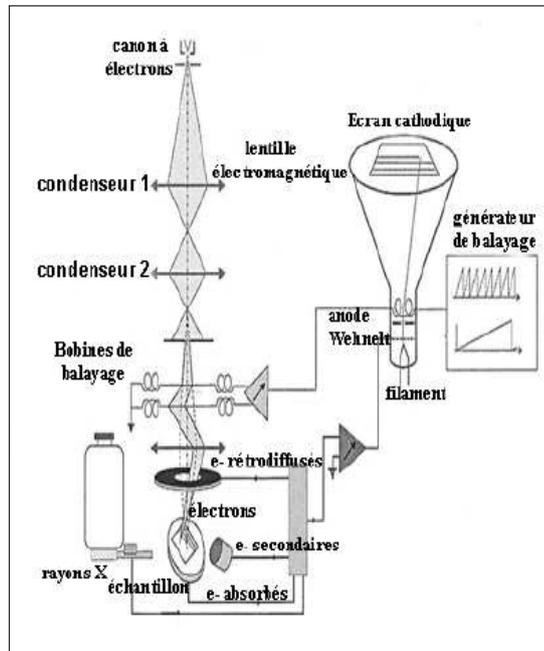


Figure III.8. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

Les images obtenues en microscopie électronique à balayage sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (*électrons secondaires et électrons rétrodiffusés*). Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (*contraste topographique résultant de l'émission des électrons secondaires*), mais aussi sur la répartition des phases en présence (*contraste de numéro atomique dit souvent contraste chimique à l'aide des électrons rétrodiffusés*). Deux types de microscopes électroniques à balayages peuvent être distingués : le MEB conventionnel et le MEB-FEG.

Dans le MEB conventionnel, le canon à électrons est constitué d'un filament de tungstène (*en forme d'épingle à cheveux*) ou des pointes de LaB6. Ces matériaux sont utilisés pour leur faible travail de sortie. Les électrons sont alors extraits par effet thermoionique : Le filament de tungstène est chauffé à environ 2700°C alors que la pointe de LaB6 est portée à une température plus faible (1500 °C).

Une nouvelle génération de microscope électronique à balayage a été développée, cette dernière peut aller jusqu'à une résolution nanométrique permettant ainsi la caractérisation des nano-objets (*nanotubes, nanofils,...*), et par conséquent mettre en lumière leurs propriétés. Ce type de microscope est appelé microscope électronique à balayage avec canon à

émission de champs ou (SEM-FEG en anglais), son principe est identique à celui du MEB classique, la seule différence réside dans le type du canon à électrons.

La particularité d'un canon à émission de champ c'est l'utilisation d'une tension d'accélération très élevée entre la cathode métallique (*pointe très fine*) et l'anode (2 000 à 7000 volts). Ce qui produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. On obtient ainsi une brillance élevée, une meilleure résolution en image et un faible courant sur l'échantillon.

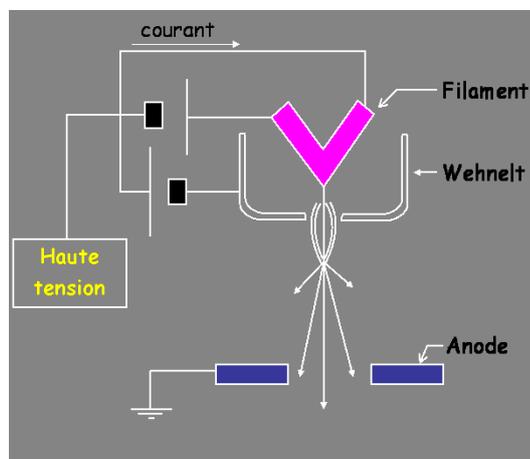


Figure III.9. Schéma d'un canon à électrons du MEB

La microanalyse X : l'analyse élémentaire de l'échantillon à partir de ses émissions de rayon X caractéristiques constitue une des méthodes d'analyse quantitatives associables au MEB. En effet, elle nous permet dans une première étape **d'identifier les éléments présents** et une analyse semi-quantitative couvrant un volume de quelques μm^3 . Il est possible aussi de déterminer la distribution des éléments analysés sur la surface de l'échantillon. Cependant certaines précautions doivent être prises lors de l'interprétation des résultats notamment lors de l'analyse quantitative.

Le volume et la profondeur à analyser (*poire d'interaction*) (Fig. III.10) dépend de la tension d'accélération du faisceau d'électrons et aussi de la densité électronique de l'élément en question, généralement lorsque la tension d'accélération augmente le volume d'interaction

augmente. À titre d'exemple lorsque l'échantillon analysé est épais, le volume réellement analysé par les RX est inférieur au volume de l'échantillon, donc on perd en résolution.

Si l'échantillon est de faible épaisseur, la profondeur d'interaction des RX dans l'échantillon est plus importante, donc le volume analysé (*volume de la poire d'interaction*) est comparable à l'épaisseur de l'échantillon donc on aura une résolution meilleure qu'un échantillon épais.

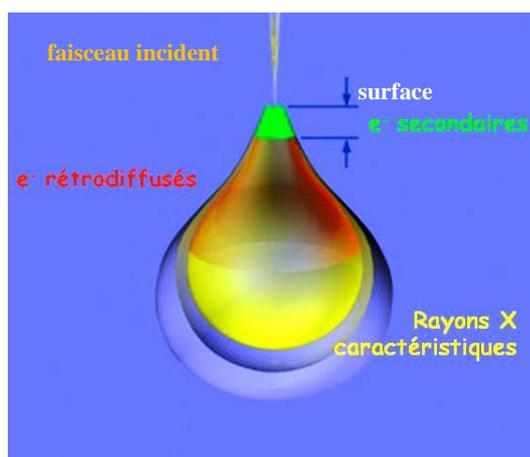


Figure III.10. Poire d'interaction, volume d'interaction électron-matière correspondant aux électrons secondaires, rétrodiffusés et aux RX

Nous avons utilisé durant notre travail deux types de microscopes électroniques à balayages : Le MEB classique de l'université de Tizi-Ouzou de type ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène couplé à un système complet de microanalyse EDS et le MEB-FEG du CMTC de l'INP de Grenoble (France) de marque ZEISS Ultra 55.

III.2.2.2. La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (*AFM*) est l'une des techniques de **caractérisation des surfaces** qui peut être appliquée aux matériaux **conducteurs** et **non conducteurs**.

L'intérêt principal de l'AFM est de pouvoir obtenir une image de la topographie de surface avec une résolution très importante (*quelques angströms dans les meilleures conditions*) ainsi qu'une valeur de la rugosité moyenne.

Le principe de la microscopie à force atomique repose sur l'interaction d'une pointe très fine et flexible (*atome du bout de la pointe*) avec les atomes constituant l'échantillon. Cette

technique s'appuie sur la détection des forces inter-atomiques de type Vander Waals qui s'exercent entre la pointe et l'échantillon, en particulier lorsque l'atome du bout de la pointe et l'atome de l'échantillon sont en face. Le balayage de l'échantillon par la pointe permet d'enregistrer l'amplitude de la déflexion de la pointe en fonction de la position X et Y, et d'obtenir une image des forces d'interactions entre la pointe et les atomes de surface.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons exploité la microscopie à force atomique afin de confirmer le mode de nucléation des couches minces Bi et Mn-Bi et faire une corrélation avec le MEB et l'étude électrochimique.

III.2.2.3. La diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (**DRX**) est une technique non destructive utilisée pour identifier **la structure cristalline** des matériaux, qu'ils soient à l'état massif, en couches minces et même sous forme de nanofils, elle permet également de déterminer les paramètres du réseau cristallin et la taille moyenne des cristallites.

La diffraction des rayons X est une technique qui est utilisée seulement dans le cas de **la matière cristallisée** (*répartition ordonnée et périodique des atomes*).

Son principe est basé sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière.

Lors de cette interaction élastique, l'intensité diffusée par chaque atome dans des directions particulières (*caractéristiques de la position des atomes dans le cristal*) est très petite, de ce fait le traitement de l'intensité diffusée se fait par la théorie cinématique. De même pour chaque atome constituant le cristal, nous nous trouvons avec un nombre infini de sources constituant des **sources cohérentes**. **Les interférences** entre ces sources conduisent à la présence de taches ou de pics d'intensité suffisamment élevée : c'est le **phénomène de diffraction** [2].

Les rayons X ainsi diffractés permettent d'enregistrer l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction, ce qui est appelé **diffractogramme**.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plan réticulaire d'indices hkl (**Fig. III.11**). La condition de diffraction vérifie la relation de **Bragg** :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad \text{Eq III.3}$$

Où

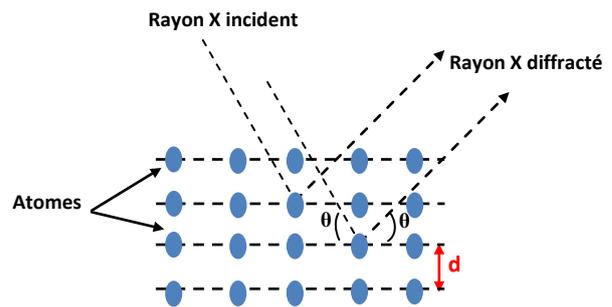
$d_{(hkl)}$: la distance entre deux plans réticulaires (Å)

θ_{in} : Angle de diffraction des rayons X (degré)

n : Ordre de la diffraction (entier naturel)

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å)

Figure III.11. Famille de plans réticulaires de distance d , sur lesquels est diffracté un faisceau de rayons X.



L'estimation de la taille moyenne des cristallites est effectuée à l'aide de la relation de **Scherrer** :

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq III.4}$$

Dans ce cas, le pic de diffraction le plus intense est pris en considération pour le calcul de la taille des cristallites.

Avec :

D : la taille moyenne des cristallites

λ : longueur d'onde des rayons X

β : la largeur à mi-hauteur

K_F : facteur de forme ($K=0.9$ pour les cristallites isotropes ou quasi-isotropes)

θ_d : angle de diffraction en radian (*position du pic considéré*)

La comparaison des positions des raies expérimentales de diffraction avec les positions théoriques des fiches ASTM (*American Society of Testing Materials*) permet d'identifier les phases et les structures cristallographiques. Elle permet également d'obtenir une indication sur la texture et la taille de grains. A titre d'exemple, le diffractogramme du substrat utilisé pour le

dépôt des couches minces Mn-Bi (*Cuivre polycristallin de structure cubique à faces centrées*) est présenté sur la **Figure III.12**.

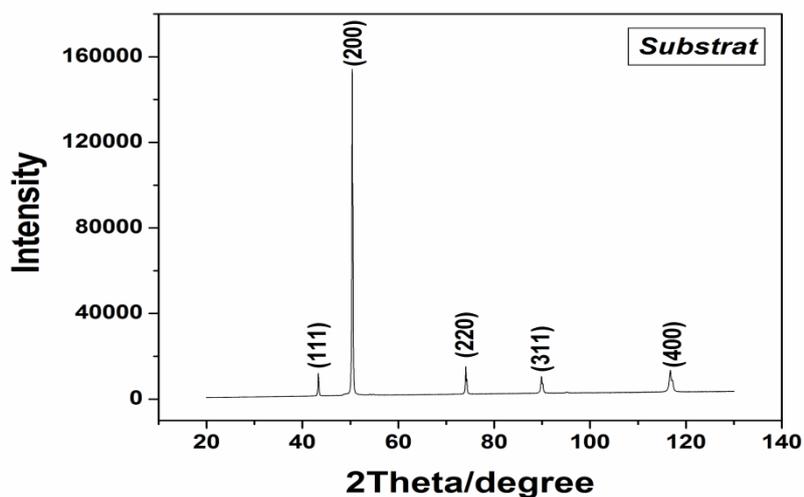


Figure III.12. Diffractogramme du substrat de cuivre.

Les films MnBi et Bi ont été analysés par diffraction de rayons X (DRX) avec un diffractomètre possédant une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de 1,54056 Å et fonctionnant en configuration θ - 2θ . C'est le diffractomètre du CMTC de l'INP de Grenoble (France) de marque X'Pert PRO MPD PANalytical.

III. 3. Conclusion

Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées durant notre travail : dans une première partie nous avons présenté la technique d'élaboration électrochimique avec une description des différents composants de l'appareillage, dans une seconde partie nous avons décrit les techniques de caractérisation électrochimiques et physiques à travers quelques définitions et l'intérêt qu'elles présentent ainsi que les informations qu'elles peuvent fournir.

Bibliographie

[1] Allen J.BARD, *Electrochimie Principes, Méthodes et Applications*, MASSON, Paris (1983)

[2] R.Ouahes, *Éléments de Radiocristallographie*, office des publications universitaires, deuxième édition, Alger, (1995).

Chapitre IV :

Résultats expérimentaux

IV.1. Choix du bain électrolytique	96
IV.2. Cinétique électrochimique	98
IV.3 . Nucléation et croissance de Bi et du système Mn-Bi	134
IV.4. Elaboration et caractérisation des couches minces de Mn-Bi	183
IV.5. Elaboration et caractérisation des nanofils de Bi et Mn-Bi.....	207

Chapitre IV :

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus durant notre travail de thèse. Ce chapitre comporte quatre parties. La première partie est relative à la cinétique électrochimique de dépôt du bismuth, du manganèse et du système Mn-Bi. Une seconde partie est consacrée à l'étude de l'électrocristallisation du Bi et Mn-Bi sur un substrat de cuivre, une troisième partie est destinée à l'élaboration et à la caractérisation des films minces Mn-Bi électrodéposés sur du cuivre et enfin dans une dernière partie nous présenterons les résultats préliminaires relatifs à l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses et à l'électrodéposition des nanofils de Bi et Mn-Bi.

Partie I :

*Etude de la cinétique de
dépôt de Bi, Mn et Mn-Bi*

IV.1. Choix du bain électrolytique

Pour mieux comprendre et cerner les conditions d'électrodéposition du système Mn-Bi, nous avons effectué une série de mesures électrochimiques en utilisant les différentes techniques d'analyses électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique et la voltammétrie linéaire. Dans un premier temps nous avons commencé par la cinétique électrochimique de chacun des deux éléments pris séparément. Nous avons également établi les diagrammes d'équilibre thermodynamique relatifs aux différentes zones de stabilité des complexes de bismuth et de manganèse en milieu nitrate et sulfate respectivement en fonction de la concentration en nitrates et en sulfates. Les potentiels thermodynamiques de Nernst ont par la suite été calculés.

Le bain électrolytique que nous avons utilisé se caractérise par la présence de quelques additifs tels que l'acide borique qui joue le rôle d'un **tampon** permettant de fixer le pH de la solution [1,2]. Le sulfate d'ammonium qui est utilisé à la fois comme agent **complexant** pour éviter la **précipitation de Mn et Bi** et également comme électrolyte support pour améliorer **la conductivité** du bain. Le bismuth étant plus **noble** que le manganèse c'est-à-dire son potentiel standard est plus **électropositif** ($E_{0 \text{ Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.308 \text{ V/ENH}$), il est donc introduit en faible quantité pour éviter un dépôt trop riche en bismuth. Le rapport des concentrations est fixé à **$[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}] = 400$** .

Le premier problème rencontré au cours de notre travail était de trouver un bain approprié pour le dépôt simultané du Mn et Bi, sachant que ces deux éléments se caractérisent par leur forte immiscibilité. Pour obtenir un bain stable permettant de maintenir les deux ions métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} simultanément en solution, il nous a fallu déterminer les concentrations en sels de manganèse et de bismuth ainsi que le pH de la solution et la concentration optimale du sulfate d'ammonium.

La première démarche expérimentale de notre travail a consisté à préparer plusieurs bains avec différentes concentrations en sulfate d'ammonium et un même rapport de

concentration $[Mn^{2+}]/[Bi^{3+}] = 400$. Pour chaque bain, différentes valeurs du pH de la solution ont été testées dans un domaine où le bain était stable (*solution soluble*).

Durant notre travail deux bains ont été testés, le premier bain testé est un bain mixte sulfate-citrate contenant le tartrate de sodium comme agent complexant. L'ajout du tartrate de sodium a permis de maintenir les deux ions métalliques en solution sur une large gamme du pH. L'étude de la cinétique d'électrodéposition du système Mn-Bi par voltammétrie cyclique en fonction du pH de la solution et la concentration du tartrate de sodium a montré la présence de trois pics de dissolution: un pic relatif à la dissolution du manganèse, un pic relatif à la dissolution du bismuth et un troisième pic (*intermédiaire entre les deux*) que nous avons attribué aux hydroxydes du manganèse, vu qu'il se présente sous plusieurs formes d'oxydation. Notons que les dépôts obtenus dans ce bain sont de couleurs noires, ce qui est signe que les films sont oxydés, ce qui nous a amené à abandonner ce bain (*voir annexe 2*).

Le deuxième bain testé est un bain mixte sulfate-nitrate avec le même rapport de concentration que le premier. Contrairement au premier bain, nous n'avons pu obtenir un bain stable que sur une gamme très limitée en pH, néanmoins l'étude de la cinétique d'électrodéposition du système Mn-Bi par voltammétrie cyclique a montré la présence seulement de deux pics de dissolution correspondants au manganèse et au bismuth. Effectivement les films obtenus dans ce cas sont de couleurs grises contrairement à ceux obtenus dans le bain sulfate-citrate, par conséquent nous avons choisi de retenir ce deuxième bain pour l'électrodéposition du système Mn-Bi. La composition de ce bain est donnée dans le **Tableau IV.1**, la concentration en sulfate d'ammonium mentionnée dans ce tableau est celle retenue pour le dépôt de Mn-Bi.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique. L'application d'un potentiel de dépôt de manganèse entraîne le dépôt du bismuth ce qui donne lieu donc à une co-déposition du système Mn-Bi.

Composition	Mol/l	g/l
MnSO ₄	0.4	67.60
Bi(NO ₃) ₃	10 ⁻³	0.48
H ₃ BO ₃	0.5	30.91
(NH ₄) ₂ SO ₄	2.5	330.35

Tableau IV.1. Composition du bain utilisé pour le système Mn-Bi.

IV.2. Cinétique électrochimique :

IV.2.1. Réduction du proton :

La réduction des ions H⁺ (*proton*) constitue un phénomène secondaire et inévitable lors du processus d'électrodéposition, plus particulièrement dans le cas de l'alliage Mn-Bi, ou la codéposition de ce système se fait à des potentiels très cathodiques, il est donc intéressant de caractériser l'évolution de cette réaction dans l'électrolyte support (*sans les cations métalliques*), ce qui nous permettra de mettre en évidence la contribution de ce phénomène lors de l'élaboration de l'alliage Mn-Bi et d'autre part de voir l'effet de la concentration en sulfates d'ammonium sur l'évolution de cette réaction.

L'étude de la cinétique électrochimique du dépôt de l'alliage Mn-Bi (*voir ci-dessous*) nous a emmené à travailler à pH 2.3. Le calcul du potentiel thermodynamique de Nernst donne alors :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{OH}^+/\text{H}_2} - 0.06 \text{ pH}$$

Ce qui donne : $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.38 \text{ V/ECS}$

La Figure IV.1 (a) présente la caractéristique courant-tension de la réduction des ions H⁺ dans l'électrolyte support (*pH 2.3*), en présence et en absence du sulfate d'ammonium.

Notons que cette série d'essais est réalisée en fixant la borne cathodique à $E=-1.8$ V/ECS. Ces voltammogrammes sont obtenus sur une électrode à disque tournant (EDT) avec embout en Au. La vitesse de rotation de l'électrode et la vitesse du balayage du potentiel sont fixées respectivement à 250 rpm et 20 mV/s.

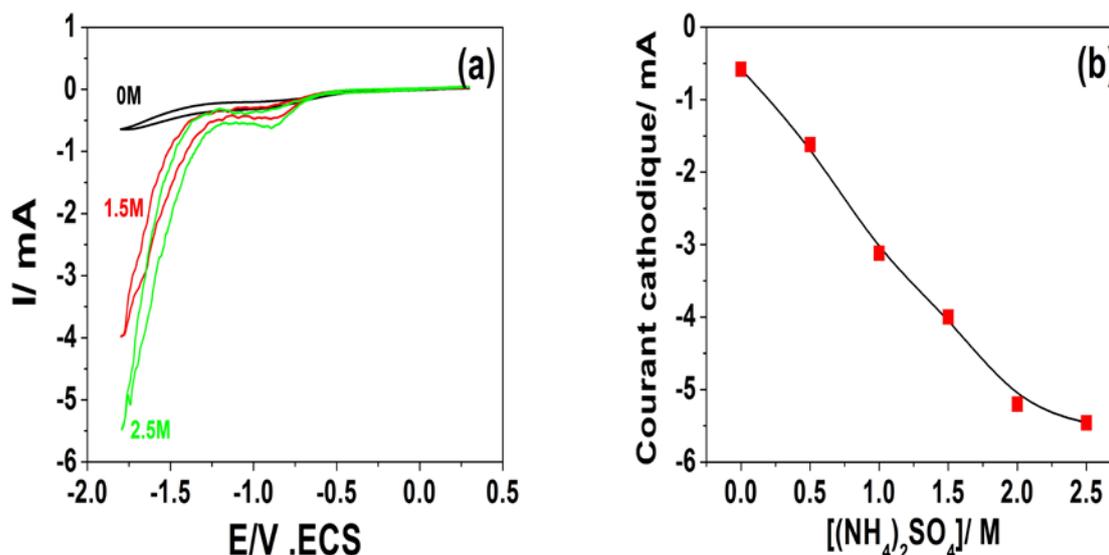
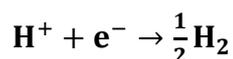
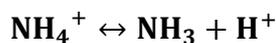


Figure IV.1. (a) Voltammétries cycliques d'oxydo-réduction des protons H^+ en fonction de la concentration en sulfates d'ammonium **(b)** courant de réduction des ions H^+ en fonction de la concentration en sulfate d'ammonium à $E = -1.8$ V/ECS ; $pH=2.3$, $0.5M H_3BO_3$

Sur la **Figure IV.1 (a)**, on peut noter que la réduction des ions H^+ commence environ à partir de $E=-0.375$ V/SCE, qui est en bon accord avec le potentiel calculé par la loi de Nernst. D'autre part, cette Figure montre une différence importante de courant de réduction selon la concentration de $(NH_4)_2SO_4$ utilisée. En effet on note un courant cathodique assez important en présence de 2.5M de $(NH_4)_2SO_4$ ($I=-5.46mA$) comparé à celui enregistré en absence de cet additif ($I=-0.57mA$), ceci est due probablement à une forte décharge des ions H^+ . La **Figure IV.1 (b)** montre clairement l'augmentation du courant de réduction de l'hydrogène avec l'augmentation du sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique. Dans ce cas, on peut dire que la présence du sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique

augmente la **conductivité du bain** mais favorise aussi la **réduction de l'hydrogène** (Fig. IV.1(b)) par la décharge des ions ammonium. Ce phénomène peut être représenté par les réactions suivantes :



IV.2 .2. Cinétique électrochimique du bismuth

Le bismuth est le premier constituant du bain qui permet de préparer les alliages Mn-Bi. Pour la préparation des solutions électrolytiques utilisées pour les dépôts de bismuth (*pour avoir des cations Bi^{3+}*), 10^{-3} M /L de nitrate de bismuth pentahydraté $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ de pureté 99.98% sont dissous en milieu acide.

IV.2 .2.1. La chimie du bismuth

Le bismuth de numéro atomique 83 et de configuration électronique s^2p^3 est un élément du groupe V_A du tableau périodique. Il peut donc être présent en solution sous la forme d'espèces de degré (+III) ou (+V). Cependant, seul l'état (+III) permet l'obtention des solutions concentrées en cet élément.

Vu sa taille et sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide en solution aqueuse qui se caractérise par les couples suivants [3] :



Le bismuth apparait comme un élément stable dans le diagramme d'équilibre E-pH en milieu aqueux acide avec la formation d'ions Bi^{3+} , BiOH^{2+} et BiO^+ en fonction du pH (Fig IV.2). En milieu très basique le bismuth se présente sous forme d'espèce dissoute de degré +V (BiO^{3-}). Pour une bonne stabilité des solutions et afin d'éviter la précipitation du bismuth et favoriser la formation des espèces Bi^{3+} , il est nécessaire de travailler en milieu très acide. Par contre, le bismuth est très peu soluble en milieu neutre ou basique. Pour maintenir cette forme en milieu non acide, il est nécessaire de travailler en milieu complexé.

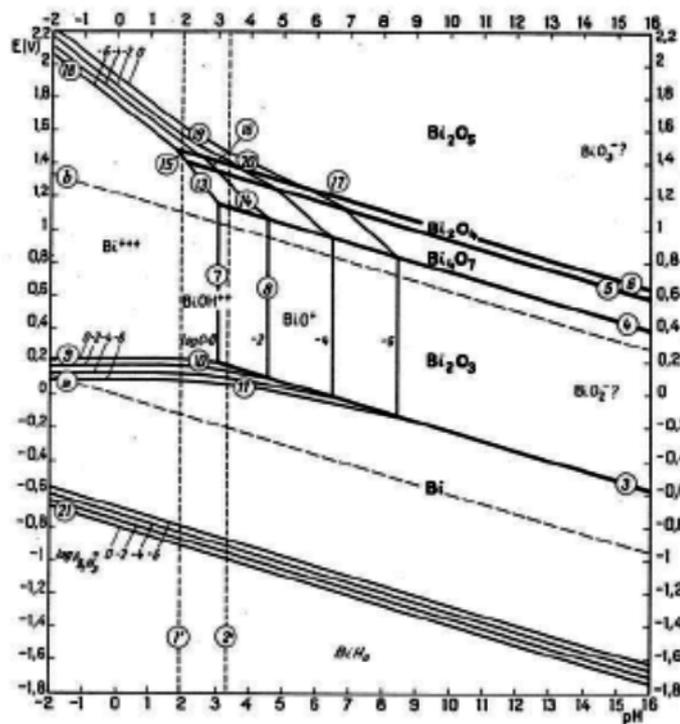


Figure IV.2. Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C [3]

a. Distribution des espèces électroactives de bismuth dans un bain nitrate

Pour mettre en évidence les différentes espèces de bismuth qui peuvent se former en fonction de la concentration en nitrate dans le bain, nous avons calculé et tracé le diagramme de distribution des différentes espèces complexées de bismuth en fonction de pNO_3 (Fig IV.3). Le détail des calculs se trouve en annexe 3.

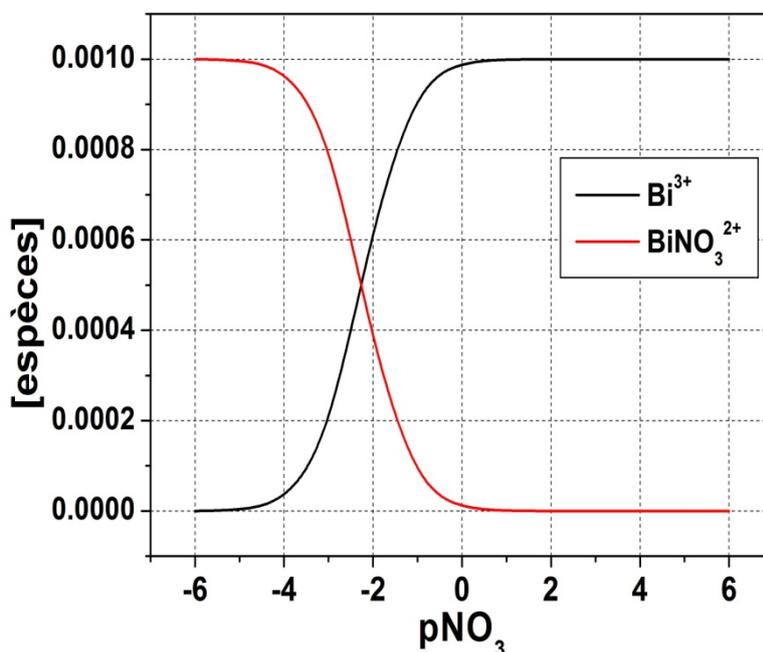


Figure IV.3. Diagramme de distribution des espèces électroactives de bismuth dans un bain nitrate

Dans le diagramme $[espèce]=f(pNO_3)$ deux cas distincts peuvent être notés : pour de faibles valeurs de pNO_3 (*solution concentrée en nitrate*) le Bi(III) se trouve sous forme d'ions complexés $BiNO_3^{2+}$ qui sont majoritairement présents pour des pNO_3 inférieure à -5. Pour une valeur de pNO_3 supérieure à 0 (*solution moins concentrée en nitrate*) le bismuth se trouve sous forme d'ions Bi^{3+} . Pour des valeurs intermédiaires en pNO_3 le bismuth peut se présenter sous les deux formes $BiNO_3^{2+}$ et Bi^{3+} .

La concentration totale en NO_3^- dans le bain utilisé est de $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ ce qui donne un pNO_3 de **2.52**, pour cette valeur on voit bien sur le diagramme précédent que l'espèce Bi^{3+} prédomine. Les cations Bi^{3+} sont donc libres dans le bain.

b. Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst :

Compte tenu du fait que l'espèce prédominante est le Bi^{3+} on peut déterminer le potentiel thermodynamique du couple Bi^{3+}/Bi dans nos conditions de travail :

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = E^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Bi}^{3+}]}{[\text{Bi}]}$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = E^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} + \frac{0.06}{3} \log[\text{Bi}^{3+}]$$

$$E^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.3\text{V}/\text{ENH}$$

$$E^0_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = 0.058\text{V}/\text{ECS}$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}} = -0.002\text{V}/\text{ECS}$$

IV.2 .2.2. Etude voltampérométrique

L'élaboration de bismuth par voie électrochimique a été largement rapportée dans la littérature, vu les différentes propriétés qu'il présente (*Voir Tableau 1.2*). La chimie relative à l'élément bismuth impose de travailler avec des solutions suffisamment acides (*pH inférieurs ou égale à 2*) pour éviter au maximum la précipitation de cet élément, donc les bains électrolytiques à base de bismuth doivent contenir impérativement des agents tampons comme l'acide borique. Ce dernier est connu comme étant un stabilisateur du pH.

L'analyse de la cinétique électrochimique de dépôt du bismuth est effectuée en utilisant la voltammétrie cyclique.

La préparation du bain d'électrolyse du Bi a posé un petit problème car le bismuth se dissout difficilement dans la solution. Pour cette raison, le choix de la valeur du pH était très critique pour maintenir les ions Bi^{3+} en solution. En effet un environnement très acide est nécessaire pour maintenir les ions Bi^{3+} en solution.

La **Figure IV.4** présente un voltammogramme cyclique de la réaction d'oxydoréduction du couple Bi^{3+}/Bi obtenu sur une électrode en Au à partir d'un bain nitrate contenant les sels de bismuth. Dans ce cas, nous avons fixé la borne cathodique à un potentiel $E=-0.8\text{V}/\text{ECS}$. La vitesse de balayage du potentiel et la vitesse de rotation de l'électrode sont respectivement : $20\text{mV}/\text{s}$ et 250rpm . La concentration en sulfate d'ammonium est fixée à $2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le pH de la solution à 2.3 .

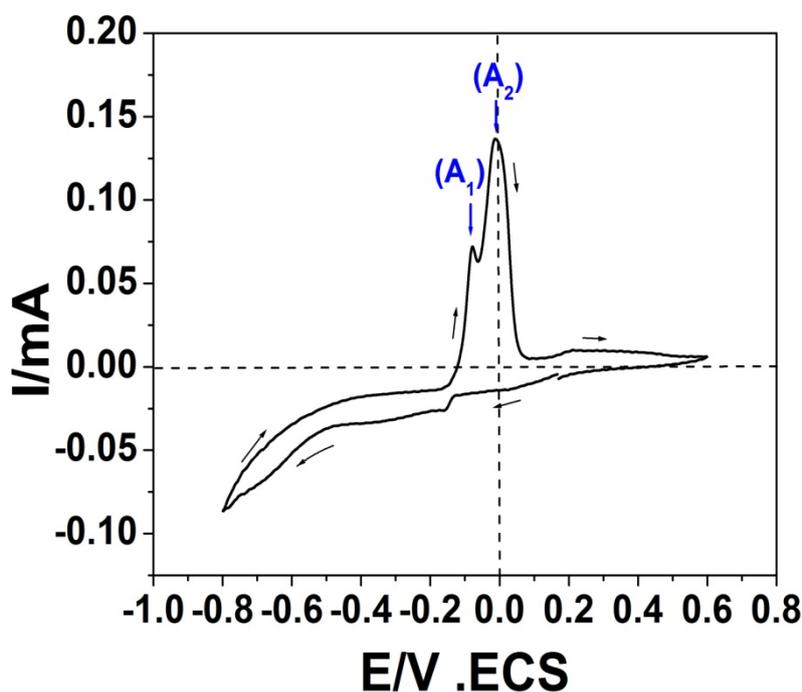
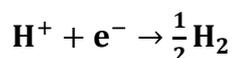


Figure IV.4. Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction du couple Bi^{3+}/Bi .
 $\text{pH}=2.3$, 10^{-3}M Bi^{3+} , $2.5\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0.5\text{M H}_3\text{BO}_3$

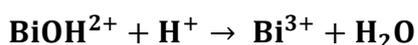
En partant du potentiel de circuit ouvert de l'électrode ($E = 0.2V/ECS$) et en balayant dans le sens des potentiels cathodiques, on note un courant cathodique négligeable pouvant être attribué à la décharge des premiers germes de bismuth sur l'embout en Au.

Dans l'intervalle de potentiel E $[-0.15, -0.5V/ECS]$ on peut noter un palier de courant traduisant le dépôt de Bi en régime limite de diffusion.

Au-delà de $E = -0.5 V/ECS$, on observe une augmentation rapide du courant de réduction traduisant simultanément le dépôt massif de Bi et la réduction des ions H^+ selon les réactions suivantes :



Au balayage retour, deux pics de dissolution du bismuth (A_1) et (A_2) ont été observés aux environs de $E_1 = -0.08V/ECS$ ($pic(A_1)$) et $E_2 = -0.01V/ECS$ ($pic(A_2)$) correspondant à la dissolution de Bi et probablement de $BiOH^{2+}$ respectivement selon les réactions :



En effet la formation des hydroxydes de bismuth est très possible dans cette gamme de pH selon le diagramme de **Pourbaix** (voir *Figure IV.2*) [3,4].

IV.2 .2.3. Etude de la cinétique de dépôt du bismuth en fonction du pH

Pour mieux comprendre l'origine de l'apparition des deux pics de dissolution du bismuth, nous avons effectué une série de mesures électrochimiques en fonction du pH de la solution. La vitesse du balayage est de 20mV/s. La borne cathodique est fixée à $E = -0.8V/ECS$ et la vitesse de rotation de l'électrode est de 250 rpm.

La **Figure IV.5** présente le tracé de la partie anodique des voltammogrammes cycliques d'oxydoréduction du couple Bi^{3+}/Bi en fonction du pH de la solution (*Evolution du pic de dissolution de bismuth en fonction du pH*). L'apparition de ces pics est la conséquence de la formation d'un dépôt de bismuth lors du balayage cathodique.

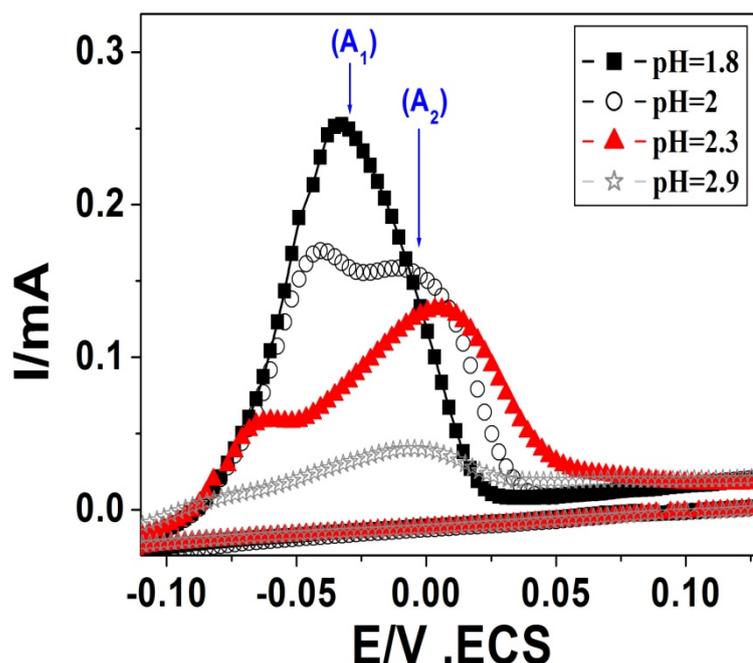


Figure IV.5. Partie anodique des voltammétries cycliques de Bi en fonction du pH, 10^{-3} M Bi , $2.5 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$

D'une manière générale, on peut noter que l'intensité et la forme des pics de dissolution du bismuth dépend considérablement du pH de la solution. En effet à un pH=1.8 la partie anodique de voltammogramme met en évidence la dissolution d'un seul pic de bismuth (*pic A₁*). À un pH=2, on enregistre l'apparition de deux pics (*A₁*) et (*A₂*) correspondant à la dissolution de Bi et BiOH^{2+} (*voir le diagramme de Pourbaix Fig IV.2*). À des pH plus élevés (*2.3 et 2.9*) l'intensité du premier pic (*A₁*) diminue alors que celle du deuxième pic (*A₂*) augmente,

autrement dit dans cette gamme de pH on favorise plutôt la formation BiOH^{2+} par rapport au Bi.

De cette étude, il ressort que le dépôt de bismuth dépend considérablement de l'acidité du bain électrolytique (*du pH de la solution*). D'ailleurs lorsque nous effectuons des mesures en voltammétrie cyclique à différentes bornes cathodiques (*Fig IV.6*) nous remarquons également l'évolution des intensités des pics A_1 et A_2 en fonction de la borne cathodique : Lorsque la borne cathodique est de -0.8 V/ECS , le pic A_2 est plus intense que le pic A_1 , mais au fur et à mesure que la borne cathodique diminue, le pic A_2 diminue jusqu'à presque disparaître à $E = -0.3 \text{ V/ECS}$ où la réduction du proton est pratiquement inexistante. Cette évolution montre bien que la réaction de réduction du proton doit induire une augmentation du pH interfacial et par conséquent la formation des hydroxydes de bismuth sur la surface de l'électrode.

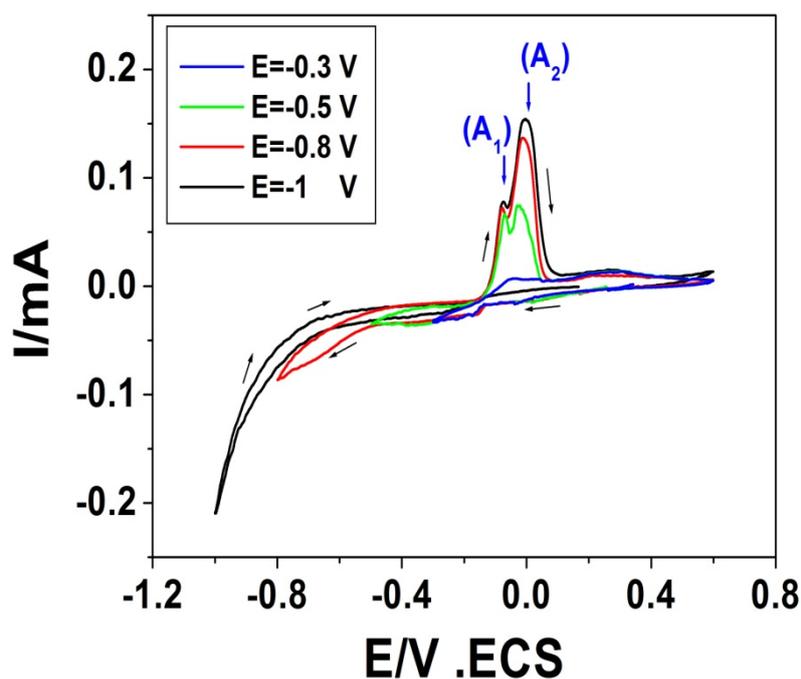


Figure IV.6. Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction du couple Bi^{3+}/Bi à différentes bornes cathodiques. $\text{pH}=2.3$, $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$, $2.5 \text{ M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$

IV.2 .2.4. Evolution du rendement cathodique du dépôt de bismuth

Le calcul du rendement cathodique du dépôt de bismuth est effectué à partir des voltammogrammes de l'oxydoréduction du couple Bi^{3+}/Bi . La méthode consiste en un calcul du rapport de l'air des pics cathodiques et anodiques qui correspondent respectivement à la charge cathodique totale (*dépôt de bismuth et évolution de l'hydrogène*) et à la charge anodique dite charge massique correspondant à la masse réellement déposée. Notons que cette méthode est approximative, vu que le dépôt ne se dissout pas complètement de la surface de l'électrode.

Le calcul de rendement est effectué en retraçant les courbes voltammétriques en fonction du temps (*connaissant la vitesse de balayage*) et en calculant les charges anodiques et cathodiques: (*Figure IV.7*).

$$R(\%) = \frac{Q_a}{Q_c} \times 100$$

Avec :

$$Q = \int I dt$$

Q_a : la charge anodique (*l'intervalle de temps est pris entre le début et la fin du pic de dissolution*)

Q_b : la charge cathodique ou la charge totale (*l'intervalle de temps est pris du début de l'apparition d'un courant cathodique jusqu'à la limite de la borne cathodique*).

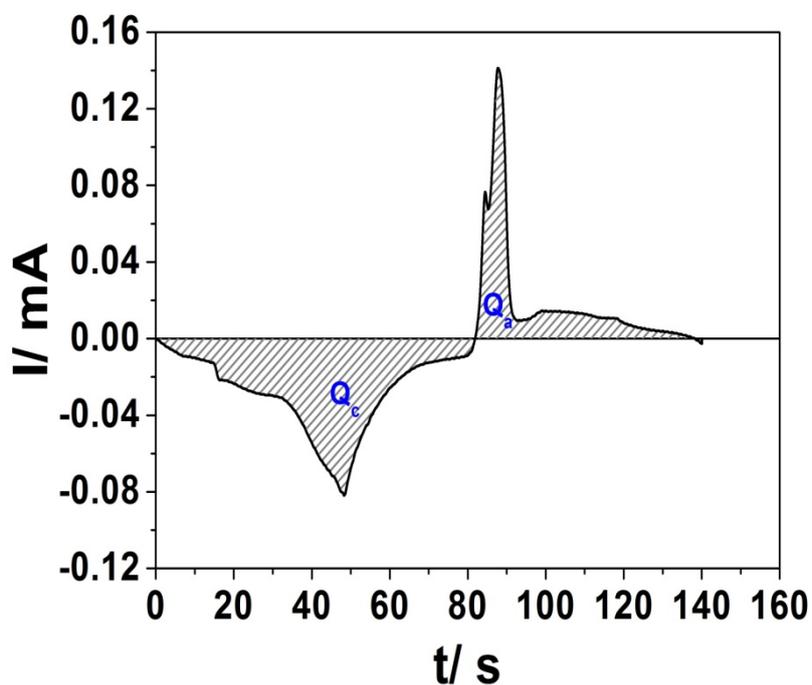


Figure IV.7. Tracé du courant en fonction du temps correspondant à la Figure IV.4

La Figure IV.8 (a,b) montre l'évolution du rendement de bismuth en fonction du potentiel et du pH de la solution.

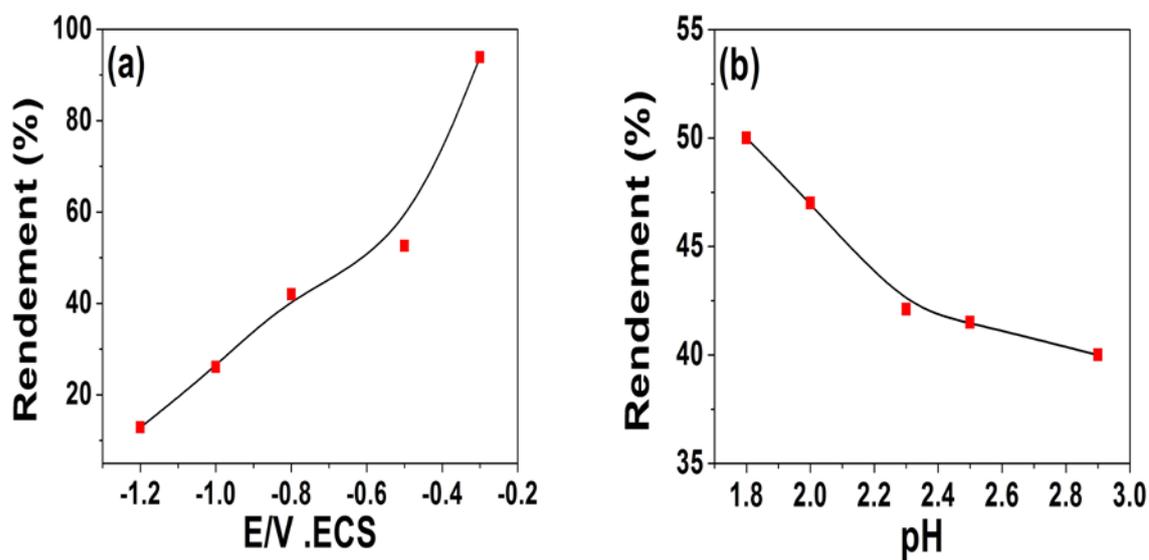


Figure IV.8 Evolution du rendement cathodique du dépôt de bismuth en fonction (a) potentiel à $pH= 2.3$ (b) du pH . $E=-0.8V/ECS$, $10^{-3} M Bi$, $2.5 M(NH_4)_2SO_4$; $0.5M H_3BO_3$

La **Figure IV.8 (a,b)** met en évidence l'évolution du rendement relatif à la réaction de dépôt du bismuth en fonction du potentiel cathodique et du pH de la solution. Sur la **Figure IV.8(a)**, on peut noter que le rendement de dépôt du bismuth diminue lorsque le potentiel tend vers des valeurs négatives, en effet le rendement passe de **94 %** pour $E=-0.3V/ECS$ à **13 %** lorsque $E=-1.2 V/ECS$, ce qui indique que la réduction du bismuth n'est pas vraiment affectée par l'évolution de l'hydrogène à faibles potentiels, cette réaction devient de plus en plus importante à des potentiels plus cathodiques. On note également que le rendement de dépôt du bismuth dépend aussi de l'acidité du bain (**Fig IV.8(b)**). A titre d'exemple, pour la borne cathodique de $-0.8V/ECS$ le rendement est de **50%** à un $pH=1.8$ et diminue à **40%** pour un $pH= 2.9$.

IV.2.2 .5. Critère de Levich

L'étude de la cinétique électrochimique du dépôt de bismuth par voltammétrie cyclique (**Fig IV.4**) a montré la présence d'un palier de courant qui peut être attribué au courant limite de diffusion.

Pour mettre en évidence ce phénomène et comprendre le mécanisme de dépôt du bismuth une série de mesures de la réduction du bismuth par des voltammétries linéaires a été réalisée à différentes vitesses de rotation de l'électrode. Notons que cette série de mesures a été effectuée pour une vitesse de balayage de $2mV/s$ et pour une borne cathodique limite de $-0.6 V/ECS$ (**Fig. IV.9**).

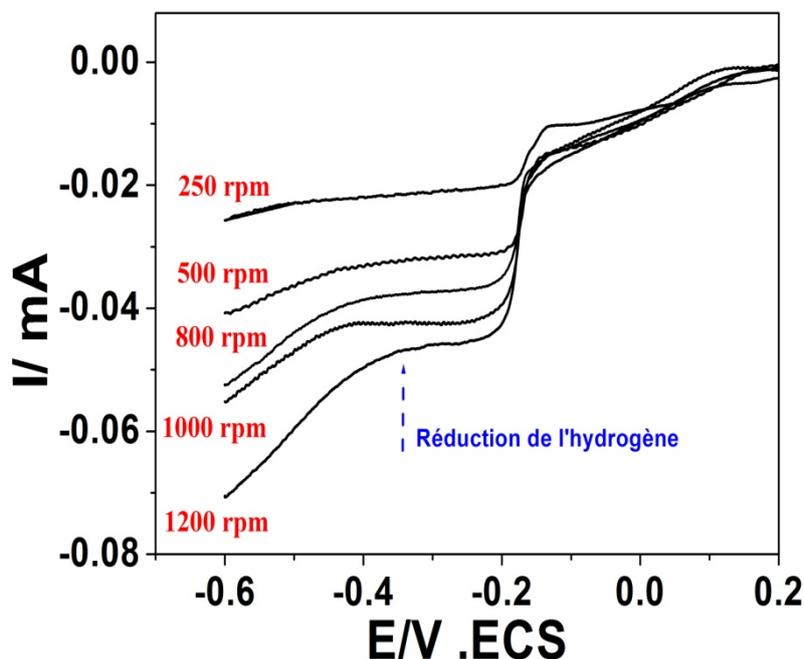


Figure IV.9. Voltammétries linéaires de la réduction du bismuth à différentes vitesses de rotation de l'électrode. $V_b=2$ mV/s, $E=-0.6$ V/ECS.

L'analyse des différents voltammogrammes obtenus à différentes vitesses de rotation de l'électrode montre une augmentation de la valeur du courant du palier de réduction avec la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui indique que le processus de la réduction des ions Bi^{3+} est favorisée par l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode (*augmentation de l'apport de la matière vers l'électrode*). Néanmoins on distingue deux principales régions en potentiel, une région où le courant est quasiment constante ($E < -0.4$ V/ECS), signe d'une vitesse de dépôt constante. Cette étape caractérise probablement la réduction des ions Bi^{3+} sous un régime diffusionnel. Une autre région ($E > -0.4$ V/ECS) où le courant évolue légèrement en fonction du potentiel à cause de la réaction supplémentaire de la réduction des ions H^+ .

D'autre part, le tracé du courant limite (i_{lim}) (*pris à un potentiel de -0.25 V/ECS où l'évolution de l'hydrogène est pratiquement inexistante*) en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation

de l'électrode (Fig IV.10) est une droite qui passe par l'origine. Ce qui confirme que le processus de réduction de bismuth est contrôlé par diffusion [23].

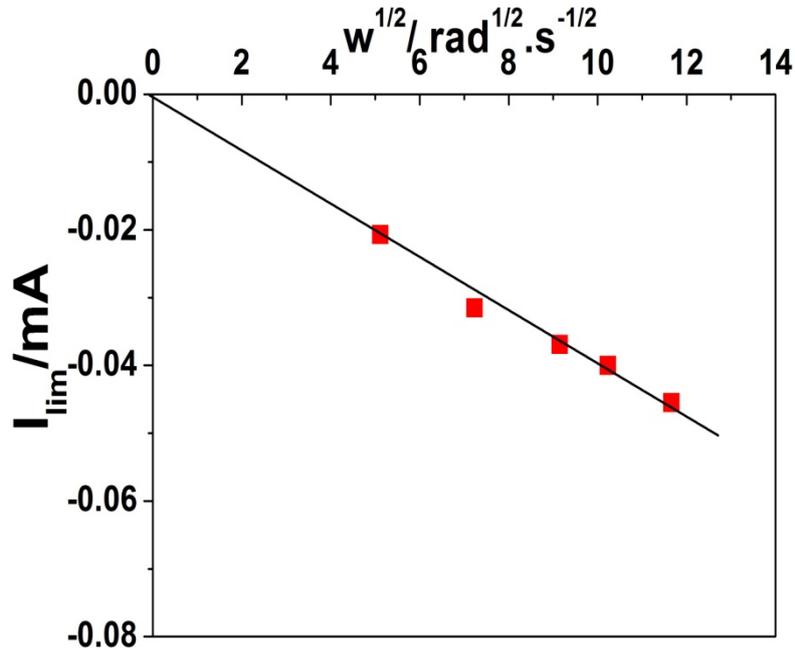


Figure IV.10. Tracé du courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode dans 10^{-3} M Bi, 2.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.5M H_3BO_3 . pH=2.3.

La pente de cette droite permet de remonter au coefficient de diffusion du bismuth autrement dit à la vitesse avec laquelle se déplacent les ions Bi^{3+} du plein bain vers l'électrode de travail, selon la relation de **Levich** donnée par :

$$I_{Lim} = 0.62zFD^{2/3}\nu^{-1/6}S\omega^{1/2}$$

Notons que le calcul du coefficient de diffusion D a été effectué à différentes températures du bain d'électrolyse (20°C à 70 °C). La **Figure IV.11** ci-dessous montre que coefficient de

diffusion est assez stable jusqu'à 40 °C ($\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et il augmente rapidement à partir de 50 °C.

De ce fait une fluctuation de la température autour de l'ambiante n'aura pas un grand impact sur la mobilité des ions Bi^{3+} dans le bain.

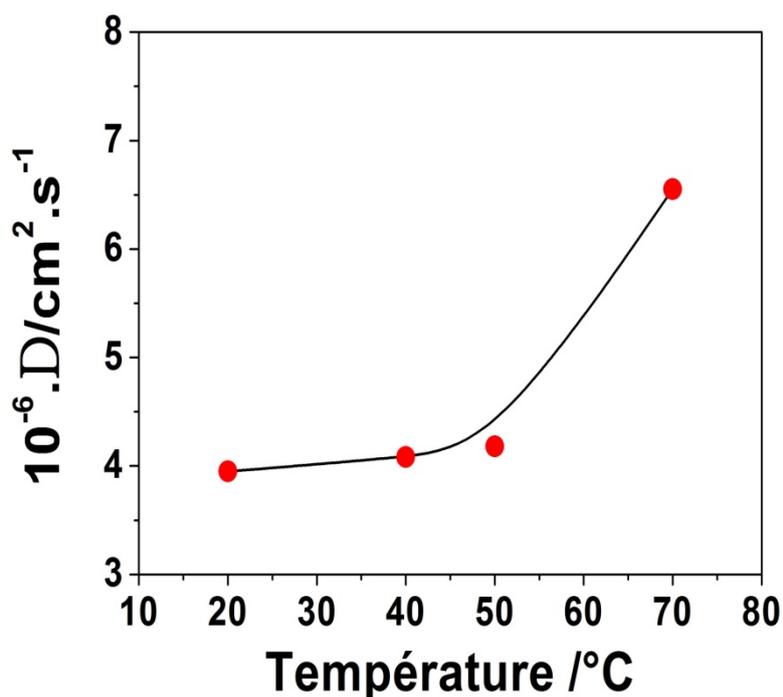


Figure IV.11 .Coefficient de diffusion des ions Bi^{3+} en fonction de la température du bain

Par ailleurs on doit remarquer ici que le transport de matière dans le cadre de ce calcul résulte de la diffusion et de la convection. La diffusion est liée au gradient de concentration. La convection est liée au mouvement macroscopique de la solution à travers la rotation de l'électrode.

IV.2.3. Cinétique électrochimique du manganèse

Le manganèse est le deuxième élément du bain qui permet la préparation des alliages Mn-Bi. Pour avoir des ions Mn^{2+} dans le bain, 0.4 mol.L^{-1} de sulfate de manganèse monohydraté ($MnSO_4 \cdot 1H_2O$) de pureté 99.5% sont dissous en milieu acide pour la préparation des solutions.

IV.2.3.1. La chimie du manganèse

Tout comme le bismuth, le manganèse de numéro atomique 25, fait partie de la colonne VIIB du tableau périodique des éléments. La configuration électronique du manganèse est $[Ar]3d^5 4s^2$. Les états de valence du manganèse les plus couramment rencontrés sont +II, +III, +IV, V, VI et +VII.

Selon le diagramme d'équilibre E-pH (*Fig. IV.12*), le manganèse apparaît comme un élément stable dans un milieu aqueux acide ($pH < 7$) avec la formation d'ions Mn^{2+} et MnO_4^- . Par ailleurs, on peut remarquer que les Mn^{2+} prédominent pour cette gamme de pH à faible potentiel alors que l'ion MnO_4^- est présent à des potentiels d'oxydoréduction élevés (*pour une large gamme de pH*).

En milieu basique ($pH > 7$) le manganèse se présente sous forme d'espèces dissoutes MnO_4^- , MnO_4^{2-} et $Mn(OH)_3^-$.

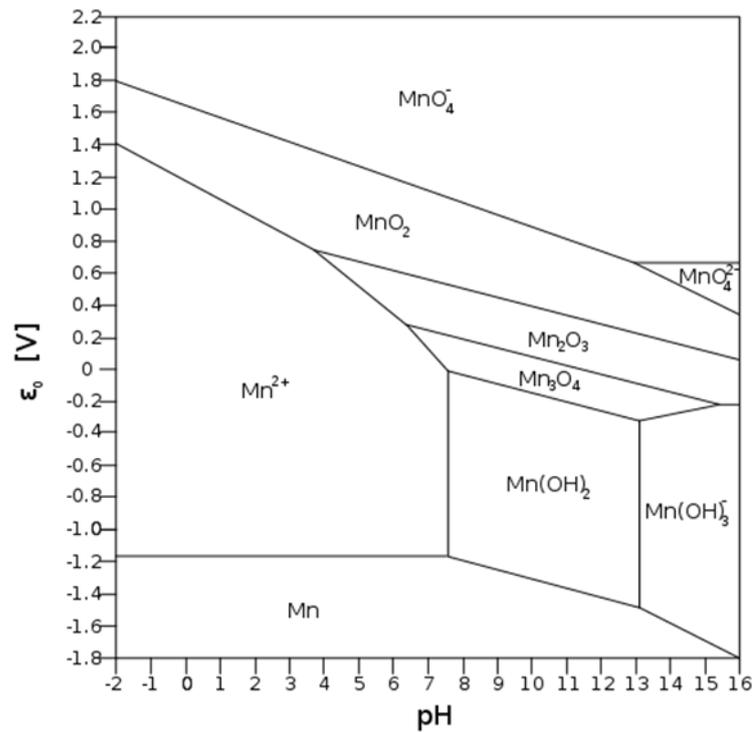


Figure IV.12. Diagramme d'équilibre tension-pH du système manganèse-eau à 25°C [3]

a. Distribution des espèces électroactives de manganèse dans un bain sulfate

De la même manière que le bismuth, nous avons calculé et tracé le diagramme de distribution des espèces électroactives de manganèse dans un bain sulfate (Figure IV.13) (le détail des calculs se trouve en annexe 3). Dans ce cas deux espèces seulement sont susceptibles de se former : Mn^{2+} et $MnSO_4$.

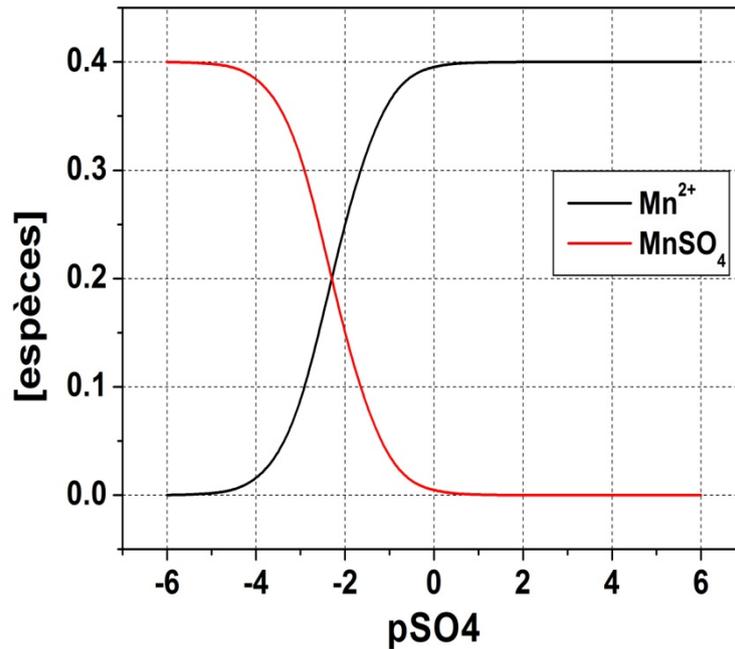


Figure IV.13. Diagramme de distribution des espèces électroactives de manganèse dans un bain sulfate

La **Figure IV.13** montre nettement la présence de deux régions distinctes en fonction de la concentration en sulfate dans le bain électrolytique. Pour des solutions concentrées en sulfate (*faibles valeurs de $pSO_4 < -4.5$*) on favorise la formation des espèces $MnSO_4$ par contre, pour des solutions moins concentrées en sulfates (*valeurs élevés $pSO_4 > 0$*) on favorise plutôt la formation des cations Mn^{2+} . Notons que pour des valeurs intermédiaires de pSO_4 ($-4.5 < pSO_4 < 0$), il y'a formation des deux espèces. La concentration totale en SO_4^{2-} dans le bain utilisé dans notre travail est de 2,9 M correspondant à $pSO_4 = -0,46$, de ce fait l'espèce libre Mn^{2+} prédomine.

b. Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst :

Suite à l'étude précédente, et compte tenu du fait que l'espèce Mn^{2+} prédomine dans nos conditions opératoires, le potentiel thermodynamique d'équilibre peut être déterminé comme suit dans nos conditions de travail :

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = E^0_{Mn^{2+}/Mn} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Mn^{2+}]}{[Mn]}$$

Soit

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

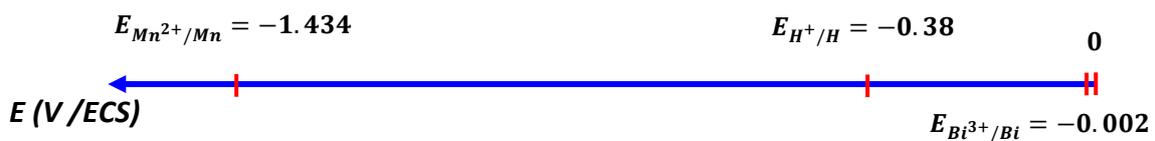
$$E^0_{Mn^{2+}/Mn} = -1.18V/ENH$$

$$E^0_{Mn^{2+}/Mn} = -1.422V/ECS$$

D'où

$$E_{Mn^{2+}/Mn} = -1.434V/ECS$$

Ce qui donne l'échelle ci-dessous des potentiels thermodynamiques pour toutes les espèces présentes dans le bain complet :



IV.2 .3 .2. Etude voltampérométrique

L'électrodéposition du manganèse et ses alliages ont été largement étudiées. Le manganèse est le métal le moins noble ($E_{Mn^{2+}/Mn} = -1.18 \text{ V/SHE}$) obtenu par électrolyse, par conséquent son élaboration par voie électrochimique est relativement très délicate [5]. En effet, la réduction de Mn^{2+} est toujours accompagnée par un dégagement d'hydrogène qui induit un très faible rendement de dépôt cathodique, ce qui rend le dépôt électrolytique de Mn et de ses alliages en solution aqueuse très complexe [6]. Le dépôt de manganèse est également facilement oxydé [7].

Selon plusieurs auteurs l'addition du sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique peut empêcher la précipitation des hydroxydes de manganèse au cours de l'électrodéposition et améliorer la conductivité de la solution [8,9]. D'autre part, la présence du sulfate d'ammonium est indispensable pour faire croître des dépôts de manganèse avec une bonne couverture de la surface du substrat [9]. L'utilisation de sels d'ammonium comme additifs sont rapportés pour augmenter le rendement de dépôt du Mn (II) et agir comme un agent tampon du pH [10-12].

Dans les sections suivantes nous allons étudier la cinétique de dépôt de l'élément manganèse. Plus précisément nous allons mettre en évidence la contribution du sulfate d'ammonium sur le processus de dépôt de cet élément. Pour se faire, nous avons effectué une étude cinétique sur une électrode à disque tournant en présence et en absence de cet additif.

L'étude cinétique de dépôt de manganèse est effectuée en utilisant les mêmes techniques utilisées pour le bismuth.

Contrairement au bismuth, la préparation du bain électrolytique de Mn n'a posé aucun problème. Le manganèse se dissout facilement dans la solution, pour une large gamme du pH, mais un environnement de travail très acide s'impose au cours de la codéposition des deux éléments Mn et Bi (*voir la section suivante*).

La **Figure IV.14** présente les voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction du manganèse obtenus sur l'embout en Au de l'électrode à disque tournant (EDT) (250 rpm)

dans une solution de sulfate de manganèse, en absence et à différentes concentrations de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La vitesse du balayage est de 20 mV/s.

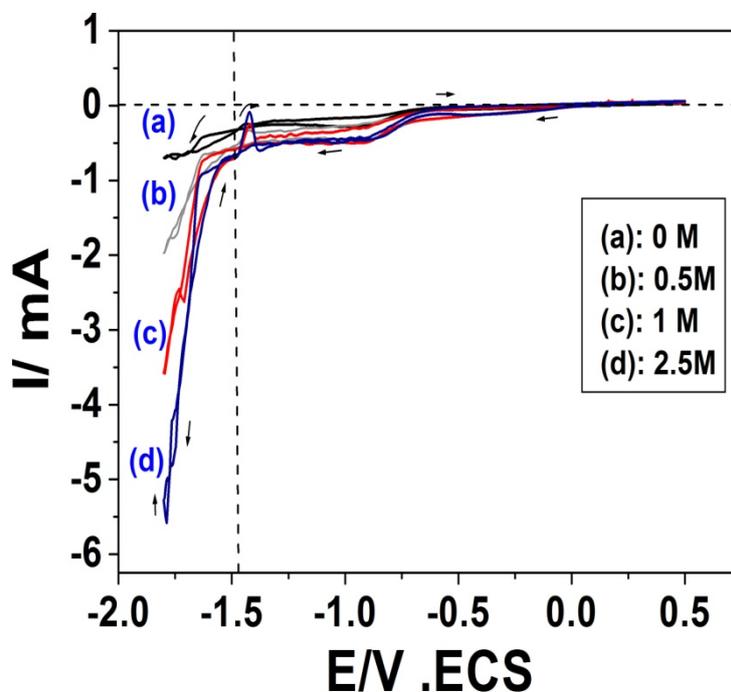
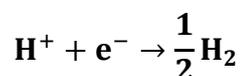
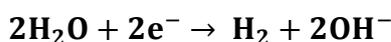
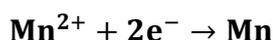


Figure IV.14. Voltammétrie cyclique d'oxydo-réduction de manganèse. $\text{pH}=2.3$, 0.4 M MnSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ variable, $0.5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$

Comme il a été indiqué dans la section précédente, la présence du sulfate d'ammonium est essentielle pour obtenir un dépôt électrolytique du manganèse avec un bon rendement.

En l'absence du sulfate d'ammonium (*Fig IV.14 courbe a*), en partant du potentiel d'équilibre ($E_{i=0} = 0.18 \text{ V/ECS}$) en direction des potentiels cathodiques aucun courant significatif n'a été observé jusqu'à un potentiel d'environ -0.6 V/ECS où un faible palier de réduction correspondant à la réduction de protons est observé. À $-1,62 \text{ V/ECS}$ une légère augmentation du courant est observée, ce qui est attribué à la fois à la réaction de décharge de protons, la réduction H_2O et peut être la réduction du manganèse dans cette gamme de potentiel. Au balayage retour un pic de dissolution de très faible intensité, apparaît à $E = -1.42 \text{ V/ECS}$, il pourrait être lié à la dissolution du Mn (*ce qui est en bon accord avec le calcul du potentiel thermodynamique de Nernst*).

Dans le cas des solutions contenant du sulfate d'ammonium, un palier du courant de réduction plus élevé est bien visible entre -0.6V/ECS et -1.3V/ECS suivi d'une augmentation plus importante du courant attribué à la fois à la réduction des ions H⁺ et à la réduction de H₂O. Au delà de -1.62V/ECS on observe une augmentation significative du courant qui peut être attribuée à la fois à la réduction du manganèse, H₂O et à la réduction de l'hydrogène, selon les réactions ci-dessous :



Dans le balayage retour, un pic de dissolution de faible intensité lié à la dissolution du manganèse est observé dans ce cas à -1.42V/ECS. Son intensité augmente avec l'augmentation de la concentration en sulfate d'ammonium (voir la *Figure IV.15(b)*). Nous notons également que **ce courant du pic de dissolution du manganèse a une valeur négative** en raison de la réduction des ions H⁺ et H₂O qui ont toujours lieu dans cette gamme de potentiel de sorte que la dissolution d'une petite quantité du Mn déposée sur la surface de l'électrode ($\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$) ne sera pas en mesure de ramener le courant vers une valeur positive ($I_{\text{réduction H}^{+}} > I_{\text{oxydation Mn}}$).

La présence du sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique joue un rôle important dans la cinétique du dépôt de manganèse. En effet, en l'absence du sulfate d'ammonium, la formation probable des hydroxydes de manganèse peut expliquer la très faible intensité du pic de dissolution du Mn sur le voltammogramme. Des résultats similaires en utilisant un bain chlorure et sulfate ont été également rapportés précédemment dans la littérature [13]. L'introduction d'ions ammonium dans le bain a permis d'éviter la formation de ces hydroxydes de manganèse. Mais ceux-ci ont également provoqué une augmentation du

courant d'hydrogène qui peut être associé à la dissociation des ions NH_4^+ selon la réaction suivante:



Ces deux effets expliquent l'apparition d'un pic de dissolution avec une valeur de courant négative.

La formation des ions H^+ lors de l'introduction d'une grande quantité de NH_4^+ dans le bain a déjà été rapportée par d'autres auteurs [8,14], ce que nous avons aussi constaté lors de la caractérisation de l'électrolyte support (*Fig IV.1(b)*). Mais dans notre cas, nous ne pouvons pas réduire la concentration du sulfate d'ammonium sans provoquer la précipitation du bismuth dans le bain complet Mn-Bi (*voir la section Mn-Bi*).

IV.2 .3.3. Evolution du rendement du dépôt de manganèse

Pour mieux voir l'effet du sulfate d'ammonium et le pH de la solution sur la cinétique d'électrodéposition du manganèse, nous avons effectué un calcul du rendement cathodique du dépôt de manganèse, en utilisant la méthode décrite précédemment pour le bismuth.

Pour cela, nous avons étudié en plus de l'effet de la concentration en sulfate d'ammonium (*partie précédente*) et l'effet du pH de la solution sur la cinétique d'électrodéposition du manganèse.

La **Figure IV.15 (a et b)** présente le tracé du courant de réduction et l'intensité du pic de dissolution du manganèse en fonction de la concentration du sulfate d'ammonium.

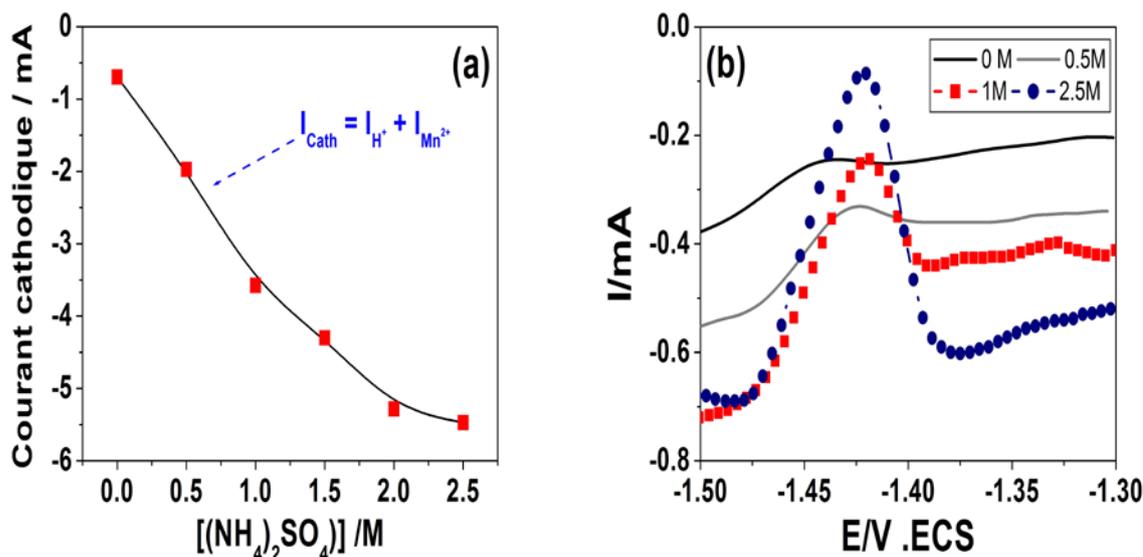


Figure IV.15. (a) Evolution du courant cathodique de manganèse à $E=-1.8\text{V/ECS}$, **(b)** pic de dissolution de Mn en fonction de la concentration en sulfate d'ammonium. 0.4 M MnSO_4 , $0.5\text{ M H}_3\text{BO}_3$, $\text{pH}=2.3$

Sur la **Figure IV.15 (a)** on peut noter que le courant total correspondant à la réduction des ions métalliques Mn^{2+} et du proton H^+ augmente d'une façon presque linéaire avec la concentration en sulfate d'ammonium, jusqu'à 2M où la valeur du courant se stabilise par la suite, en effet la valeur du courant cathodique passe de ($I=-0.69\text{mA}$) en absence du sulfate à ($I=-5.47\text{mA}$) en présence de 2.5 M en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Cet effet, peut être attribué simultanément à l'augmentation du courant de réduction des ions H^+ déjà constaté lors de la caractérisation de l'électrolyte support (**Fig IV.1**) et aussi à la réduction du manganèse. En-effet, on remarque que l'intensité et l'aire du pic de dissolution du manganèse (**Fig IV.15(b)**) augmente avec la concentration en sulfate d'ammonium, ce qui confirme l'hypothèse précédente. La **Figure IV.16** représente les différents voltammogrammes obtenus en fonction du pH de la solution. Nous avons également représenté sur la **Figure IV.17 (a,b)** l'agrandissement de la partie anodique pour mieux voir l'évolution du pic de dissolution.

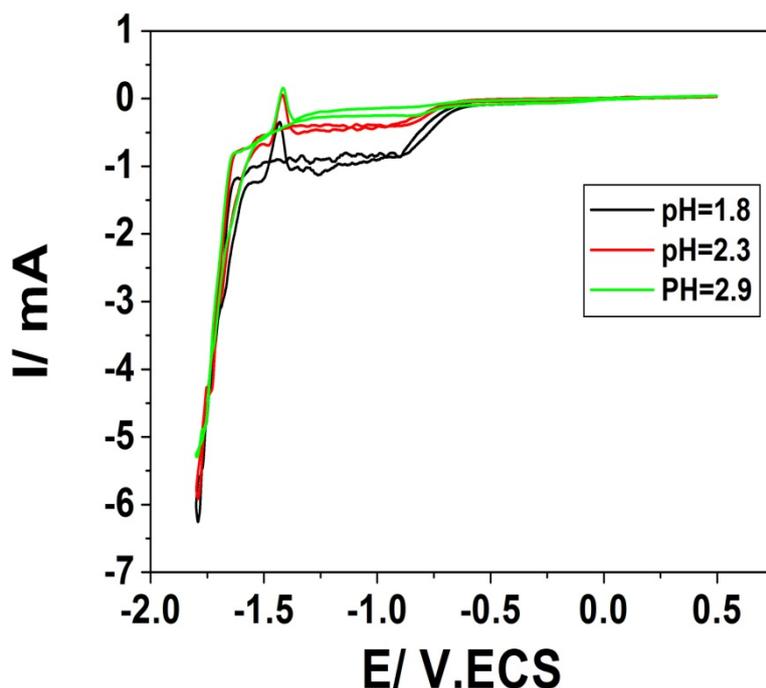


Figure IV.16. Voltammogrammes de l'oxydo-réduction du manganèse à différents pH de la solution, 0.4 M $MnSO_4$, 2.5 M $(NH_4)_2SO_4$

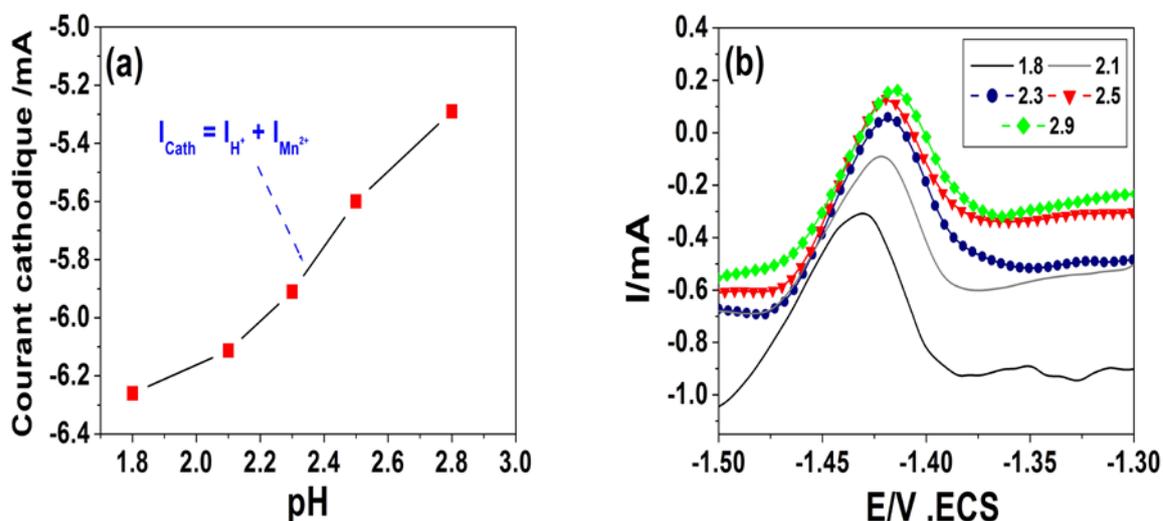


Figure IV.17. (a) Evolution du courant cathodique de réduction du manganèse (b) pic de dissolution de Mn en fonction du pH. $E = -1.8V/ECS$, 0.4 M $MnSO_4$, 0.5 M H_3BO_3 , 2.5 M $(NH_4)_2SO_4$

La Figure IV.17(a) montre que le courant total de réduction augmente avec les pH acides, ce qui est prévisible par le fait que la réduction du proton est favorisée par des pH plus acides,

d'autre part on peut constater sur la **Figure IV.17(b)** l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution du manganèse avec l'augmentation du pH (*pH basique*), vu que la décharge de l'hydrogène est plus lente dans ce cas par rapport à celle du manganèse, ce qui permet de favoriser le dépôt massif de Mn.

Le calcul du rendement du manganèse en fonction de la concentration en sulfate d'ammonium et du pH de la solution est représenté sur la **Figure VI.18**.

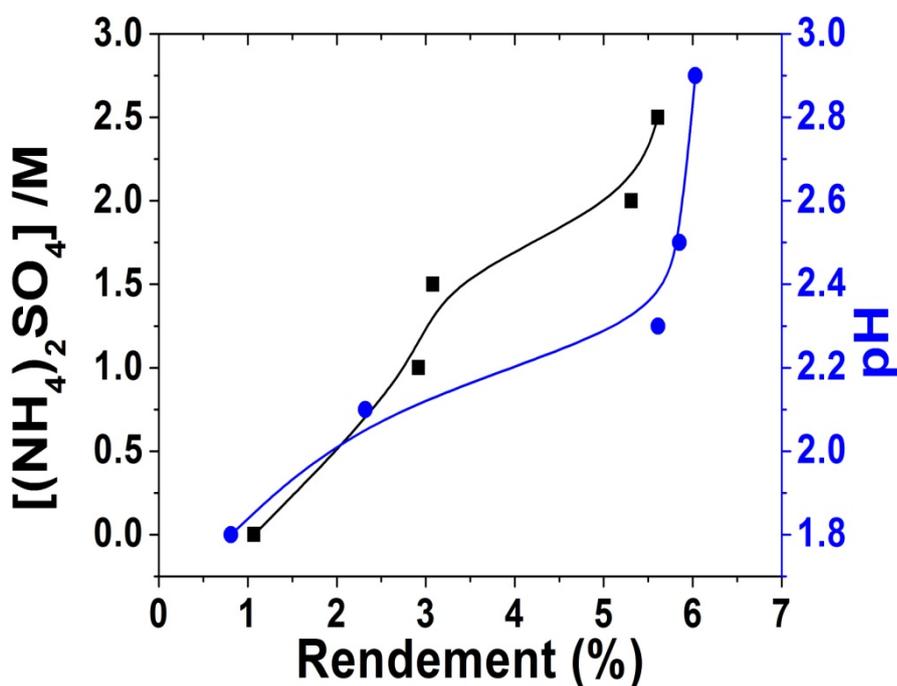


Figure IV.18. Evolution du rendement de dépôt cathodique du manganèse en fonction du pH de la solution à 2.5 M $(NH_4)_2SO_4$ et de la concentration en sulfate d'ammonium. $E=-1.8V/ECS$, 0.4 M $MnSO_4$, 0.5M H_3BO_3

La **Figure IV .18** montre que le rendement du manganèse augmente en fonction du pH de la solution qui passe de **0.81%** à $pH=1.8$ à **6.03%** pour $pH=2.8$, ce qui est prévisible par le fait que la réduction de l'hydrogène diminue à des pH croissants. D'autre part, l'ajout du sulfate d'ammonium dans le bain électrolytique a permis d'augmenter ce rendement, en effet il passe de **1.07%** en absence de cet additif à **5.61%** en présence de **2.5M** de $(NH_4)_2SO_4$.

Néanmoins les valeurs du rendement relatives à l'électrodéposition du manganèse restent très faibles.

À travers cette étude, on peut noter que les valeurs de rendement obtenues dans ce cas sont nettement inférieures à celles du bismuth ce qui justifie le choix d'une concentration très faible en bismuth pour éviter d'avoir des dépôts trop riches en cet élément.

IV.2 .4. Cinétique électrochimique du système Mn-Bi

Dans les sections précédentes, nous avons étudié la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément ; à travers cette étude, nous avons pu déterminer les gammes de potentiels caractéristiques de dépôt du bismuth et également du manganèse ainsi que celle correspondante à leurs potentiels de dissolution. Par ailleurs, cette étude nous a permis aussi de cerner le comportement électrochimique de Mn et Bi en fonction du pH et de la concentration en sulfate d'ammonium, ce qui nous permettra par la suite de mieux comprendre la cinétique de dépôt du système Mn-Bi dans le bain complet. Dans cette partie nous nous proposons d'explorer la possibilité de la co-déposition des deux éléments en question à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate et de déterminer une gamme de potentiels et de pH de la solution ainsi que la concentration du bain en sulfate d'ammonium pour laquelle la co-déposition des deux éléments est possible.

L'étude de la cinétique d'électrodéposition du couple Mn-Bi dans un bain mixte contenant les ions Mn^{2+} et Bi^{3+} a mis en évidence certaines difficultés liées à la différence de solubilité et à la cinétique d'électrodéposition des deux éléments Bi et Mn. A titre d'exemple le bismuth se dissout à des pH très acides, D'où la nécessité de commencer par une étude de la cinétique d'électrodéposition du Mn-Bi en fonction du pH et de la concentration du sulfate d'ammonium. Pour se faire plusieurs bains ont été préparés à différentes concentrations en sulfate d'ammonium tout en faisant varier simultanément le pH de la solution, afin d'avoir une solution stable. Cette dernière étude a montré que les concentrations optimales de $(NH_4)_2SO_4$ sont de **2 M** et **2.5M** et une gamme de **pH** allant de **1.5** jusqu'à **2.9** pour lesquelles on a pu maintenir les deux ions métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} en solution. L'étape

suivante consiste en la caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique du comportement des couples Mn^{2+}/Mn et Bi^{3+}/Bi dans le bain complet.

IV.2 .4.1. Etude voltampérométrique

La **Figure IV .19** présente les voltammogrammes correspondant à la réaction d'oxydoréduction des couple Mn^{2+}/Mn et Bi^{3+}/Bi , en fonction du pH, obtenus sur un embout en Au de l'électrode à disque tournant (*EDT*) dans le bain complet de composition : 0.4M $MnSO_4$, 10^{-3} M $Bi(NO_3)_3$, 2.5M $(NH_4)_2SO_4$, 0.5 H_3BO_3 . La vitesse de rotation de l'électrode et le balayage du potentiel sont fixées à 250 rpm et 20mV/s respectivement. La borne cathodique est fixée à $E=-1.8V/ECS$.

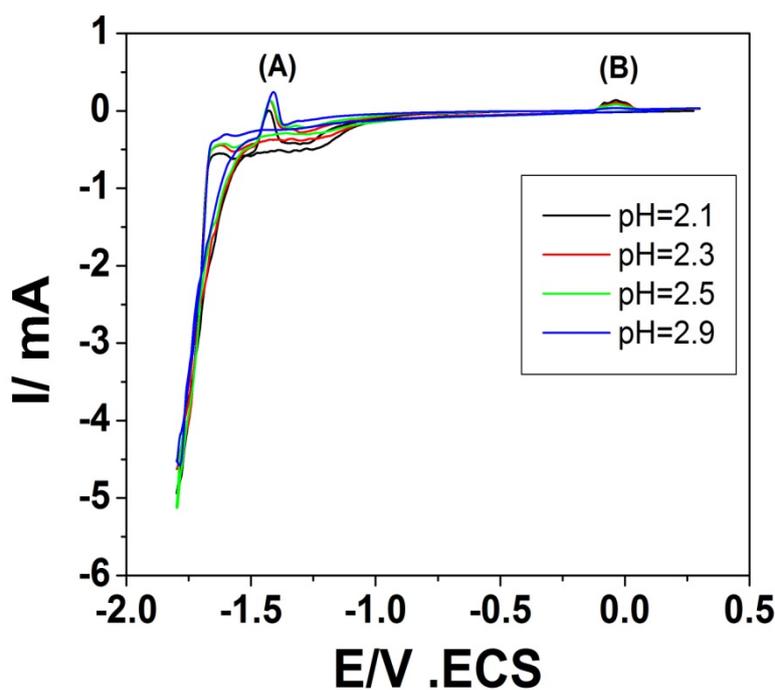


Figure IV.19. Voltammogrammes de l'oxydoréduction du système Mn-Bi fonction du pH.
 $V_b=20$ mV/s, $E=-1.8$ V/ECS

En partant du potentiel d'abandon ($E = 0,18\text{V/ECS}$), on peut noter un palier de courant qui apparaît dans la gamme de potentiel allant de $-0,15\text{V/ECS}$ jusqu'à $-0,9\text{V/ECS}$. Ce palier caractérise la réduction des ions Bi^{3+} selon les résultats de l'étude de la cinétique de dépôt du bismuth. Au delà de $E = -0,9\text{V/ECS}$ une diminution du courant est observée et attribuée à la réduction des ions H^+ dans ce domaine de potentiels simultanément avec la réaction de réduction des ions Bi^{3+} .

A un potentiel de $-1,65\text{V/ECS}$, on enregistre une chute brutale du courant cathodique qui correspond à la décharge des ions Mn^{2+} , Bi^{3+} et H^+ .

Lors du balayage retour un pic de dissolution (**A**) est observé à $E = -1,42\text{V/ECS}$, il correspond à la dissolution du manganèse néanmoins, la **valeur négative du courant total** à ce potentiel est due à une forte **réduction simultanée du proton**, celui-ci a également été observé par d'autres auteurs sur le système Mn-Co [15] et également lors de notre étude sur le comportement électrochimique du bain manganèse seul. Un second pic (**B**) de faible intensité apparaît à des potentiels plus électropositifs par rapport au manganèse ($E = 0,01\text{V/ECS}$), il est attribué à la dissolution du bismuth, la faible intensité de ce pic de dissolution est liée directement à la concentration de cet élément dans le bain électrolytique.

L'apparition de deux pics de dissolution est signe de la co-déposition des deux éléments en question.

On remarque sur les différents voltammogrammes obtenus en fonction du pH (*Fig IV.19*) que le courant cathodique et l'intensité du pic de dissolution de Mn et Bi dépendent fortement du pH de la solution. Nous avons alors tracé les parties anodiques des voltammogrammes (*Fig IV.20*) enregistrés et mis en évidence le **comportement inverse** des deux pics de dissolution de Mn et Bi **en fonction du pH de la solution**. En effet, l'intensité et l'air du pic de dissolution du manganèse (*pic (A)*) augmente avec l'augmentation du pH de la solution alors que le pic de dissolution correspondant au Bi (*pic (B)*) diminue lorsque le pH de la solution augmente. Cette dernière observation confirme les résultats déjà obtenus lors de la caractérisation électrochimique du Mn et Bi.

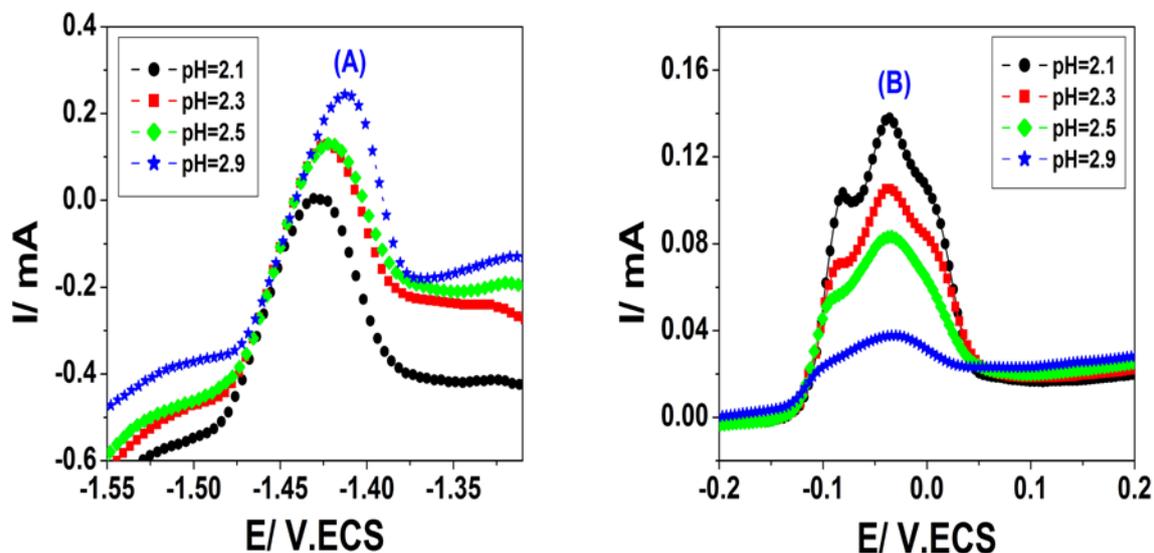


Figure IV.20. Evolution du pic de dissolution du Mn et Bi dans le bain complet en fonction du pH

Concernant l'effet de la concentration en sulfate d'ammonium utilisée (Fig IV.21) on note une légère diminution du courant du palier de réduction de l'hydrogène et l'augmentation du courant totale du pic d'oxydation du manganèse pour une concentration de 2.5M en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

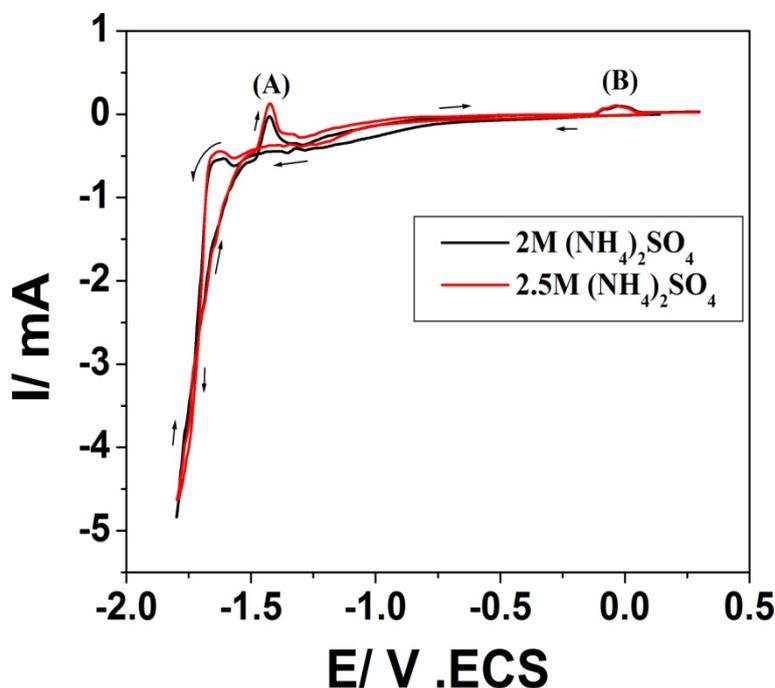


Figure IV.21. voltammétries cycliques d'oxydoréduction du système Mn-Bi fonction du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 $V_b=20 \text{ mV/s}$, $E=-1.8 \text{ V/ECS}$

L'exploitation des courbes voltammétriques obtenues en fonction du pH de la solution (*Fig VI.19*) et de la concentration en sulfate d'ammonium (*Fig IV.21*), nous a permis d'estimer le rendement du dépôt du système Mn-Bi. D'une manière générale, on peut remarquer que la valeur du rendement calculée augmente en fonction du pH et de la concentration du sulfate d'ammonium (*Fig IV.22*), néanmoins cette valeur est **très faible**. En effet pour un $\text{pH}=1.8$ la valeur du rendement est de **3.19%** et augmente à **7 %** à partir d'un pH de 2.3 pour rester constant jusqu'à un $\text{pH}=2.9$. D'autre part juste une légère augmentation est observée avec le sulfate d'ammonium où le rendement passe de **6.61%** (2M) à **6.91%** (2.5M).

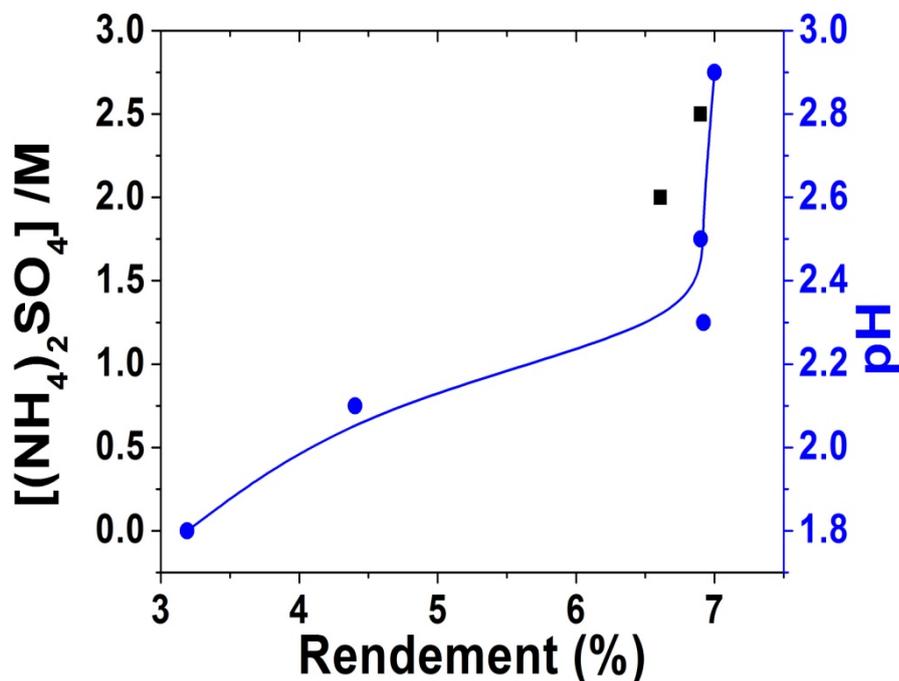


Figure IV.22. Evolution du rendement cathodique du dépôt du Mn-Bi en fonction du pH et la concentration du sulfate d'ammonium. $E=-1.8V/ECS$, $0.4 M Mn^{2+}$, $10^{-3} M Bi^{3+}$, $0.5M H_3BO_3$

L'évolution du rendement du dépôt du système Mn-Bi peut être expliquée comme suit : la valeur du rendement du Bi à des potentiels très cathodiques est très faible, d'autre part le fait de travailler à des pH très acides par rapport au domaine d'étude augmente légèrement le rendement de bismuth mais aussi diminue le rendement du manganèse et favorise la réduction de l'hydrogène. L'augmentation du pH de la solution induit une diminution de la réduction des ions H^+ et le rendement de réduction des ions Bi^{3+} , mais cela favorise la réduction des ions Mn^{2+} ce qui augmente le rendement de dépôt du système Mn-Bi, cet effet peut être attribué à l'augmentation de la charge totale du dépôt vu le rapport des concentrations $[Mn]/[Bi]=400$ et le **nombre de charges** mis en jeu lors des réactions de réduction (*ions métalliques et l'hydrogène : 3é pour le bismuth, 2é pour le Manganèse et 1é pour l'hydrogène*).

Pour avoir le meilleur rendement possible, et vu le comportement inverse de chacun des deux couples mis en jeu par rapport au pH de la solution et pour éviter la précipitation du bismuth dans le bain, pour toutes ces raisons nous avons retenu ces deux valeurs : **pH =2.3** et **[(NH₄)₂SO₄] =2.5 M** pour le dépôt de notre alliage Mn-Bi.

IV.2 .5. Conclusion

L'étude de la cinétique d'électrodéposition des éléments Bi, Mn et Mn-Bi que nous avons présentée dans cette partie, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- L'étude du comportement électrochimique de l'électrolyte support en absence et en présence de plusieurs concentrations du sulfate d'ammonium a montré que la présence de cet additif favorise la réduction de l'hydrogène.
- L'analyse voltampérométrique de la cinétique du dépôt des éléments pris séparément nous a permis de cerner leurs domaines de potentiels de dépôt et leurs potentiels d'oxydation. Le bismuth se dépose à des potentiels inférieurs à **E=-0.15V/ECS** alors que le manganèse commence à se déposer à des potentiel plus électronégatifs (**E=-1.7V/ECS**).
- L'étude de l'effet du sulfate d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition du manganèse joue un rôle prépondérant, en effet on note une augmentation de l'intensité du pic de dissolution en fonction du sulfate d'ammonium.
- L'analyse de la cinétique électrochimique d'oxydo-réduction des couples Mn²⁺/Mn et Bi³⁺/Bi en fonction du potentiel et du pH de la solution a montré un comportement totalement inverse de ces deux éléments. En effet le dépôt de bismuth est favorisé par des milieux très acides et des potentiels moins cathodiques par rapport au manganèse. Par contre, le manganèse se dépose à des potentiels très cathodiques comparativement au Bi et à des pH plus élevés, ce qui rend la mise au point d'un bain mixte de dépôt simultané des deux éléments très complexe.

- L'étude de la cinétique d'électrodéposition du système Mn-Bi en fonction du pH de la solution et de la concentration en sulfate d'ammonium, nous a permis de cerner la valeur optimal du pH et la concentration en sulfate d'ammonium pour lesquelles l'électrodéposition simultanée de Mn et Bi est possible ($pH = 2,3$ et $[(NH_4)_2 SO_4] = 2,5 \text{ mol. L}^{-1}$).
- L'estimation du rendement cathodique de dépôt du système Mn-Bi reste néanmoins assez faible (7%).

Partie II :

*Nucléation et croissance
de Bi et du système Mn-Bi*

IV.3. Etude des premiers stades de dépôt (courant de transition)

Les propriétés morphologiques (*taille des grains*) et structurales (*matériaux monocristallins, polycristallins ou amorphes*) d'un matériau sont définies par la maîtrise des premiers stades de dépôt (*nucléation et croissance*) en fonction de la nature de l'électrolyte, la surface du substrat et les paramètres électrochimiques (*pH, potentiels, ...*). Dans ce contexte, on se propose dans cette deuxième partie du chapitre expérimental, d'étudier la nucléation et la croissance électrochimique du bismuth et du système Mn-Bi sur un substrat de cuivre. La voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie ont été utilisées pour étudier d'une part le mécanisme de nucléation et de croissance électrochimique du bismuth et du système Mn-Bi en se basant sur plusieurs modèles théoriques (*voir chap.II, partie II*), et pour déterminer d'autre part les paramètres cinétiques du dépôt. La microscopie électronique à balayage (*MEB*) et la microscopie à force atomique (*AFM*) ont été exploitées afin de confirmer les résultats de l'étude électrochimique.

IV.3 .1. Électrocristallisation de bismuth

Dans ce qui suit, on s'intéresse à l'étude du mode de nucléation du bismuth sur un substrat de cuivre. Pour cela, nous avons commencé par une caractérisation voltammétrique de la cinétique de dépôt de bismuth; ensuite une série de mesures chronoampérométriques a été effectuée pour plusieurs potentiels de dépôt en se basant sur l'étude précédente. Une modélisation des courants de transitions (*mesures chronoampérométriques*) a par la suite été effectuée en comparant les résultats expérimentaux avec plusieurs modèles théoriques (*Chapitre II Partie II*).

IV.3.1 .1. Etude par voltammétrie cyclique sur le substrat en cuivre

L'étude par la voltammétrie cyclique correspondant à la réaction d'oxydoréduction du bismuth a été donc effectuée sur un substrat en Cu (*pour être exactement dans les mêmes*

conditions que l'étude de la nucléation). La **Figure IV .23** présente le voltammogramme obtenu dans un bain de composition : 10^{-3} M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; 2.5M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.5 H_3BO_3 ; pH 2.3. La vitesse de balayage du potentiel est fixée à 2mV/s (*bien inférieure à celle de l'étude électrochimique précédente*) pour mieux reproduire un état stationnaire et bien visualiser toutes les étapes réactionnelles. La borne cathodique est fixée à $E=-0.3\text{V}/\text{ECS}$ pour éviter toute réaction parasite de réduction de l'hydrogène (*compte tenue de l'étude électrochimique de la partie 1 de ce chapitre*).

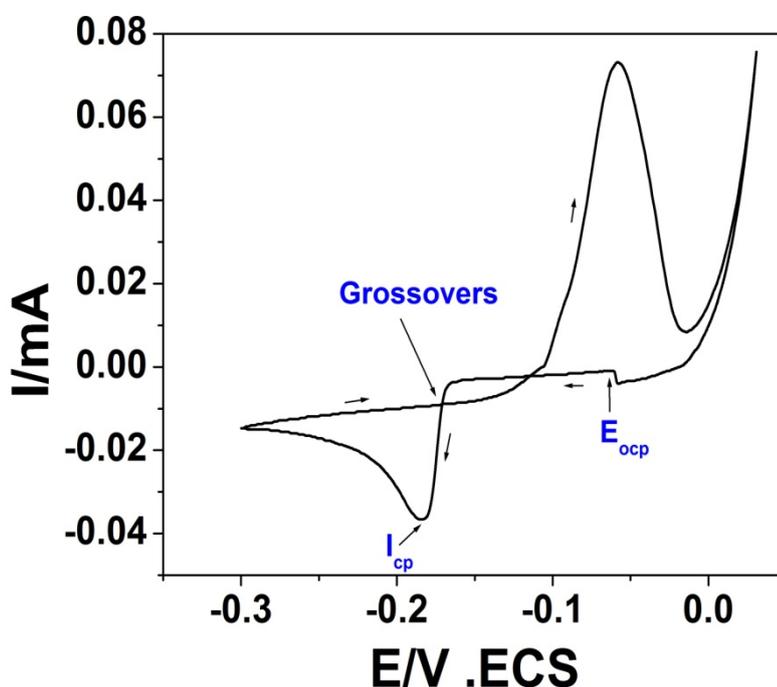


Figure IV.23. Voltammetrie cyclique d'oxydoréduction du bismuth, $V_b = 2 \text{ mV/s}$; pH = 2,3 ; 10^{-3} M Bi, 2.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.5M H_3BO_3

En partant du potentiel de circuit ouvert pour cette électrode ($E_{ocp} = -0.06\text{V}/\text{SCE}$) et en balayant vers des potentiels plus cathodiques, une augmentation du courant cathodique est observée à $E=-0,16 \text{ V} / \text{ECS}$, elle est attribuée à la formation des premiers germes de bismuth sur la surface de Cu. Un pic de réduction suivi d'un palier de courant est noté à $E=-0,185 \text{ V}/\text{ECS}$, correspondant à la nucléation du bismuth suivie par un **processus de croissance limitée par diffusion**.

Dans le balayage retour, un seul pic de dissolution lié au bismuth commence à apparaître à un potentiel de $E = -0.11\text{V/ECS}$. Nous remarquons que dans ce cas nous n'avons pas les deux pics de dissolution observés dans la **Figure IV.5 (partie I)**, ceci serait dû à l'absence de tout dégagement d'hydrogène (*vu que la borne cathodique est fixée à -0.3 V/ECS*) par rapport au cas de la **Figure IV.5** où la borne cathodique était fixée à -0.8V/ECS et ce qui aurait donc induit une légère augmentation du pH interfacial (*à cause de la consommation des ions H^+*) et donc l'apparition des ions Bi(OH)^{2+} .

On peut également noter sur la courbe voltammétrique la présence d'un **croisement (Grossovers)** entre les branches cathodique et anodique, ce qui est caractéristique de la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie par un processus de croissance limitée par diffusion [16]. L'intégration des deux pics anodique et cathodique a donné un rapport de charge $Q_a/Q_c=1$, ce qui confirme encore que la réaction de réduction de l'hydrogène est inexistante dans cette gamme de potentiels, donc le courant enregistré correspond seulement à la formation et à la croissance du bismuth sur la surface du cuivre (*pas de réactions parasites*), ceci est bien mis en évidence sur la **Figure IV.24** montrant un voltammogramme linéaire de la réduction du proton (*dans l'électrolyte support*) sur le substrat de cuivre.

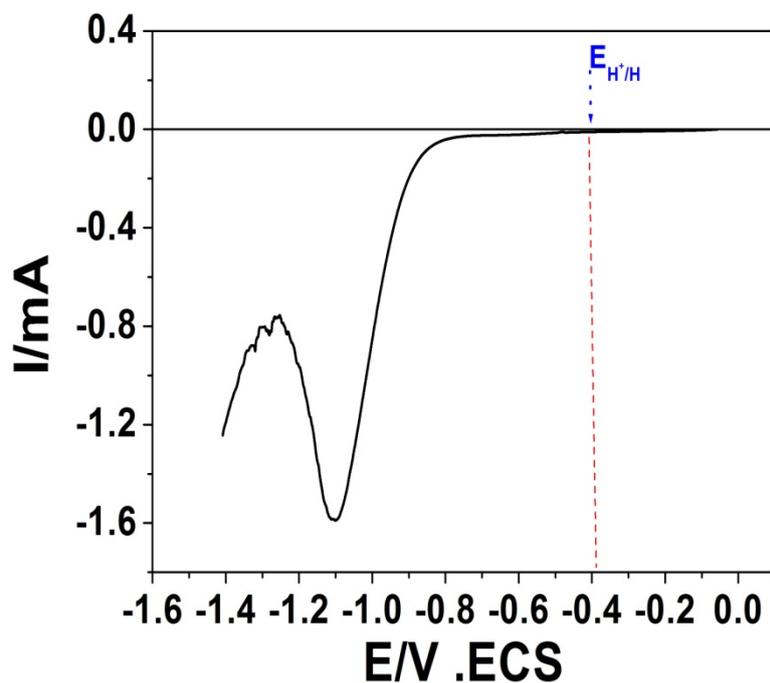


Figure IV.24. Voltammogramme de réduction du proton sur une électrode de cuivre, $V_b = 2 \text{ mV/s}$, $\text{pH} = 2,3$, $2.5 \text{ M}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $0.5\text{M H}_3\text{BO}_3$

La **Figure IV.25** présente les voltammogrammes obtenus à différentes vitesses du balayage du potentiel.

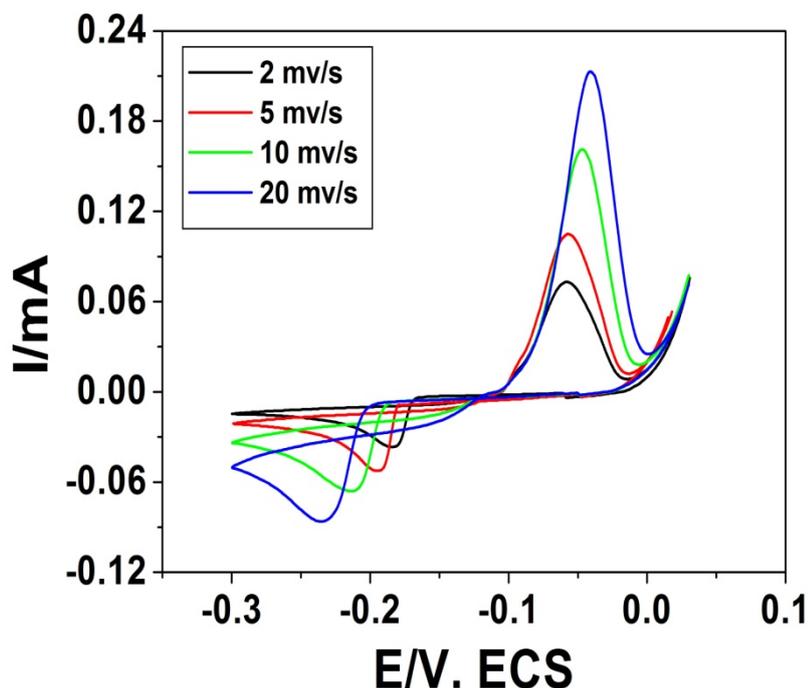


Figure IV.25. Voltammogrammes d'oxydoréduction du bismuth en fonction de la vitesse de balayage.

Le pic de réduction (et de dissolution) se déplace à des potentiels plus cathodiques (et plus anodique) lorsque la vitesse de balayage augmente, ce comportement est associé à une réaction électrochimique **quasi-réversible** [17].

Dans le but de déterminer le type du mécanisme intervenant dans le processus de l'électrodéposition du Bi, un tracé du courant du pic cathodique (i_{cp}) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (V) est représenté sur la **Figure IV. 26**.

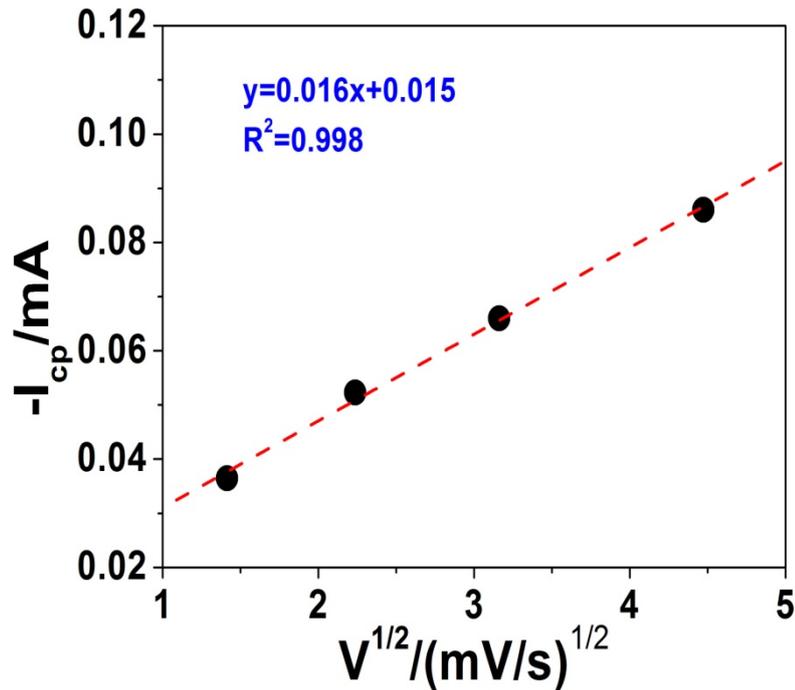


Figure IV.26. Variation du pic cathodique (i_{cp}) en fonction de la vitesse du balayage ($v^{1/2}$). Les données expérimentales (cercles pleins). La ligne pointillée correspond à l'ajustement linéaire.

Dans une voltammétrie cyclique, l'équation **Randles-Sevcik** décrit l'effet de la vitesse de balayage sur le courant du pic. Le courant du pic dépend de la concentration et des propriétés diffusionnelles de l'espèce électro-active, mais aussi de la vitesse de balayage.

$$I_{pic} = 2.687 \cdot 10^5 z^{3/2} s c D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$

Une relation linéaire a été trouvée entre le tracé du courant du pic en fonction de la racine carré de la vitesse du balayage (**Fig IV.26**), indiquant que le processus de nucléation est limité par diffusion (*tel que déjà mentionné dans la partie 1*). L'extrapolation du tracé sur l'axe des courants ne passe pas par l'origine, mais elle est en est très proche (**0.031mA**).

L'exploitation du tracé $i_{cp}=f(v)^{1/2}$ en se basant sur la relation de **Randles-Sevcik** nous permet d'aboutir à un ordre de grandeur du coefficient de diffusion (D) des ions Bi^{3+} qui est de l'ordre de $1.4.10^{-6} \text{ cm}^2.s^{-1}$.

IV.3 .1.2. Etude chronoampérométrique

Tenant compte des informations déjà acquises de l'étude voltammétrique (**Fig IV.23**), nous avons effectué des mesures chronoampérométriques à différents potentiels de dépôt de bismuth. La **Figure IV .27** présente les courants de transition relatifs à l'électrodéposition du bismuth sur un substrat de Cu obtenus à différents potentiels allant de $E=-0.17V/ECS$ à $E=-0.195V/ECS$.

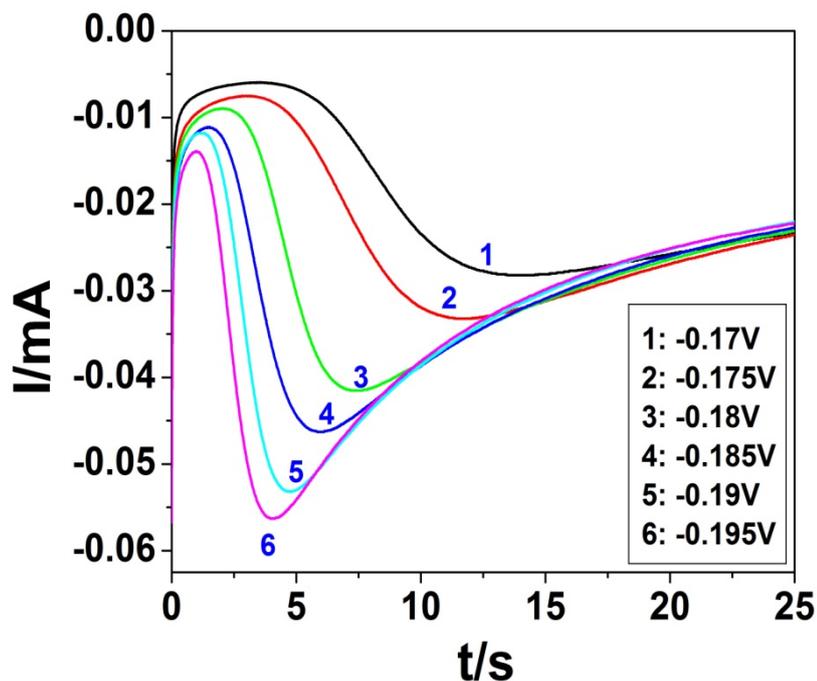


Figure IV.27. Courant de transition de la réduction de Bi à différents potentiels appliqués

Toutes les courbes chronoampérométriques montrent le même comportement, initialement on peut noter que le courant augmente d'une façon proportionnelle avec le potentiel jusqu'à un courant maximal (i_{max}) correspondant à un temps maximal (t_{max}), ce qui correspond à la décharge de la double couche électrique et à la formation d'une nouvelle phase sur la surface du substrat et / ou à l'augmentation du nombre de germes formés. On peut remarquer aussi qu'à des potentiels plus cathodiques l'amplitude du courant augmente rapidement (*faibles valeurs de t_{max}*) ce qui indique que la vitesse de nucléation augmente.

Lorsque le temps augmente ($t > t_{max}$) les courants enregistrés diminuent graduellement avec le temps et convergent vers la même valeur de courant qui se stabilise au cours du temps, ce qui correspond au processus de diffusion linéaire décrit par l'équation de **Cottrell**. Cette étape caractérise la croissance des premiers germes déjà formés sur le substrat durant la première étape.

D'autre part, on peut observer sur la **Figure IV.27**, que les courbes expérimentales sont affectées par un **certain temps de retard t_0** qui précède le processus de nucléation, ce temps augmente considérablement avec la diminution du potentiel (**Fig IV.28**). Il est important de noter alors ici que toute comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques n'est possible qu'après **correction de l'échelle de temps en définissant $t = t - t_0$** . **Rigano et. co [18]** ont rapporté que si aucune correction n'est effectuée sur l'axe des temps, la représentation non-dimensionnelle des courbes expérimentales sera décalées de celles du modèle théorique. Dans ce cas t_0 est considéré comme un temps d'induction du processus de nucléation (*c'est à dire le temps nécessaire pour former des germes supérieurs à une certaine taille critique ou le temps nécessaire à l'apparition d'un site actif sur la surface de l'électrode*). Ce qui a été également signalé par plusieurs autres auteurs [19,20].

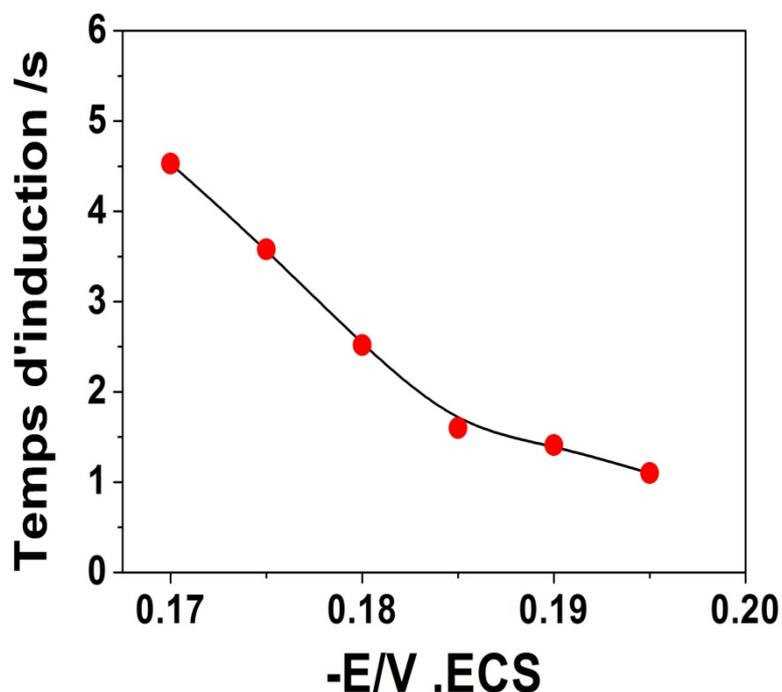


Figure IV.28. Evolution du temps d'induction de dépôt du bismuth en fonction du potentiel

IV.3 .1.3. Simulation avec les modèles de Scharifker et Hills (SH) et Bewick

Pour mettre en évidence le mode de nucléation et de croissance intervenant au cours de l'électrodéposition du bismuth sur un substrat de cuivre, nous avons comparé les résultats précédents aux modèles théoriques 2D et 3D développés par **Bewick** et **Scharifker** correspondant aux modèles de nucléation 2D et 3D respectivement (*voir chap II, partie II*). La **Figure IV .29** illustre les résultats obtenus dans une solution de bismuth.

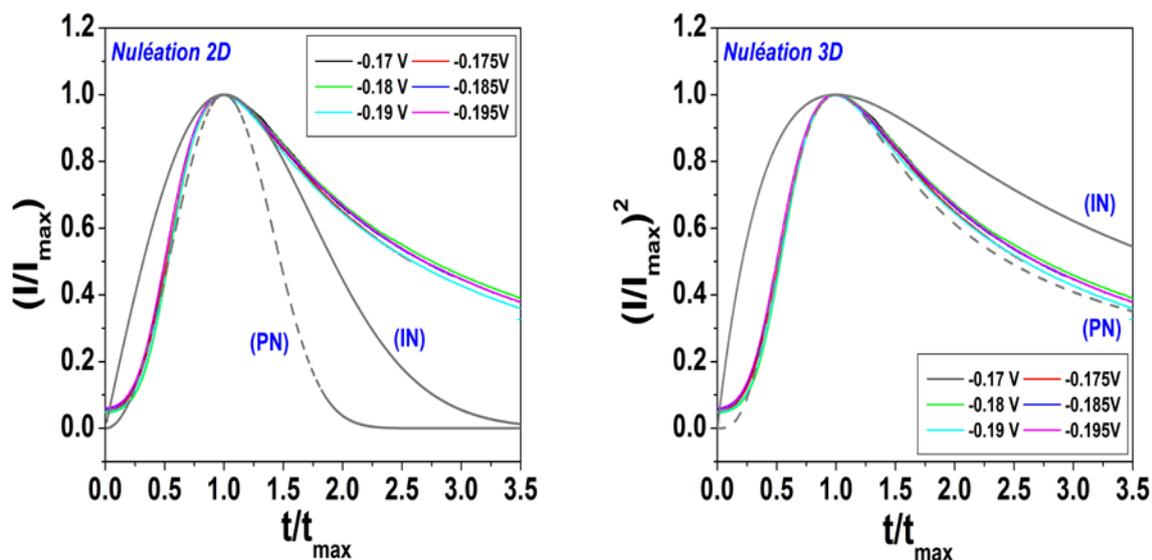


Figure IV.29. Courant de transition de la réduction de Bi à plusieurs potentiels : identification du mode de nucléation et croissance sur le cuivre par comparaison des courants enregistrés avec les modèles théoriques de nucléation 2D et 3D.

La **Figure IV .29** montre les courbes expérimentales normalisées en utilisant (i / i_{\max}) et (t / t_{\max}) comparées aux modèles théoriques bidimensionnelle (**2D**) et tridimensionnelle (**3D**) de nucléation et de croissance électrochimique. Dans les deux modèles précédents deux types de nucléation peuvent être distinguées : instantanée ou progressive.

D'une manière générale les courbes expérimentales sont en bon accord avec le modèle de nucléation tridimensionnelle et en désaccord avec le modèle bidimensionnel. Par ailleurs, on voit que quel que soit le potentiel envisagé, le tracé des courbes expérimentales converge vers le modèle de nucléation 3D progressive, ce qui révèle que l'électrodéposition du bismuth est gouvernée par une **nucléation tridimensionnelle progressive**.

Dans le modèle de croissance progressive, les atomes de Bi occupent généralement une partie des sites de nucléation disponibles sur le substrat de manière progressive, le nombre de germes de bismuth ainsi formés sur la surface du substrat est très inférieur à la valeur maximale des sites disponibles sur la surface de l'électrode (**à saturation**).

Un autre diagnostic du mode de nucléation aux premiers stades de dépôt est basé sur la première portion de la courbe des courants de transition (*rising portion of the current-time transient*). Dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle progressive le courant (i) est une fonction de $t^{3/2}$ (Eq II. 39).

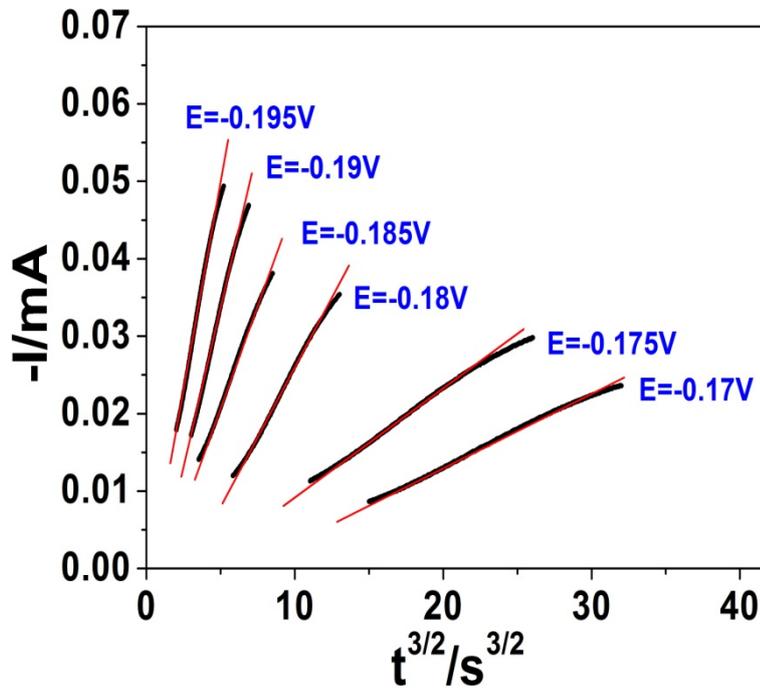


Figure IV.30. Tracé du courant en fonction de $t^{3/2}$ en fonction du potentiel

Dans cette approche, tel qu'il est montré sur la **Figure IV.30** un bon degré de linéarité a été trouvé entre i et $t^{3/2}$, ce qui suggère que la nucléation de bismuth est progressive dès les premiers instants de dépôt.

A. Paramètres électrochimiques

On se basant sur les résultats obtenus par les expériences chronoampérométriques (**Fig IV.27**) et le mécanisme de nucléation (**Fig IV.29**), les paramètres caractéristiques tel que la vitesse de nucléation (AN_0) peut être déterminée par l'équation (Eq II.49). Le coefficient de diffusion (D) a été également calculé à partir du produit $i_{\max}^2 \cdot t_{\max}^2$ relevés des courbes

chronoampérométriques (Eq II.48). Les valeurs ainsi obtenues sont regroupées dans le **Tableau IV.2.**

-E / V	$-i_{\max} \cdot 10^{-1} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	t_{\max} / s	t_0 / s	$t_{\max} - t_0 / \text{s}$	$10^4 \cdot A \cdot N_0 / \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$10^{-6} \cdot D_{\text{pro}} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Scharifker model	$10^{-6} \cdot D_{\text{pro}} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Rasing time
0.17	0.991	13.94	4.53	9.41	1.40	4.24	4.95
0.175	1.1677	11.63	3.58	8.05	1.84	5.04	4.90
0.18	1.4508	7.34	2.52	4.82	16.80	4.66	2.49
0.185	1.6277	5.98	1.60	4.38	18.82	5.33	2.20
0.19	1.8754	4.77	1.41	3.36	52.40	5.43	1.67
0.195	1.9816	4.06	1.10	2.96	89.94	5.34	1.61

Tableau IV.2. Paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes transitoires basées sur le modèle (S-H).

La **Figure IV.31 (a,b)** ci-dessous présente les tracés des paramètres électrochimiques en fonction de la tension appliquée.

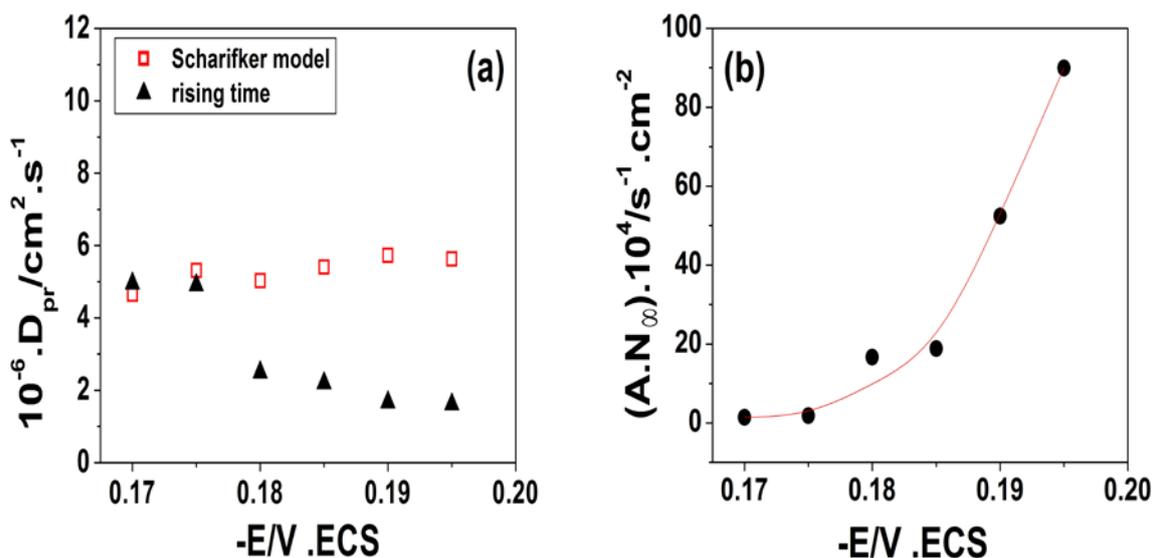


Figure IV.31. (a) Tracé du coefficient de diffusion (b) évolution de la vitesse de nucléation en fonction du potentiel selon le modèle de S-H

La **Figure IV .31 (a)** montre que le coefficient de diffusion calculé à partir du modèle SH (Eq II.48) est pratiquement indépendant du potentiel. La valeur moyenne calculée est de $5.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cependant une légère variation de la valeur du coefficient de diffusion a été notée dans le deuxième cas (*rasing time*) où le coefficient de diffusion passe de $4.95.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à -0.17 V à $1.61.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 0.195V , la valeur moyenne obtenue est alors de $2.97.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur de D est donc nettement inférieure par rapport à celle obtenue par la relation de (SH). Un autre paramètre électrochimique important a été aussi déterminé : c'est la vitesse de nucléation. La **Figure IV.31 (b)** présente l'évolution de la vitesse de nucléation ($A.N_{\infty}$) du bismuth en fonction du potentiel appliqué. On peut remarquer que la vitesse de nucléation augmente en fonction du potentiel, ce qui est en accord avec les courbes chronoampérométriques, où la vitesse de dépôt croît pour des potentiels plus cathodiques. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface de l'électrode tout en fournissant l'énergie nécessaire pour le système. Cette observation confirme le caractère progressif de dépôt du bismuth sur le cuivre, en effet l'augmentation de la vitesse de nucléation en fonction de la surtension appliquée est due à l'apparition de nouveaux sites de nucléation sur la surface de l'électrode [21 ,22].

IV.3 .1.4. Simulation avec la relation de Cottrell

Compte tenu de la disparité des valeurs de D avec les deux méthodes utilisées ci-dessus, et tenant compte du fait que le processus de dépôt du bismuth est limité par la diffusion, nous avons utilisé la relation de **Cottrell** pour déterminer le coefficient de diffusion et le comparer aux valeurs trouvées par les différentes approches ci-dessus. La démarche employée consiste à introduire des valeurs de D dans la relation de **Cottrell** afin de bien se rapprocher de la courbe expérimentale (*fiter les courbes expérimentales*). La **Figure IV. 32** présente le tracé de la relation de **Cottrell** pour différentes valeurs de D comparé aux transitoires expérimentales.

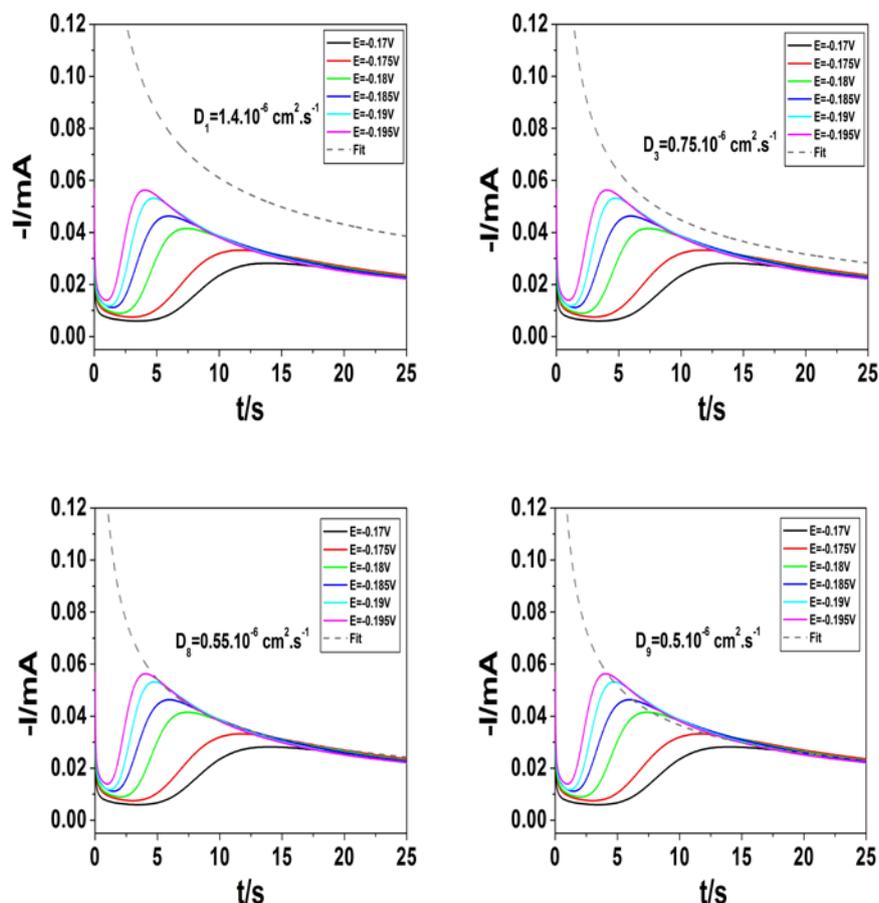


Figure IV.32. Tracé de la relation de Cottrell pour différentes valeurs de D . courbes expérimentales (Ligne), relation de Cottrell (pointillé).

La **Figure IV.32** montre bien qu'un meilleur fit des courbes expérimentales est obtenu pour une valeur de $D=0.55.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est nettement inférieure à toutes les valeurs trouvées précédemment (*modèle de SH*).

IV.3.1.5. Simulation avec le modèle de Scharifker et Mostany (SM)

Comme nous venons de le voir ci-dessus les différentes valeurs du coefficient de diffusion trouvées par le modèle SH, ne convergent pas selon qu'on utilise les premiers instants de dépôt ($t < t_m$) ou les valeurs max de I_m et t_m , celles-ci sont même trop élevées par rapport à celle obtenues par les simulations des courbes de transition dans le régime

stationnaire avec la loi de **Cottrell**. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, certaines critiques ont été apportées au modèle SH, notamment l'utilisation de la forme non-dimensionnelle qui donne juste un accord apparent avec les courbes expérimentales. D'autres modèles reposant sur la comparaison directe avec les transitoires de courant expérimentales, ont apportées certaines améliorations par rapport au modèle SH notamment en tenant compte des différents instants de création des différentes zones de diffusion dans le cas de la nucléation progressive (*qui est le cas de notre étude ici*).

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la **Figure IV.33** ci-dessous les transitoires expérimentales individuelles enregistrées pour chaque potentiel et la superposition correspondante avec les transitoires théoriques obtenues dans le cas du modèle SM (Eq II.62).

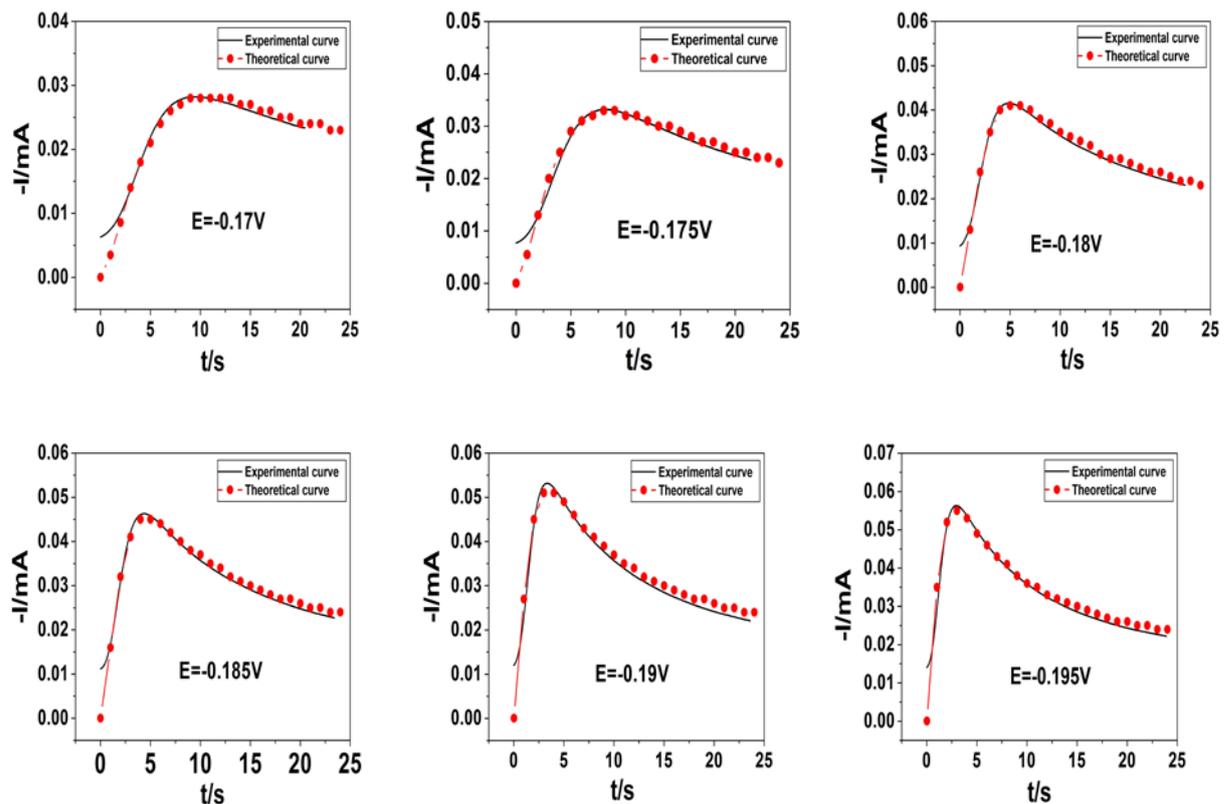


Figure IV. 33. Courbes de transition expérimentales et courbes théoriques selon le modèle (SM) tracées individuellement pour chaque potentiel.

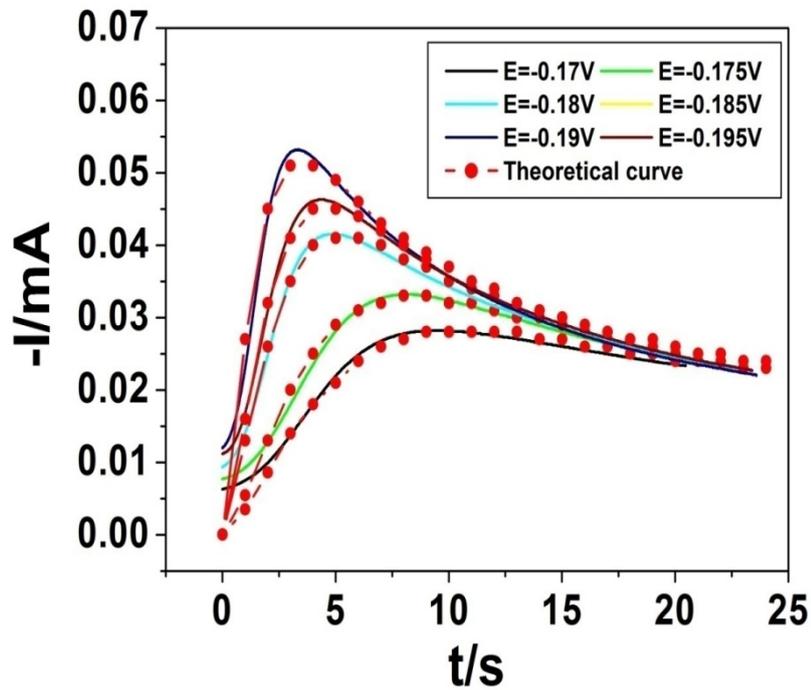


Figure IV. 34. Courbes de transition expérimentales et les courbes théoriques correspondantes selon le modèle de (SM) pour les différents potentiels.

Les courbes théoriques obtenues par le meilleur fit (*best fit of the experimental transients*) montrent un très bon accord avec les courbes expérimentales et convergent vers la même valeur du courant pour les différents potentiels. Les valeurs numériques des paramètres électrochimiques obtenus avec ce modèle sont récapitulées dans le **Tableau IV.3** (D , N_0 , A et $J_0=AN_0$). Notons que contrairement au modèle SH, le modèle SM permet de déterminer indépendamment la constante de nucléation A et la densité totale des sites actifs N_0 .

-E/V	SM model			
	A/s ⁻¹	10 ⁶ .N ₀ /cm ⁻²	10 ⁶ .J ₀ /cm ⁻² .s ⁻¹	10 ⁻⁶ .D/cm ⁻² .s ⁻¹
0.17	0.2	6.7	1.34	0.47
0.175	0.35	9	3.15	0.49
0.18	0.57	13.6	7.75	0.49
0.185	0.61	15.7	9.58	0.51
0.19	1.12	17.65	19.77	0.51
0.195	1.5	20	30	0.50

Tableau IV.3. Paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes transitoires basées sur le modèle (SM).

La présentation graphique des différents paramètres est montrée sur la Figure IV.33.

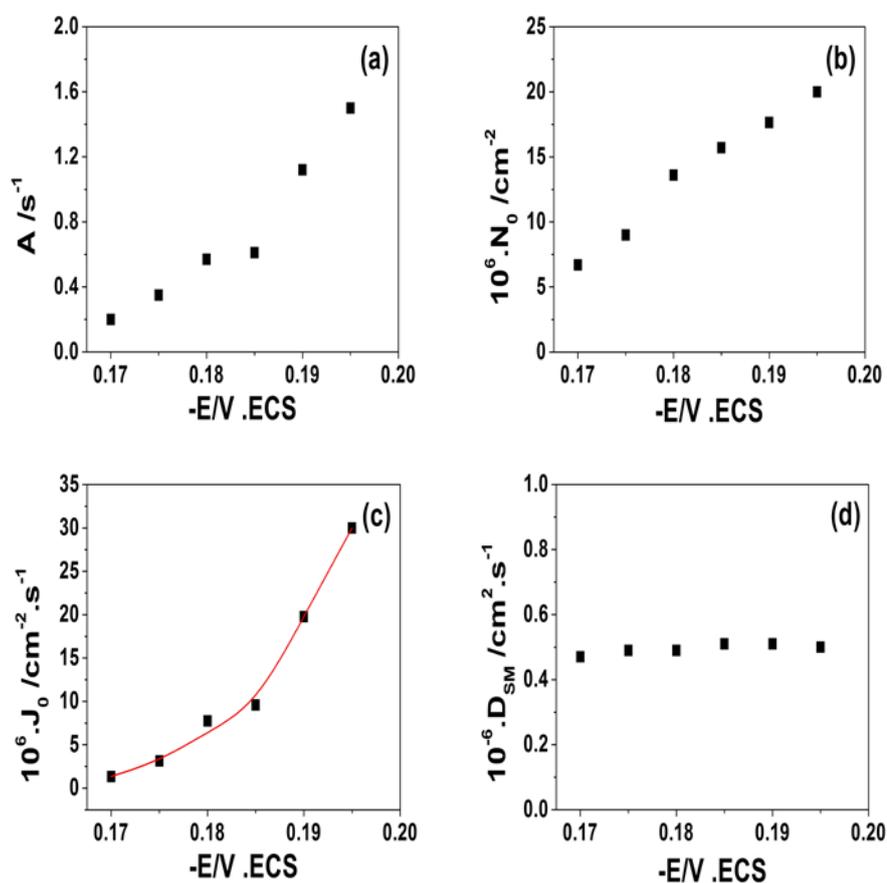


Figure IV. 35. Tracé des paramètres électrochimiques tirés du modèle de (SM) pour différents potentiels.(a) constante de nucléation, (b) nombre de sites actifs, (c)vitesse de nucléation, (d) coefficient de diffusion

On peut noter que la constante de nucléation (A) augmente avec l'augmentation de la surtension cathodique, ce qui a un sens physique (*Fig. IV.33(a)*) ; d'autre part, la **Figure IV.35 (b,c)** montre que le nombre de sites actifs (N_0) et la vitesse de nucléation (J_0) croissent avec le potentiel appliqué, ce qui a déjà été constaté dans le modèle de **Scharifker** et **Hills**. Cette dernière observation confirme de nouveau l'aspect progressif du processus de nucléation du bismuth. Concernant le coefficient de diffusion (D), la **Figure IV.35 (d)** montre que le coefficient de diffusion est indépendant du potentiel appliqué. La valeur moyenne obtenue dans ce cas est de $D=0.49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, valeur beaucoup plus proche des simulations par l'équation de **Cottrell** ($D=0.55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) et nettement inférieure à celle obtenue par le modèle SH.

IV.3.1.6. Simulation avec le modèle Heerman et Tarallo (HT)

Quelques années plus tard après l'apparition des deux modèles déjà présentés dans les sections précédentes, plusieurs autres modèles (*se basant sur les mêmes hypothèses de base*) ont été développés pour décrire les courbes de transition expérimentales, entre autre le modèle de **Heerman** et **Tarallo** (HT) (*Eq II.75*). Tel que nous l'avons expliqué dans le chapitre II, ces auteurs ont apporté une critique sur le modèle de SM où il a été supposé que l'épaisseur de la couche de diffusion pendant le recouvrement des germes est dépendante seulement du temps. Pour HT l'épaisseur de couche de diffusion doit être également une fonction de la constante de nucléation (donc de la vitesse de nucléation). Les modifications introduites par le modèle HT consistent donc à exprimer le courant via l'équation de **Cottrell**, et introduire le fait qu'il varie non seulement en fonction du temps, mais aussi en fonction de la vitesse de nucléation.

Comme dans le cas du modèle SM, les courbes de transitions expérimentales ont été simulées par les courbes théoriques du modèle HT (*Eq II.75*) en faisant varier librement les différents paramètres (D , N_0 et A) afin d'avoir un meilleur fit possible.

La **Figure IV .36** présente le tracé des transitoires expérimentales individuelles enregistrées pour chaque potentiels et la comparaison correspondante aux transitoires théoriques obtenues par le modèle (HT).

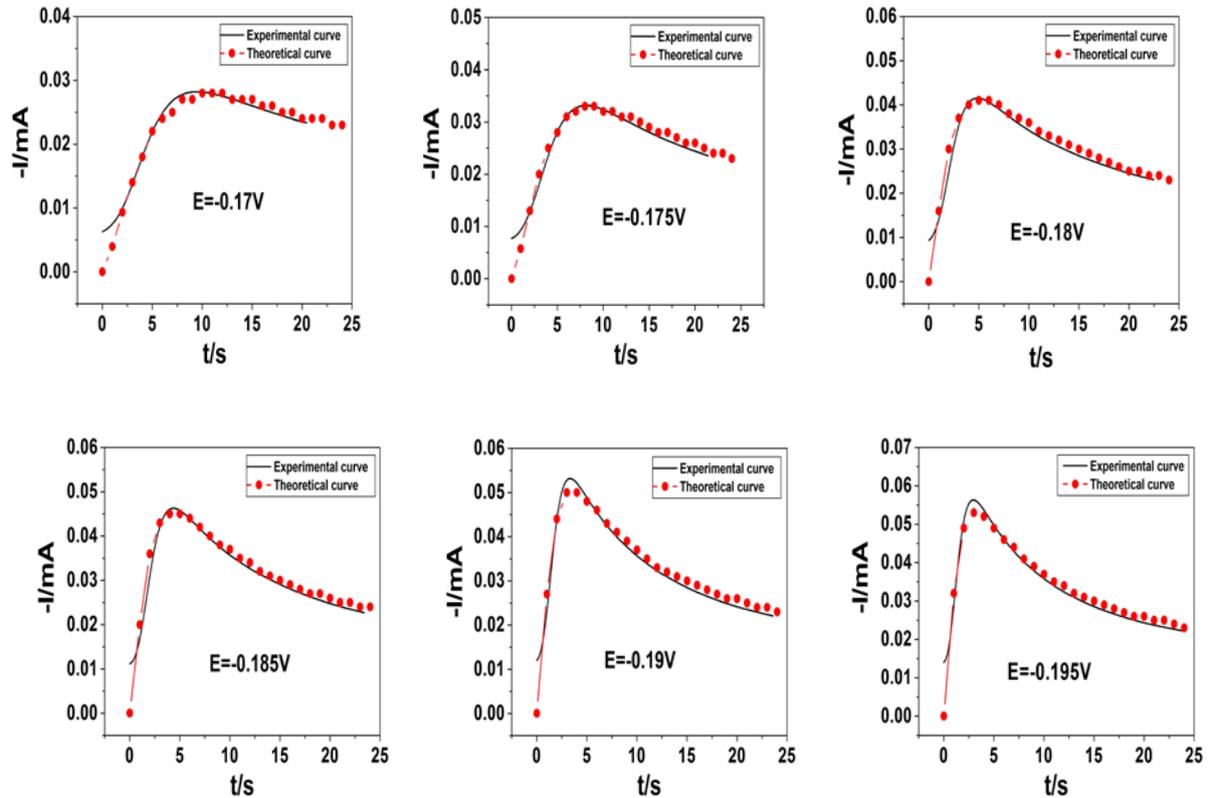


Figure IV. 36. Courbes de transition expérimentales et les courbes de transition théorique selon le modèle de (HT) tracés individuellement pour chaque potentiel.

D'une manière générale, les **Figures IV .36** et **37** montrent que les transitoires théoriques sont en bon accord avec les courbes expérimentales et convergent vers la même valeur du courant. Cependant un léger décalage entre la courbe expérimentale et théorique pour le courant maximal est noté pour les potentiels $E = -0.19V /ECS$ et $E = -0.195V /ECS$, ce qui se traduit par une augmentation de la marge d'erreur dans ces deux cas.

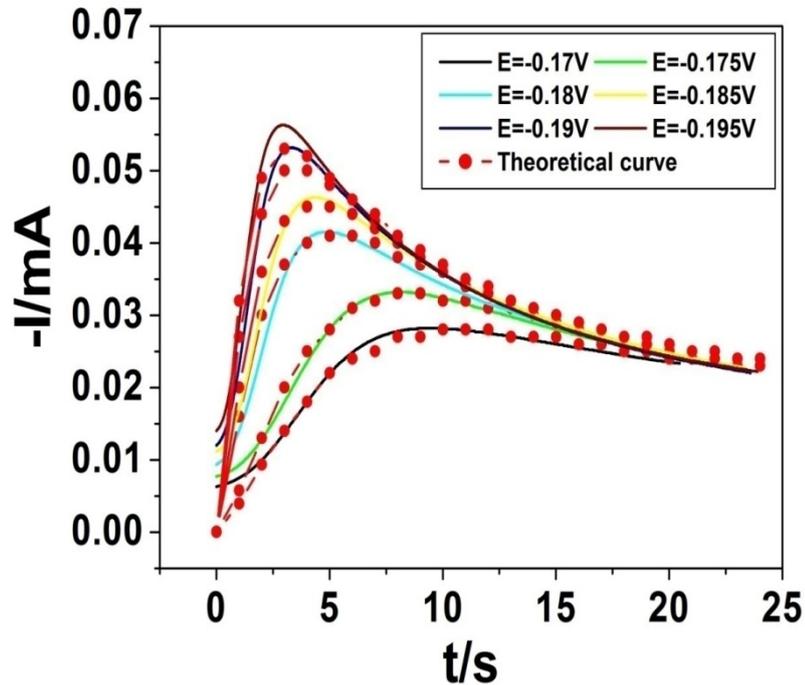


Figure IV. 37. Courant de transition expérimentaux et les courbes de transition théoriques selon le modèle de (HT) pour différents potentiels.

Le **Tableau IV .4** regroupe les valeurs numériques des paramètres électrochimiques (D , N_0 , A et $J_0=AN_0$) obtenus.

-E/V	MNHT model			
	A/s^{-1}	$10^6 \cdot N_0 / cm^{-2}$	$10^6 \cdot J_0 / cm^{-2} s^{-1}$	$10^{-6} \cdot D / cm^{-2} s^{-1}$
0.17	0.38	5.2	1.98	0.44
0.175	0.39	7.2	2.81	0.45
0.18	0.86	10.6	9.12	0.46
0.185	1	11.8	11.8	0.48
0.19	1.2	15	18	0.47
0.195	1.4	17.2	24.10	0.48

Tableau IV.4. Paramètres électrochimiques calculés à partir des courbes transitoires basées sur le modèle (H-T).

Pour mieux voir l'évolution de chaque paramètre, nous avons tracé chacun d'entre eux en fonction du potentiel (*Fig. IV.38*).

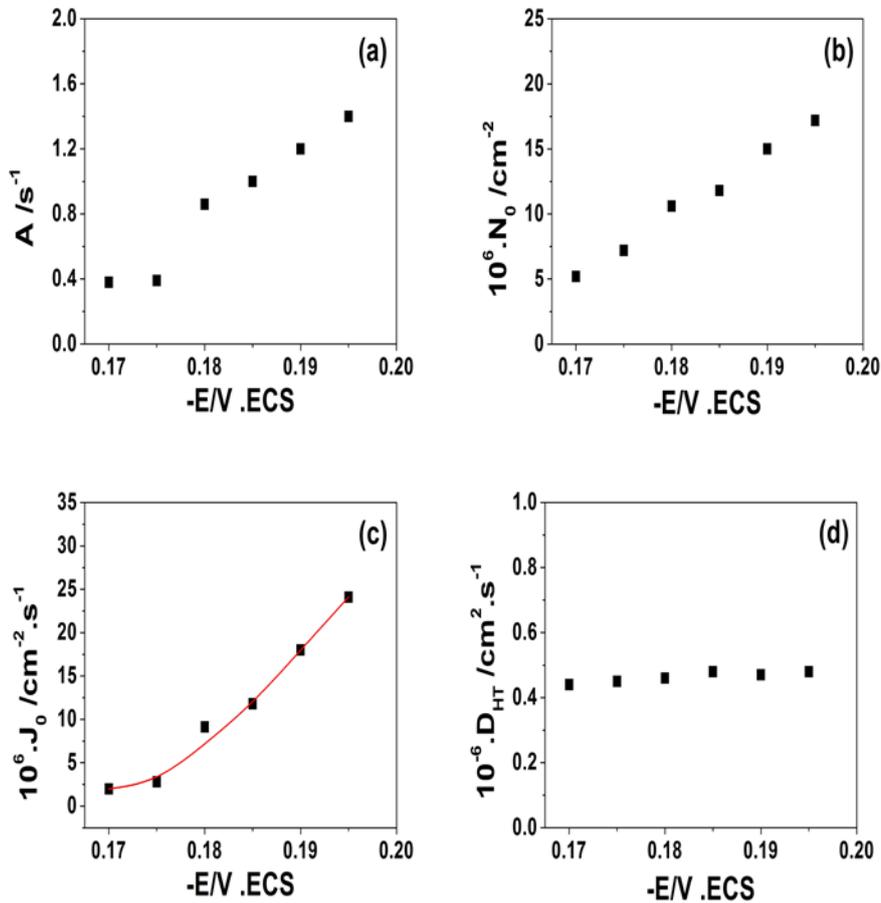


Figure IV. 38. Tracé des paramètres électrochimiques tirés du modèle de (HT) pour différents potentiels.(a) constante de nucléation, (b) nombre de sites actifs, (c) vitesse de nucléation, (d) coefficient de diffusion

La représentation graphique des différents paramètres obtenus dans le modèle de (HT) a montré que ces paramètres augmentent avec le potentiel, sauf le coefficient de diffusion qui a une valeur quasiment constante (*Fig. IV.38(d)*). La valeur moyenne du coefficient de diffusion est $D=0.46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

IV.3.1.7. Etude comparative

Dans ce paragraphe, nous allons comparer les différents résultats obtenus pour chaque modèle et essayer d'expliquer la différence constatée entre les différents modèles.

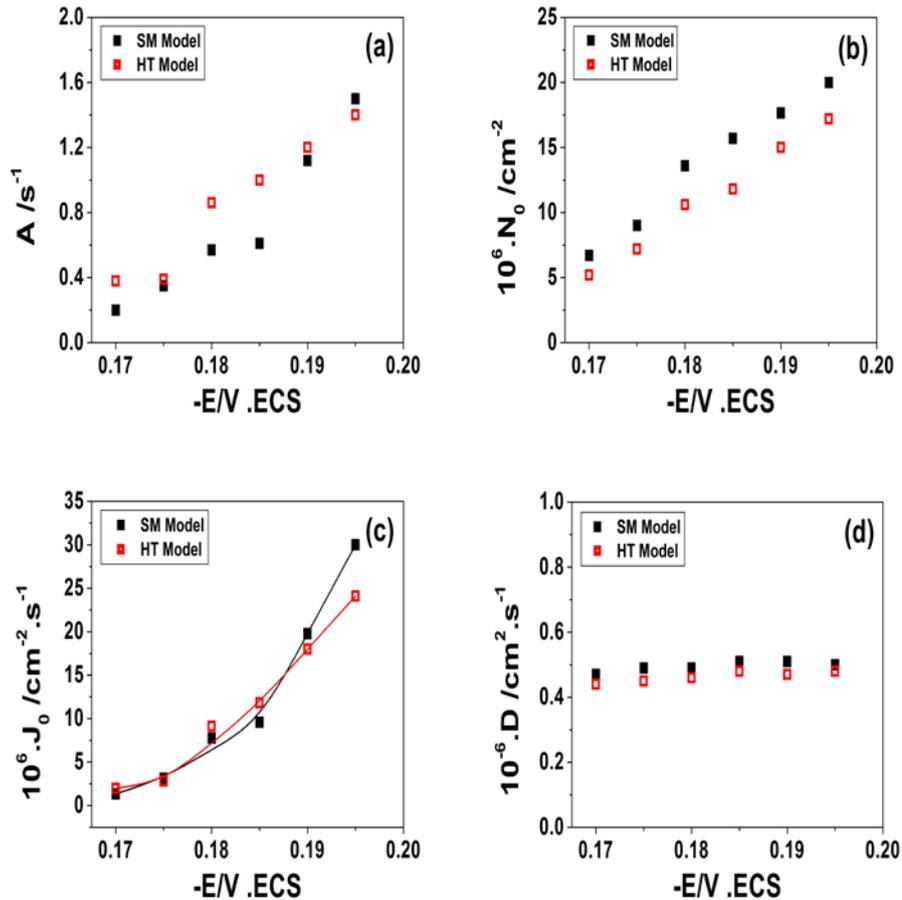


Figure IV. 39. Tracé comparatif des paramètres électrochimiques pour différents potentiels. **(a)** constante de nucléation, **(b)** nombre de sites actifs, **(c)** vitesse de nucléation, **(d)** coefficient de diffusion

Comme le montre la **Figure IV.39**, aucune différence remarquable n'est notée entre les valeurs des paramètres électrochimiques obtenus à partir des modèles (SM) et (HT), à part une légère différence concernant le nombre de sites actif (N_0) et le coefficient de diffusion

(D), ou nous avons noté que les valeurs de (N_0) et (D) sont inférieures dans le cas du modèle de Heerman et Tarallo.

La **Figure IV.40** présente le tracé de la vitesse de nucléation en fonction du potentiel obtenu pour chaque modèle utilisé.

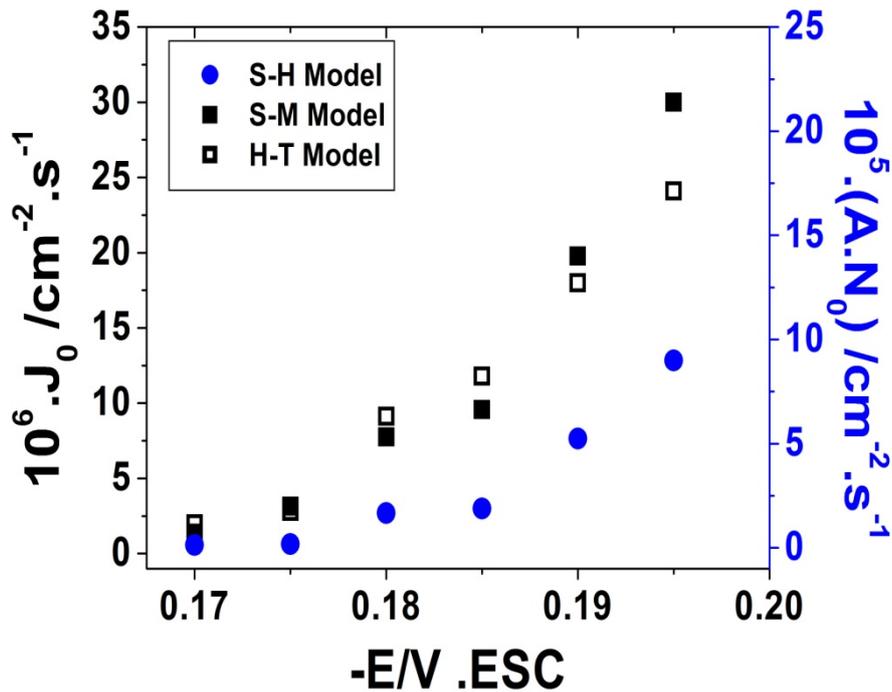


Figure IV.40. Tracé de la vitesse de nucléation calculée par les différentes approches en fonction du potentiel

Globalement, on peut noter la même évolution de la vitesse de nucléation en fonction de la surtension cathodique pour chaque modèle utilisé. Dans le cas des modèles (*SM*) et (*HT*) les valeurs de la vitesse de nucléation sont très proches, cependant une différence significative est observée entre les deux modèles précédents et le modèle de Scharifker et Hills.

Le **Tableau IV.5** regroupe les différentes valeurs moyennes du coefficient de diffusion obtenus par les différentes approches.

Calculation method	Randles-Sevcik equation	Rising time	SH model	Cottrell equation	SM model	HT model
$D_{\text{means}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 10^{-6}$	1.64	2.97	5	0.55	0.49	0.46

Tableau IV.5. Coefficients de diffusion calculés à partir des différents modèles.

La valeur du coefficient de diffusion diffère d'un modèle à un autre, tel qu'il est montré dans le **Tableau IV.5** et représenté sur la **Figure IV.41** ci-dessous.

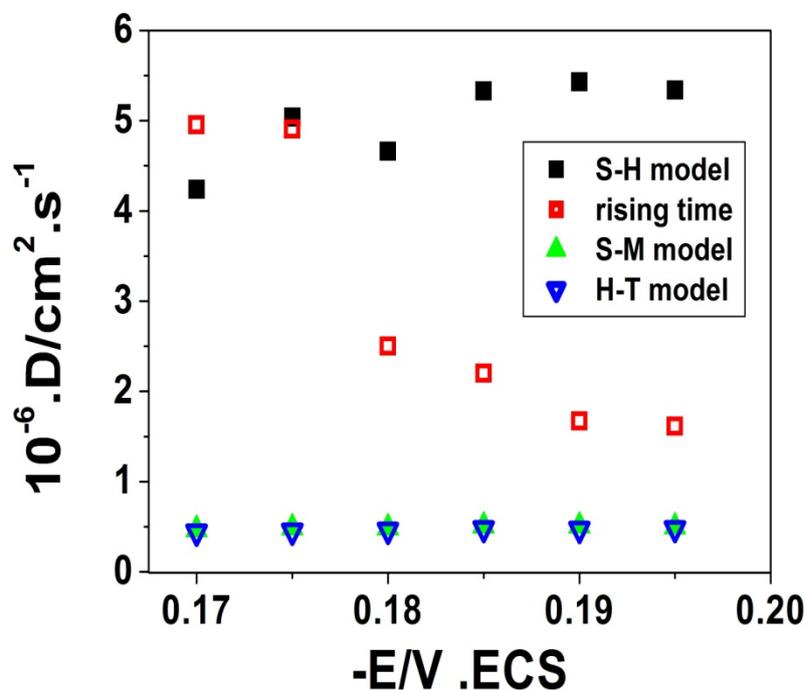


Figure IV.41. Tracé du coefficient de diffusion calculé par les différentes approches en fonction du potentiel

La différence entre les coefficients de diffusion calculés par les différentes méthodes peut être expliquée de la manière suivante : Dans le cas de D calculé à partir des premiers temps de dépôt (*rising time*) le courant enregistré est due probablement à **la décharge de la double couche électrochimique et des ions adsorbés sur la surface de l'électrode** c'est-à-dire il n'ya pas vraiment de **diffusion des espèces du plein bain vers la surface de l'électrode** ;

deuxièmement pour le coefficient calculé à partir du modèle (*SH*) le courant résultant est dû au même temps à la **décharge des ions adsorbés** à la surface du substrat et à la **diffusion des ions** du plein bain vers l'électrode. En fait et à mesure que le temps augmente **les ions adsorbés** sur la surface **seront consommés** (*surface à zéro concentration*) par conséquent c'est le phénomène de diffusion qui prend le relais du fait qu'il y a un gradient de concentration qui s'établit entre la surface de l'électrode et la solution.

Par contre pour le coefficient de diffusion calculé à partir de la relation de **Cottrell** c'est le **phénomène de diffusion qui domine** (*Le courant enregistré est due seulement aux ions qui arrivent du plein bain vers la surface de l'électrode*). C'est pour cette raison qu'on a estimé la valeur de D calculée dans ce cas comme une valeur de référence par rapport aux valeurs obtenues.

D'autre part les coefficients de diffusion calculés par les méthodes de (*SM*) et (*HT*) sont très proches à celui obtenu par l'équation de **Cottrell**. Concernant la méthode **Randles-Sevcik** celle-ci présente un inconvénient du fait que le processus de l'électrodéposition du bismuth est **quasi-réversible**.

À travers cette étude, on peut dire que le processus de nucléation et de croissance du bismuth sur une électrode de cuivre, peut être représenté par l'équation de **Cottrell** et bien décrit par les modèles de *SM* et *HT*.

Etude comparative avec la littérature :

On doit noter ici que parmi les travaux cités dans la littérature (*résumés dans le chap. 1*) et concernant l'étude de la nucléation du bismuth sur différents types d'électrodes, l'ensemble des auteurs sont en accord avec le fait que la nucléation est de type tridimensionnel progressif à faibles concentrations en Bi^{3+} mais a tendance à aller vers une nucléation instantanée pour des concentrations élevées en Bi^{3+} . Concernant la détermination des paramètres cinétiques (A, N_0, D), la comparaison est beaucoup plus difficile car les différentes valeurs rapportées sont souvent calculées à des concentrations différentes de la notre, et en plus les modèles utilisés sont souvent différents. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'effectuer une étude systématique avec une seule concentration de Bi^{3+} en utilisant plusieurs modèles pour mieux mettre en évidence la disparité des résultats selon le modèle

utilisé. Mais dans l'ensemble, les paramètres cinétiques calculés dans la littérature dans le cadre des modèles de Scharifker et Mostany et Heerman et Tarallo ont des valeurs toujours proches, à titre d'exemple Yang et al [23] ont calculé des valeurs de D de l'ordre de $9.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ en utilisant les deux modèles pour décrire la nucléation du bismuth sur le carbone vitreux dans un bain nitrate avec $20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dans ce cas la valeur plus élevée de leur coefficient de diffusion est justifiée par leur concentration 20 fois plus élevée que la notre.

IV.3 .1. 8. Caractérisation morphologique

L'étude de la nucléation électrochimique est souvent confrontée aux observations microscopiques (*MEB, AFM,...*) afin de confirmer le mode de nucléation ayant lieu lors du dépôt. Nous présenterons ci-dessous quelques résultats de l'étude morphologique obtenue par MEB et AFM.

A. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour confirmer le mode de nucléation et de croissance électrochimique du bismuth sur un substrat de cuivre, nous avons préparé une série de dépôt Bi/Cu à différents potentiels et durées de dépôt.

La **Figure IV.42** montre des images MEB des premiers temps de dépôt du bismuth sur un substrat de cuivre à différents potentiels appliqués et pour une seule durée du temps ($t = 75\text{s}$).

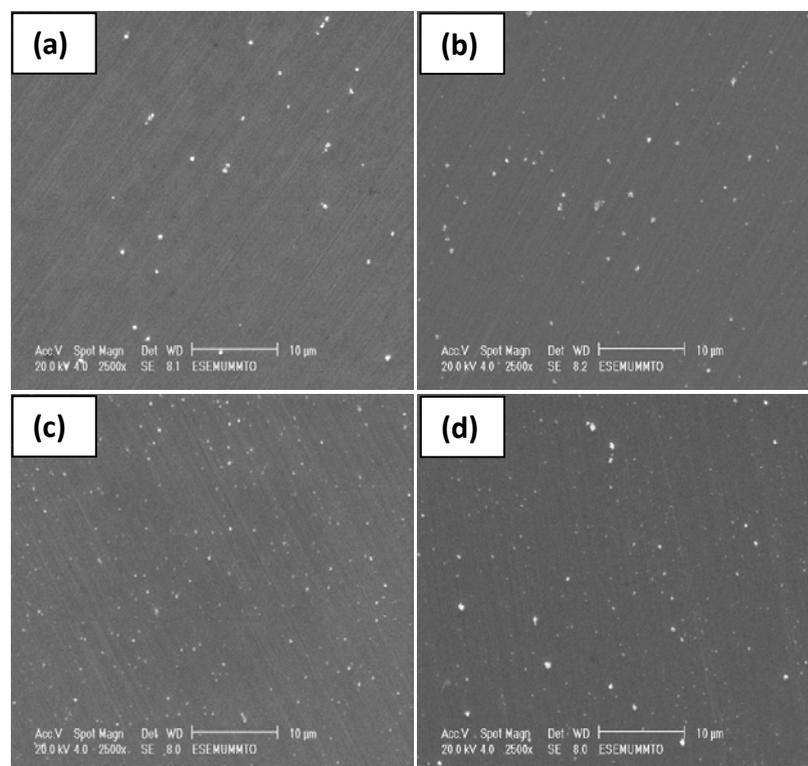


Figure IV.42. Images MEB des premiers temps de dépôt du bismuth à plusieurs potentiels. $t=75s$. (a) $E=-0.17V/ECS$, (b) $E=-0.18V/ECS$, (c) $E=-0.19V/ECS$, (d) $E=-0.195V/ECS$

Les images MEB montrent des grains de bismuth aléatoirement répartis sur la surface du substrat dont la **taille diminue** avec l'augmentation de la **surtension cathodique**, ce qui est la conséquence de **l'augmentation de la vitesse de dépôt avec le potentiel** (*déjà constaté par les mesures chronoampérométriques*). D'autre part, on peut remarquer aussi que le **nombre de germes** formés sur le substrat **augmente** au fur et à mesure que **le potentiel augmente**. Cette observation montre que **le nombre de sites actifs dépend du potentiel appliqué**.

La **Figure IV.43** montre des images MEB des premiers instants de dépôt du bismuth sur un substrat de cuivre à différents temps de dépôt et à un potentiel de $0.17 V/ECS$.

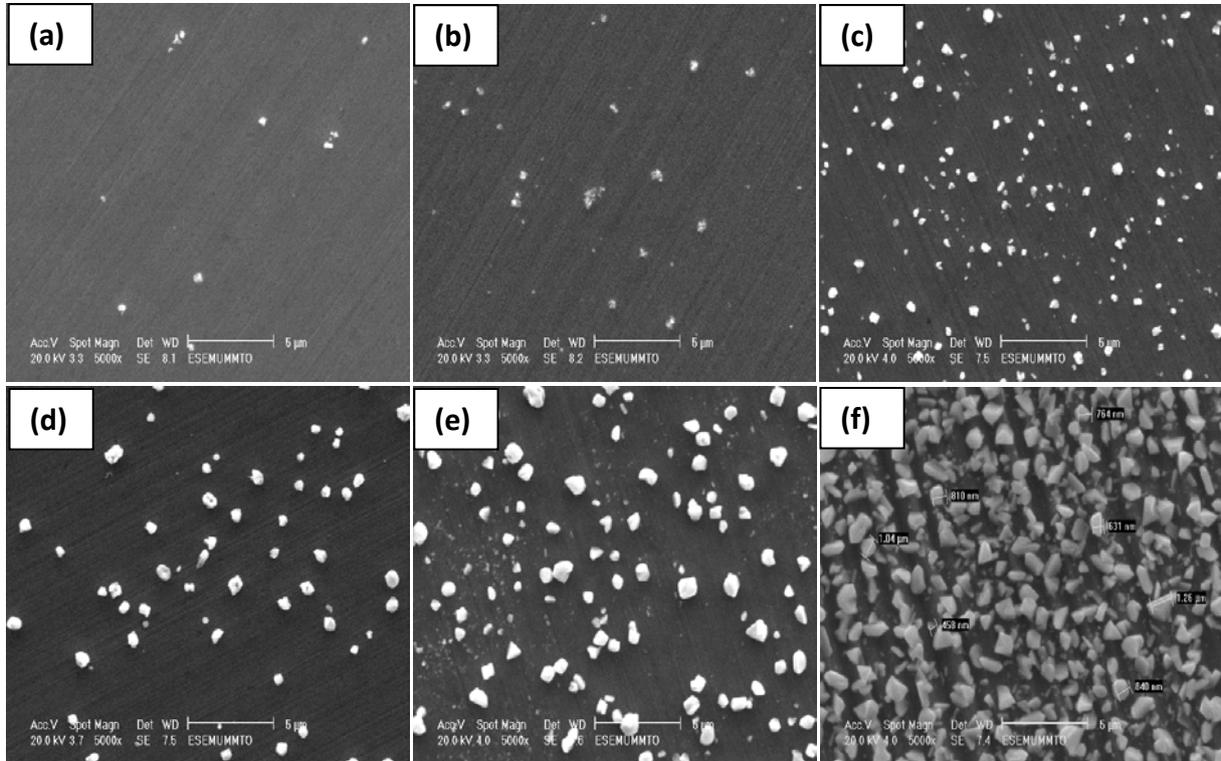


Figure IV.43. Images MEB des germes de bismuth électrodéposés sur un substrat en cuivre à différents temps. $E=-0.17V/ECS$, (a) 25 s, (b) 75 s, (c) 120 s, (d) 10 min, (e) 30 min, (f) 1 heure.

L'analyse des images MEB (**Figure IV.43**) des germes obtenus à plusieurs temps de dépôt semble confirmer l'augmentation apparente du nombre de sites actifs trouvés lorsque le potentiel de dépôt appliqué est fixé, cette augmentation est homogène sur l'ensemble de la surface de l'électrode. D'autre part, on peut remarquer aussi que la taille des grains varie sur l'ensemble des films obtenus, au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente. En effet, on remarque clairement que le dépôt se présente sous forme de grains tridimensionnels, plus particulièrement à des temps supérieurs à 75s. Cet effet est encore plus accentué pour un temps de dépôt d'une heure (**Fig. IV 43 (f)**) où les grains de bismuth ont des formes **parallélépipédiques** avec des tailles de grain allant de **450 nm to 1.26 μm**,

autrement dit il y'a formation des nouveaux germes au cours de la croissance des germes déjà formés.

Ces deux observations présentes un bon accord avec l'étude électrochimique obtenue à partir des courbes transitoires, où le mode de nucléation de Bi est tridimensionnel progressif et la densité et la vitesse de nucléation croissent avec l'augmentation de la surtension de dépôt.

Notons que lorsqu'un dépôt légèrement épais est effectué ($t=1h$) à différents potentiels, la morphologie du dépôt évolue jusqu'à faire apparaître un aspect dendritique à $E=-0.2V/ECS$ (**Fig. IV.44 (d)**).

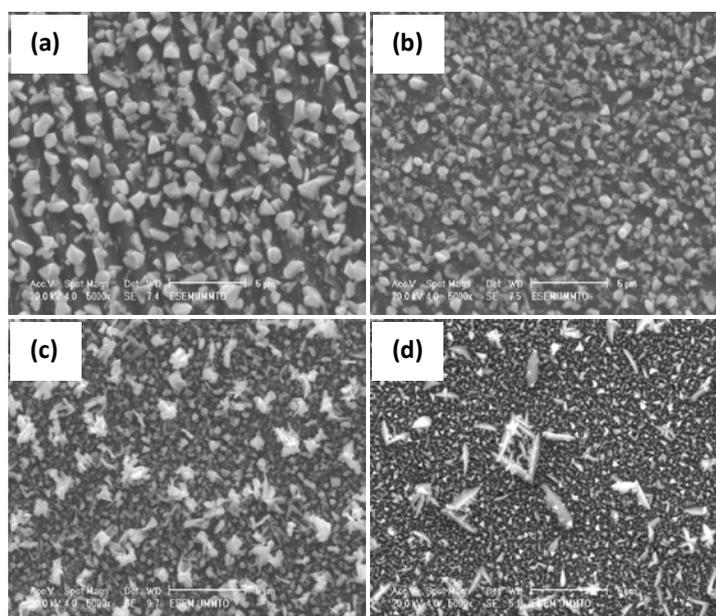


Figure IV.44. Images MEB des films de bismuth électrodeposé sur un substrat en cuivre pendant 1h à différents potentiels. **(a)** $E=-0.17V/ECS$, **(b)** $E=-0.18V/ECS$, **(c)** $E=-0.2V/ECS$, **(d)** $E=-0.3V/ECS$.

Les images MEB des films de bismuth obtenus pendant (**1h**) à différents potentiels de dépôt (**Fig. IV.44**) montrent bien que la densité de dépôt augmente avec la surtension cathodique, de plus la taille des grains diminue avec le potentiel, ce qui a été déjà constaté lors des premiers temps de dépôt de bismuth en fonction du potentiel (**Fig. IV.42**).

B. Microscopie à force atomique (AFM)

Une autre technique d'observation couramment utilisées pour l'étude de la nucléation électrochimique a été associée aux observations MEB afin de mieux voir la structure des germes formés sur la surface de l'électrode est la microscopie à force atomique (AFM). La **Figure IV.45** présente les images AFM obtenues sur des échantillons de bismuth électrodeposés à $E=-0.17\text{V/ECS}$ pendant 120s et 10mn.

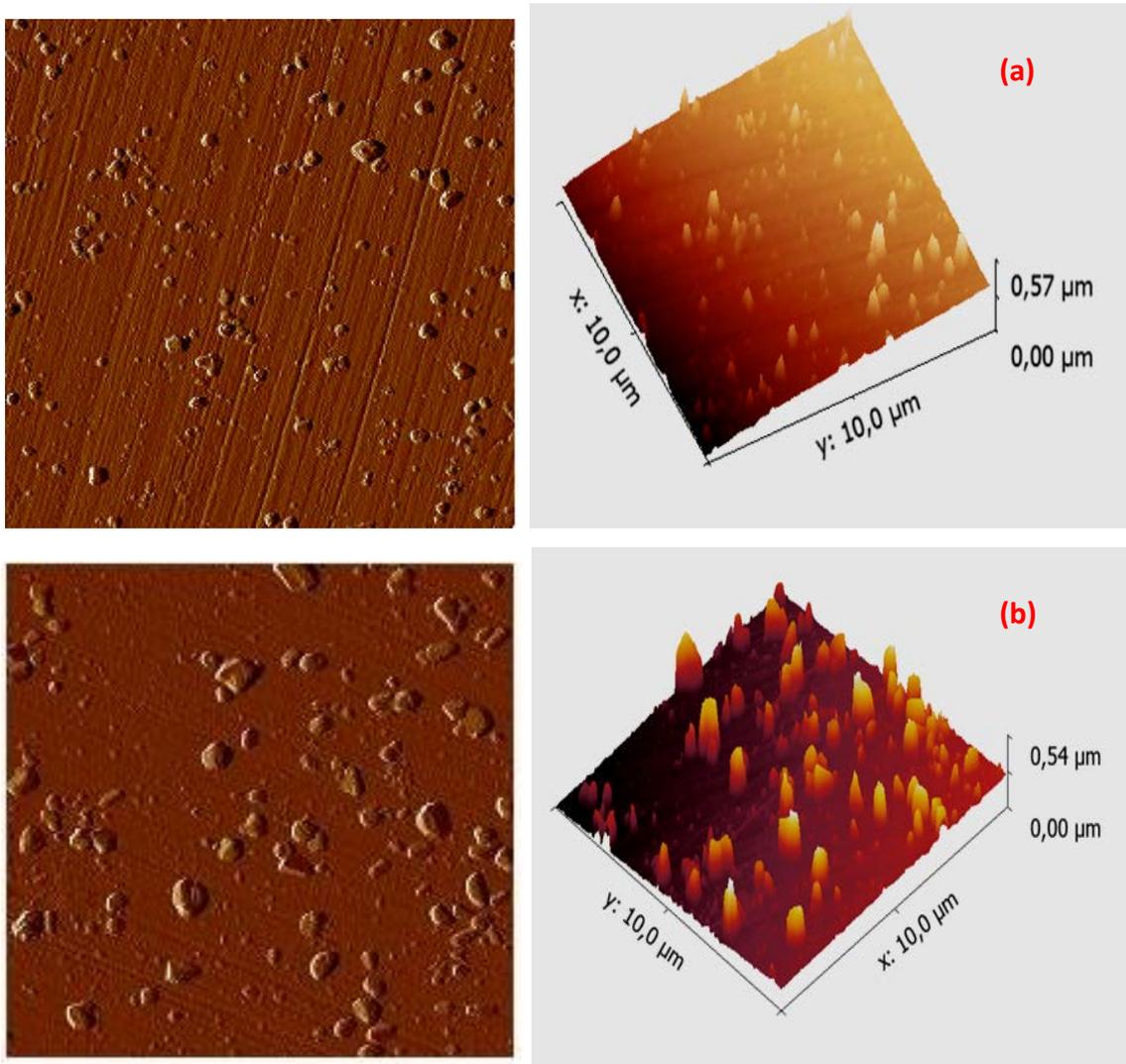


Figure IV.45. Images AFM ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$) **(a)** $t_1=120\text{s}$, **(b)** $t_2=10\text{ minutes}$, $E=-0.17\text{ V/ECS}$

Les observations AFM des couches de Bi, montrent la même morphologie pour les deux échantillons, une structure granulaire tridimensionnelle (3D) autrement dit les germes croissent dans toutes les directions, de plus leurs tailles sont différentes, il y'a apparition de nouveaux germes au cours du dépôt ce qui est caractéristique d'un dépôt dit progressif.

IV.3 .1. 9. Caractérisation DRX

La **Figure VI .46** montre un spectre DRX correspondant à un dépôt de bismuth sur une électrode en cuivre à $E=-0.17V/ECS$ pendant une durée d'une heure.

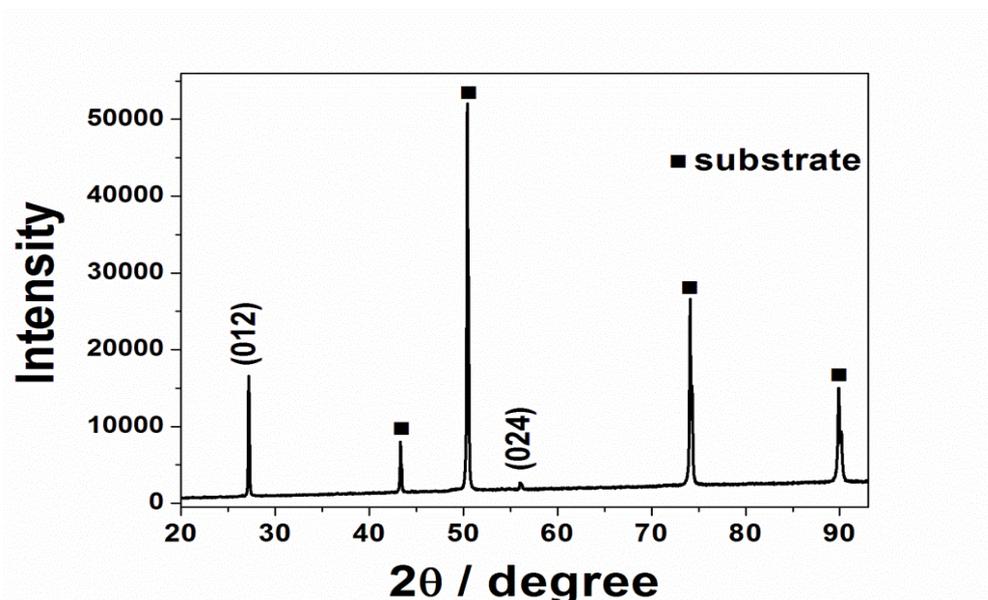


Figure IV.46. Spectre DRX $\theta-2\theta$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) pour un dépôt de bismuth à $E= 1.7 \text{ V/ECS}$ et $t = 1h$.

Ce spectre montre une grande pureté et une bonne cristallinité de films de bismuth avec une structure cristalline rhomboédrique (*groupe spatial R-3m*) et une orientation préférentielle le long de la direction [012]. Dans ce cas, une maille primitive hexagonale est généralement utilisée pour décrire la maille élémentaire du bismuth [24,25]. Les paramètres de maille sont : $a = 0,454 \text{ nm}$; $c = 1.183 \text{ nm}$, ce résultat est en cohérence avec celui qui a été rapporté par **E. Sandnes** et al [24].

La taille moyenne des cristallites le long de la direction [012] pour la phase rhomboédrique est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) du pic de diffraction le plus intense à l'aide de la formule Scherrer:

$$D = K \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

où *D* est la taille de cristallite, β est l'élargissement de la raie de diffraction mesurée à la moitié de son intensité maximale, λ est la longueur d'onde des rayons X (1,54060 Å) utilisé et θ est l'angle de diffraction. La taille moyenne des cristallites a été estimée à 43 nm.

Par ailleurs, les spectres DRX des films de bismuth obtenus en incidence rasante à différents potentiels appliqués ont révélé la présence de quelques pics secondaires dont les intensités sont très faibles (*Fig. IV.47*).

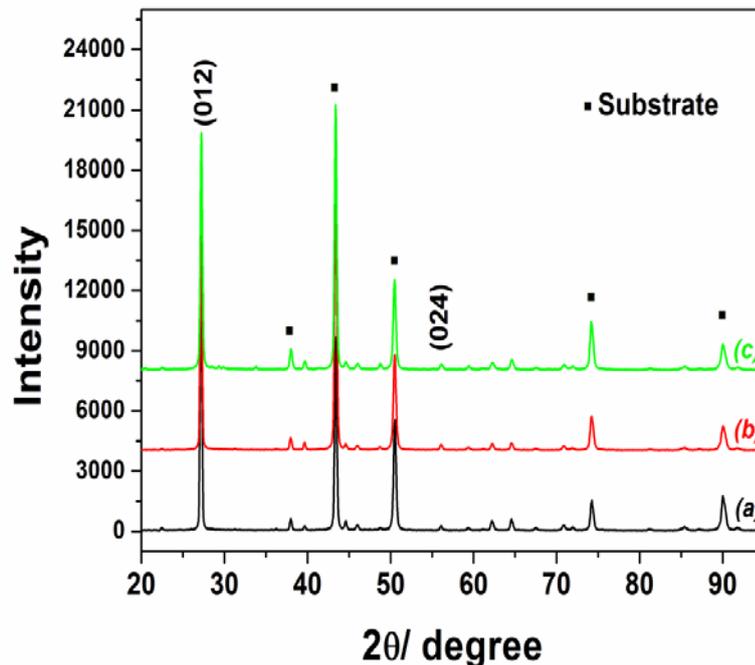


Figure IV.47. Spectre DRX en incidence rasante de dépôt de bismuth à différents potentiels.
(a) $E = -0.17V/ECS$; (b) $-0.2V/ECS$, (c) $-0.3V/ECS$, $t = 1h$.

Les paramètres cristallographiques des différents films sont illustrés dans le **Tableau IV.6**.

Potential /V .ECS	-0.17	-0.2	-0.3
Cristallites size /A°	476.51	481.04	394.33
Area peak /Counts*2Theta	1525.70	1342.56	1368.22
FWHM /2Theta	0.2343	0.240	0.271

Tableau IV.6. Paramètres cristallographiques tirés des spectres DRX.

La taille des grains diminue quand le potentiel augmente, ce qui indique que le dépôt est moins bien cristallisé à des potentiel plus cathodique, sachant que le potentiel $E=-0.3V/ECS$ est la limite où commence à apparaître la réduction de l'hydrogène.

IV.3.2. Electrocrystallisation du système manganèse-bismuth

IV.3.2.1. Etude chronoampérométrique

Comme pour l'étude sur le bismuth, pour comprendre le processus de l'électrocrystallisation et par la suite le mécanisme de nucléation du système Mn-Bi durant les premiers stades de croissance, nous avons également exploité la méthode chronoampérométrique pour l'étude des courants de transition du système Mn-Bi. La **Figure IV.48** montre les transitoires $i(t)$ obtenus à différentes valeurs du potentiel appliqué pour un dépôt du système Mn-Bi sur le cuivre.

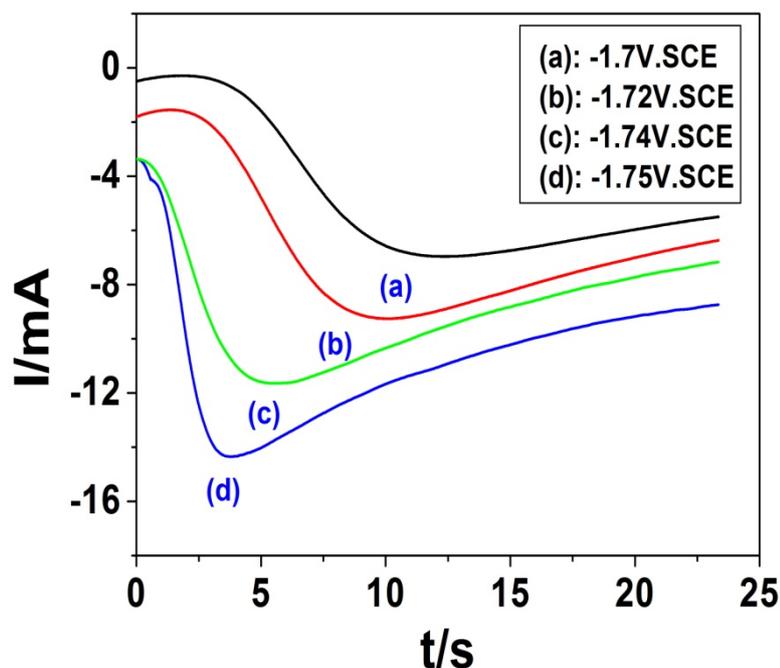


Figure IV.48. Courbes chronoampérométriques des premiers temps de dépôt du système Mn-Bi à plusieurs potentiels

Initialement les courbes montrent le même comportement, c'est à dire une augmentation du courant jusqu'à une valeur maximale (i_{max}) correspondant à un temps t_{max} . Cette étape est due soit à la croissance d'une nouvelle phase et / ou à une augmentation du nombre de germes. On peut noter aussi une augmentation de l'amplitude du courant maximal lorsque

le potentiel augmente vers des valeurs plus cathodiques et parallèlement une diminution du temps t_{\max} , ce qui indique une augmentation de la vitesse de nucléation et de croissance des germes. Lorsque le temps est supérieur au temps maximum ($t > t_{\max}$) les différents courants diminuent progressivement avec le temps, cependant les différentes transitoires de courant ne convergent pas vers la même courbe de croissance correspondant à une diffusion linéaire tel qu'elle est décrite par l'équation de **Cottrell** (comme ce fut le cas lors du dépôt du bismuth). Ceci est attribué au courant supplémentaire associé à l'évolution de l'hydrogène qui domine dans cette plage de potentiels.

Comme dans le cas des transitoires de courant du bismuth, les courbes (a) et (b) de la **Figure IV.48** sont également caractérisées par un certain temps de retard t_0 qui précède le début de la germination, ce temps augmente considérablement avec la diminution du potentiel appliqué (**Fig. IV.49**). Pour une meilleure comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales nous avons également procédé à la correction de l'échelle des temps définie par $t = t - t_0$.

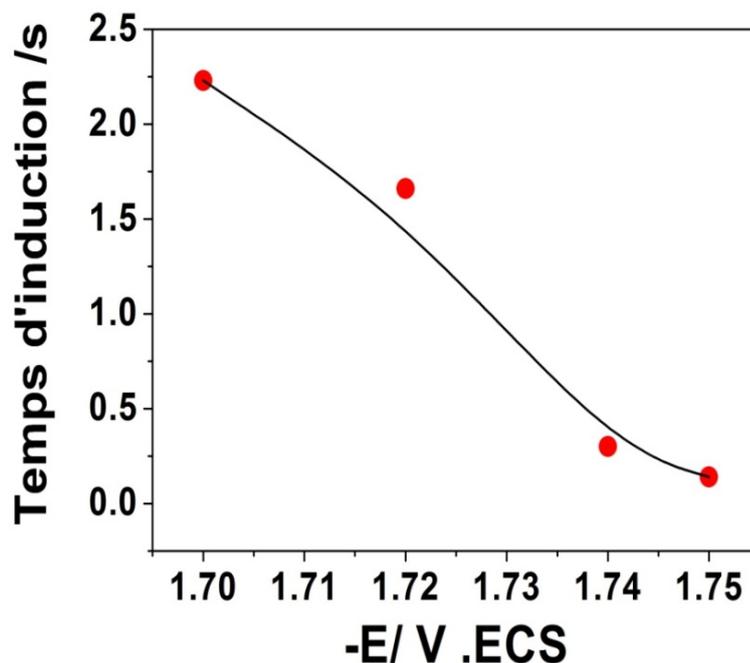


Figure IV.49. Evolution du temps d'induction de dépôt de Mn-Bi en fonction du potentiel

IV.3 .2.2. Modèles de Scharifker-Hills et Bewick

Après cette correction (*soustraction du temps d'induction*), la détermination du type de nucléation s'effectue alors par la comparaison des courbes expérimentales avec les modèles théoriques bidimensionnelle (2D) et tridimensionnelle (3D) (*Figure IV.50*). Deux résultats majeurs apparaissent. Quelle que soit la valeur du potentiel appliqué, la nucléation de type 3D est clairement prédominante.

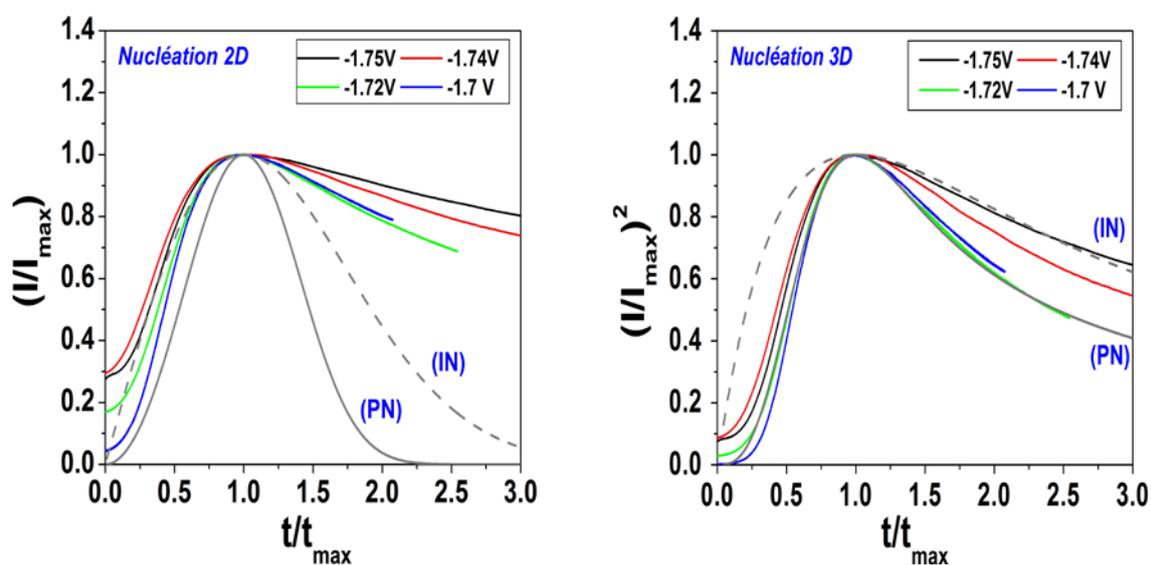


Figure IV.50. Identification du mode de nucléation et croissance du système Mn-Bi sur le cuivre par comparaison des courants enregistrés avec les modèles théoriques de nucléation 2D et 3D.

La comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques non-dimensionnelles dans le cas d'une nucléation tridimensionnelle présentent un bon accord dans la partie initiale de la nucléation 3D progressive ($t < t_{max}$). Mais lorsque le temps ($t > t_{max}$), et à des potentiels plus électro-négatifs, les courbes expérimentales divergent de celles théoriques et se situent entre celles correspondant à la nucléation progressive (PN) et de nucléation instantanée (IN). Deux facteurs peuvent expliquer ce comportement : la réduction

de l'hydrogène tel que rapporté par d'autres auteurs [26,27] et l'incorporation croissante du manganèse dans le dépôt avec l'augmentation du potentiel. Ces résultats indiquent que, dans les premiers stades de l'électrodéposition du système Mn-Bi sur un substrat en Cu, les sites de réaction sur la surface sont activés progressivement. Le nombre de germes formés est inférieur à la valeur maximale de saturation et des nouveaux germes commencent à croître progressivement. À des potentiels plus négatifs ($E = -1.74\text{V/ECS}$ et $E = -1.75\text{V/ECS}$) le mécanisme de nucléation est affecté par la réaction de réduction du proton qui devient de plus en plus significative.

Selon le modèle classique de la nucléation électrochimique développé par **Scharifker** et **Hills**, l'analyse des premiers temps de dépôt est possible par la représentation de la première portion des courants de transition, $i=f(t^{1/2})$ pour la nucléation instantanée (Eq II.32) et $i=f(t^{3/2})$ pour la nucléation progressive (Eq II.39).

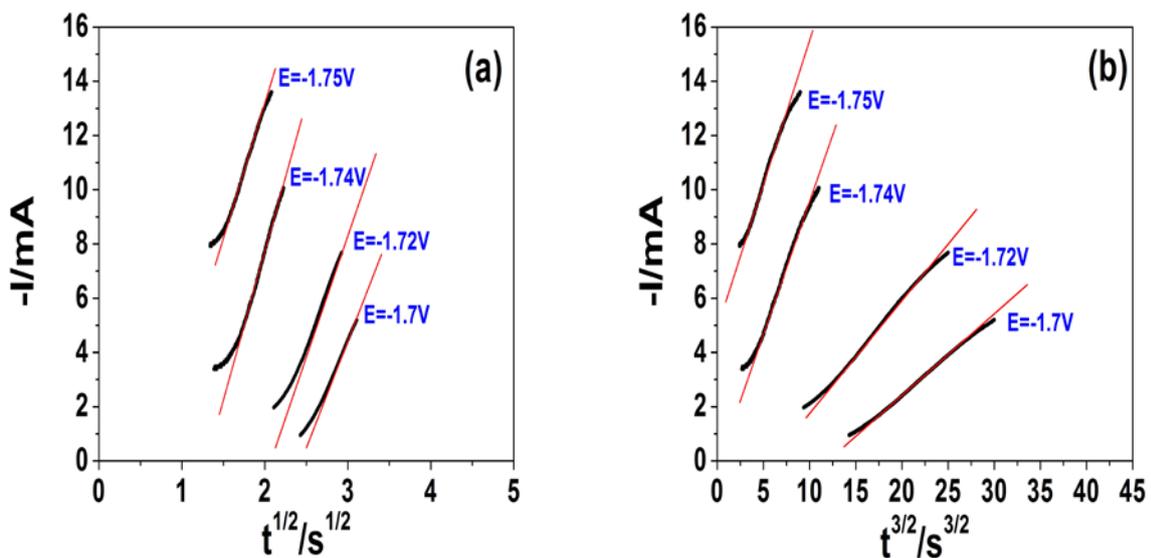


Figure IV.51. Tracé du courant en fonction de (a) $t^{1/2}$ (b) $t^{3/2}$ de premiers temps de dépôt du système Mn-Bi

Deux cas possibles peuvent être distingués sur La **Figure IV.51** , pour des potentiels de : $E = -1.7V/ECS$ et $E = -1.72V/ECS$ un bon degré de linéarité est obtenu par la représentation $i = f(t^{3/2})$ (**Fig. IV.51(b)**), ce qui indique que le processus de nucléation du système Mn-Bi est progressif, par contre à des potentiels plus négatifs ($E = -1.74V/ECS$ et $E = -1.75V/ECS$) les tracés du courant en fonction de $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$ montrent un bon degré de linéarité, ce qui présente un accord apparent avec les deux situations.

IV.3 .2.3. Modèle de Palomar-Pardavé

A. Analyse des courants partiels

Comme nous venons de le voir ci-dessus, l'analyse des courbes de transition selon le modèle décrit par (SH) n'a pas pu mettre en évidence l'influence de la réduction du proton au cours du processus d'électrodéposition du système Mn-Bi, en particulier à des potentiels plus négatif ($E = -1.74V/ECS$ et $E = -1,75 V/ECS$). Pour cela et pour une meilleure compréhension du processus d'électrocristallisation du système Mn-Bi et une estimation de la quantité d'hydrogène consommé, il est intéressant d'utiliser le modèle décrit par **Palomar-Pardavé** (*voir chap II partie II*) qui a développé une expression des courants de transition qui tient compte à la fois de la contribution individuelle de la réduction du proton (PR) et de la réaction de réduction des ions métalliques.

Dans ce modèle, la méthode consiste à séparer la contribution, sur la surface de l'électrode, des sites actifs correspondant à la réduction du proton de celle des sites actifs correspondant à la réduction des ions métalliques. La courbe théorique $i(t)$ obtenue obéit alors à l'équation (**Eq II.87**) déjà décrite dans le chapitre II. Un fit non linéaire des courbes expérimentales est alors effectué en utilisant l'algorithme de **Marquardt-Levenberg** . À partir des valeurs des coefficients (p_1^* , p_2 , p_3 et p_4) (*voir chapitre II*) obtenus par le meilleur fit des courbes expérimentales, nous avons pu mettre en évidence les courants individuels de la réduction du proton (I_{PR}) et du processus de nucléation du système Mn-Bi (I_{Mn-Bi}). Par ailleurs la détermination de ces coefficients nous permet d'accéder directement aux paramètres électrochimiques de dépôt (**Eq II.81**, **Eq II.83** et **Eq II.85**).

La **Figure IV.52** présente les courbes expérimentales obtenues ainsi que les “fits” correspondants [28] en utilisant le modèle décrit par **Palomar-Pardavé**.

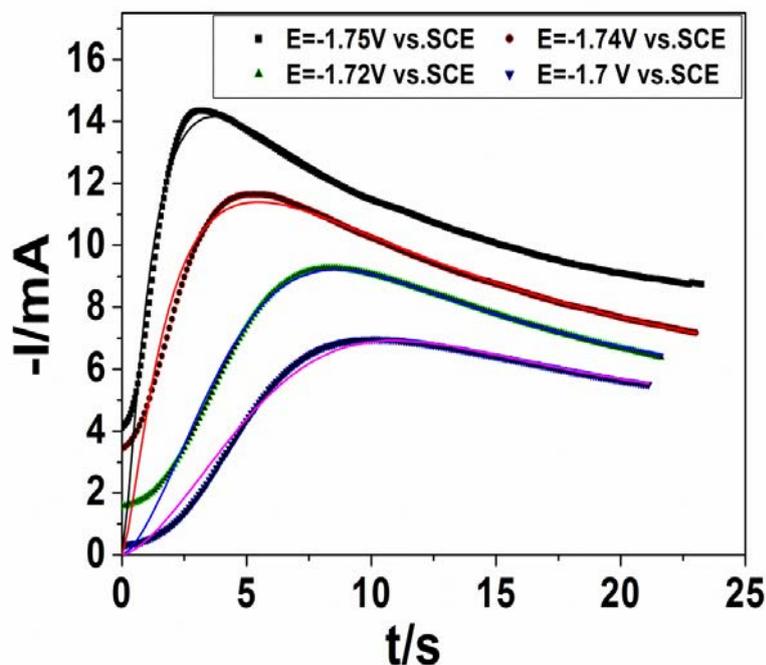


Figure IV.52. Courant de transition du système Mn-Bi à plusieurs potentiels.
Points : courbes expérimentales, ligne : fit correspondant

Globalement, on peut noter que les courbes théoriques décrivent bien les courbes expérimentales. Les valeurs des coefficients (p_1^* , p_2 , p_3 et p_4) et les paramètres électrochimiques obtenus sont regroupées dans le **Tableau IV.7**.

-E/V	P_1^* /mA.cm ⁻²	P_2/s^{-1}	P_3/s^{-1}	P_4 /mA.cm ⁻² .s ^{1/2}	$10^{-5} \cdot K_{PR}$ /mol.cm ⁻² .s ⁻¹	A/s ⁻¹	$10^7 \cdot N_0$ /cm ⁻²	$10^{-7} D$ /cm ² .s ⁻¹
1.7	0.8	10	0.0047	22	0.93	0.0047	349	2.54
1.72	0.82	4.502	0.01586	25.95	0.85	0.01586	100	3.53
1.74	1.37	0.425	1	28.52	0.96	1	8.67	4.26
1.75	4.2	0.66	2.227	25.5	3.07	2.227	16.9	3.41

Tableau IV.7. Paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'analyse des transitoires du système Mn-Bi en utilisant le modèle de Palomar-Pardavé.

La séparation des courants des différents éléments susceptibles de se réduire ($Mn^{2+} + Bi^{3+}$ et H^+) à différents potentiels, nous a permis de tracer l'évolution des courants individuels correspondant à la réduction de l'hydrogène et celui dû à la réduction du système Mn-Bi (Fig IV.53).

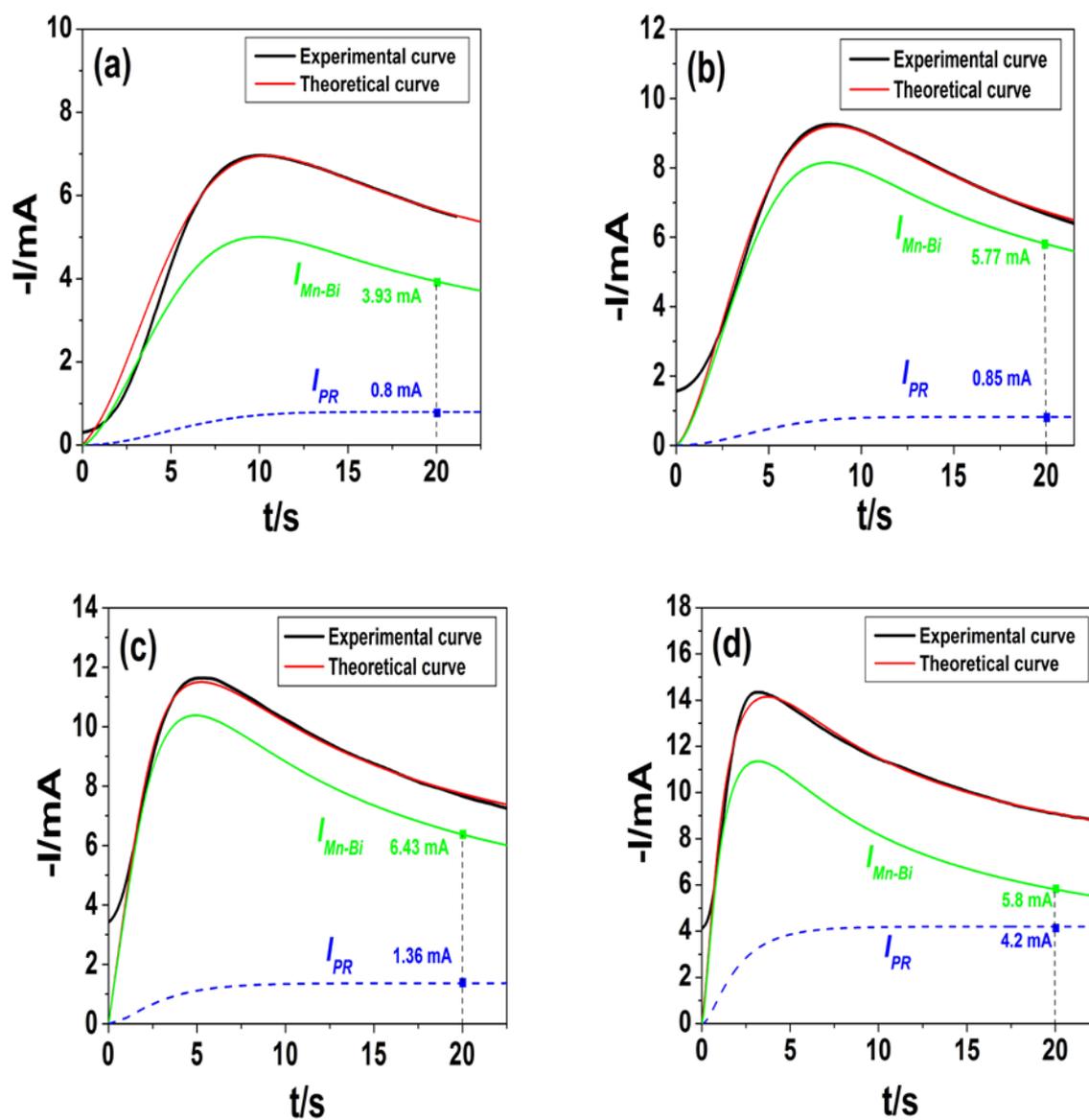


Figure IV.53. Analyse des courants partiels de dépôt du système Mn-Bi. (a) $E=-1.7V/ECS$, (b) $E=-1.72V/ECS$, (c) $E=-1.74V/ECS$, (d) $E=-1.75V/ECS$.

Sur l'ensemble des courbes de la **Figure IV .53**, on peut remarquer que la contribution de l'hydrogène constitue une part non négligeable notamment à des potentiels plus électro-négatifs.

à titre d'exemple, la comparaison des courants de réduction du proton I_{PR} (**4.2 mA**) avec celui correspondant à la réduction du système Mn-Bi (**5.8 mA**) pour un temps de dépôt de 20s (**Fig IV.53 (c)**), montre nettement une évolution significative de l'hydrogène par rapport à celle de Mn-Bi, notamment si on tient compte de la concentration du manganèse dans le bain (**0,4 mol.L⁻¹**) et du nombre de charges transférées au cours du processus d'électrodéposition (**un électron pour H⁺ et 5 électrons pour le Mn-Bi**) selon les réactions suivantes:



B. Evolution du courant de réduction du proton

Le tracé des courbes théoriques correspondantes à la réaction de réduction de l'hydrogène obtenue lors de l'électrodéposition du système Mn-Bi à différents potentiels, en utilisant le modèle **Palomar-Pardavé** et al. est représenté sur la **Figure IV.54**.

Cette figure montre clairement que la réaction de réduction du proton est favorisée par les potentiels plus électro-négatifs, où le courant augmente d'une façon importante notamment à (**E=-1.74V/ECS et E=-1.75V/ECS**). Ce qui peut contribuer à la déviation des courbes expérimentales du modèle progressif de **Scharifker** et **Hills**.

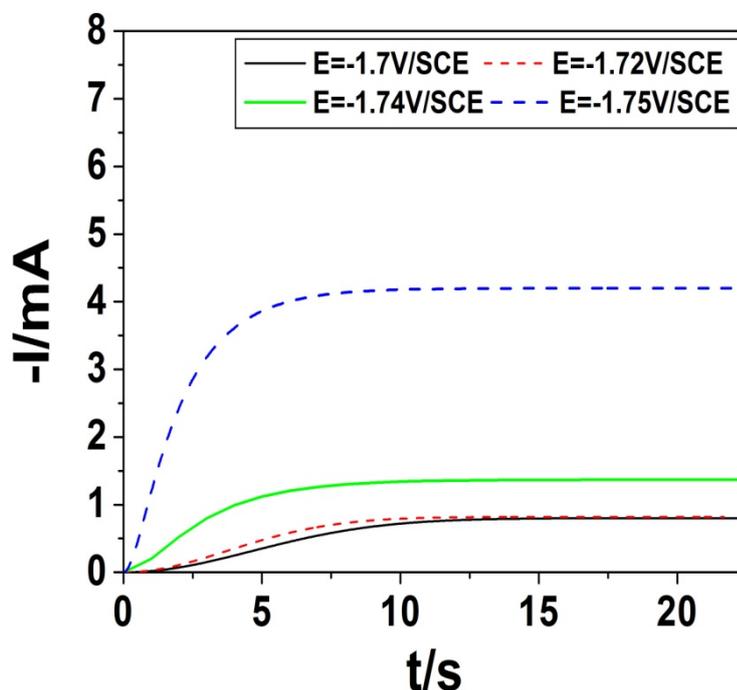


Figure IV.54. Evolution du courant de réduction de l'hydrogène en fonction du potentiel appliqué

La représentation graphique des différentes valeurs numériques des paramètres électrochimiques obtenus par le modèle de **P.Pardavé** (*Tableau IV.7*) est montrée sur la **Figure IV.55**, où on observe que le nombre de sites actif diminuent avec l'augmentation de la surtension cathodique, ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active vu à l'évolution importante de la réaction de réduction du proton (*adsorption de l'hydrogène sur la surface du substrat*) (*Fig IV.55 (c)*). Le coefficient de diffusion moyen calculé dans ce cas est de $3.43 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Notons que le coefficient de diffusion du système Mn-Bi (Mn^{2+} et Bi^{3+}) est inférieur au coefficient de diffusion de bismuth (*tout se passe comme si les ions sont freinés dans leur mouvement à ces potentiels là*).

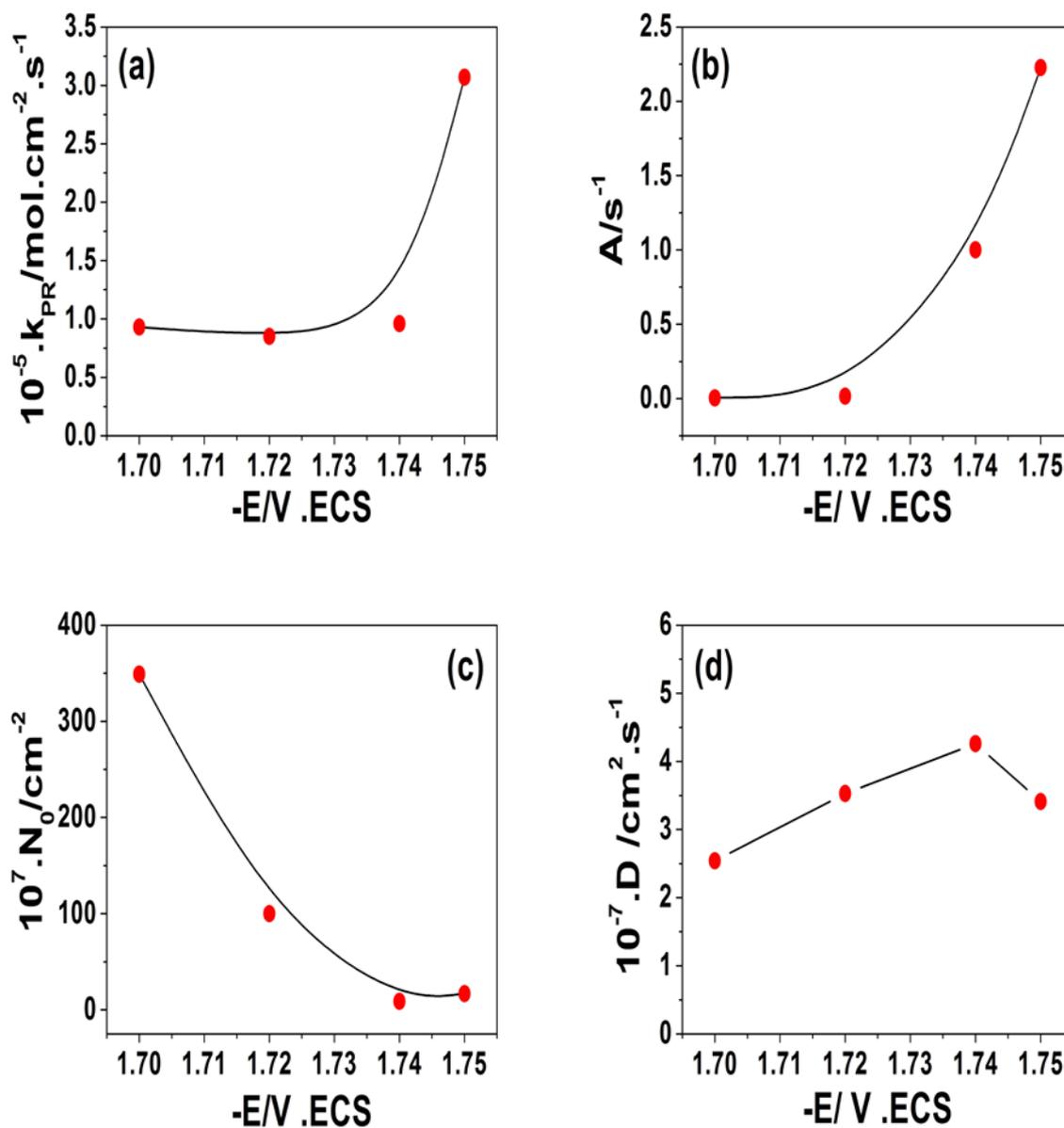


Figure IV.55. Evolution (a) la vitesse de réduction du proton, (b) constante de nucléation, (c) le nombre de sites actifs, (d) coefficient de diffusion en fonction du potentiel appliqué.

IV.3 .2.4. Etude comparative

Après avoir étudié le mode de nucléation du système Mn-Bi en utilisant les deux modèles déjà évoqués dans les sections précédentes, une étude comparative entre les courbes de transition obtenues après correction (*courbes théoriques obtenues par le modèle de Palomar-Pardavé*) et le modèle de (SH) a été effectuée.

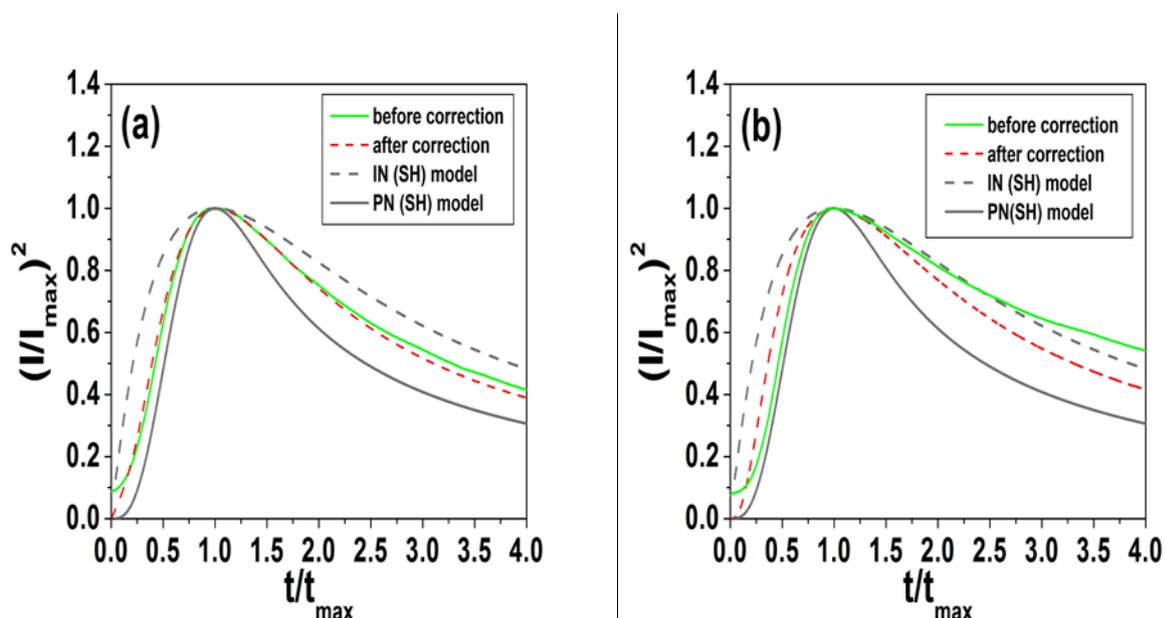


Figure IV.56. Comparaison des courants de transition du système Mn-Bi avec le modèle de (SH) avant et après correction. (a) $E = -1.74V/ECS$, (b) $E = -1.75V/ECS$

La comparaison des courbes obtenues correspondant à la contribution des ions métalliques seuls après correction (*Fig IV.56*) avec le modèle développé par **Scharifker** montre que bien que les courbes expérimentales après correction s'approchent des courbes théoriques, celles-ci ne coïncident pas encore parfaitement avec la courbe théorique du modèle progressif de **Scharifker** et **Hills**. En effet les courbes obtenues se situent toujours entre le mode de nucléation instantanée et progressif du modèle de (SH).

Cette observation peut être interprétée de la manière suivante :

Soit le modèle de **P. Pardavé** sous estime la valeur du courant de réduction du proton, soit le processus de nucléation et de croissance du système Mn-Bi est gouverné par un mode

mixte (*Instantané-progressif*) du fait que les deux éléments Mn et Bi se caractérisent par une différence de la cinétique d'électrodéposition.

IV.3 .2.5. Caractérisation morphologique

A. Macroscopie électronique à balayage (MEB)

De la même manière que pour le bismuth nous avons préparé une série de dépôt Mn-Bi /Cu à différents potentiels et durées de dépôt, afin de confirmer le mode de nucléation et croissance électrochimique du système Mn-Bi sur un substrat de cuivre.

La **Figure IV. 57** montre des images MEB-FEG des premiers temps de dépôt du système manganèse- bismuth sur un substrat du cuivre à différents potentiels appliqués.

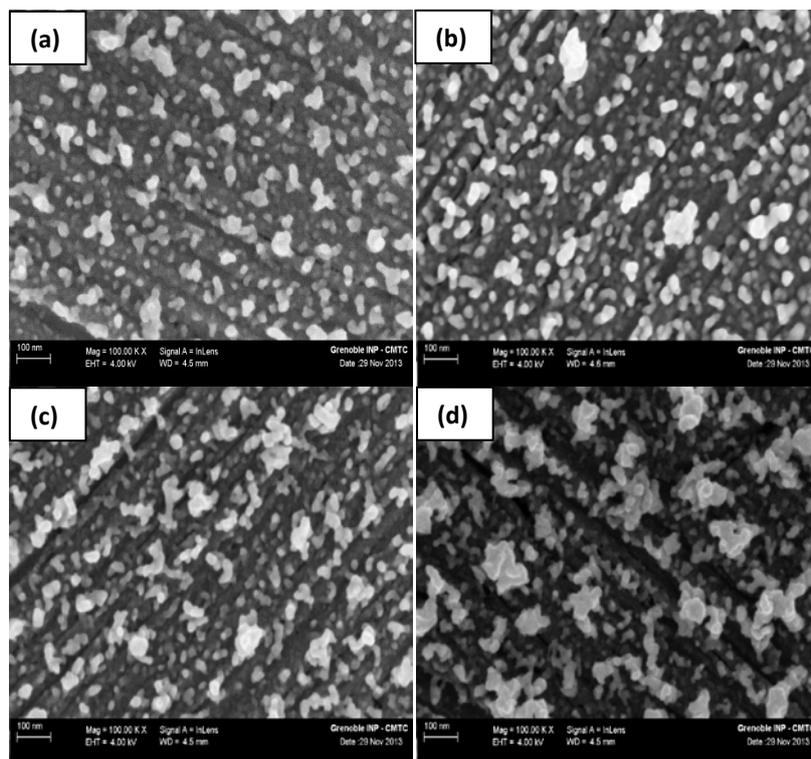


Figure IV.57. Images MEB-FEG des premiers temps de dépôt du système manganèse-bismuth à plusieurs potentiels pour un temps de dépôt de 25s. **(a)** $E = -1.7$ V/ECS, **(b)** $E = -1.725$ V/ECS, **(c)** $E = -1.75$ V/ECS, **(d)** $E = -1.8$ V/ECS.

Les images MEB-FEG obtenues durant les premiers stades de dépôt confirment bien la nucléation et la croissance tridimensionnelle du Mn et Bi, déjà constatée par l'étude électrochimique. Cependant l'évolution de la **taille** et le **nombre de germes** formés avec le potentiel cathodique n'est pas évidente à distinguer (*notamment les images a,b et c*). En fait, on distingue bien deux phases différentes avec des grains de tailles différentes : une phase grise avec des tailles de grains inférieurs à 50 nm et qui n'évolue pas vraiment avec le potentiel et une phase blanche avec des tailles de l'ordre de 100 nm qui semble évoluer avec le potentiel. Il faut noter ici qu'à ce niveau de résolution il n'est pas évident de distinguer par microanalyse X l'origine des deux phases, mais compte tenu de la différence du poids atomique du Mn et du Bi on peut affirmer que la phase blanche est due au bismuth (*plus lourd*) et la phase grise au manganèse. Lorsque le temps de dépôt augmente l'aspect tridimensionnel des grains est plus visible (*Fig. IV.58 -b*) ainsi que la différence de morphologie des deux phases.

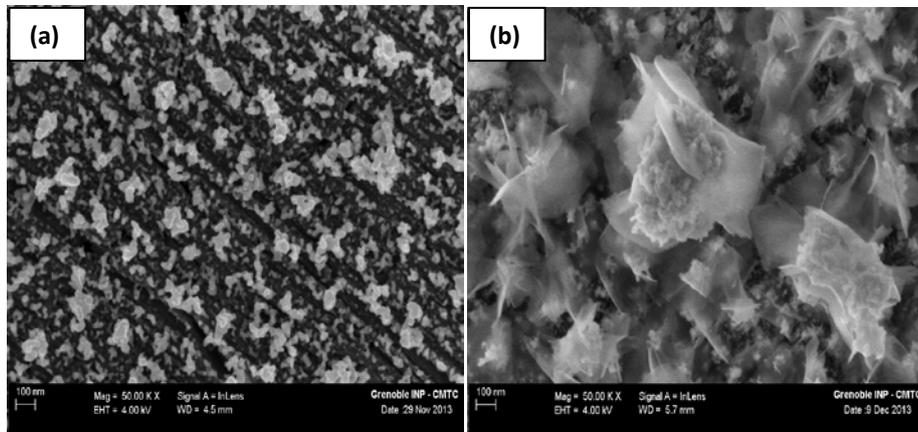


Figure IV.58. Images MEB-FEG de dépôt du système manganèse-bismuth à plusieurs temps de dépôt. **(a)** 25s, **(b)** 75s. $E = -1.8V/ECS$.

B. Microscopie à force atomique (AFM)

La **Figure IV.59** présente des images AFM de dépôt Mn-Bi obtenu à deux potentiels.

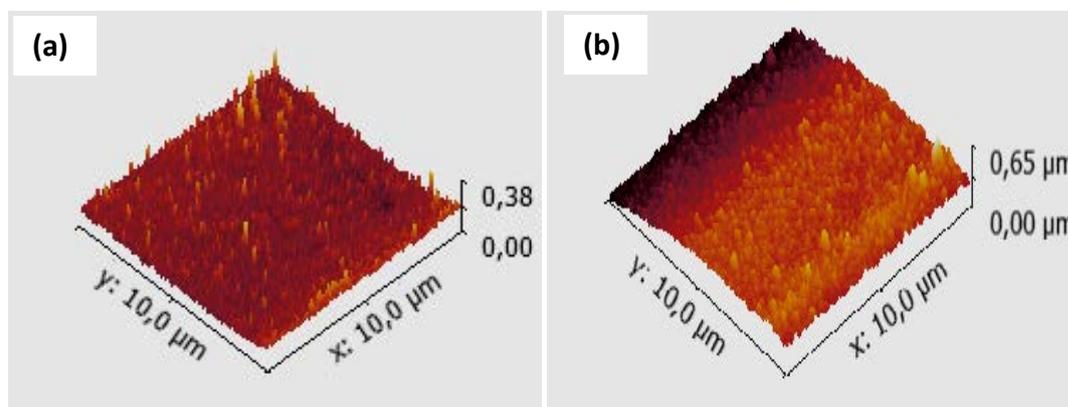


Figure IV.59. Images AFM (10 μm \times 10 μm) **(a)** -1.7V/ECS, **(b)** -1.8V/ECS.

Les images AFM ont bien mis en évidence l'aspect tridimensionnel de dépôt d'une part, mais d'autre elle n'a pas permis d'identifier le mode de nucléation instantané ou progressive du fait que la taille des grains est très fine, de plus la présence de deux éléments ayant des caractéristiques totalement différentes. Ce qui nous amène à penser que le mode de nucléation des éléments en question est différent et que le mode de nucléation du manganèse l'emporte sur celui du bismuth vu le rapport des concentrations $[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}] = 400$, de ce fait l'écart des courbes expérimentales du mode de nucléation (3D) progressive du modèle de (SH) ne résulte pas seulement de **la réaction de réduction de l'hydrogène**, mais aussi à **la différence du mode de nucléation de deux éléments en question**.

IV.3 .3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la nucléation et la croissance électrochimique du Bi et du système Mn-Bi. Pour cela plusieurs modèles théoriques ont été utilisés afin de

comprendre et mieux décrire le mode de nucléation intervenant au cours du temps lors de l'électrodéposition du Bi et du Mn-Bi. Par la suite les différents modèles ont été confrontés aux observations MEB et AFM.

À travers cette étude, quelques conclusions majeurs peuvent être tirées :

- Le processus de nucléation et de croissance du bismuth sur une électrode de cuivre, peut être représenté par l'équation de **Cottrell** et décrit qualitativement par le modèle de **Scharifker** et **Hills (SH)**. Cependant pour l'analyse quantitative et la détermination des paramètres électrochimiques de dépôt, les modèles de **Scharifker** et **Mostany (SM)** ainsi que **Heerman** et **Tarallo (HT)** semblent plus appropriés.
- Les observations MEB et AFM ont bien confirmé le mode de nucléation et de croissance du bismuth
- L'étude de nucléation et de la croissance électrochimique du système Mn-Bi a relevé un problème lié à l'identification du mode de nucléation.
- Le modèle de **Scharifker** et **Hills** est incapable de décrire correctement le processus de nucléation du système Mn-Bi, du fait qu'il ne tient pas compte du courant additionnel associé à réaction de réduction de l'hydrogène.
- Le modèle de **P.Pardavé** a mis en évidence la contribution de l'hydrogène lors du processus de nucléation du système Mn-Bi.
- L'écart des courbes expérimentales du mode de nucléation (**3D**) progressive du modèle de (**SH**) ne résulte pas seulement de la réaction de réduction de l'hydrogène, mais aussi de la différence du mode de nucléation de deux éléments en question. Donc il serait intéressant d'étudier le mode de nucléation du Mn seul et du Bi seul dans les mêmes conditions.

Partie III :
Elaboration et
caractérisation des
couches minces Mn-Bi

IV.4. Elaboration et caractérisation des couches minces Mn-Bi

Suite à l'étude précédente, des couches minces de Mn-Bi ont été élaborées sur des substrats de cuivre à différentes conditions (*potentiels, temps de dépôt et pH de la solution*). Nous présentons dans cette partie les résultats relatifs à l'élaboration des films minces Mn-Bi ainsi que leurs caractérisations par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS et par la diffraction des rayons X. Ces caractérisations sont indispensables afin de mettre en évidence l'effet des conditions d'élaboration sur les propriétés des dépôts.

Le but de cette partie est d'exploiter les différentes conditions d'élaboration, bien sûr en se basant sur les résultats de l'étude électrochimique, afin de se rapprocher principalement de la composition équiatomique $Mn_{50}Bi_{50}$ et de prendre connaissance de l'aspect morphologique des films Mn-Bi, vu que les deux éléments Mn et Bi constituant le dépôt sont caractérisés par une forte immiscibilité.

IV.4 .1. Electrodeposition des couches minces Mn-Bi

IV.4 .1.1. Caractérisation morphologique

Comme nous l'avons déjà dit au paragraphe ci-dessus, plusieurs paramètres ont été exploités pour l'électrodeposition du système Mn-Bi.

La **Figure V.60** montre les images MEB obtenues en électrons secondaires (SE) sur des couches minces de Mn-Bi élaborées à différents potentiels. D'une manière générale, les images MEB obtenues révèlent un aspect morphologique tridimensionnel sous forme de chou fleur et cela pour les différents potentiels de dépôt. D'autre part, on note que le taux de recouvrement du substrat évolue fortement avec le potentiel de dépôt. En effet, pour des potentiels moins cathodiques ($E=-1.7V/ECS$ et $E=-1.75 V/ECS$), la surface n'est pas totalement recouverte par le dépôt. Au fur et à mesure que le potentiel augmente ($-1.8V/ECS$ et $-1.85 V/ECS$), le caractère tridimensionnel s'accroît et le taux de recouvrement s'améliore notamment à $E=-1.85V/ECS$. On doit noter ici que la surface du substrat n'est pas parfaitement recouverte par le dépôt du Mn-Bi, du fait de l'évolution très implorante de

l'hydrogène dans cette gamme de potentiels, ce qui diminue la surface active du substrat. En effet les films obtenus ne sont pas continu.

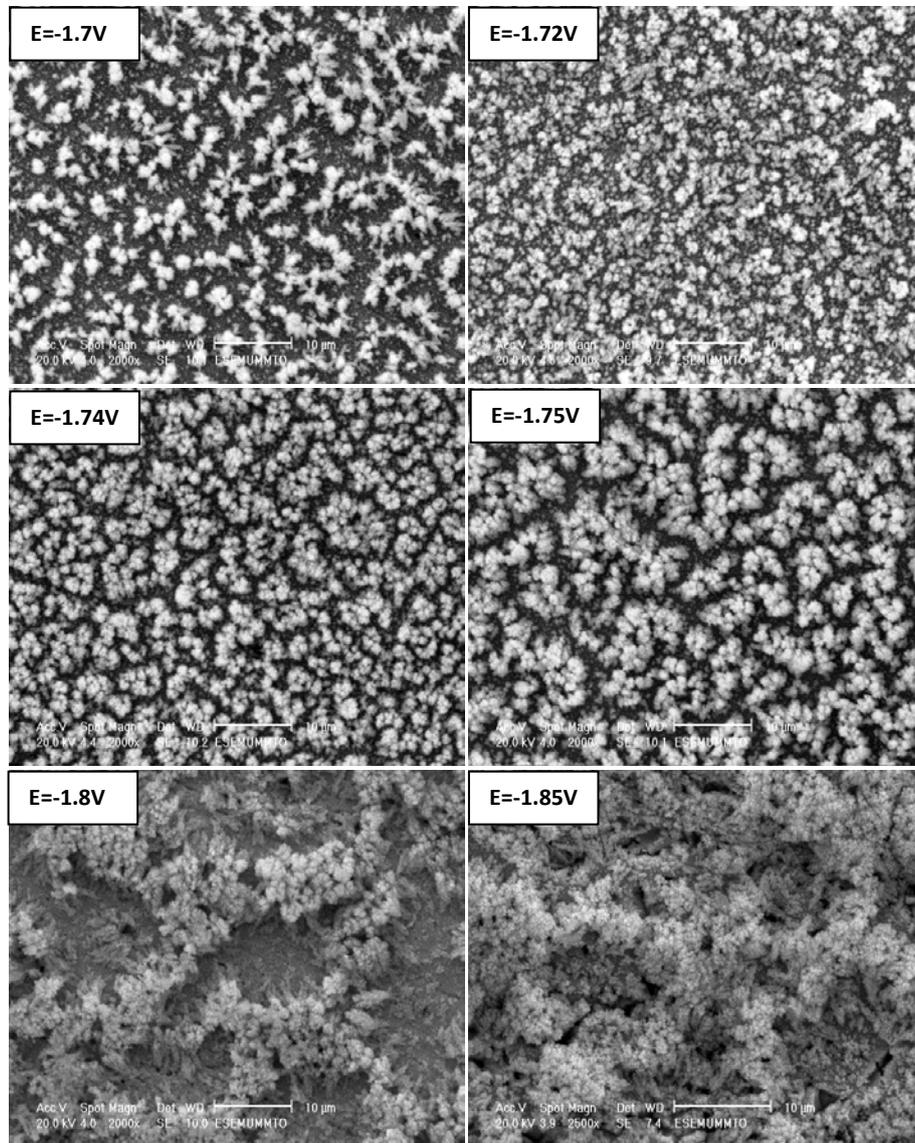


Figure IV.60. Images MEB en électrons secondaires obtenues sur le dépôt de Mn-Bi élaboré à différents potentiels de dépôt.

Par ailleurs des analyses en électrons rétrodiffusés (*BSE*) ont été effectuées sur les dépôts en vue de distinguer une différence de phase chimique sachant que le manganèse est plus léger que le bismuth.

La **Figure. IV.61** ci-dessous montre les images obtenues à différents potentiels de dépôt. On constate bien un léger contraste mais compte tenu du caractère tridimensionnel du dépôt celui-ci pourrait être lié au contraste topographique, de ce fait on ne peut vraiment pas distinguer à travers cette figure les grains de bismuth de ceux du manganèse.

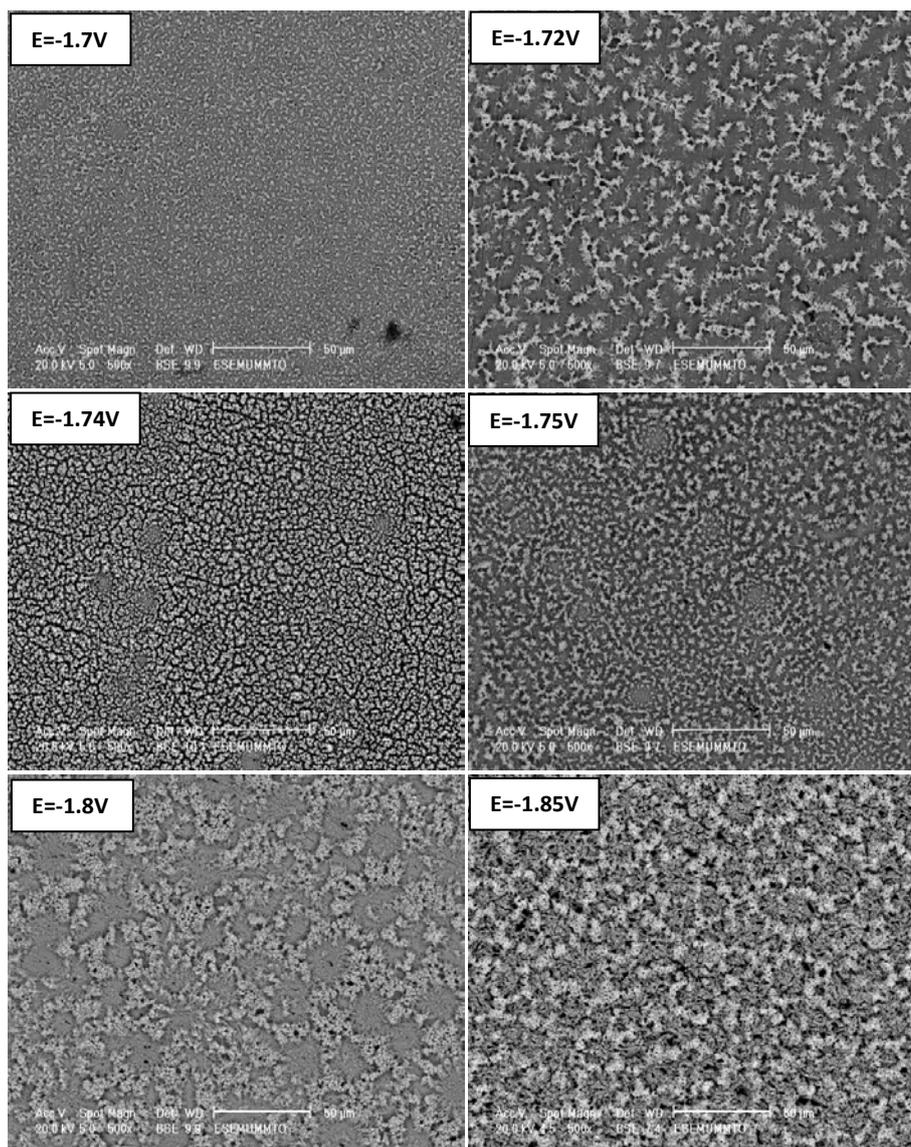


Figure IV.61. Images MEB en électrons rétrodiffusés obtenues sur des dépôts Mn-Bi élaborés à différents potentiels de dépôt

Une analyse au MEB-FEG, nous a permis de mettre en lumière certains détails que le MEB classique n'arrive pas à faire apparaître concernant la morphologie des grains de manganèse et de bismuth ainsi que leur distribution respective sur la surface du dépôt.

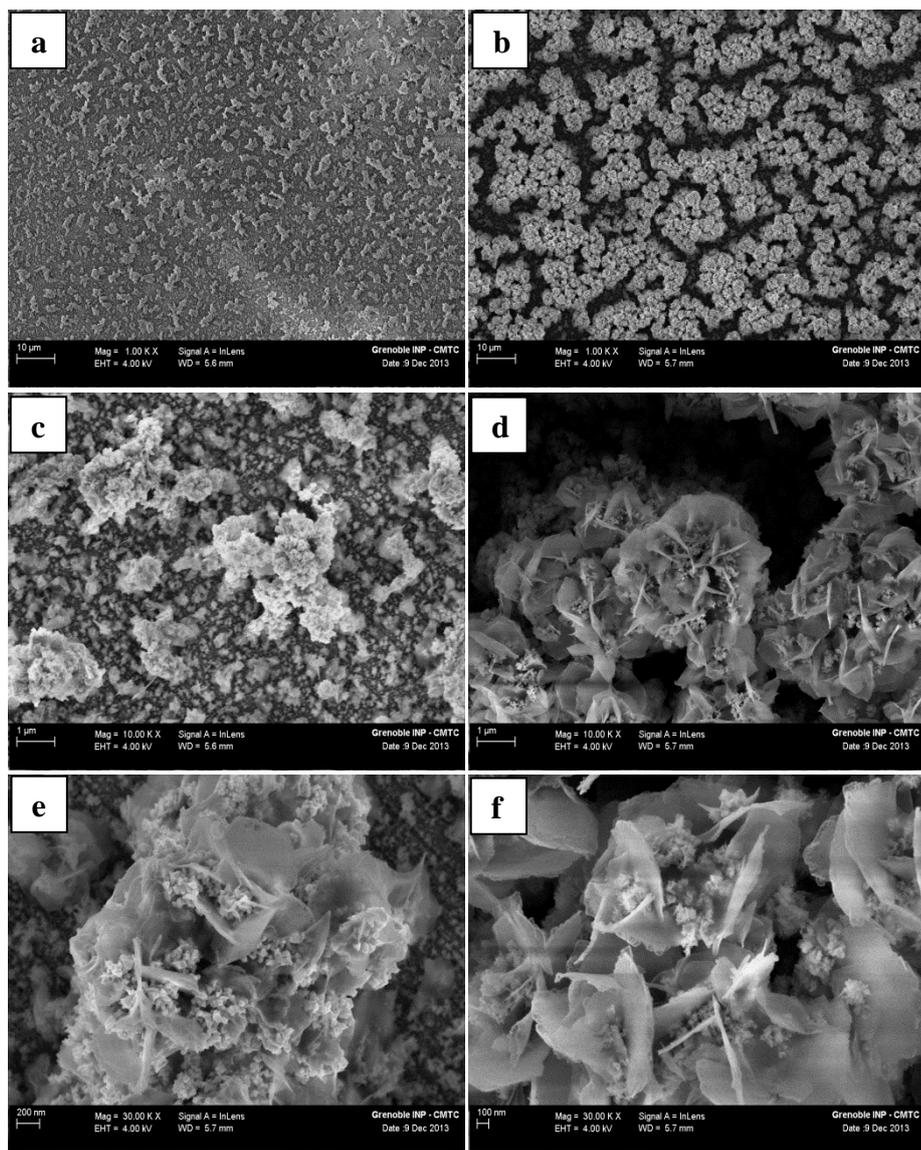


Figure IV.62. Images MEB-FEG en électrons secondaires (SE) des couches minces Mn-Bi électrodeposées pendant 300 s à $E = -1.7V/ECS$ (a,c,e) et $E = -1.8V/ECS$ (b,d,f).

Les images MEB-FEG des dépôts obtenus à deux potentiels différents (*Fig IV.62*) confirme bien la morphologie obtenue déjà au MEB classique, qui présentent une forme en chou fleur et qui ne couvre pas complètement la surface du substrat (*Fig IV(a) et (b)*). A plus fort grossissement le détail du dépôt en forme de chou fleur est bien mis en évidence (*Fig IV(e,f)*) : le dépôt est en fait constitué de grandes pétales grises réparties en forme de roses attribuées au manganèse sur lesquelles sont incorporées des petites particules blanches attribuées au bismuth.

Par ailleurs l'analyse en électrons rétrodiffusés (*Fig IV.63*) a cette fois-ci révélé la présence de deux zones de contrastes chimiques différents : une zone blanche attribuée au bismuth (*élément lourd*) et une zone sombre qui est attribuée au manganèse.

Notons que la morphologie de ce dépôt est complètement différente de celle observée auparavant dans un bain entièrement chlorure: où l'auteur a observé un dépôt constitué de grands cristallites de manganèse sur lesquelles sont déposés des petits grains isolés de bismuth [14].

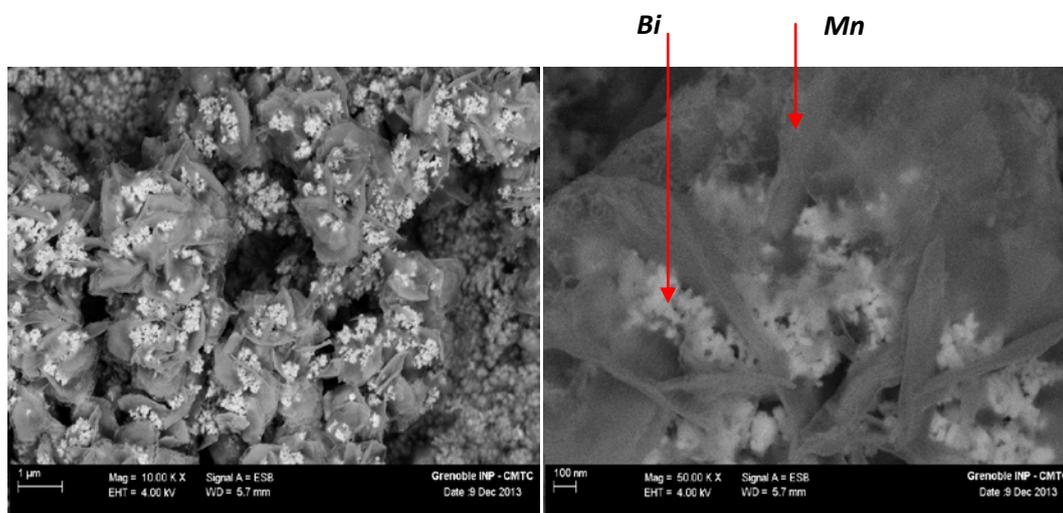


Figure IV.63. Images MEB-FEG en BSE des couches minces Mn-Bi électrodeposées pendant 300s à $E = -1.7V/ECS$.

La **Figure IV.64** montre les images MEB obtenues avec l'analyse en électrons rétrodiffusés sur des couches minces de Mn-Bi élaborées pour différents temps de dépôt à un potentiel de -1.8 V/ECS.

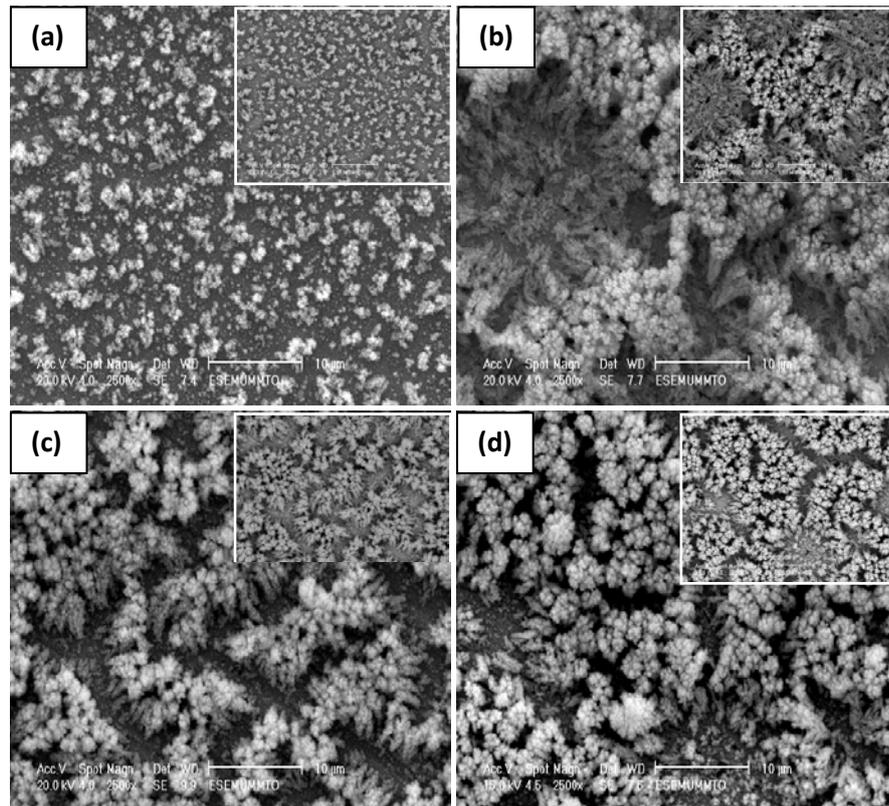


Figure IV.64. Images MEB prises en électrons secondaires (SE) des couches minces Mn-Bi électrodeposées à différents temps de dépôt et les images BSE correspondantes (*images en insert*) (a) 150s, (b) 300s, (c) 400s, (d) 600s, $E = -1.8V/ECS$.

La morphologie du dépôt du système Mn-Bi à différents temps de dépôt ressemble à celle obtenues à différents potentiels de dépôt. Par ailleurs on peut constater que l'épaisseur du dépôt (*tailles des chou fleurs*) ainsi que le taux de recouvrement du substrat augmente au fur et à mesure que le temps de dépôt augmente. La même morphologie et le même aspect

(*hétérogénéité*) de dépôt a été constaté lors de dépôt des couches minces du Mn-Bi en fonction du pH du bain (*Fig. IV.65*).

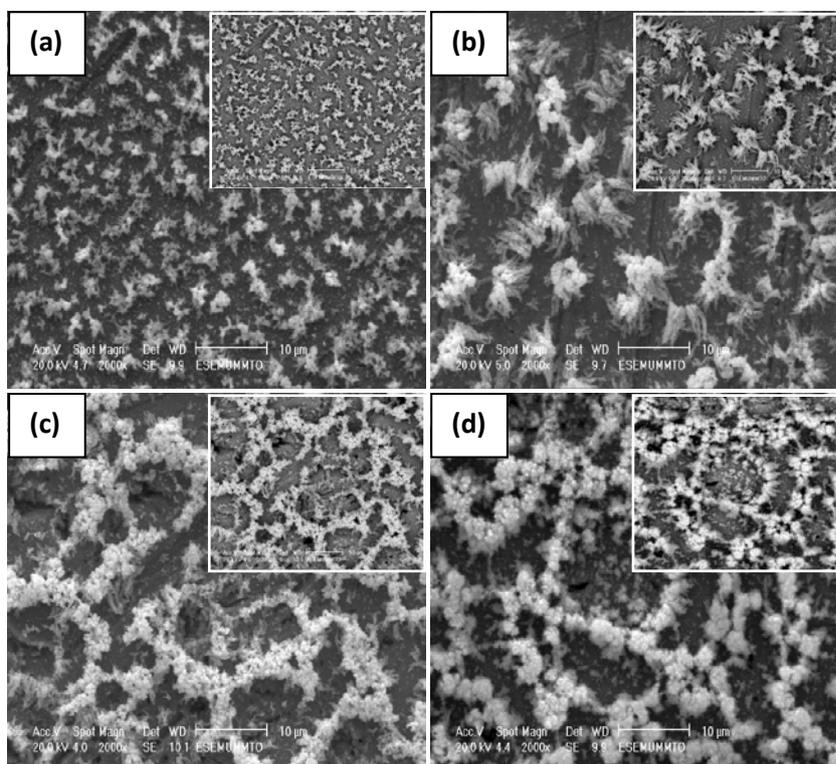


Figure IV.65. Images MEB prises en électrons secondaires (SE) des couches minces Mn-Bi électrodeposées à différents pH de la solution et les images BSE correspondantes (*images en insert*), $t=300s$, $E=-1.8V/ECS$. **(a)** pH=1.8, **(b)** pH=2, **(c)** pH=2.5, **(d)** pH=2.9

IV.4 .1. 2. Hétérogénéité du dépôt

Pour bien confirmer l'aspect hétérogène de dépôt du système Mn-Bi, les images MEB obtenues en mode BSE ont été associées aux analyses ponctuelles avec la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) prises sur les différentes régions du substrat. La **Figure IV.66** représente une image MEB prise en mode BSE couplée à l'analyse EDS.

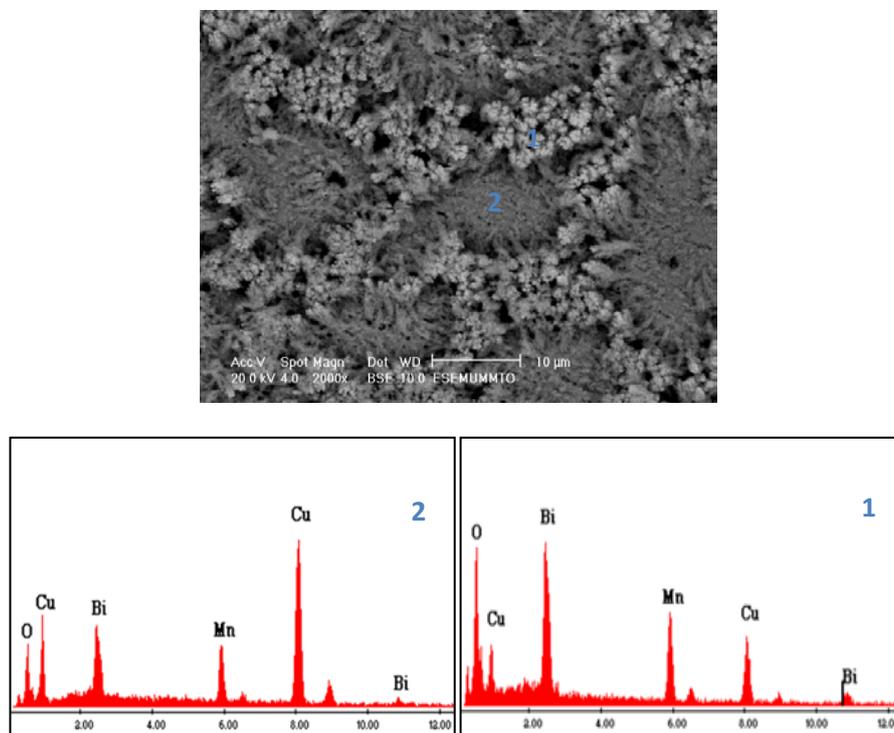


Figure IV.66. Image MEB en électrons rétrodiffusés et les spectres EDX correspondant obtenus sur le dépôt de Mn-Bi, $E = -1.8V/ECS$, $t = 300 s$

Globalement les spectres EDS montrent la présence des pics caractéristiques du manganèse, de bismuth, de l'oxygène et également de cuivre (*substrat*).

On remarque également que les intensités respectives de Bi et Mn sont différentes selon la zone du substrat analysé, en effet l'analyse réalisée au sommet du chou fleur (*région 1*) a relevé un pic intense du bismuth, au fait que ce dernier se dépose préférentiellement entre les pétales de manganèse (*Fig IV.63*) par contre l'analyse EDS au fond du substrat (*région 2*) a montré des pics moins intense du Mn et Bi. Par ailleurs on peut remarquer que l'intensité du pic d'oxygène est plus importante dans la region1 (*sommet du chou fleur*) comparativement à la région 2, ce qui est attribué à l'oxydation du manganèse.

En plus de l'analyse MEB en mode BSE et l'analyse ponctuelle effectuée par EDS, l'aspect hétérogène de dépôt du système Mn-Bi est bien confirmé par le balayage en EDS sur un profil de 300 μm du substrat (Fig. IV.67), en effet les intensités relatives au Mn et au Bi diffèrent selon la position sur le substrat.

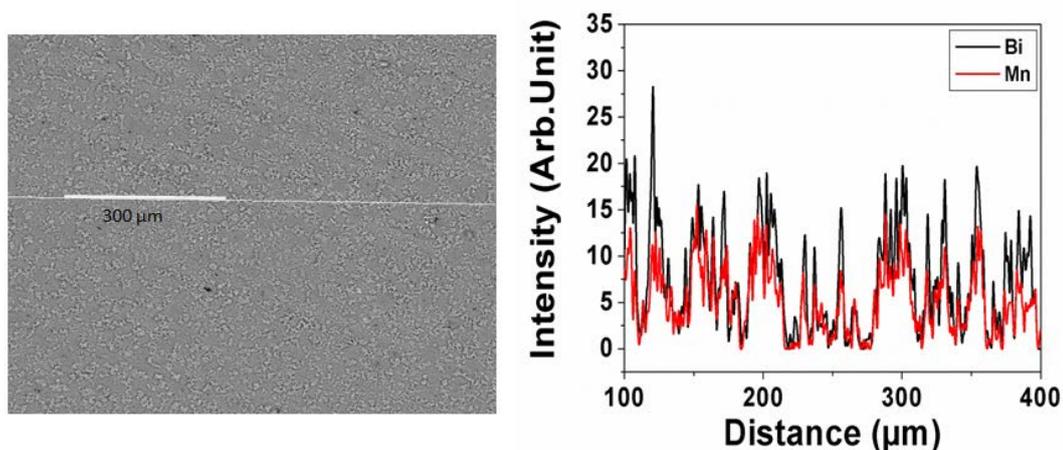


Figure IV.67. Image MEB en électrons rétrodiffusés et le balayage en EDX correspondant obtenu sur le dépôt de Mn-Bi, $E = -1.8\text{V/ECS}$, $t = 300\text{ s}$

En conclusion, l'aspect hétérogène du dépôt du système Mn-Bi sur un substrat de cuivre peut être attribué à l'immiscibilité et à la différence de la cinétique électrochimique des deux éléments Mn et Bi (Voir la partie IV.1).

IV.4 .1.3. Mesure d'épaisseurs

La Figure IV.68 montre la variation de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps telle qu'elle est estimée par la microscopie électronique à balayage (MEB). Pour ces mesures, les échantillons obtenus sont découpés au milieu, puis enrobés dans une résine afin de faire des observations MEB en tranche.

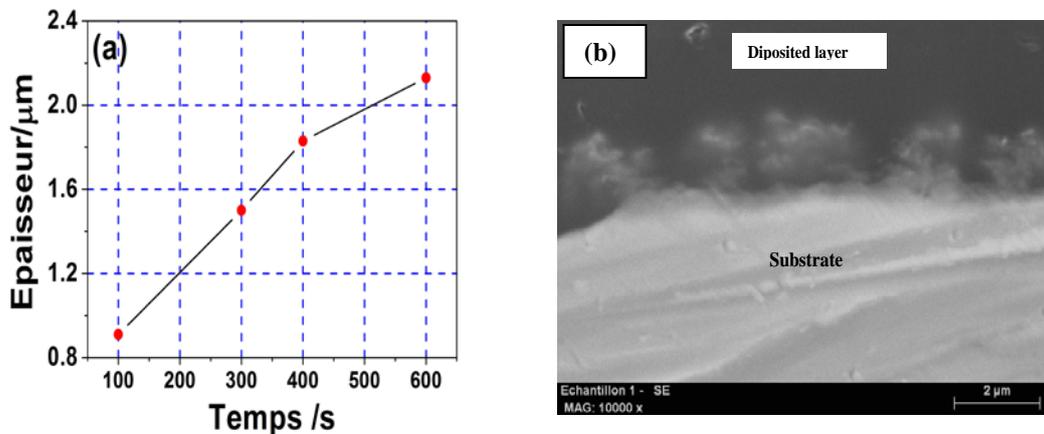


Figure IV.68. (a) Variation de l'épaisseur de dépôt en fonction du temps, (b) Vue en coupe transversale d'une couche Mn-Bi déposé sur un substrat de cuivre. $E_d = -1.8$ V/ECS, $t_d = 300$ s

La **Figure IV.68 (a)** montre que l'épaisseur des couches Mn-Bi est proportionnelle au temps de dépôt à titre d'exemple l'épaisseur du dépôt obtenue à $E = -1.8$ /ECS pendant 300s est de l'ordre de **1.5μm**, d'autre part la **Figure IV.68(b)** (image MEB en tranche) confirme bien l'aspect morphologique du dépôt.

IV.4 .1.4. Analyse de la composition

L'estimation globale du contenu du dépôt en manganèse et en bismuth à différentes conditions d'élaboration est déterminée selon la méthode décrite ci-dessous :

Les analyses EDX ont été réalisées en trois endroits différents du substrat, en appliquant une tension d'accélération de 20 KV et un grossissement de 500 fois ce qui fait une surface analysée de $423\mu\text{m}^2$. Notons aussi que les pics correspondant au substrat et à l'oxygène ne sont pas pris en considérations lors de la quantification. Nous admettons que cette méthode est très approximative, notamment compte tenu de l'aspect hétérogène du dépôt.

La **Figure 69** représente l'évolution du contenu du Mn et Bi (At %) en fonction du potentiel pour un temps de dépôt de 300s.

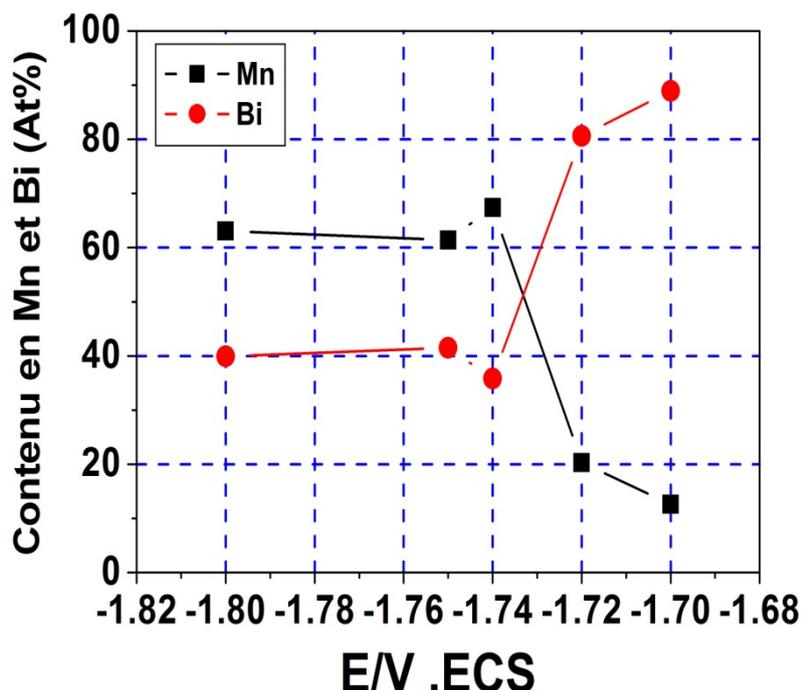


Figure IV.69. Variation du contenu en Mn et Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différents potentiels de dépôt.

L'analyse de la composition globale obtenue à différents potentiels de dépôt (Fig. IV.69) indique que le bismuth est prédominant à faible potentiel ($E=-1,7$ V/ECS). Quand le potentiel du dépôt augmente la teneur en Bi diminue tandis que la teneur en Mn augmente jusqu'à un potentiel de dépôt de $-1,75$ V/ECS où la composition du film devient relativement constante (63% de Mn et 37% de Bi). En effet cette évolution est en cohérence avec l'étude électrochimique, où le rendement de bismuth diminue avec le potentiel cathodique tandis que celui du manganèse augmente. Le bismuth est prédominant à faible potentiel ($-1,7$ V/ECS).

De la même manière nous avons estimé la variation du contenu des dépôts en manganèse et en bismuth en fonction du temps. La Figure IV.70 montre l'évolution du contenu en Mn et en Bi en fonction du temps, sachant que le potentiel de dépôt est fixé à $E=-1,8$ V/ECS.

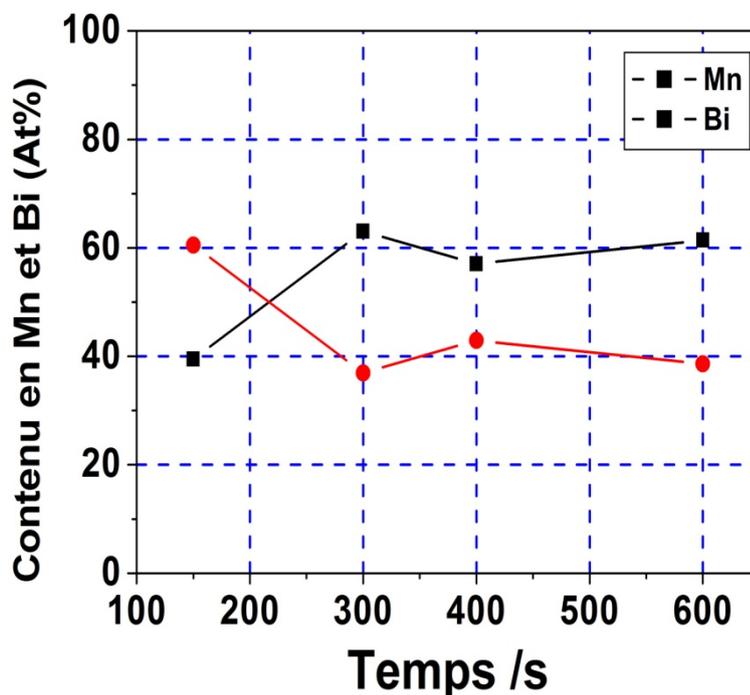


Figure IV.70. Variation du contenu en Mn et Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différents temps de dépôt.

L'analyse du contenu de dépôt en manganèse et en bismuth obtenu à différents temps de dépôt pour un potentiel de $-1.8V/ECS$ (Fig. IV.70) semble indépendant du temps, néanmoins pour un temps de 150s, ou nous avons noté une légère variation de la composition, par la suite la composition de film devient relativement constante (60% de Mn et 40% de Bi) pour des temps plus élevées (300s, 400s et 600s). D'autre part, on peut noter que la composition recherchée ($Mn_{50}Bi_{50}$) peut être obtenue autour d'un temps de dépôt de 400s à ce potentiel ($E=-1.8V/ECS$).

L'effet d'un autre paramètre implorant sur l'évolution de la teneur du dépôt en manganèse et en bismuth a été également exploité. La Figure IV.71 montre le tracé de la teneur du dépôt en manganèse et en bismuth en fonction du pH du bain.

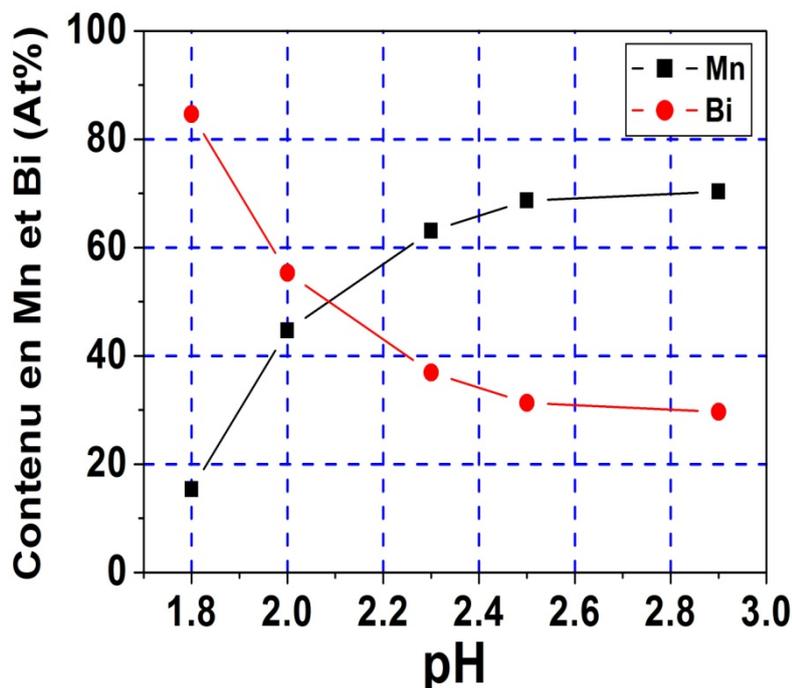


Figure IV.71. Variation du contenu en Mn et Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différents pH de la solution.

L'analyse de la teneur du dépôt selon la méthode déjà décrite a révélé que le contenu en Mn et en Bi dépend fortement du pH du bain électrolytique, en effet à des pH plus acides le bismuth constitue le pourcentage le plus dominant, à titre d'exemple à pH=1.8 le pourcentage atomique du bismuth est estimé de **84.67 At %** alors que celui du manganèse est de **15.33 At %**. Au et à mesure que le pH du bain augmente, le pourcentage atomique du bismuth dans le dépôt diminue alors que celui du manganèse augmente jusqu'à atteindre une valeur de **70.32 At %**. Cette évolution présente un très bon accord avec l'étude électrochimique où nous avons constaté un comportement totalement inverse entre le manganèse et le bismuth, en effet cette étude a montré que le rendement du bismuth croit avec les pH plus acides, par contre celui du manganèse diminue. En conclusion on peut dire que le dépôt de bismuth est favorisé par les pH les plus acides et celui du Mn plutôt favorisé à des pH relativement élevés, ce qui confirme les résultats de l'étude électrochimique. Par

ailleurs, on note que la composition recherchée ($Mn_{50}Bi_{50}$) peut être obtenue autour d'un pH de 2.1 à ce potentiel.

A titre comparatif la **Figure IV.72** montre la superposition de la teneur en Mn et en Bi en fonction des conditions d'élaboration.

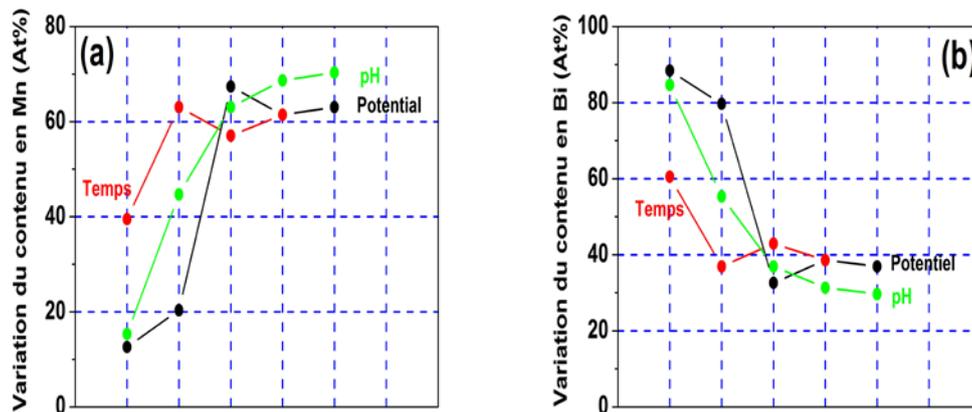


Figure IV.72. Superposition du contenu en (a) Mn et (b) Bi tiré des spectres EDX correspondant obtenus sur un substrat de cuivre à différentes conditions de dépôt.

La superposition de la variation du contenu en manganèse et en bismuth dans le dépôt a montré (**Fig. IV.72**) clairement que la teneur en ces deux éléments dépend fortement du potentiel de dépôt et du pH du bain.

IV.4 .1.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X en incidence rasante du dépôt obtenu à $E=-1,8$ V/ECS pendant 300s révèle les pics caractéristiques de Bi dans sa structure rhomboédrique avec une orientation préférentielle le long de la direction [012] et des pics caractéristiques de manganèse (*alpha et /ou la phase gamma*) (**Fig. IV 73**).

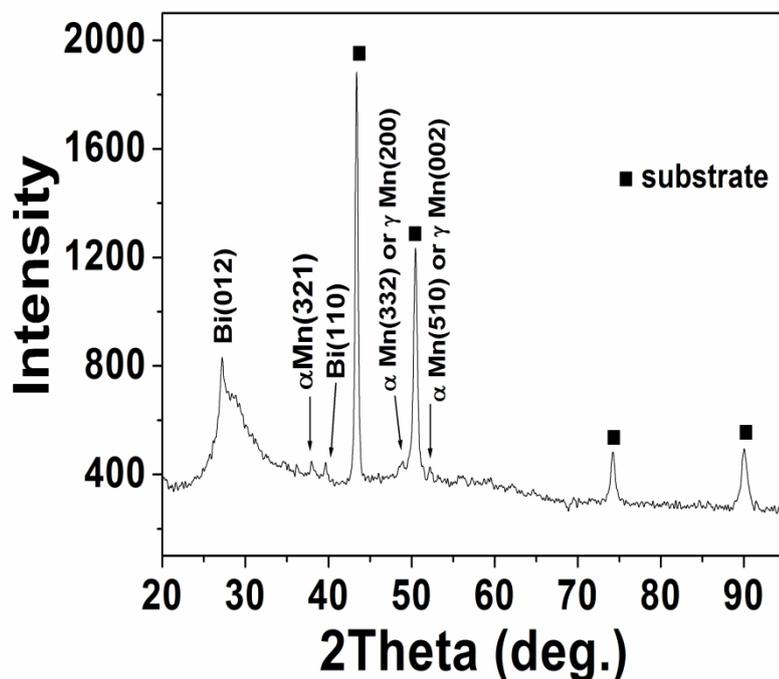


Figure IV.73. Spectre DRX d'une couche mince Mn-Bi/Cu électrodéposée pendant 300s à $E=-1.8V/ECS$

D'autre part un épaulement à droite du pic de diffraction (012) de Bi est observé à $2\theta=30^\circ$ il est du probablement dû à une formation ou début de formation d'une autre phase. Pour cela une déconvolution de ce pic de diffraction a été faite entre $2\theta=27^\circ$ et $2\theta=30^\circ$ (Fig. IV.74).

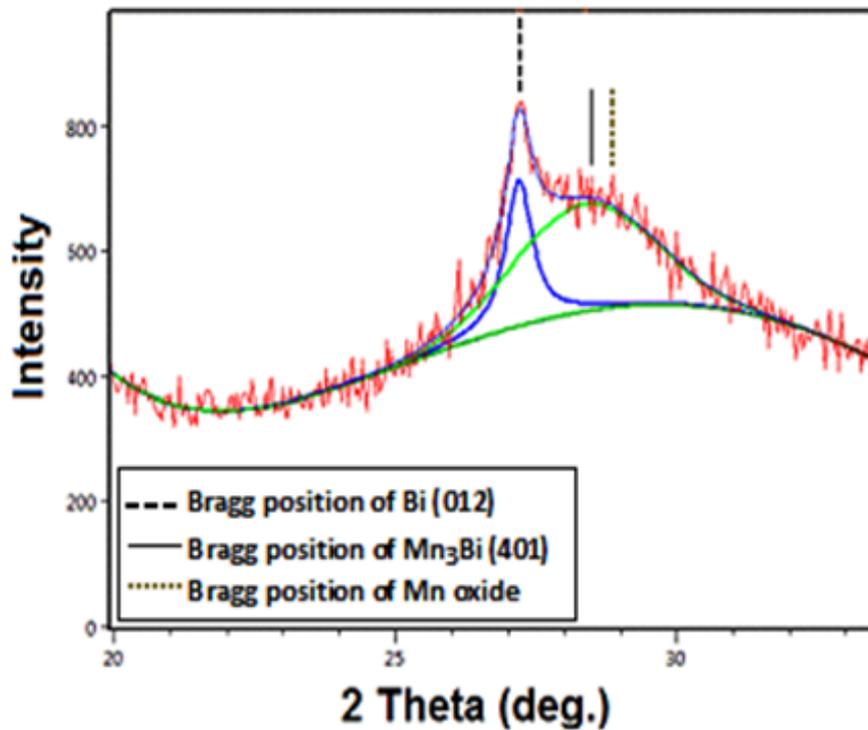


Figure IV.74. Déconvolution du pic de diffraction entre $2\theta = 27^\circ$ et $2\theta = 29^\circ$

La déconvolution du pic de diffraction observé entre $2\theta = 27^\circ$ et $2\theta = 29^\circ$ a révélé la présence de deux pics (*Fig. IV.74*), le premier à ($2\theta = 27,3^\circ$) est préalablement attribué au Bi (012) et le deuxième à ($2\theta = 28,6^\circ$) peut être attribué à l'alliage Mn_3Bi (401) dans sa structure hexagonale. En effet, bien que sur le diagramme de phase du système binaire Mn-Bi [29], seulement une seule phase alliée MnBi peut exister (*celle-ci se forme par une réaction péritectique à 718K*), K.Yoshida et co. [30] ont montré qu'après un dépôt simultané de Bi et Mn sous vide dans une enceinte ultra-vide, il a été possible de cristalliser un alliage Mn_3Bi métastable lorsqu'un dépôt riche en Mn a été réchauffé lentement par un faisceau d'électrons lors de la caractérisation au microscope électronique à balayage. Cet alliage métastable Mn_3Bi , se transforme rapidement en la phase haute température trempé de l'alliage MnBi lorsque le dépôt est chauffé à environ $400^\circ C$. Un comportement similaire a été également rapporté par Y.B. Yang et co. [31] avec des lingots Mn_xBi_{100-x} préparés par fusion d'arc à partir de Mn et Bi de grande pureté. Dans ce cas les rubans préparés sont amorphes, ce n'est qu'après un

traitement de recuit à basse température (473 K) que plusieurs phases sont apparues notamment la phase Mn_3Bi , à température plus élevée (540 K) cet alliage métastable disparaît, seule la phase MnBi est observée, ensuite lorsque les rubans sont recuits à des températures supérieures à 700K, ces derniers se décomposent en Mn et en Bi.

Dans le présent travail, les mesures aux rayons X ont été prises après des observations MEB - FEG de l'échantillon, de sorte que le rayonnement par faisceau d'électrons peut induire la cristallisation de l'alliage Mn_3Bi métastable. D'autres études avec des mesures de diffraction des rayons X et diffraction électroniques sont nécessaires pour clarifier ce point, car il est important de distinguer entre le pic de diffraction de la phase Mn_3Bi (*position de Bragg* $2\theta = 28,6^\circ$) et l'oxyde de manganèse (*position de Bragg* $2\theta = 28,7^\circ$).

Cependant aucune phase liée à alliage MnBi n'est observée. Le traitement de recuit des films électrodéposés à des températures appropriées est nécessaire pour favoriser une interdiffusion entre les deux espèces et pour former un alliage MnBi.

La taille moyenne des cristallites du dépôt a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des différents pics de diffraction de Mn et Bi à l'aide de la formule **Scherrer**, les valeurs calculées sont 17 nm pour le bismuth et 25 nm pour le manganèse.

IV.4 .2. Electrodeposition des bicouches

Dans la section précédente l'électrodeposition en mode continu des couches minces de Mn-Bi à différentes conditions d'élaboration (*potentiels, temps, pH*) a mis en évidence un aspect hétérogène de dépôt, avec des dépôts légèrement plus riches en manganèse. Cette dernière constatation nous a poussé à tenter un autre mode de dépôt qui est le dépôt en bicouche en deux pulses (*bicouche Mn-Bi/ Bi*).

IV.4 .2.1. Caractérisation morphologique couplée à l'analyse EDS

Les **Figures IV.75** et **IV.76** représentent les bicouches $(Mn-Bi)_{t=150s}/Bi_{t=150s}$ et $(Mn-Bi)_{t=200s} / Bi_{t=200s}$ électrodéposées sur un substrat du cuivre à des potentiels $E_{Bi} = -0.3V/ECS$ et $E_{Mn-Bi} = -1.8V/ECS$ couplées à l'analyse EDS.

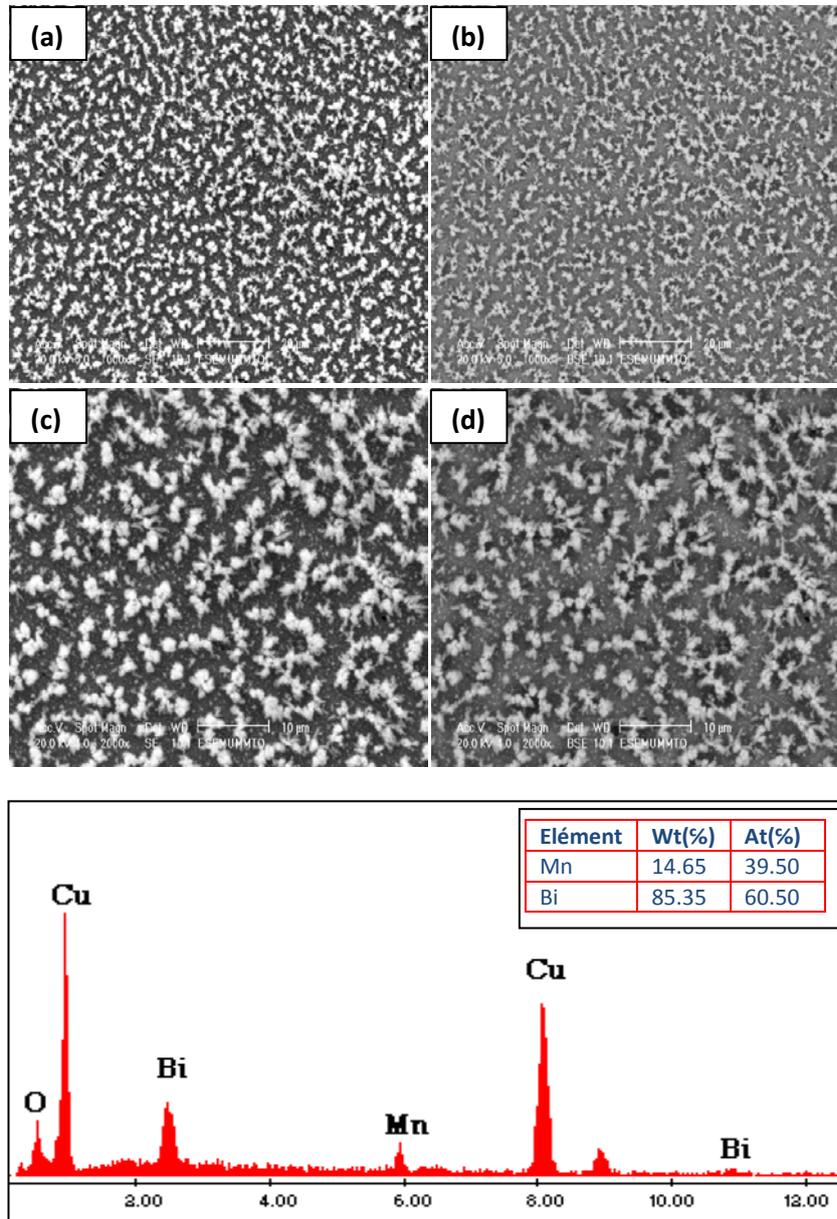


Figure IV.75. Images MEB (a,c) mode SE, (b,d) mode BSE et le spectre EDX correspondant obtenu sur une bicouche Mn-Bi(150s)/Bi(150s), $E_{Bi} = -0.3V/ECS$, $E_{Mn-Bi} = -1.8V/ECS$

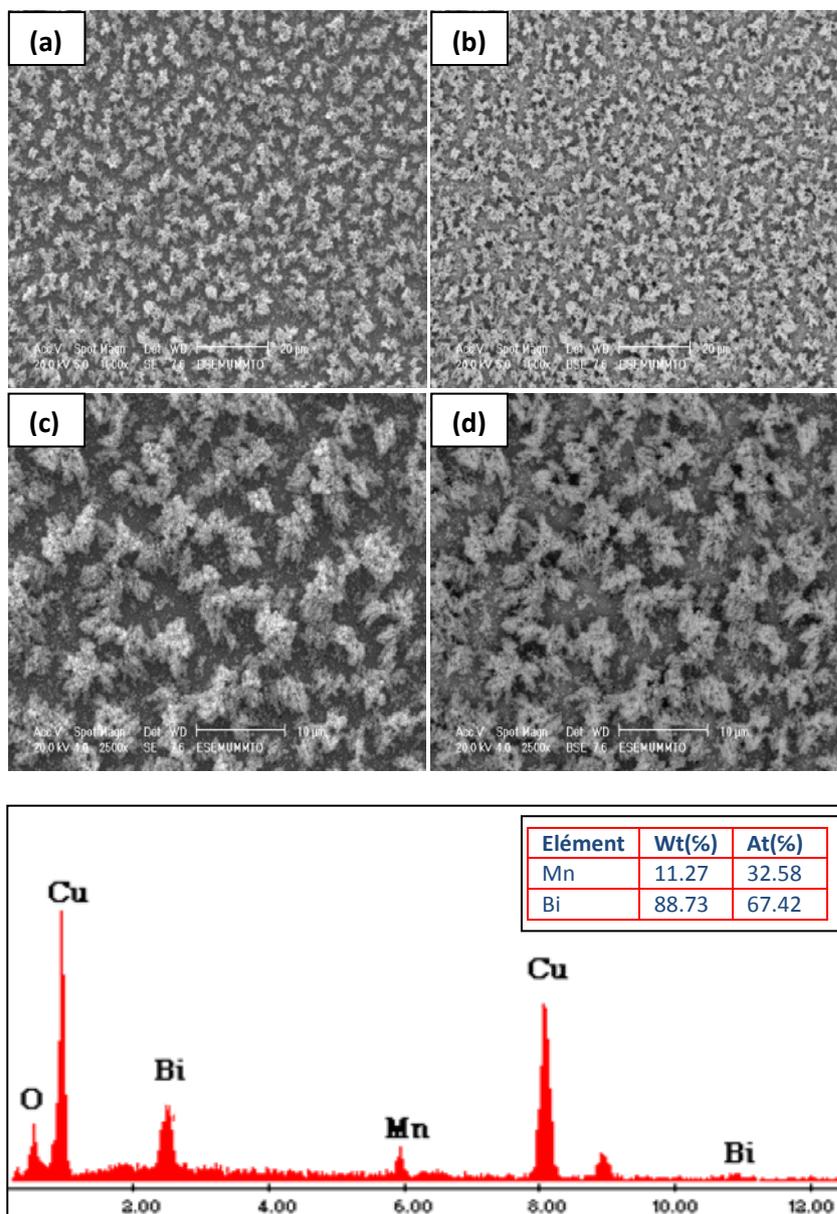


Figure IV.76. Images MEB (a,c) mode SE, (b,d) mode BSE et le spectre EDX correspondant obtenu sur une bicouche Mn-Bi(200s)/Bi(200s), $E_{Bi} = -0.3V/ECS$, $E_{Mn-Bi} = -1.8V/ECS$

Les images MEB prises en électrons secondaires (Fig. IV.75 (a,c) et Fig. IV.76(a,c)) révèlent un aspect morphologique identique pour les deux bicouches. Les dépôts obtenus ne couvrent pas la surface du substrat, cependant nous n'avons pas pu distinguer entre les grains du

manganèse et du bismuth. D'autre part, on peut noter que l'aspect morphologique des bicouches est semblable à celui des couches déposées en mode continu. La quantification par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de la zone analysée a montré cette fois-ci des dépôts plus riches en bismuth. Ce mode de dépôt peut être utilisé pour l'obtention d'une composition globale proche de 50% Mn et 50% Bi.

IV.4 .2. 2. Hétérogénéité du dépôt

Tout comme les couches minces obtenues en mode continu, les images MEB obtenues en mode BSE dans le cas des bicouches ont été associées aux analyses ponctuelles effectuées avec la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) sur des différentes régions du substrat. La **Figure IV.77** montre une image MEB prise en mode BSE couplée à l'analyse EDS.

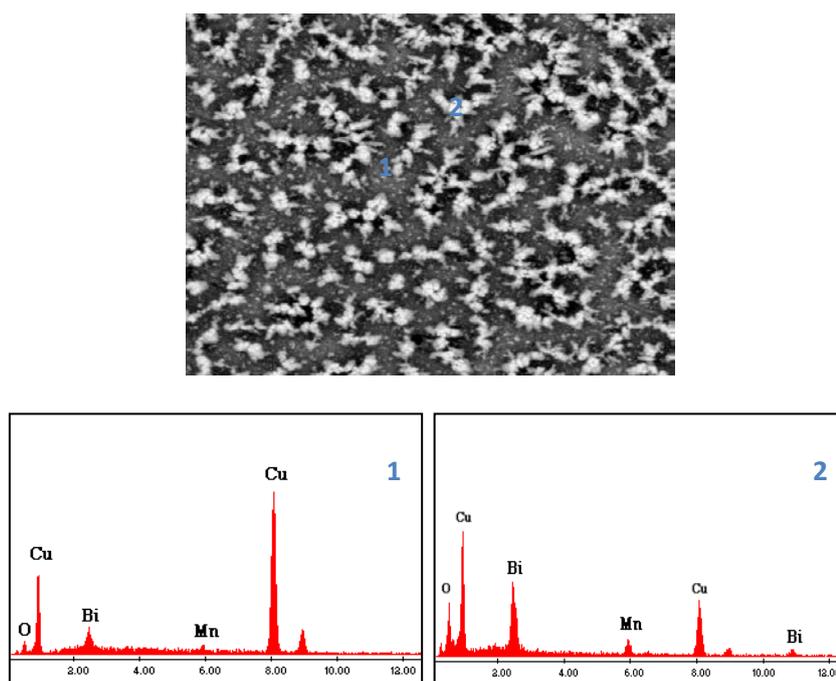


Figure IV.77. Image MEB en électrons rétrodiffusés et les spectres EDX correspondant obtenus sur une bicouche Mn-Bi(150s)/Bi(150s) $E_{Bi}=-0.3V/ECS$, $E_{Mn-Bi}=-1.8V/ECS$

D'une manière générale les spectres EDS ont mis en évidence la présence des pics caractéristiques du manganèse, du bismuth, de l'oxygène et également de cuivre (*substrat*). D'autre part, on peut remarquer sur les spectres obtenus que les intensités liées au bismuth et au manganèse sont différentes selon la zone du substrat analysée, en effet l'analyse réalisée sur la position 1 du substrat (*région 1*) a montré un pic intense du bismuth, par contre l'analyse au fond du substrat (*région 2*) a montré des pics moins intense du Mn et Bi. Par ailleurs on peut noter que l'intensité du pic d'oxygène est plus importante dans la région1 (*région riche en manganèse*) comparativement à la région 2, ce qui est attribué à l'oxydation du manganèse.

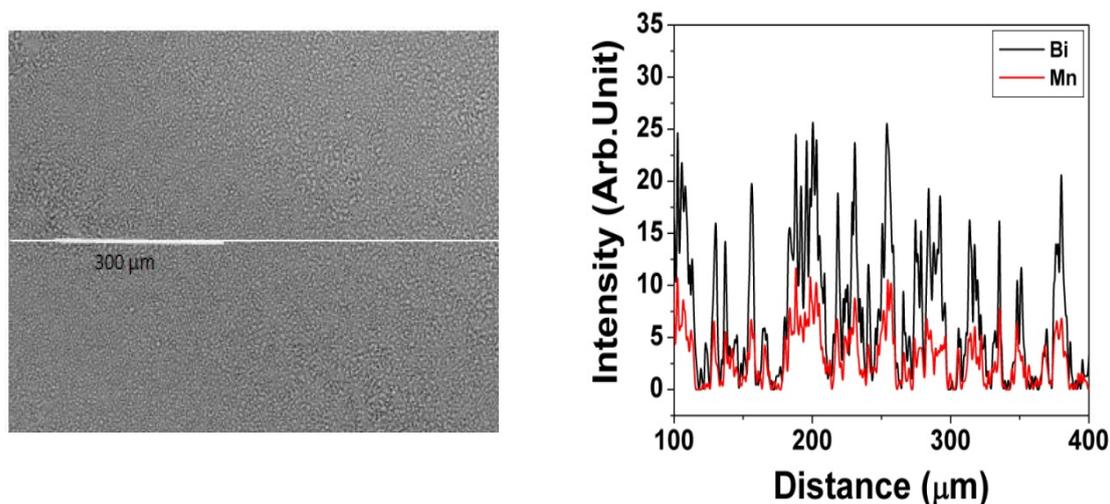


Figure IV.78. Image MEB en électrons rétrodiffusés et le balayage en EDX correspondant obtenus sur une bicouche de Mn-Bi/Bi, $E = -1.8V/ECS$, $t = 300 s$

La **Figure IV.78** représente un balayage en EDS sur une longueur de 300 µm du substrat, cette analyse montre que les intensités relatives au Mn et au Bi diffèrent selon la position sur le substrat, donc **l'aspect hétérogène** du dépôt des bicouches Bi /Mn-Bi sur un substrat de cuivre est bien visible, cet aspect peut être attribué principalement à la non **miscibilité des deux éléments Mn et Bi** et aux potentiels de dépôt du Bi et du Mn-Bi très éloignés ; autrement dit à **la différence de la cinétique électrochimique de dépôt** des deux éléments

Mn et Bi. Les intensités relatives au bismuth sont plus importantes dans le cas des bicouches, ce qui montre que les dépôts sont plus riches en bismuth.

IV.4.3. Conclusion

Dans cette partie, des couches minces Mn-Bi et de bicouches Mn-Bi/Bi ont été électrodéposées sur un substrat de cuivre à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate. Les différentes caractérisations effectuées sur les dépôts, ont permis de conclure les points suivants :

- La caractérisation morphologique du dépôt des couches minces Mn-Bi obtenues en mode continu a montré une morphologie assez **particulière de type chou-fleur** constituée de **grandes pétales de Mn** entre lesquelles sont **incorporés des petits grains de Bismuth**. Cette répartition **hétérogène** est attribuée à la **différence** entre le **potentiel d'équilibre** des deux couples d'oxydoréduction et à la forte **immiscibilité** de ces deux éléments à la température ambiante.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) a bien mis en évidence l'aspect hétérogène de dépôt des couches minces Mn-Bi et des bicouches Mn-Bi/ Bi.
- L'estimation de la teneur (*selon la méthode décrite*) en manganèse et en bismuth dans le dépôt élaboré en mode continu à différentes conditions expérimentales a montré que le contenu de dépôt en ces deux éléments dépend fortement du potentiel de dépôt et du pH du bain. Cependant cette étude semble très favorable pour cerner les condition de l'obtention de la composition Mn(50 %At)Bi(50%At). En effet pour la même composition du bain, il suffit de jouer sur le potentiel du dépôt, le pH de la solution ou le mode dépôt (*bicouches*) pour se rapprocher de la composition recherchée.
- Les mesures préliminaires de la diffraction des rayons X a relevé les pics caractéristiques de Bi, Mn et les oxydes du manganèse et probablement de l'alliage Mn₃Bi métastable. Aucun pic correspondant à la phase ferromagnétique de l'alliage

MnBi est constaté ; le traitement de **recuit** du dépôt est requis pour sa cristallisation, donc la formation d'une phase alliée MnBi.

Partie IV :

*Elaboration des nanofils de
Bi et Mn-Bi*

IV.5. Elaboration et caractérisation des nanofils de Bi et Mn-Bi

Dans cette dernière partie, des films poreux d'aluminium anodisé ont été élaborés, suite à une étude réalisée au sein de notre laboratoire [32], nous avons élaborés des membranes d'alumine à 40V dans un bain d'acide oxalique par double anodisation potentiostatique. Le choix de cette tension se justifie par le fait que les membranes obtenues sont les plus ordonnées, ce qui a été également rapporté par d'autres auteurs [33,34]. Par la suite le bain sulfate-nitrate décrit précédemment a été testé (*avec la même composition*) pour l'électrodéposition des nanofils de Bi et Mn-Bi.

IV.5.1. Elaboration des membranes d'alumine nanoporeuses

IV.5 .1.1. Structure des films anodiques poreux

C'est en 1953, pour la première fois que **Keller** [35] a observé une structure particulièrement organisée au cours de la formation de l'alumine par oxydation électrochimique de l'aluminium, l'auteur a noté que les pores formés sont cylindriques et organisés dans le plan perpendiculaire à l'axe de ces pores en un réseau hexagonal de type "*nid d'abeilles*".

Le même auteur a proposé un modèle qui décrit la structure des films anodiques poreux obtenus sur un substrat d'aluminium tel que c'est schématisé sur la figure ci-dessous (*Fig. IV.79*).

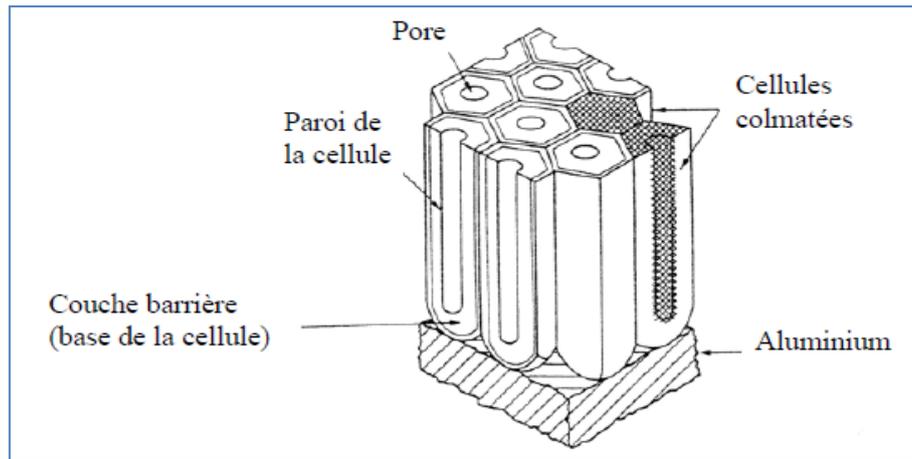


Figure IV.79. Structure de type « nid d'abeilles » de l'aluminium poreux

Dans ce modèle, le film anodique est constitué de deux parties : une couche interne mince et dense appelée **couche barrière**, située à l'**interface** avec le substrat d'aluminium et **une couche poreuse**, en contact avec l'électrolyte. Cette couche poreuse est constituée d'un empilement de plusieurs **cellules identiques** organisées de manière hexagonale, traversées en leur centre par des pores.

Les caractéristiques morphologiques des films anodiques, notamment la taille et l'organisation des pores, l'épaisseur de la couche barrière dépendent des conditions expérimentales comme le bain d'anodisation, la tension, etc....

Ces dernières années l'élaboration des structures nanoporeuses à base de l'aluminium croit en permanence du fait de leur utilisation comme support pour l'élaboration de nanofils. En effet plusieurs bains (*oxalique, sulfurique, mixte*) et différentes conditions (*potentiels, températures, temps,...*) d'anodisation ont été exploitées à ce jour. De plus, le développement des techniques de microscopie (*MEB-FEG, MET,...*) a permis une meilleure caractérisation de ces films anodiques, qui sont souvent de taille nanométrique.

IV.5 .1.2. Mécanisme de formation des films anodiques poreux

En 1970, **O'Sullivan** [36] a proposé un modèle pour décrire la croissance auto-organisée de pores dans l'alumine. Ce modèle est fondé sur la répartition du champ électrique dans la couche d'oxyde. La croissance des pores perpendiculairement à la surface, est le résultat de deux phénomènes en compétition : **la dissolution de l'oxyde** à l'interface **Al₂O₃/électrolyte** et **la croissance de l'oxyde** à l'interface **Al/Al₂O₃** [36,37]. Ce modèle suppose que la formation de la couche d'oxyde est attribuée au déplacement des ions comportant l'oxygène (**O²⁻,OH⁻**) à partir de la solution jusqu'au fond des pores, par la couche d'oxyde. En contre partie, les ions **Al³⁺** traversent simultanément cette couche dans le sens opposé et sont relâchés dans l'électrolyte à l'interface **Al₂O₃/électrolyte**.

La croissance de l'alumine (**Al₂O₃**) se fait alors à l'interface alumine/ aluminium (**Al₂O₃/Al**) selon la réaction chimique :



En tenant compte, du fait que les ions **Al³⁺** sont libérés vers l'électrolyte on explique la formation de l'oxyde poreux.

Par la suite, **Masuda** [38] a proposé un nouveau procédé d'anodisation présentant une distribution très ordonnées des pores, cette méthode consiste à effectuer deux anodisations successives, ce qui est connu par le nom de **double anodisation** ou **two step anodization** en anglais.

IV.5 .1.3. Préparation des membranes d'alumine nanoporeuses

L'utilisation des substrats d'aluminium (*épaisseur 0.5 mm, surface 1cmx1cm environ*) de très grande pureté (**99, 999 %**) avec de bons états de surface sont des conditions essentielles et favorables pour l'élaboration des membranes d'alumine de bonne qualité (*hautement ordonnée*).

La préparation des membranes d'alumine nécessite plusieurs étapes en série. Tout d'abord, les échantillons d'aluminium sont polis mécaniquement avec du papier abrasif de granulométrie décroissante jusqu'à 4000 afin d'éliminer la couche d'oxyde natif (*couche*

d'oxyde formée naturellement) qui se forme à la surface. Par la suite les échantillons subissent un polissage de finition avec de la poudre d'alumine de différentes tailles ($9\mu\text{m}$, $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ et $0.5\mu\text{m}$), cette étape permet l'obtention de surfaces très brillantes et d'aspect miroir, ce qui est signe d'une très faible rugosité. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc opté pour le processus de double anodisation ou (*two step anodization en anglais*) pour l'élaboration des membranes d'alumine.

Une première longue anodisation ($t=17\text{h}$) est effectuée à 17°C . Dans cette étape les pores croissent aléatoirement sur la surface et s'auto-organisent au cours de l'anodisation (*Fig. IV.80(a)*). Plus cette première anodisation est longue plus les domaines présentant les réseaux ordonnés de pores sont importants. Par la suite, l'oxyde formé durant la première anodisation est dissout dans un mélange d'oxyde chromique (Cr_2O_3) et d'acide phosphorique (H_3PO_4) (0.4M , 0.2M) respectivement à 60°C . Les empreintes laissées par la couche barrière (*Fig. IV.80(b)*) servent alors comme des sites de nucléation aux nouveaux pores lors de la seconde anodisation ($t=5\text{h}$) (*Fig. VI.80(c)*), la durée de cette seconde anodisation dépend de l'épaisseur de la membrane souhaitée. La prochaine étape consiste à récupérer la membrane seule sans le substrat d'aluminium. Pour cela, l'aluminium est tout d'abord dissout dans une solution saturée de HgCl_2 . Ensuite la couche barrière au fond des pores est dissoute dans une solution d'acide phosphorique (H_3PO_4 à 0.8M) à 35°C pendant 15 à 20 mn (*Fig. IV.80(d)*). La membrane est enfin rincée à l'eau distillée.

La **Figure IV.80** présente les différentes étapes à franchir afin obtenir une membrane d'alumine exploitable.

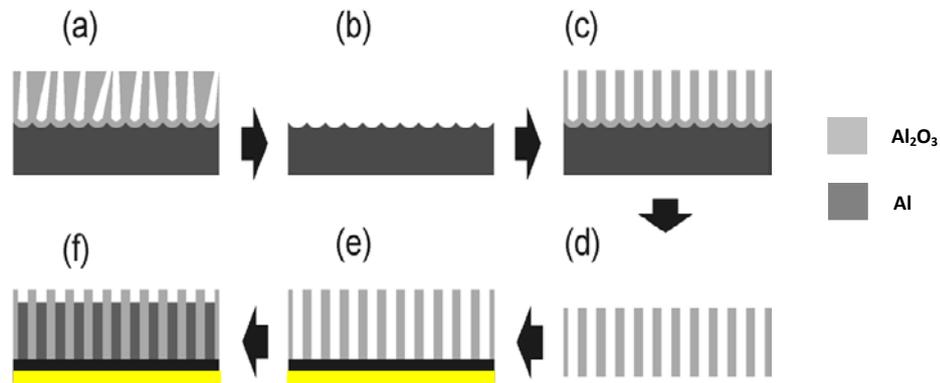


Figure IV.80. Schéma du procédé de double anodisation

Afin d'exploiter les membranes d'alumine comme substrat pour les dépôts électrochimiques, une fine couche conductrice (*Au, Cu, Ag, ...*) doit être déposée sur la face arrière, afin d'établir un contact électrique (Fig. IV.80(e)).

La Figure IV.81 présente les photos MEB-FEG obtenues sur les films poreux d'aluminium anodisé à 40V dans une solution d'acide oxalique.

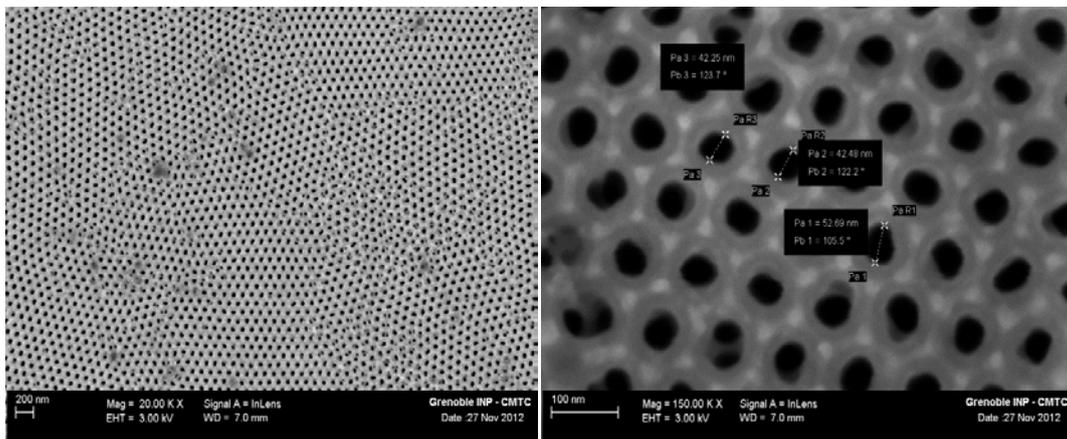


Figure IV.81. Images MEB-FEG surfaciques et transversales des membranes d'alumine élaborées à 40 V dans l'acide oxalique

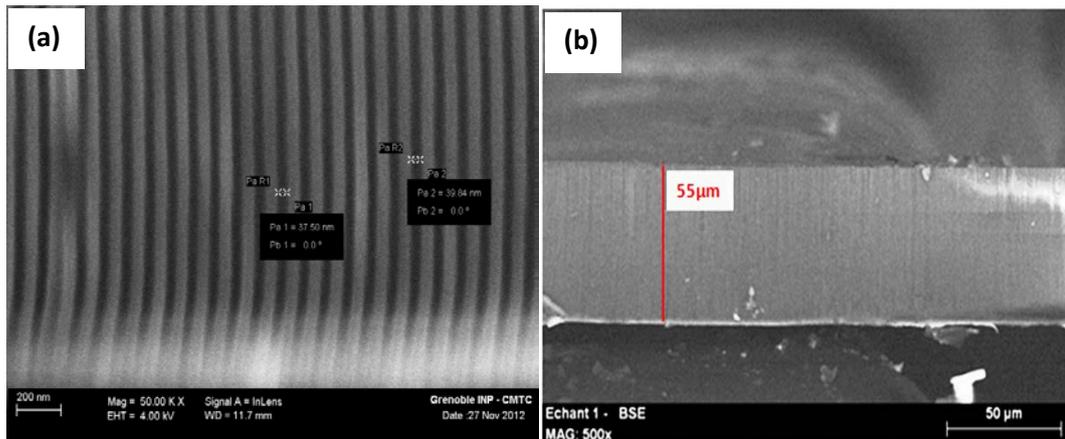


Figure IV.82. Image MEB-FEG d'une membrane d'alumine obtenue à 40V **(a)** en coupe **(b)** longueur de la membrane

Les images MEB-FEG obtenus sur les différents échantillons d'aluminium anodisés révèlent la formation de la structure poreuse d'alumine, la structure d'alumine obtenue est hautement ordonnée, les pores sont distribués d'une façon régulière (**Fig. IV.81**). L'analyse en coupe transversale (**Fig. IV.82(a)**) met bien en évidence une porosité très ordonnée, en effet les canaux obtenus sont très verticaux, leurs arrangement ne présentent pas défaut. Dans ce cas, la taille des pores est d'environ 41 nm. La distance interpore est estimée à 100 nm. L'épaisseur de la membrane (**Fig. IV.82(b)**) est d'environ 55µm, ce qui donne un très fort rapport d'aspect (*longueur des pores/diamètre des pores*). La vitesse de croissance des membranes est dans ce cas estimée à 11 µm.h⁻¹.

IV.4.2. Electrodeposition des nanofils de Bi

Dans ce qui suit, on se propose de tester le bain nitrate en présence du sulfate d'ammonium et de l'acide borique pour le dépôt des nanofils de bismuth, et le bain complet sulfate de manganèse-nitrate de bismuth (toujours en présence du sulfate d'ammonium et de l'acide borique) pour l'élaboration des nanofils du système Mn-Bi.

A-Etude Chronoampérométrie :

La **Figure IV.83** montre la chronoampérométrie enregistrée au cours de l'électrodéposition de bismuth dans une membrane d'alumine à un potentiel appliqué de -0.3V/ECS.

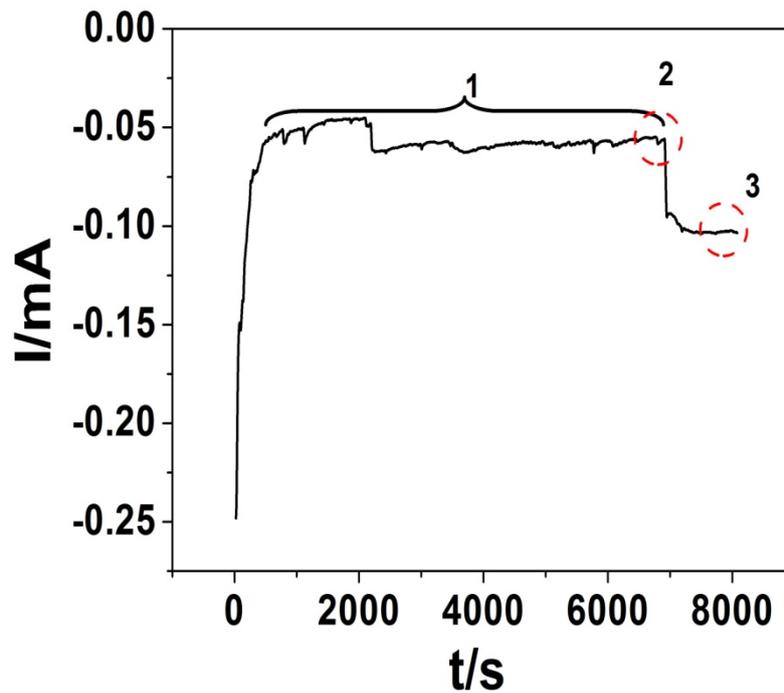


Figure IV.83. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de bismuth.

On peut distinguer trois régions :

Au cours de la première phase de dépôt (*région 1*) correspondant aux premiers temps de dépôt, le courant est stable, il est attribué dans ce cas à la croissance des nanofils de Bi à l'intérieur de la membrane, ensuite un point d'inflexion (*régions 2*) est observé pour un temps suffisamment élevé (*environ 2h*) correspondant à un début d'une augmentation de courant, ce qui peut être attribué au remplissage des membranes. Par la suite le courant continue à augmenter (*région 3*) ce qui peut être attribué au débordement et la croissance du dépôt de bismuth à l'extérieur de la membrane.

B- Etude morphologique :

Des observations MEB ont été effectuées pour confirmer l'analyse chronoampérométrique précédente. Les images MEB obtenues des nanofils de bismuth électrodeposés à différents temps de dépôt dans des membranes d'alumine sont montrées sur la **Figure IV.84** :

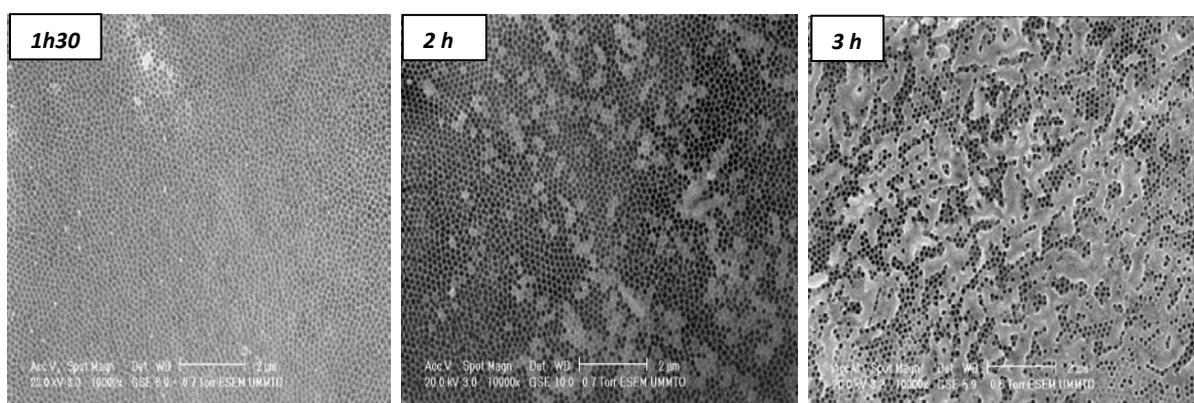


Figure IV.84. Images MEB surfaciques des membranes d'alumines remplies par des nanofils de bismuth à différents temps de dépôt.

Les images MEB surfaciques montrent clairement l'évolution du taux de remplissage des pores en fonction de la durée du dépôt, en effet après 2 heures de dépôt certains pores de la membrane sont complètement remplis (*ce qui confirme l'augmentation brutale du courant observée sur la Figure IV.83 pour la même durée de dépôt*), la surface totale de la membrane reste tout de même partiellement remplie. Au bout d'une durée de 3 heures de dépôt, un bon taux de remplissage de la membrane a été obtenu, les quelques zones non remplies pourraient être dues au fait que la dissolution préalable de la couche barrière isolante n'est pas uniforme sur toute la surface de la membrane ce qui empêcherait le contact avec la couche de métallisation. Notons également que nous avons observé durant le dépôt une dissolution partielle de la couche de métallisation (*cu*) : ceci pourrait être dû à la réactivité du cuivre

dans un milieu nitrate. La **Figure IV.85** prise transversalement après inclinaison de l'échantillon (a) et en tranche après avoir coupé l'échantillon (b) met bien en évidence les nanofils de bismuth qui ont poussé perpendiculairement à la surface pendant une durée de dépôt de 3h.

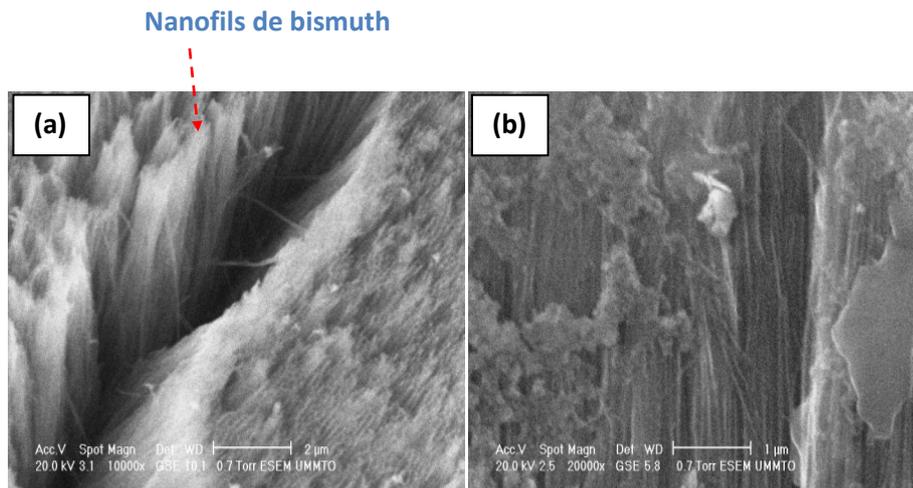


Figure IV.85. Images MEB transversales des nanofils de bismuth obtenus pendant 3 heures. (a) zone en profondeur vers le cœur de la membrane, (b) en tranche

IV.5.3. Electrodeposition des nanofils Mn-Bi

Le bain complet sulfate-nitrate a été également testé pour l'électrodeposition des nanofils Mn-Bi. Nous présentons sur la **Figure IV.86** ci-dessous la courbe chronoampérométrique correspondant à un dépôt de 3h pour un potentiel appliqué de -1.8 V/ECS. Le courant enregistré est relativement stable et contrairement au dépôt des nanofils de bismuth nous n'avons pas vu apparaître une chute brutale du courant (*signature du remplissage des pores*).

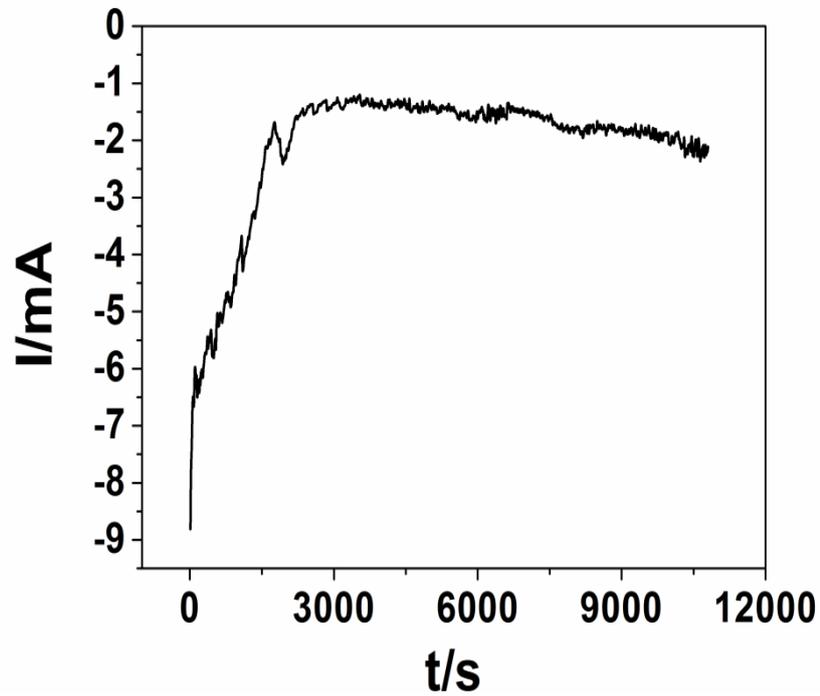


Figure IV.86. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi.

Les observations MEB en tranche relatives à ce dépôt sont représentées sur la **Figure IV.87** ci-dessous.

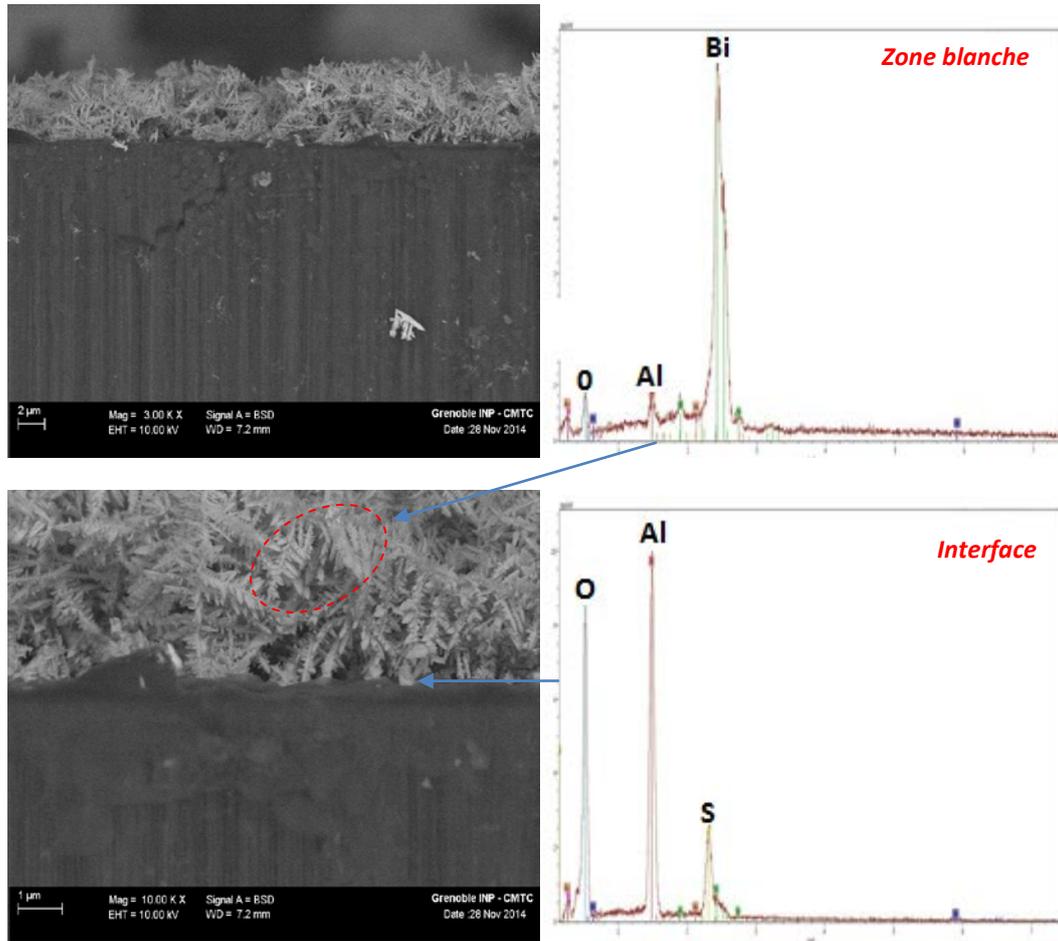


Figure IV.87. Images MEB-FEG en tranche relatives à l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi et l'analyse EDS correspondante.

Contrairement à l'électrodéposition des nanofils de Bi la préparation de nanofils de Mn-Bi s'est révélée plus compliquée du fait de la formation d'un précipité, plutôt d'un dépôt de bismuth (ou d'hydroxyde du bismuth) de forme dendritique sur la surface des membranes ce qui empêche le remplissage de ces dernières. L'analyse EDS effectuée sur la surface de la membrane a bien mis en évidence la présence d'un pic intense caractéristique du bismuth. Par ailleurs, l'analyse EDS effectuée à l'interface membrane/dépôt a mis en évidence la

présence du soufre ce qui est signe de la précipitation des sels sulfates utilisés (*sulfate de manganèse ou sulfate d'ammonium*).

En effectuant un balayage le long de la membrane on trouve des zones où les nanofils ont pu croître (*Fig. IV.88*).

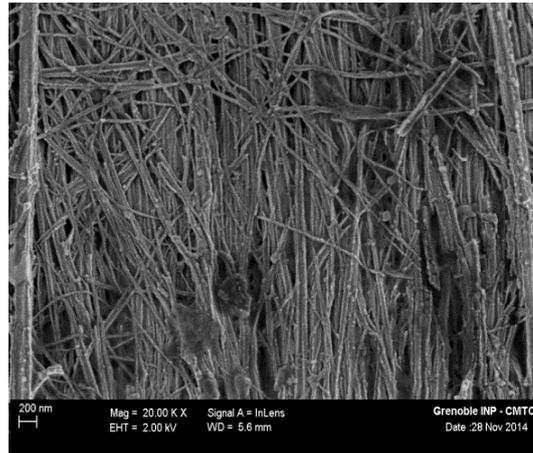


Figure IV.88. Image MEB-FEG relative à l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi

IV.5.4. Electrodeposition des nanofils Mn-Bi/Bi

Compte tenu des difficultés rencontrées pour obtenir un bon remplissage des pores par des nanofils de Mn-Bi avec un dépôt direct à un potentiel de -1.8 V/ECS, nous avons également testé ce bain complet pour l'électrodéposition des nanofils en mode bicouche, autrement dit nous avons commencé par le dépôt de bismuth pendant 1 heure (*à un potentiel de -0.3 V/ECS*) suivi d'un dépôt du système Mn-Bi pendant 2 heures, dans le but de faciliter et favoriser la croissance du dépôt du Mn-Bi (*Mn-Bi sur Bi*) grâce à un dépôt préalable du bismuth (*vu que ce dernier s'est déposé sans problème sous forme de nanofils*).

L'enregistrement chronoampérométrique obtenu lors de cette double impulsion est représenté sur la **Figure IV. 89** ci-dessous.

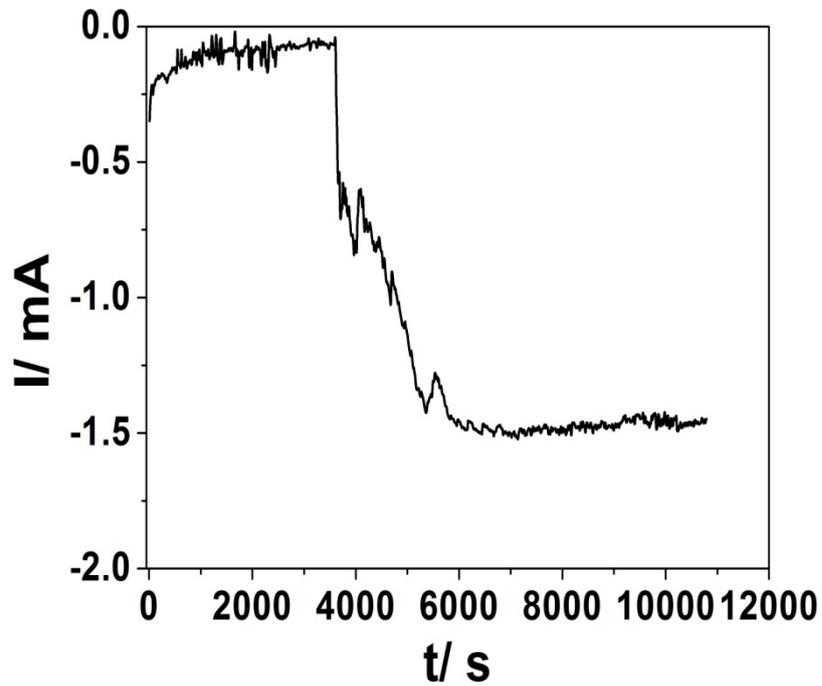


Figure IV.89. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi/Bi.

La **Figure IV.90** représente les images MEB prises en mode électrons rétrodiffusés d'un dépôt du système Mn-Bi/Bi dans une membrane d'alumine à $E_1 = -0.3V/ECS$; $E_2 = -1.8V/ECS$ respectivement.

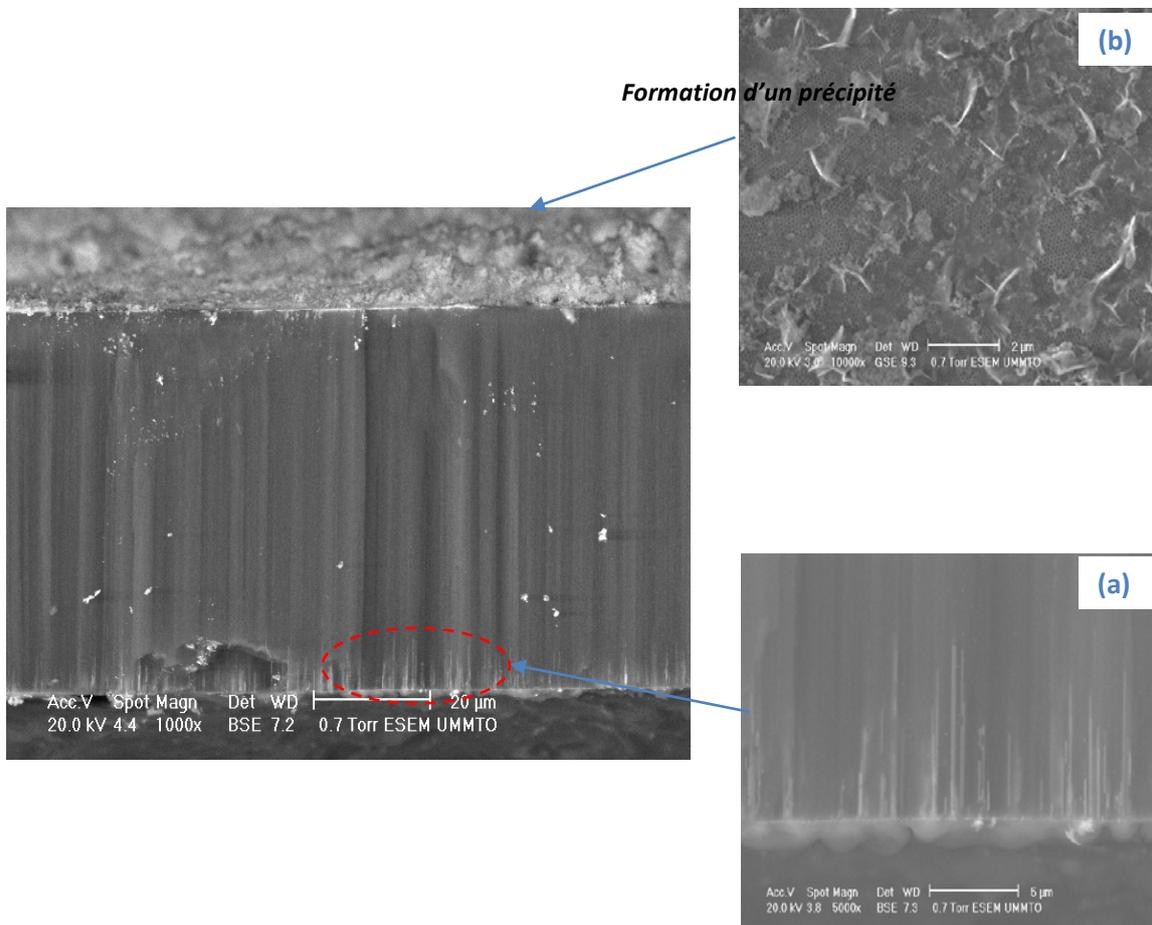


Figure IV.90. Images MEB en mode BSE surfaciques et transversales de dépôt de Mn-Bi(2h)/Bi(1h).

Lors de la première impulsion de dépôt (*dépôt de Bi seul*) la **Figure IV.90** montre bien la formation des fils de bismuth dont les longueurs sont différentes, la longueur maximal atteinte est d'environ **11.4µm**, ce qui fait une vitesse de croissance dans ce cas de

$11.4\mu\text{m}\cdot\text{h}^1$, ceci est dû au potentiel appliqué de -0.3 V/ECS où le dépôt s'effectue avec un rendement très élevé (*absence de la réaction de réduction du proton*) (*Fig. IV.90(a)*).

Par contre lors de la deuxième impulsion ($E=-1.8\text{ V/ECS}$), l'image MEB a montré la formation d'un **précipité** sur la surface de la membrane au cours de la codéposition du système Mn-Bi (*Fig. IV.90 (b)*). Ce qui peut être attribué au **l'augmentation du pH interfacial** au cours du temps et par la suite à la formation des hydroxydes du bismuth (*voir partie I de ce chapitre*) du fait que le potentiel de dépôt est **très électro-négatif** ($E=-1.8\text{V/ECS}$).

IV.5.5. Electro-déposition des nanofils Mn-Bi dans des membranes fines

Comme nous venons de le voir ci-dessus, il n'est pas aisé de déposer des nanofils Mn-Bi dans à cause d'une forte précipitation sur la surface de la membrane. Nous avons alors opté pour des membranes moins épaisses présentant un plus faible rapport d'aspect (*longueur des pores/diamètre des pores*), et cela en diminuant le temps d'anodisation à 1h30 (*par rapport aux 5 h des membranes précédentes*). En effet il a été bien établi que l'épaisseur des membranes dépend du temps d'anodisation [39]. Les membranes ainsi obtenues sont trop fines par rapport aux précédentes et donc beaucoup plus fragiles. Pour éviter de les casser nous avons préféré les laisser sur leur support d'aluminium. Pour établir un contact électrique (*la solution en contact avec l'aluminium*), sans passer par la métallisation de la membrane d'alumine, nous avons procédé selon un protocole décrit par **W.R.Rigby** [40] qui consiste en une diminution progressive du potentiel à la fin de l'anodisation jusqu'à la valeur zéro dans le même bain d'anodisation, cette diminution du potentiel engendre une perforation de la couche barrière. Un traitement à l'acide phosphorique (H_3PO_4) a également été effectué pendant (*15min*) donnant lieu à une augmentation du diamètre des pores.

La **Figure IV.91** présente une membrane d'alumine obtenue pendant 1heure et 30 minutes d'anodisation suivie d'une diminution progressive du potentiel d'une durée de 30 minutes.

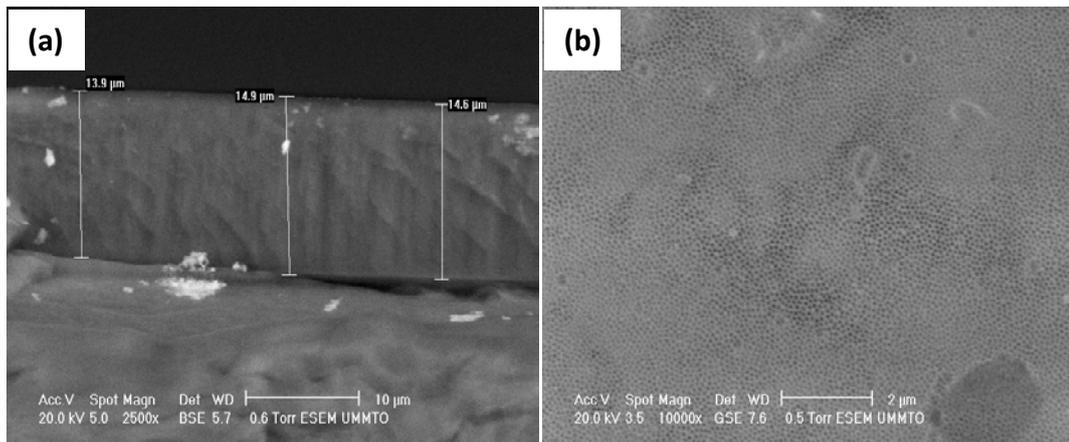


Figure IV.91. Image MEB d'une membrane d'alumine obtenue à 40V pendant 1h30 d'anodisation **(a)** en tranche **(b)** en surface

Dans ce cas, l'épaisseur de la membrane est d'environ 14.5 μm (**Fig. IV.91(a)**), ce qui fait un rapport de longueur de quatre fois moins que la membrane élaborée pendant 5 heures (**Fig. IV.82(b)**). La taille des pores obtenus est de l'ordre 100nm (**Fig. IV.91(b)**). Nous avons donc effectué un dépôt de Mn-Bi à $E = -1.8 \text{ V/ECS}$ pendant 1h. Le courant enregistré au cours de cette électrodéposition (**Fig. IV.92**) présente des fluctuations au cours du dépôt, reliés à la réaction de réduction du proton et une augmentation notamment à partir de 2000 s probablement à cause du débordement du dépôt au dessus des pores. Par ailleurs la valeur du courant reste supérieure à celle enregistrée lors du dépôt dans des membranes plus épaisses (**Fig. IV.86**).

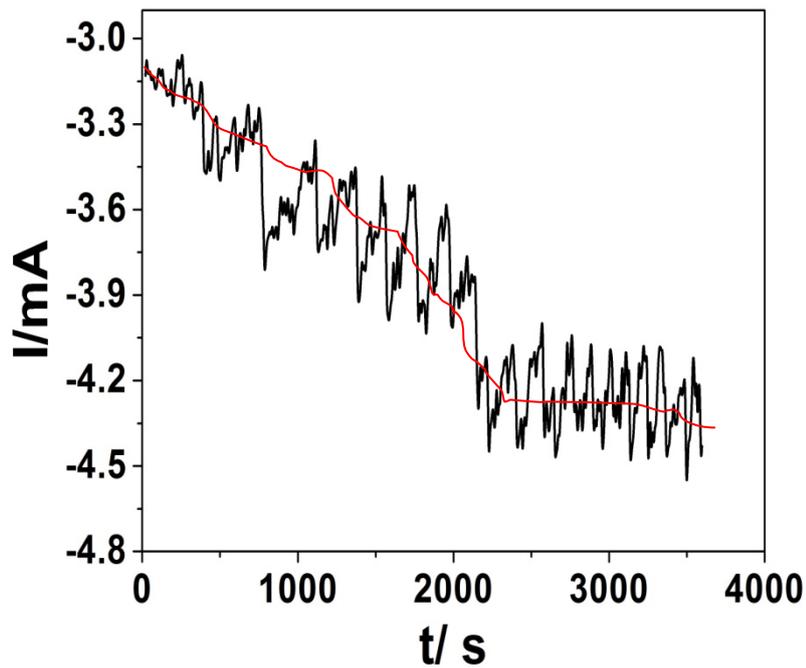


Figure IV.92. Evolution du courant au cours de l'électrodéposition des nanofils de Mn-Bi à $E=-1.8$ V/ECS

La **Figure IV.93** montre les images MEB en surface et en tranche relatives à l'électrodéposition du système Mn-Bi à partir du bain complet à $E=-1.8$ V/ECS et pour une durée d'une heure.

L'image MEB prise en mode BSE (**Fig. IV.93(a)**) obtenue sur la surface de la membrane montre la présence d'un dépôt sous forme d'îlots circulaires (*qui ne ressemble pas au précipité observés auparavant sur les membranes épaisses*), que nous attribuons au débordement de dépôt du

système Mn-Bi à l'extérieur de la membrane, d'autre part on peut noter aussi la présence de deux zones de contrastes chimiques différents, une zone sombre correspondant probablement à l'élément moins léger qui est le manganèse et une zone claire attribuée au bismuth (*élément plus lourds*).

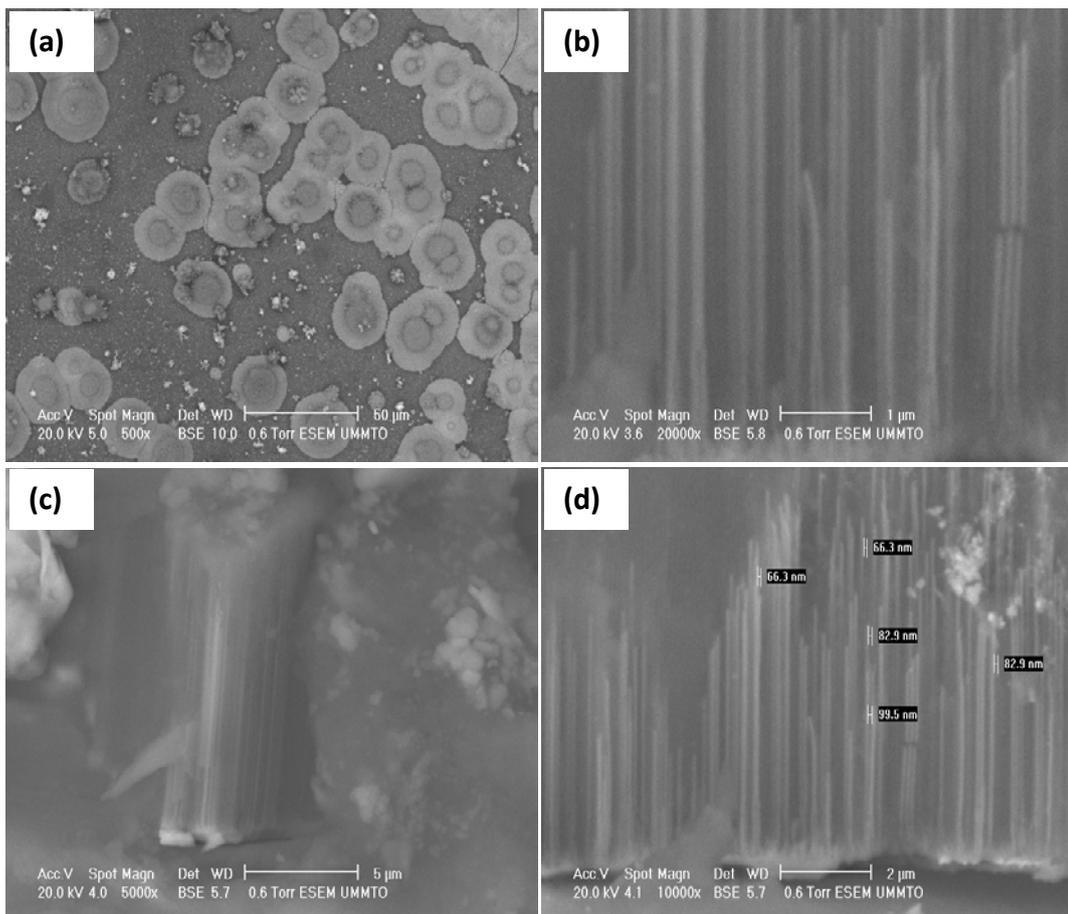


Figure IV.93. Images MEB en mode BSE (a) surfacique, (b,c,d) en tranche de dépôt du système Mn-Bi, $E = -1.8V/ECS$, $t_d = 1$ heure.

La **Figure IV.93(b)** met bien en évidence la présence d'un dépôt à l'intérieur des pores avec une densité relativement importante, ceci se traduit par la présence d'un contraste chimique. D'autre part, on peut noter que la longueur des fils est différente d'une région à autre qui atteint dans certains cas une longueur de 14 μm (Fig IV.93(c)) ce qui explique le débordement du dépôt au dessus de la membrane. La valeur moyenne du diamètre des fils est de l'ordre de 74nm légèrement inférieure au diamètre des pores. On peut donc conclure dans ce cas que compte tenu du fait que la membrane est plus fine, elle se remplit plus rapidement et le pH n'a pas trop le temps de varier (*par une trop forte consommation d'hydrogène*).

IV.5.6. Conclusion

Dans cette partie, le bain mixte sulfate-nitrate a été testé pour l'électrodéposition des nanofils de bismuth et du Mn-Bi et également pour l'électrodéposition des nanofils en deux pulses : dépôt de Bi suivi d'un dépôt Mn-Bi (bicouche Mn-Bi/ Bi).

De cette étude trois grands points peuvent être retenus :

- L'électrodéposition des nanofils de bismuth a été possible dans ce bain.
- L'électrodéposition du système Mn-Bi à partir d'un bain mixte sulfate-nitrate s'est avérée plus compliquée du fait à l'instabilité du bain (*forte précipitation*) lors d'un dépôt de longue durée (3h) .
- Les résultats obtenus dans une membrane moins épaisse avec un plus faible rapport d'aspect (*longueur des pores/diamètre des pores*) et un temps de dépôt moins élevé (1h) pour le dépôt du système Mn-Bi sont très motivants avec un taux de remplissage des pores assez important : des fils de 14 μm de longueur et de 74nm de diamètre ont été obtenus.

Bibliographie

- [1] N. Lebbad, J. Voiron, B. Nguyen, E. Chainet, *Thin Solid Films*. 275, (1996) 216-219
- [2] D. Gangasingt, J. B. Talbot, *J. Electrochim. Soc.* 136 (1991) 3605
- [3] M. Pourbaix, *Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C*, Gautier- Villar, Paris (1963)
- [4] C. Paul Wilde and M. Zhang, *Langmuir*. 10 (1994) 1600-1605
- [5] R. S. Dean, *Electrolytic Manganese and Its Alloys, Chap.1*, Reinhold Press, New York, (1952)
- [6] P. Diaz-Arista and G. Trejo, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3359-3367
- [7] J. Gong, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.* 151(5) (2004) C297-C306
- [8] J. Gong, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.* 149(4) (2002) C209-C217
- [9] J. Gong, G. Zangari, *Mate. Sci. Eng.* A344 (2003) 268-278
- [10] J. E. Lewis, P. H. Scaife, and D. A. J. Swinkels, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 453
- [11] P. Diaz-Arista, R. Antano-Lopez, Y. Meas, R. Ortega, E. Chainet, P. Ozil, and G. Trejo, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 4393-4404
- [12] M. A. Qazi and J. Leja, *J. Electrochem. Soc.* 118 (4) (1971) 548-551
- [13] J. E. Lewis, P. F. Scaife, D. A. Swinkels, *J. Appl. Electrochem.* 6 (1976) 199
- [14] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 1275-1282
- [15] J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R. S. Gemmen, X. Liu, *Electrochim. Acta*. 54 (2008) 793-800
- [16] S. Fletcher, *Electrochim. Acta*. 28 (1983) 917-923
- [17] E. Sandnes, M. E. Williams, U. Bertocci, M. D. Vaudin, G. R. Stafford, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 6221-6228
- [18] P. M. Rigano, C. Mayer, T. Cherchie, *J. Electroanal. Chem.* 248 (1988) 219-228
- [19] V. Tsakova, S. Winkels, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 574-583
-

- [20] Y.A.Ivanova, D.K.Ivanou, A.K.Fedotov, E.A.Streltsov, S.E.Demyanov, A.V.Pertov, E.Y.Kaniukov, D.Fink. *J.Mater.Sci.* 42 (2007) 9163-9169
- [21] B. Scharifker, R. Rugeles, J. Mozota, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 261-266
- [22] M.E. Hyde, R. G. Compton, *J.Electroanal.Chem.* 549 (2003) 1-12
- [23] M. Yang, Z.Hu, *J.Electroanal.Chem.* 583 (2005) 46-55
- [24] E. Sandnes, M.E. Williams, U. Bertocci , M.D. Vaudin, G.R. Stafford, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6221-6228
- [25] C.A. Jeffrey, S.H. Zheng, E. Bohannan, D. A. Harrington, S. Morin, *Surf. Sci.* 600 (2006) 95-105
- [26] D. Grujicic and B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2901-2912
- [27] C. Han, Q. Liu, and D. G. Ivey, *Electrochim. Acta.*54 (2009) 3419-3429
- [28] S. Boudinar, N. Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, L. Hamadou, *J.Electrochem.Soc.*, 161 (5) (2014) D227-D234
- [29] X. Guo, A. Zaluska, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2646
- [30] K. Yoshida, T. Yamada, Y. Furukawa, *Acta. metall.* 34 (1986)969
- [31] Y. B. Yang, X. G. Chen, S. Guo, A. R. Yan, Q. Z. Huang, M. M. Wu, D. F. Chen, Y. C. Yang, and J. B. Yang, *J. Magn. Magn. Mate.* 330 (2013) 106
- [32] B. Benfedda, L. Hamadou, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet , F. Charlot, *J.Electrochem.Soc.* 159 (8) (2012) C1-C10.
- [33] C.Y.Liu, A.Datta, Y.L.Wang, *Appl.Phys.Lett.* 78 (2001) 120-122
- [34] H.Asoh, K.Nishio, M.Nakao, T.Tamamura, H.Masuda, *J.Electrochem.Soc.* 148(4) (2001) B152-B156
- [35] F. Keller, M. S. Huntley, D. L. Robinson, *J.Electrochem.Soc.* 100, (1953) 411-419.
- [36] J.P. O'Sullivan, G.C. Wood, *Proc. Roy. Soc. A.* 317 (1970) 511-543.
- [37] V.P. Parkhutik , V.I. Shershulsky, *J. Phys. D :Appl. Phys.* 25 (1992) 1258-1263.
- [38] H. Masuda, K. Fukuda, *Science.* 268 (1995) 1466-146
- [39] B.Benfedda, *Thèse de doctorat* « préparation de films poreux d'aluminium anodisé et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique », Université de Tizi-Ouzou (2011).
- [40] W.R.Rigby, D.R.Cowiason, N.C.Davies, *Trans.Metal.Finich* (1995) 95-98
-

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse est **l'exploitation de la voie électrochimique pour l'élaboration du système binaire Mn-Bi**. La motivation essentielle de cette étude est due au composé équiatomique MnBi de ce système qui présente une forte anisotropie magnétique uniaxiale dans sa phase hexagonale et des effets magnéto-optiques intéressants : ceci fait de ce matériau un candidat potentiel dans le domaine de l'enregistrement magnétique.

Le présent travail est divisé essentiellement en quatre parties. La première a fait l'objet de l'étude de la cinétique d'électrodéposition des deux éléments manganèse et bismuth séparément ainsi que les deux éléments de manière simultanée. Une seconde partie est destinée à l'étude de l'électrocrystallisation des premiers germes de Bi et de MnBi dès les premiers stades de dépôt. Pour cela plusieurs modèles théoriques ont été utilisés pour interpréter les courbes expérimentales des courants de transition obtenues dès les premiers instants de dépôt. Une troisième partie est consacrée à l'élaboration et à la caractérisation (*morphologique, chimique et structurale*) des couches minces de Mn-Bi. Enfin une dernière partie est consacrée à l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses et à l'élaboration des nanofils de Bi et de Mn-Bi.

L'étude de la cinétique d'électrodéposition de chacun des deux éléments Mn et Bi pris séparément a permis de déterminer la plage **des potentiels de dépôt et de dissolution** de chacun des deux éléments : le bismuth commence à se déposer à des potentiels inférieurs à $E = -0.15V/ECS$ alors que le manganèse commence à partir d'un potentiel de $E = -1.7V/ECS$. Ce grand écart dans les potentiels de dépôt constitue **une première difficulté pour l'électrodéposition simultanée des deux constituants**.

Par ailleurs, tel que l'a montrée l'étude du diagramme de phase binaire : les deux éléments manganèse-bismuth sont caractérisés par une **forte immiscibilité**.

Ces deux paramètres montrent que **l'étude est assez complexe**, d'où la nécessité d'optimiser des conditions adéquates pour le dépôt de ce système, ceci a fait l'objet de la première partie du chapitre expérimental.

L'effet de certains paramètres sur la cinétique de l'électrodéposition du système Mn-Bi tels que la concentration en sulfates d'ammonium et le pH de la solution ont été étudiés par voltammétrie cyclique sur une électrode à disque tournant (RDE). La caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique a montré que la présence du sulfate d'ammonium est nécessaire pour le dépôt du manganèse. A partir de cette étude nous avons fixé la concentration de cet additif à **2.5M** qui semble pour nous comme une **condition favorable pour la codéposition du composé Mn-Bi**. De la même manière une étude en fonction du pH de la solution a été faite. Cette étude a relevé que le dépôt du système Mn-Bi dépend énormément du pH de la solution. **Un comportement totalement inverse** des deux éléments Mn et Bi a été noté en fonction du pH de la solution, en effet à des pH élevés on favorise le dépôt du manganèse par contre à des pH plus acides on favorise le dépôt du bismuth. Cette dernière étude nous a permis de fixer le pH de la solution à **2.3**.

Une deuxième partie de cette thèse est destinée à l'étude des premiers stades de croissance de Bi et du système Mn-Bi. Une attention particulière a été donnée au bismuth car c'est cet élément qui possède une structure cristalligraphique uniaxiale (*hexagonale ou rhomboédrique*) donc qui joue un rôle important dans la formation de la phase hexagonale MnBi lors d'un traitement thermique approprié. L'étude des premiers stades de nucléation et de croissance du bismuth sur un substrat de cuivre a été effectuée par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie. Pour cela quatre modèles mathématiques ont été utilisés pour modéliser les courants de transitions du bismuth et également déterminer les paramètres cinétiques du dépôt comme le coefficient de diffusion, la vitesse de nucléation et le nombre de sites actifs, le modèle de **Bewick**, le modèle de **Scharifker** et **Hills** (SH) et deux autres modèles plus récents **Scharifker** et **Mostany** (SM) et **Heerman** et **Tarallo** (HT). La comparaison des courbes expérimentales avec les modèles théoriques présente un très bon accord avec le mode de nucléation tridimensionnelle progressive. D'autre part, on peut dire que le processus de nucléation et de croissance du bismuth sur une électrode de cuivre, peut être bien décrit par les modèles de **SM** et **HT**.

Ce modèle de croissance est également confirmé par les observations directes par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). En

effet les dépôts de bismuth obtenus sont sous forme **de grains tridimensionnels de tailles très variées** ce qui est caractéristique d'une nucléation **3D progressive**. La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) des différents dépôts de bismuth a montré des dépôts de structure **hexagonale hautement orientés** le long du plan (012).

L'analyse des courbes de transitions des premiers stades de dépôt du Mn-Bi avec le modèle **Scharifker** et **Hills** (SH) a relevé que le mécanisme de dépôt est gouverné par une **nucléation tridimensionnelle**. Tenant compte du fait que le dépôt du système Mn-Bi se fait à des potentiels très cathodiques où la réaction de **réduction de l'hydrogène est prédominante**, l'étude globale ne peut se faire qu'après une **étude séparée des courants** due à **la réduction des ions métalliques et de l'hydrogène**. Pour cela l'utilisation d'un modèle qui tient compte de la réaction de réduction de l'hydrogène a été nécessaire. Dans notre cas nous avons utilisé le modèle de **Palomar-Pardavé** ce qui nous a permis de **séparer la contribution de l'hydrogène** et de déterminer ainsi les paramètres cinétiques de dépôt de l'alliage.

Les observations MEB-FEG et AFM des films élaborés à des faibles temps de dépôt ont montré des **dépôts granulaires qui croissent dans toutes les directions**.

La troisième partie de ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation morphologique et structurale du système Mn-Bi en couches un peu plus épaisses (**1.5 μ m**) et l'étude de l'effet de certains paramètres expérimentaux comme le potentiel et le temps de dépôt sur la morphologie et la composition des films.

L'observation au MEB-FEG des films électrodéposés révèle un dépôt **hétérogène** de grains de bismuth noyés dans une matrice de manganèse sous **forme de pétales de rose** et cela quelque soit le temps et le potentiel le dépôt.

D'autre part les profils de concentration en Mn et Bi réalisés le long de la surface des films ont relevé une **distribution relativement hétérogène** du Mn et Bi.

L'estimation de la teneur en manganèse et en bismuth dans le dépôt élaboré en mode continu à différentes conditions expérimentales par la spectroscopie à dispersion d'énergie (**EDS**) a montré que le contenu de dépôt en ces deux éléments dépend fortement du potentiel de dépôt et du pH du bain. Cependant cette étude semble **très favorable** pour

cerner les conditions de l'obtention de la composition Mn(50 %At)Bi(50%At). En jouant sur certains paramètres : pH de la solution, temps de dépôt et le potentiel de dépôt.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X des films minces Mn-Bi a mis en évidence les pics caractéristiques de Bi, Mn et probablement l'alliage métastable Mn₃Bi. **Cependant aucun pic caractéristique de l'alliage MnBi n'est observé**, des traitements de recuit sont recommandés afin de favoriser l'interdiffusion de Bi dans Mn pour former la phase stable unique MnBi.

Enfin dans la dernière partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses et nous avons testé le bain sulfate-nitrate pour l'électrodéposition des nanofils de Bi et Mn-Bi.

Les membranes d'alumine obtenues sont **hautement ordonnées** avec une taille nanométrique des pores de l'ordre de (41nm). Bien que le remplissage des pores ne soit pas complet, des fils de bismuth ont pu croître de manière transversale le long des pores. Concernant la croissance des nanofils de Mn-Bi, le remplissage des pores a été partiellement gêné par un précipité d'hydroxyde de Bismuth provenant de l'augmentation du pH interfacial et au fait que le dépôt se fait à des potentiels très cathodiques.

Les résultats obtenus dans une membrane moins épaisse avec un plus faible rapport d'aspect (*longueur des pores/diamètre des pores*) et un temps de dépôt moins élevé (1h) pour le dépôt du système Mn-Bi sont très motivants, en effet nous avons noté un taux de remplissage des pores assez important : des fils de 14 µm de longueur et de 74 nm de diamètre ont été obtenus.

Le bain sulfate-citrate que nous avons testé a montré une meilleure stabilité par rapport au bain sulfate-nitrate, néanmoins les dépôts obtenus sont très oxydés.

Perspectives

Une grande partie de ce travail a été consacrée à l'étude des conditions expérimentales nécessaires pour le dépôt du système Mn-Bi et à l'étude de l'électrocristallisation du Bi et du Mn-Bi dès les premiers stades de dépôt, certains points méritent d'être approfondis :

- Concernant l'étude sur l'électrocristallisation, celle-ci mérite d'être approfondie par des observations plus poussées au SEM-FEG et par microbalance à crystal de Quartz notamment dans le cas du Mn-Bi où la contribution de l'hydrogène est non négligeable.
- Concernant l'étude sur le dépôt des couches minces, des recuits sous vide secondaires et à différentes températures sont nécessaires pour provoquer l'interdiffusion entre le Mn et le bismuth et former l'alliage MnBi.
- Concernant l'étude préliminaire sur les nanofils celle-ci doit être approfondie par l'utilisation des différents modes de dépôt (*tel que le mode pulsé ou alternatif*) et des rajouts de quelques d'aditifs dans le bain pour améliorer le remplissage des pores et d'avoir des fils plus longs, donc augmenter le rapport d'aspect (*longueur des fils /diamètre des fils*).
- Enfin, d'autres bains électrochimiques méritent d'être testés notamment les bains non aqueux pour éviter la réduction simultanée de l'hydrogène.

Annexe 1

Définitions :

1. Anode : dans une cellule d'électrolyse, l'anode est l'électrode connectée à la **borne positive** du générateur de courant continu. La réaction d'oxydation sur cette électrode libère des électrons. Dans une pile, l'électrode qui est le siège d'une oxydation est aussi une anode et constitue l'électrode négative du générateur.

2. Cathode : dans une cellule d'électrolyse, la cathode est l'électrode connectée à la **borne négative** du générateur de courant continu. La réaction de réduction sur cette électrode consomme des électrons. Dans une pile, l'électrode qui est le siège de la réduction est aussi une cathode et constitue l'électrode positive du générateur.

3. Courant capacitif : courant électrique associé à la **charge** ou la **décharge de la double couche électrochimique**. Le courant capacitif apparaît dès que le potentiel de l'électrode est modifié. Il en est de même lorsqu'il y a modification de la surface d'une électrode maintenue à potentiel constant. Le courant capacitif n'entraîne pas de changement dans la composition chimique, mais seulement dans la répartition des charges électriques.

4. Courant faradique : courant associé au **transfert de charge** dans une interface métal/solution. Ce transfert accompagne les réactions d'oxydation ou de réduction qui conduisent à un dépôt métallique et donc à une modification de la composition chimique. Le courant faradique obéit à la loi de Faraday (*qui relie la masse déposée au courant*).

5. Electrode : est un **conducteur** électronique, souvent au contact d'un conducteur **ionique** appelé électrolyte.

6. Electrolyte : est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

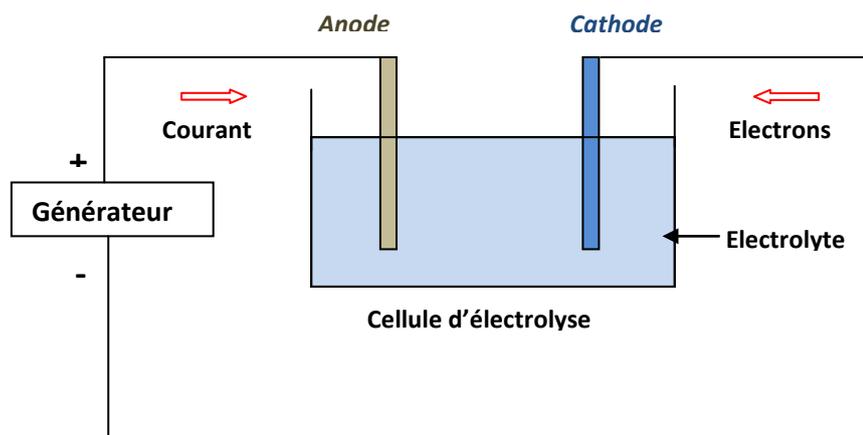


Figure 1. Représentation schématique d'un réacteur électrochimique fonctionnant comme cellule d'électrolyse

7. Oxydation électrochimique : réaction localisée sur *l'anode* d'une cellule d'électrolyse ou sur l'électrode négative d'un générateur électrochimique. L'oxydation implique une *augmentation d'un nombre d'oxydation* dans le réducteur consommé.

8. Pôles négatif et positif : bornes négative et positive d'un générateur de courant continu. Ces polarités servent à définir le sens conventionnel de circulation du courant à l'extérieur de ce générateur. Par convention, le courant circule de la borne *positive* vers la borne *négative*.

9. Réduction électrochimique : réaction localisée sur *la cathode*. La réduction implique la *diminution d'un nombre d'oxydation* dans l'oxydant consommé.

Annexe 2:**Quelques résultats cinétiques relatifs à l'électrodéposition du système Mn-Bi à partir d'un bain mixte sulfate-citrate :**

Comme nous l'avons déjà mentionné au premier paragraphe du chapitre expérimental, deux bains ont été testés au cours de notre travail, un bain mixte sulfate-nitrate et un autre bain sulfate-citrate dont la composition est donnée dans le tableau suivant :

Composition	Mol/l	g/l
MnSO ₄	0.4	67.60
Bi-citrate	10 ⁻³	0.39
H ₃ BO ₃	0.5	30.91
Na-tartrate	0.1	23

Tableau 1. Composition du bain utilisé pour l'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du système Mn-Bi à partir d'un bain sulfate-citrate.

Notons que ce bain (sulfate-citrate) a été stable sur une large gamme de pH grâce à l'ajout d'une très faible quantité de tartrate de sodium. À titre d'exemple, la **Figure1** représente une voltammétrie cyclique obtenue sur un embout en Au de l'électrode à disque tournant (EDT) à 0.1 M de tartrate de sodium.

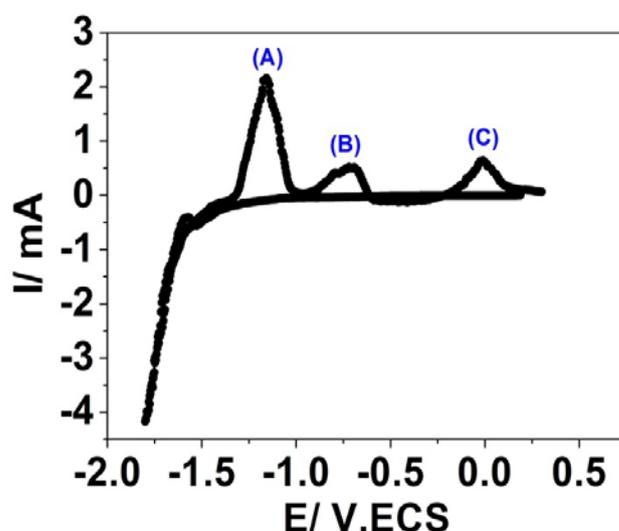


Figure 1. voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du système Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-citrate. $pH=5, V_b=20 \text{ mV/s}, E=-1.8 \text{ V/ECS}$

L'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du système Mn-Bi à partir du bain mixte sulfate-citrate a mis en évidence la présence de trois pics de dissolution (*Fig. 1*). Un pic (A) noté à $E = -1.16 \text{ V/ECS}$ attribué à la dissolution du manganèse, un deuxième pic à $E = -0.76 \text{ V/ECS}$ correspondant probablement aux hydroxydes du manganèse vu que cet élément est facilement oxydable et se dépose à un potentiel très électronégatif ($E = -1.8 \text{ V/ECS}$), ou bien ce pic correspond à l'une des espèces complexées du manganèse (*ou du bismuth*) en présence de tartrate de sodium (*et/ ou des citrates*). Un dernier pic est enregistré à $E = 0.01 \text{ V/ECS}$ correspondant à la dissolution du bismuth. Il est important de noter également que nous avons observé un léger déplacement du potentiel d'oxydation du manganèse vers des valeurs positives par rapport à sa position dans le bain mixte sulfate-nitrate ($E = -1.42 \text{ V/ECS}$).

La *Figure 2* montre la réponse en courant enregistrée sur un dépôt Mn-Bi (*électrodéposé à $E = -1.8 \text{ V/ECS}$ pendant 120 s*) obtenu lors d'un balayage en potentiel dans le sens anodique. On y voit clairement les deux pics de dissolution (*A et B*) des deux espèces différentes du manganèse, suivit un peu plus loin du pic de dissolution du bismuth (*pic C*).

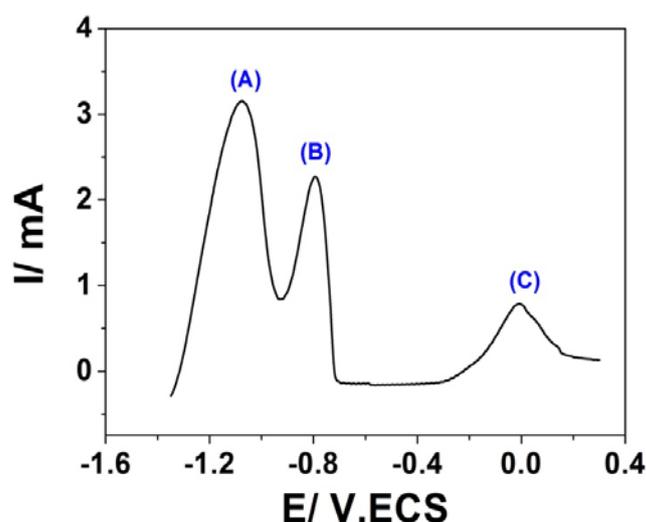


Figure 2. Dissolution d'un dépôt du système Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-citrate.

$$E = -1.8 \text{ V/ECS}, t_{\text{dépôt}} = 120 \text{ s}, V_b = 1 \text{ mV/s}$$

Par ailleurs l'étude de la cinétique de dépôt par voltammétrie cyclique en fonction de la concentration en tartrate de sodium (*Fig. 3 (a)*) et du pH de la solution (*Fig. 3 (b)*) a montré aussi la présence de trois pics de dissolution, néanmoins leurs intensités est différentes selon la concentration du tartrate de sodium utilisée et le pH de la solution. Lorsque la concentration en tartrate de sodium augmente, les deux pics A et B (*attribués au manganèse et à ses oxydes et/ou hydroxydes*) évoluent dans le même sens en diminuant alors que le pic C attribué au bismuth augmente. Concernant l'évolution en fonction du pH on voit bien (*Fig. 3(b)*) que le pic A augmente de manière significative lorsque le pH augmente, alors que la variation du pic B n'est pas vraiment notable (*très légère augmentation avec le pH*), quant au pic C du bismuth, ce dernier diminue quand le pH augmente et se déplace légèrement vers des valeurs cathodiques. On retrouve donc ici le comportement inverse des pics de dissolution du manganèse et du bismuth vis-à-vis du pH (*comme dans le bain mixte sulfate-nitrate*). D'autre part il faut noter que le dépôt du système Mn-Bi dans ce bain s'effectue avec des rendements relativement meilleurs que le bain sulfate-nitrate (*50 % à pH= 5 et 23.5% à pH= 3*). D'ailleurs à ce pH 5 nous avons également le meilleur rapport pic A /pic B.

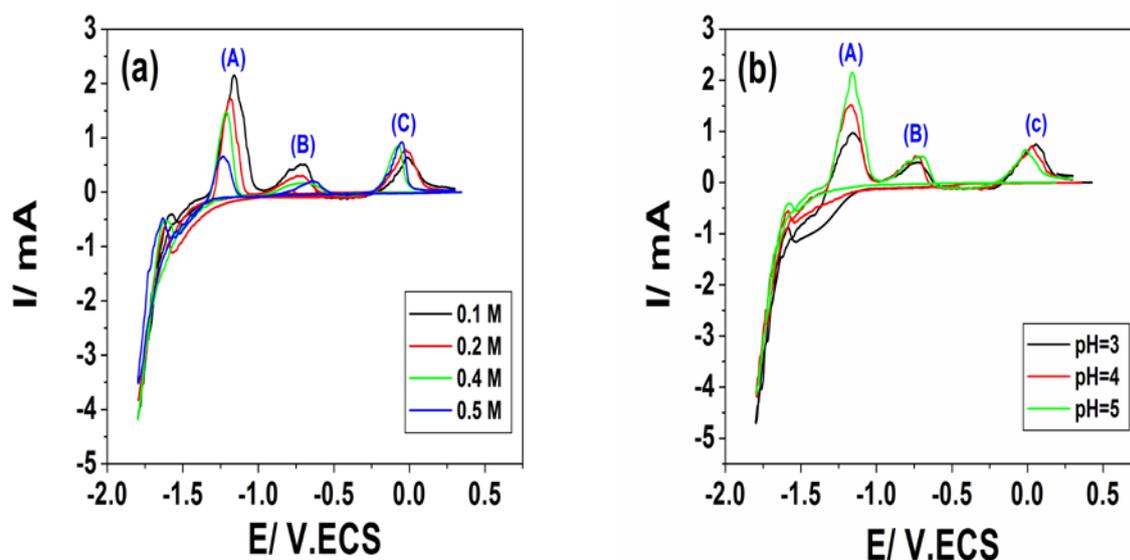


Figure 3. voltammétries cycliques d'oxydoréduction du système Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-citrate (a) à différentes concentrations de tartrate de sodium (b) en fonction du pH pour une concentration de 0.1M Na-tartrate. $V_b=20$ mV/s, $E=-1.8$ V/ECS

L'ajout d'un peu de sulfate d'ammonium dans ce bain n'a pas permis de diminuer le pic B (associés aux oxydes et/ou hydroxydes du manganèse), au contraire ce dernier augmente tel que le montre la Figure 4 ci-dessous.

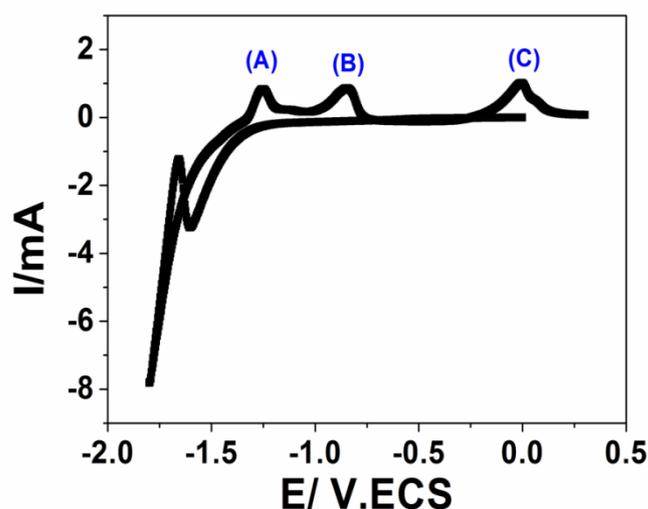


Figure 4. voltammétrie cyclique d'oxydoréduction du système Mn-Bi dans un bain mixte sulfate-citrate, $V_b=20$ mV/S, pH=5, même composition que la Figure 1 avec 1 M de $(NH_4)_2SO_4$.

Comme nous l'avons déjà signalé, les dépôts obtenus avec ce bain ont un aspect noir et semblent fortement oxydés. D'ailleurs les analyses EDS associées aux caractérisations MEB ont mis en évidence la présence d'un grand pic d'oxygène aux côtés des pics caractéristiques du manganèse et du bismuth (*Fig. 5*).

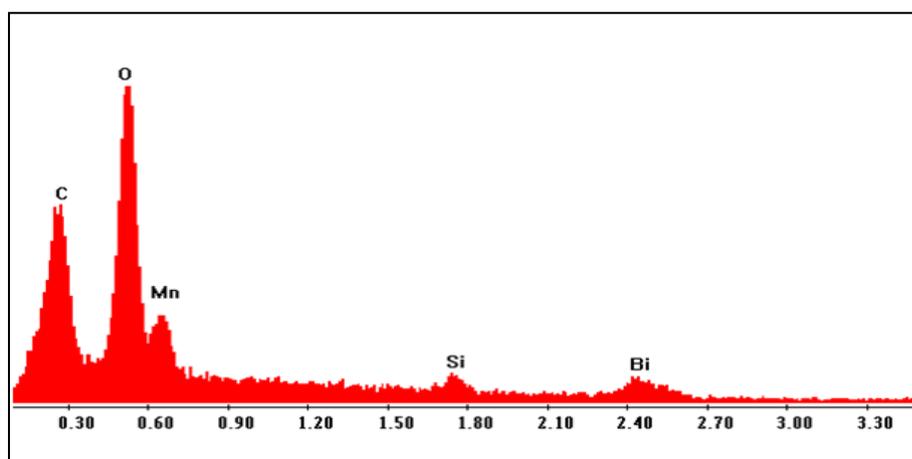


Figure 5. Spectre EDS obtenu sur un dépôt MnBi/Si à $E = -1.8$ V/ECS, $t = 300$ s (sans sulfate d'ammonium)

Les images MEB associées à ce dépôt avec et sans sulfate d'ammonium sont présentées dans les **Figures 6** et **7** ci-dessous. On observe par exemple sur la **Figure 6** que le dépôt obtenu sans l'ajout de sulfates d'ammonium dans le bain est plutôt lisse avec des grains très fins. Au fur et à mesure que le potentiel augmente (*vers des valeurs plus cathodiques*), le dépôt devient de plus en plus rugueux, probablement à cause d'un fort dégagement d'hydrogène.

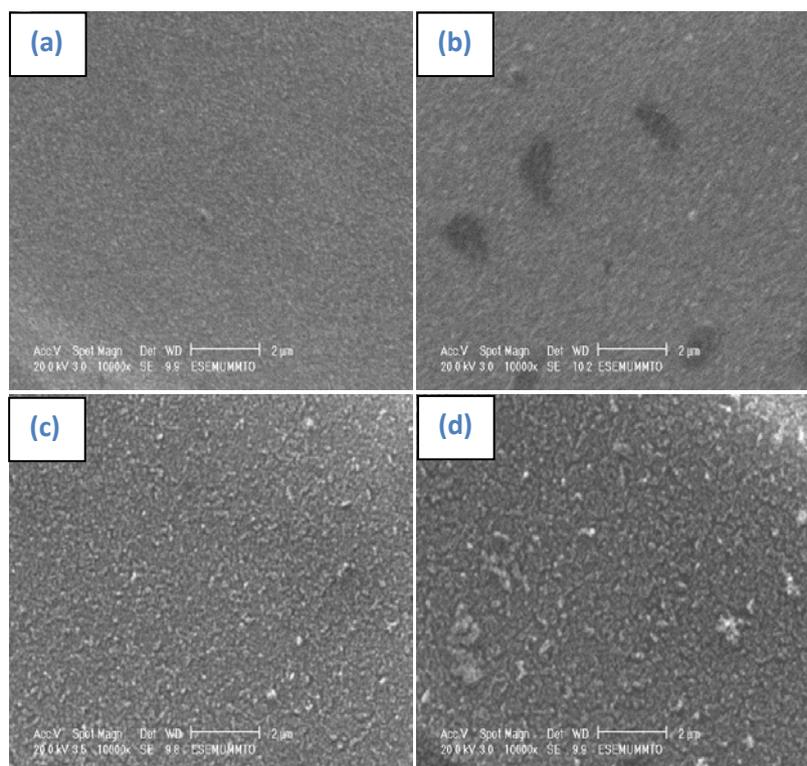


Figure 6. Images MEB d'un dépôt du système Mn-Bi sur Si en fonction du potentiel de dépôt, **(a)** $E=-1.7V/ECS$, **(b)** $E=-1.8V/ECS$, **(c)** $E=-1.85V/ECS$, **(d)** $E=-1.9V/ECS$. $t= 300s$, $pH=5$, sans sulfates d'ammonium

Concernant les dépôts obtenus en présence du sulfate d'ammonium, les images MEB présentées sur la **Figure 7** ci-dessous mettent en évidence un dépôt plutôt rugueux quel que soit le potentiel de dépôt appliqué ou même le substrat utilisé.

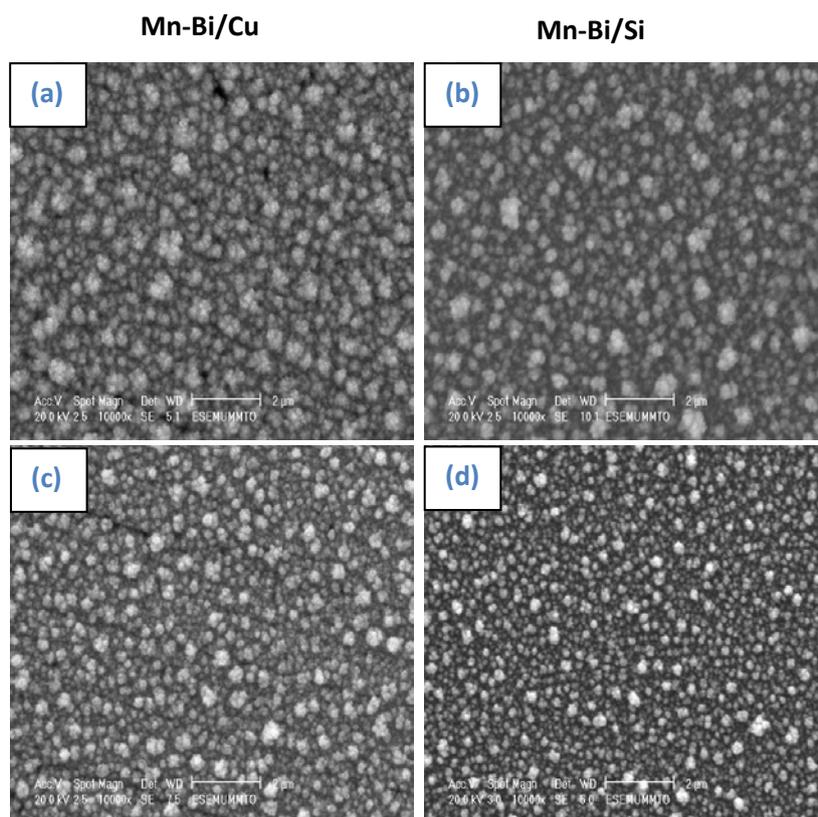
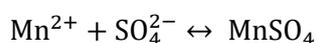


Figure 7. Images MEB d'un dépôt du système Mn-Bi sur Si en présence de 1M de sulfate d'ammonium, pH = 5, **(a,b)** E=-1.7V/ECS, **(c,d)** E=-1.8V/ECS,

Bien que ce bain soit stable sur une large gamme de pH, et que les dépôts obtenus aient des grains très fins (*notamment en absence de sulfates d'ammonium*), nous avons été obligé d'abandonner ce bain à cause de la présence qu'un grand taux d'oxygène dans le dépôt.

Annexe 3:**Distribution des différentes espèces de Mn et Bi dans le bain mixte sulfates-nitrates utilisé :***1. Etude des complexes de manganèse en milieu sulfate*

En milieu suffisamment concentré en sulfates, les ions Mn^{2+} peuvent être coordonnés avec les SO_4^{2-} en formant des complexes. A travers les tables de constantes de formations des complexes métalliques citées dans la littérature, nous avons constaté que le manganèse (II) forme qu'une seule espèce complexée avec SO_4^{2-} ($MnSO_4$), selon la réaction ci-dessous.



$$\beta_1 = 5,2 \cdot 10^{-3}$$

On peut exprimer la concentration totale en manganèse (II) en fonction de la concentration des différentes espèces complexées et non complexées. L'équation de conservation de masse en manganèse (II) en milieu sulfate s'écrit alors comme suit :

$$[Mn(II)]_{Total} = c = [Mn^{2+}] + [MnSO_4] \quad \text{Eq .1}$$

D'autre part on a :

$$\beta_1 = \frac{[MnSO_4]}{[Mn^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}$$

Donc l'équation (1) devient :

$$[Mn(II)]_{Total} = c = [Mn^{2+}] + \beta_1 [Mn^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \quad \text{Eq .2}$$

$$[\text{Mn(II)}]_{\text{Total}} = c = [\text{Mn}^{2+}](1 + \beta_1[\text{SO}_4^{2-}]) \quad \text{Eq .3}$$

Ce qui donne :

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{c}{1 + \beta_1 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{Eq .4}$$

A partir de l'équation 4, on peut déterminer la concentration correspondante à l'espèce complexée MnSO_4 :

$$[\text{MnSO}_4] = \frac{c\beta_1[\text{SO}_4^{2-}]}{1 + \beta_1 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} \quad \text{Eq .5}$$

D'autre part, la fraction molaire α_i de chaque espèce est donnée par la relation 6 suivante:

$$\alpha_i = \frac{c_i}{c_{\text{Total}}} = \frac{c}{c_{\text{Total}}} \quad \text{Eq .6}$$

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{c_{\text{Total}}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{MnSO}_4]}{c_{\text{Total}}}$$

Avec :

$$\sum \alpha_i = 1$$

α_i : pourcentage en espèce i soluble

Pour tracer le diagramme de répartition, on trace soit : [espèce] = f (pSO₄) ; soit $\alpha_i = f (p\text{SO}_4)$

La **Figure 1** présente la distribution des complexes de manganèse (II) dans un bain sulfate. La concentration totale en manganèse (II) est fixée à 0,4 M.

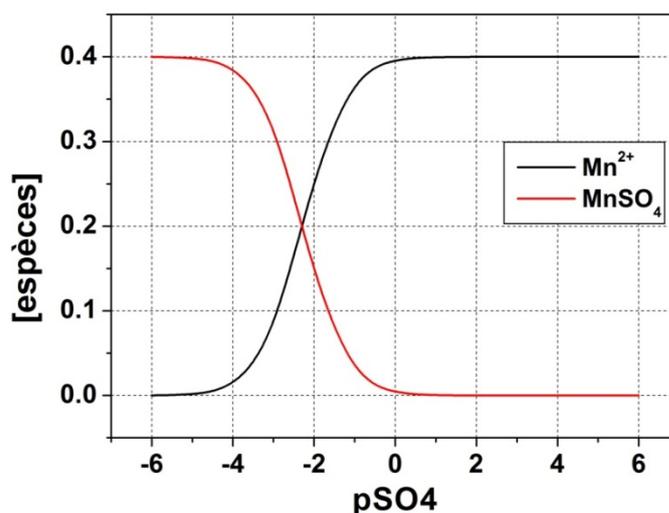


Figure 1 . Distribution des complexes de manganèse (II) en milieu sulfate

La valeur de la concentration totale en SO_4^{2-} dans le bain d'électrolyse est : $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{tot}} = 2,9 \text{ M}$
 $\Rightarrow \text{pSO}_4 = -\log 2,9 = -0,46$, les concentrations des espèces calculées pour cette valeur de pSO4 sont :

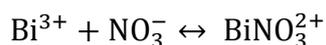
$$[\text{Mn}^{2+}] = 0,395 \text{ M}$$

$$[\text{MnSO}_4] = 1,65 \times 10^{-4} \text{ M}$$

A la lumière de ces résultats, nous concluons que les ions Mn^{2+} sont stables sous cette forme, c'est-à-dire sous forme de cations métalliques libres. Donc, la complexation de Mn(II) par les sulfates n'est pas favorisée dans nos conditions expérimentales.

2. Etude des complexes de bismuth en milieu nitrate

De la même manière que précédemment, il est possible d'étudier la formation des complexes de bismuth (III) en milieu nitrate. A travers les données thermodynamiques citées dans la littérature, nous constatons que le bismuth (III) forme une seule espèce complexée avec les ions nitrates (BiNO_3^{2+}). La réaction de complexation s'écrit de la manière suivante



$$\beta_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

On peut exprimer la concentration totale en bismuth (III) en fonction de la concentration des différentes espèces complexées et non complexées. L'équation de conservation de masse en bismuth (III) en milieu nitrate s'écrit alors comme suit :

$$[\text{Bi(III)}]_{\text{Total}} = c = [\text{Bi}^{3+}] + [\text{BiNO}_3^{2+}] \quad \text{Eq.7}$$

D'autre part on a :

$$\beta_1 = \frac{[\text{BiNO}_3^{2+}]}{[\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{NO}_3^-]}$$

Donc l'équation (7) devient :

$$[\text{Bi(III)}]_{\text{Total}} = c = [\text{Bi}^{3+}] + \beta_1 [\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{NO}_3^-] \quad \text{Eq.8}$$

$$[\text{Bi(III)}]_{\text{Total}} = c = [\text{Bi}^{3+}] (1 + \beta_1 \cdot [\text{NO}_3^-]) \quad \text{Eq.9}$$

Ce qui donne

$$[\text{Bi}^{3+}] = \frac{c}{1 + \beta_1 \cdot [\text{NO}_3^-]} \quad \text{Eq.10}$$

A partir de l'équation 10, on peut déterminer la concentration correspondante à l'espèce complexée BiNO_3^{2+} :

$$[\text{BiNO}_3^{2+}] = \frac{c\beta_1[\text{NO}_3^-]}{1 + \beta_1[\text{NO}_3^-]^1}$$

D'autre part, la fraction molaire α_i de chaque espèce est donnée par la relation (6) citée précédemment.

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Bi}^{3+}]}{c_{\text{Total}}}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{BiNO}_3^{2+}]}{c_{\text{Total}}}$$

Avec :

$$\sum \alpha_i = 1$$

α_i : pourcentage en espèce i soluble

Pour tracer le diagramme de répartition, on trace soit : [espèce] = f (pNO₃) ; soit $\alpha_i = f$ (pNO₃)

La **Figure 2** présente la distribution des complexes de bismuth (III) dans un bain nitrate. La concentration totale en bismuth (III) est fixée à 0,001 M.

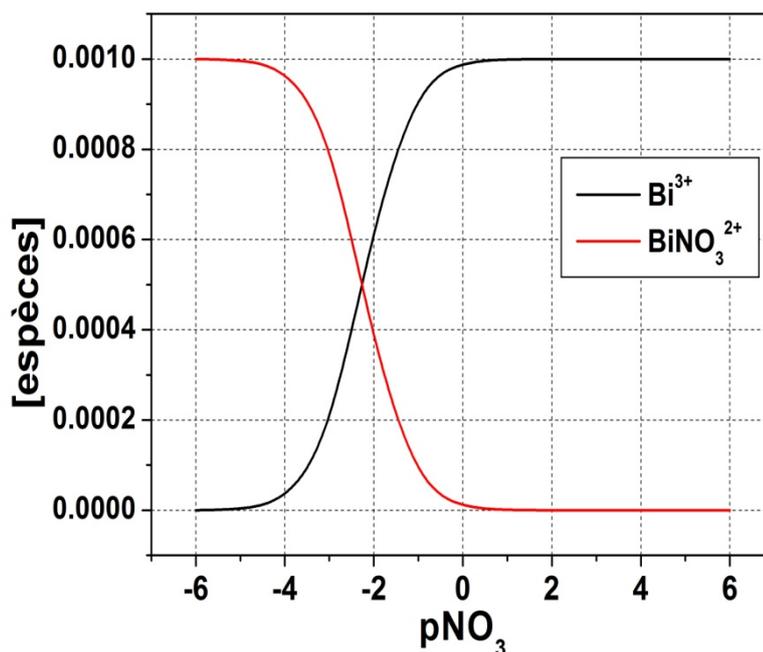


Figure 2. Distribution des complexes de bismuth (III) en milieu nitrate

La concentration totale en ions NO_3^- dans le bain d'électrolyse est :

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{tot}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pNO}_3 = 2,52.$$

Le calcul de la concentration des différentes espèces de bismuth (III) se fait à l'aide du diagramme présenté sur la figure (2) et pour la valeur de pNO_3 de 2,52. Les résultats obtenus sont numérisés ci-dessous.

$$[\text{Bi}^{3+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{BiNO}_3^{2+}] = 1,74 \times 10^{-6} \text{ M}$$

D'après ces résultats, il est clair que la complexation des ions Bi^{3+} n'est pas possible dans nos conditions expérimentales. Donc, le bismuth (III) est stable sous forme de cation métallique libre.

En conclusion de cette étude, on peut dire que les espèces électroactives au cours de l'électrodéposition du système Mn-Bi dans le bain mixte sulfates-nitrates, et dans nos conditions expérimentales sont Mn^{2+} et Bi^{3+} , se sont en faite les espèces majoritairement présentes dans le bain d'électrolyse.

Annexe 4:

Fiches ASTM :

1- Bismuth

00-001-0699

Mar 12, 2009 2:29 PM (guest)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Bi
 Weight %: Bi100.00 Atomic %: Bi100.00 Compound Name: Bismuth

Radiation: MoK α : 0.709 Reference: Davey, Phys. Rev. 25, 753 (1925).

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3m (166) AuthCellVol: 211.15 Z: 6.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 4.536 AuthCell-c: 11.85 AuthCellVol: 211.15] Dcalc: 9.861
 Dmeas: 9.8 SS/FOM: F(29) = 8.3(0.064, 55) Melting Point: 544.3 K
 Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Space Group: R-3m (166) Z: 6.00 Molecular Weight: 208.98
 Crystal Data [XtlCell-a: 4.536 XtlCell-b: 4.536 XtlCell-c: 11.850 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.00
 XtlCell.: 120.00 XtlCellVol: 211.15] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.6124]
 Reduced Cell [RedCell-a: 4.536 RedCell-b: 4.536 RedCell-c: 4.739 RedCell.: 61.41
 RedCell.: 61.41 RedCell.: 60.00 RedCellVol: 70...]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR2.00 Subfile(s): Common Phase, Deleted Pattern, Forensic, Inorganic
 Last Modification Date: 01/29/2007 Cross-Ref PDF #s: 00-005-0519 (Deleted), 04-006-7762 (Primary)

Database Comments: General Comments: "Pure" cryst. from melt. Bradley, A., Phil. Mag., 47 657 (1924) given in terms of rhombohedral axes a=5.598, c=84.60. Color: Silver white. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS 00-005-0519. Melting Point: 544.3 K.

00-001-0699 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l
22.6063	3.930000	11	0	0	3	61.3435	1.510000	22	2	0	5	86.9045	1.120000	11	2	1	7
24.0319	3.700000	11	1	0	1	62.258	1.490000	67	1	1	6	89.9307	1.090000	33	2	2	3
27.3344	3.260000	100	0	1	2	64.6765	1.440000	78	1	2	2	92.0904	1.070000	33	3	1	2
38.268	2.350000	89	1	0	4	67.8592	1.380000	22	0	1	8	94.3781	1.050000	22	1	2	8
39.8551	2.260000	89	1	1	0	70.7827	1.330000	45	2	1	4	98.0816	1.020000	22	1	3	4
44.8318	2.020000	33	0	1	5	72.0304	1.310000	45	3	0	0	103.6265	0.980000	22	4	0	1
46.2826	1.960000	45	1	1	3	73.9952	1.280000	22	0	2	7	105.1412	0.970000	22	0	4	2
48.929	1.860000	78	2	0	2	75.3719	1.260000	11	1	2	5	106.715	0.960000	22			
56.0274	1.640000	67	0	2	4	81.503	1.180000	22	2	0	8	122.1653	0.880000	11	3	1	8
59.5975	1.550000	33	1	0	7	85.0146	1.140000	33	1	1	9	127.1904	0.860000	11	2	2	9

00-026-0214

Mar 12, 2009 2:29 PM (guest)

Status Primary QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Pressure (Non-ambient) Chemical Formula: Bi
 Weight %: Bi100.00 Atomic %: Bi100.00 Compound Name: Bismuth

Intensity: Diffractometer Reference: Schaufelberger et al. High Temp. High Pressures 5, 221 (1973).

SYS: Cubic SPGR: Im-3m (229) AuthCellVol: 54.66 Z: 2.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 3.795 AuthCellVol: 54...] Dcalc: 12.698
 SS/FOM: F(11) = 4.8(0.208, 11) Reference: Ibid.

Space Group: Im-3m (229) Z: 2.00 Molecular Weight: 208.98
 Crystal Data [XtlCell-a: 3.795 XtlCell-b: 3.795 XtlCell-c: 3.795 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.00
 XtlCell.: 90.00 XtlCellVol: 54...]
 Reduced Cell [RedCell-a: 3.287 RedCell-b: 3.287 RedCell-c: 3.287 RedCell.: 109.47
 RedCell.: 109.47 RedCell.: 109.47 RedCellVol: 27...]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 7440-69-9 Pearson: cI2.00 Prototype Structure: W
 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Last Modification Date: 01/29/2007

Database Comments: Sample Preparation: High pressure phase, examined at 90 kbar and room temperature. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-026-0214 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l
33.4969	2.673000	100	1	1	0	80.0275	1.198000	25	3	1	0	119.214	0.893000	6	4	1	1
48.1298	1.889000	16	2	0	0	89.4092	1.095000	5	2	2	2	129.974	0.850000	14	4	2	0
59.81	1.545000	30	2	1	1	98.8658	1.014000	14	3	2	1	144.8478	0.808000	5	3	3	2
70.2966	1.338000	18	2	2	0	108.5199	0.949000	2	4	0	0						

00-051-0765

Mar 12, 2009 2:30 PM (guest)

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Temperature (Non-ambient)
 Chemical Formula: Bi Weight %: Bi100.00 Atomic %: Bi100.00 Compound Name: Bismuth

Radiation: Sync : 0.249 Filter: Si Mono d-Spacing: D.S.
 Reference: Chen, J., Iwasaki, H., Kikegawa, T. J. Phys. Chem. Solids 58, 247 (1997).

SYS: Monoclinic SPGR: P21/n (14) AuthCellVol: 240.97 Z: 8.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 6.4680(50) AuthCell-b: 6.5780(50) AuthCell-c: 6.4680(50)
 AuthCell.: 118.88(6) AuthCellVol: 240.97] Dcalc: 11.521 SS/FOM: F(30) = 42.4(0.0081, 87)
 Reference: Ibid.

Space Group: P21/n (14) Z: 8.00 Molecular Weight: 208.98
 Crystal Data [XlCell-a: 6.468 XlCell-b: 6.578 XlCell-c: 6.468 XlCell.: 90.00 XlCell.: 118.88
 XlCell.: 90.00 XlCellVol: 240.97] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.9833 c/b: 0.9833]
 Reduced Cell [RedCell-a: 6.468 RedCell-b: 6.468 RedCell-c: 6.578 RedCell.: 90.00
 RedCell.: 90.00 RedCell.: 118.88 RedCellVol: 240.97]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mP8.00 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 04/15/1999
 Last Modification Date: 01/29/2007

Database Comments: General Comments: Pressure taken at 3.9 GPa, some preferred orientation. Sample Preparation: Bismuth and graphite powders were mixed and placed in a heated anvil cell. The pressure was gradually increased, followed by a temperature increase. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 543 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-051-0765 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l
27.0553	3.293000	5m	1	0	1	55.8422	1.645000	m	2	0	2	78.3036	1.220000	m	1	5	1
27.0553	3.293000	m	0	2	0	56.9348	1.616000	5m	4	0	-2	80.0275	1.198000	2m	5	1	-4
30.367	2.941000	11	1	1	1	56.9348	1.616000	m	3	2	-3	80.0275	1.198000	m	5	2	-2
30.8069	2.900000	34	2	1	-1	57.7941	1.594000	2	2	1	2	82.694	1.166000	1m	4	2	1
31.5885	2.830000	100m	2	0	0	58.5177	1.576000	11m	3	0	1	82.694	1.166000	m	2	4	2
31.5885	2.830000	m	1	2	0	58.5177	1.576000	m	1	4	0	84.9226	1.141000	2m	3	4	1
32.1719	2.780000	26	2	0	-2	60.2398	1.535000	5m	3	1	1	84.9226	1.141000	m	5	2	-4
34.4254	2.603000	5	2	1	0	60.2398	1.535000	m	2	3	1	86.6149	1.123000	3m	3	3	2
38.6958	2.325000	24	1	2	1	60.8969	1.520000	16m	3	3	-1	86.6149	1.123000	m	4	4	-3
38.9923	2.308000	3	2	2	-1	60.8969	1.520000	m	4	1	-1	87.7872	1.111000	5m	3	5	-2
42.0699	2.146000	6	2	2	0	61.5695	1.505000	7	4	1	-3	87.7872	1.111000	m	5	1	0
42.6742	2.117000	2m	3	0	-1	63.2019	1.470000	6m	2	2	2	89.2027	1.097000	3m	3	0	3
42.6742	2.117000	m	2	2	-2	63.2019	1.470000	m	1	4	1	89.2027	1.097000	m	5	1	-5
44.2773	2.044000	14m	2	1	1	65.1334	1.431000	10	3	3	0	92.8759	1.063000	4m	6	1	-3
44.2773	2.044000	m	1	3	0	65.5972	1.422000	3m	2	4	0	92.8759	1.063000	m	5	3	-4
44.6918	2.026000	3	3	1	-1	65.5972	1.422000	m	3	2	1	97.6952	1.023000	5m	3	4	2
45.0907	2.009000	9	3	1	-2	72.6725	1.300000	4m	4	3	-2	97.6952	1.023000	m	2	6	0
49.0695	1.855000	2	3	0	-3	72.6725	1.300000	m	4	2	0	99.9361	1.006000	5m	5	3	0
50.1659	1.817000	1m	3	1	0	73.7934	1.283000	2m	5	0	-3	99.9361	1.006000	m	-4	5	1
50.1659	1.817000	m	1	3	1	73.7934	1.283000	m	4	2	-4	100.4822	1.002000	3m	-4	5	3
51.16	1.784000	10m	3	1	-3	75.1618	1.263000	2m	5	1	-2	100.4822	1.002000	m	-6	1	1
51.16	1.784000	m	3	2	-1	75.1618	1.263000	m	4	3	-3						
55.8422	1.645000	2m	0	4	0	78.3036	1.220000	4m	4	1	1						

2- Manganèse

00-001-1237

Mar 12, 2009 2:20 PM (guest)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Mn
 Weight %: Mn100.00 Atomic %: Mn100.00 Compound Name: Manganese Common Name: $\bar{\alpha}$ -Mn

Radiation: Mo : 0.7093 Reference: Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

SYS: Cubic SPGR: I-43m (217) AuthCellVol: 706.87 Z: 58.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 8.908 AuthCell-b: 706.87] Dcalc: 7.485
 SS/FOM: F(22) = 3.4(0.105, 62) Reference: Ibid.

Space Group: I-43m (217) Z: 58.00 Molecular Weight: 54.94
 Crystal Data [XtlCell-a: 8.908 XtlCell-b: 8.908 XtlCell-c: 8.908 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.00
 XtlCell.: 90.00 XtlCellVol: 706.87]
 Reduced Cell [RedCell-a: 7.715 RedCell-b: 7.715 RedCell-c: 7.715 RedCell.: 109.47
 RedCell.: 109.47 RedCell.: 109.47 RedCellVol: 353.44]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Piezo (2nd Harm.)

CAS: 7439-96-5 Pearson: cI58.00 Subfile(s): Common Phase, Deleted Pattern, Inorganic, Metals & Alloys
 Last Modification Date: 01/29/2007
 Cross-Ref PDF #'s: 00-003-1184 (Deleted), 00-032-0637 (Primary), 04-007-1944 (Primary)

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-003-1184. Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-032-0637. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-001-1237 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l
38.0996	2.360000	2	3	2	1	73.9952	1.280000	7	4	4	4	106.715	0.960000	2	9	2	1
40.6046	2.220000	2	4	0	0	75.3719	1.260000	10	7	1	0	110.0589	0.940000	3	9	3	0
43.2531	2.090000	100	4	1	1	79.0768	1.210000	28	7	2	1	136.2652	0.830000	2	10	4	0
48.1027	1.890000	20	3	3	2	80.6758	1.190000	2	6	4	2	139.8907	0.820000	2	10	3	3
50.3734	1.810000	10	4	2	2	85.9476	1.130000	3	7	3	2	143.9653	0.810000	2	10	4	2
52.5512	1.740000	16	5	1	0	94.3781	1.050000	6	8	2	2	148.6671	0.800000	2	11	2	1
70.1763	1.340000	2	6	2	2	103.6265	0.980000	2	9	1	0	154.3425	0.790000	2	8	8	0

00-017-0910

Mar 12, 2009 2:21 PM (guest)

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Mn
 Weight %: Mn100.00 Atomic %: Mn100.00 Compound Name: Manganese Common Name: $\bar{\alpha}$ -Mn

Radiation: CuK α 1 : 1.5405 d-Spacing: Guinier Intensity: Diffractometer Camera Diameter: 114.6
 Reference: de Wolff, Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands. ICDD Grant-in-Aid (1965).

SYS: Tetragonal SPGR: I4/mmm (139) AuthCellVol: 25.35 Z: 2.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 2.672 AuthCell-c: 3.55 AuthCellVol: 25...] Dcalc: 7.199
 SS/FOM: F(13) = 29.4(0.032, 14) Reference: Ibid.

Space Group: I4/mmm (139) Z: 2.00 Molecular Weight: 54.94
 Crystal Data [XtlCell-a: 2.672 XtlCell-b: 2.672 XtlCell-c: 3.550 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.00
 XtlCell.: 90.00 XtlCellVol: 25...] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 1.3286]
 Reduced Cell [RedCell-a: 2.592 RedCell-b: 2.592 RedCell-c: 2.592 RedCell.: 93.58
 RedCell.: 117.96 RedCell.: 117.96 RedCellVol: 12...]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

CAS: 7439-96-5 Pearson: tI2.00 Prototype Structure: In
 Subfile(s): Common Phase, Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Last Modification Date: 01/29/2007
 Cross-Ref PDF #'s: 04-007-2106 (Alternate)

Database Comments: General Comments: Cell constants and reflections from observed line positions. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-017-0910 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l
42.2349	2.138000	100	1	0	1	85.6652	1.133000	25	2	1	1	131.4476	0.845000	12	3	1	0
48.0757	1.891000	35	1	1	0	90.7801	1.082000	12	1	0	3	132.6705	0.841000	25	2	1	3
51.4383	1.775000	14	0	0	2	92.3132	1.068000	12	2	0	2	134.9155	0.834000	12	2	2	2
70.4175	1.336000	10	2	0	0	109.1967	0.945000	4	2	2	0						
73.0638	1.294000	18	1	1	2	126.1317	0.864000	10	3	0	1						

3- le système Manganèse-Bismuth

01-072-5604

Mar 12, 2009 2:36 PM (guest)

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: BiMn
 Weight %: Bi79.18 Mn20.82 Atomic %: Bi50.00 Mn50.00 ANX: NO
 Compound Name: Bismuth Manganese

Radiation: CuK α 1 : 1.5406 d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated μ : 10.64

Reference: "Properties of MnBi compounds partially substituted with Cu, Zn, Ti, Sb, and Te. I. Formation of mixed phases and crystal structures", Harms, H., Wolfgang, E., Goebel, H. Phys. Status Solidi A 34, 553 (1976). Calculated from ICSD using POWD-12++.

SYS: Orthorhombic SPGR: P2221 (17) AuthCellVol: 194.03 Z: 4.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 4.34 AuthCell-b: 7.52 AuthCell-c: 5.945 AuthCellVol: 194.03]
 Dcalc: 9.035 Dstruc: 9.03 SS/FOM: F(30) = 172.0(0.0028, 63) Reference: Ibid.

Space Group: P2122 (17) Z: 4.00 Molecular Weight: 263.92
 Crystal Data [XlCell-a: 5.945 XlCell-b: 7.520 XlCell-c: 4.340 XlCell.: 90.00 XlCell.: 90.00
 XlCell.: 90.00 XlCellVol.: 194.03] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.7906 c/b: 0.5771]
 Reduced Cell [RedCell-a: 4.340 RedCell-b: 5.945 RedCell-c: 7.520 RedCell.: 90.00
 RedCell.: 90.00 RedCellVol.: 194.03]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Enantiomorphic, Optical Activity, Piezo (2nd Harm.)

Pearson: oP8.00 Subfile(s): Alternate Pattern, ICSD Pattern, Inorganic Entry Date: 11/03/2005

Last Modification Date: 01/10/2006 Cross-Ref PDF #s: 03-065-6690 (Primary)

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 03-065-6690, ANX: NO, Formula from original source: BiMn, ICSD Collection Code: 58805, Polymorphism/Phase Transition: High temperature form, Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 633 K. Test from ICSD: At least one temperature factor missing in the paper. Minor Warning: No R factors reported/abstracted, No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Minor test comments from ICSD exist. Total SOF on at least one site differs from unity (SOF < 0.997 resp. SOF > 1.003). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

01-072-5604 (Fixed Slt Intensity) - Cu K1 1.54056A

2	d(A)	l	h	k	l	2	d(A)	l	h	k	l	2	d(A)	l	h	k	l
11.7583	7.520000	52	0	1	0	70.0563	1.342000	1	0	5	2	98.1489	1.019480	m	4	0	2
19.0138	4.663670	10	0	1	1	71.5877	1.317010	1m	3	2	1	99.3987	1.009990	3m	4	1	2
23.6498	3.758910	153m	0	2	0	71.5877	1.317010	m	1	2	4	99.3987	1.009990	m	0	7	2
23.6498	3.758910	m	1	1	0	72.6213	1.300790	1m	3	0	2	100.0978	1.004810	36m	2	2	5
28.062	3.177110	999m	0	2	1	72.6213	1.300790	m	1	4	3	100.0978	1.004810	m	0	4	5
28.062	3.177110	m	1	1	1	73.8538	1.282100	83m	3	1	2	100.8451	0.999372	1	3	2	4
30.0375	2.972900	177	0	0	2	73.8538	1.282100	m	1	5	2	102.0475	0.990833	3	0	0	6
31.4537	2.841820	7	1	2	0	74.1012	1.278430	33	0	3	4	103.0667	0.983860	21m	4	2	2
32.3588	2.764370	1	0	1	2	75.8694	1.252970	43m	0	6	0	103.0667	0.983860	m	3	5	2
34.9665	2.563950	3	1	2	1	75.8694	1.252970	m	3	3	0	103.3235	0.982046	11	4	3	1
36.6116	2.452430	8	1	0	2	77.0914	1.236130	1	2	5	0	105.7667	0.965979	1	1	0	6
38.5824	2.331570	342m	0	2	2	77.8228	1.226330	83m	2	0	4	106.2739	0.962764	3m	2	3	5
38.5824	2.331570	m	1	1	2	77.8228	1.226330	m	1	3	4	106.2739	0.962764	m	2	7	0
41.5703	2.170630	398m	1	3	0	79.0588	1.210230	1m	2	5	1	107.0423	0.957969	41m	3	3	4
41.5703	2.170630	m	2	0	0	79.0588	1.210230	m	2	1	4	107.0423	0.957969	m	1	1	6
43.3636	2.084930	3	2	1	0	80.0251	1.198030	1	0	5	3	108.2895	0.950377	3m	2	7	1
44.0477	2.054120	1	1	2	2	81.9738	1.174410	1	0	1	5	108.2895	0.950377	m	2	5	4
44.3924	2.038970	1m	2	0	1	82.7121	1.165790	6m	2	2	4	108.8106	0.947274	1	3	6	0
44.3924	2.038970	m	1	3	1	82.7121	1.165790	m	0	4	4	109.3403	0.944160	3m	4	1	3
46.0972	1.967450	1	2	1	1	83.6943	1.154590	84m	3	1	3	109.3403	0.944160	1	4	3	2
47.4028	1.916260	4m	0	3	2	83.6943	1.154590	m	3	3	2	110.1063	0.939728	3m	0	8	0
47.4028	1.916260	m	0	1	3	84.8886	1.141370	1	2	5	2	110.1063	0.939728	m	4	4	0
48.3897	1.879460	18m	2	2	0	85.6053	1.133640	25m	1	1	5	110.8339	0.935596	3m	3	6	1
48.3897	1.879460	m	0	4	0	85.6053	1.133640	m	0	2	5	110.8339	0.935596	m	1	2	6
50.9141	1.792040	196m	0	4	1	86.3284	1.125990	1m	3	4	1	111.3457	0.932733	1	0	5	5
50.9141	1.792040	m	2	2	1	86.3284	1.125990	m	1	4	4	112.1689	0.928204	32m	0	8	1
52.1324	1.752990	329m	2	0	2	87.2904	1.116040	1m	1	6	2	112.1689	0.928204	m	4	4	1
52.1324	1.752990	m	1	3	2	87.2904	1.116040	m	3	2	3	113.1665	0.922837	23m	4	2	3
53.0404	1.725100	2	1	4	0	89.2171	1.096860	1	1	2	5	113.1665	0.922837	m	1	7	3
53.6506	1.706910	1	2	1	2	90.4263	1.085310	23m	4	0	0	114.4897	0.915920	1	2	7	2
55.4116	1.656760	1	1	4	1	90.4263	1.085310	m	2	6	0	115.2863	0.911864	24m	3	1	5
56.5723	1.625490	1	1	2	3	91.6619	1.073880	1m	4	1	0	115.2863	0.911864	m	2	4	5
58.0108	1.588960	82m	0	4	2	91.6619	1.073880	m	0	3	5	117.4244	0.901366	5m	1	3	6
58.0108	1.588960	m	2	2	2	92.1238	1.069700	1	3	4	2	117.4244	0.901366	m	2	0	6
61.6149	1.504000	1	0	5	0	92.3501	1.067670	1m	4	0	1	118.5592	0.896018	8m	0	8	2
62.4327	1.486250	32	0	0	4	92.3501	1.067670	m	2	6	1	118.5592	0.896018	m	4	4	2
63.7806	1.458050	1m	0	1	4	93.3022	1.059260	1m	0	6	3	119.9375	0.889723	1	4	3	3
63.7806	1.458050	m	0	5	1	93.3022	1.059260	m	3	3	3	123.0003	0.876495	33m	2	6	4
64.8595	1.436380	2m	2	3	2	93.5436	1.057160	1m	0	5	4	123.0003	0.876495	m	4	0	4
64.8595	1.436380	m	2	1	3	93.5436	1.057160	m	4	1	1	124.4862	0.870440	3m	4	5	1
65.6445	1.421090	13m	3	1	0	94.5185	1.048810	1	2	5	3	124.4862	0.870440	m	4	1	4
65.6445	1.421090	m	1	5	0	95.2561	1.042630	4m	4	2	0	125.1015	0.868000	1	5	0	0
67.7482	1.381990	121m	3	1	1	95.2561	1.042630	m	3	5	0	125.6201	0.865973	1	2	7	3
67.7482	1.381990	m	2	4	1	96.4525	1.032850	1	2	1	5	126.5118	0.862551	2m	5	1	0
68.7843	1.363680	53m	2	2	3	97.1694	1.027130	39m	4	2	1	126.5118	0.862551	m	2	8	0
68.7843	1.363680	m	0	4	3	97.1694	1.027130	m	1	7	1	128.9624	0.853549	24m	3	7	1
69.5704	1.350180	1	3	2	0	98.1489	1.019480	20m	2	6	2	128.9624	0.853549	m	5	1	1

01-072-5604

Mar 12, 2009 2:36 PM (guest)

2	d(A)	l	h	k	l	2	d(A)	l	h	k	l	2	d(A)	l	h	k	l
130.2364	0.849095	10m	4	4	3	135.1803	0.833203	m	5	0	2	144.829	0.808042	1	2	7	4
130.2364	0.849095	m	0	8	3	136.8186	0.828404	23m	1	1	7	146.5137	0.804381	1m	0	9	2
131.7734	0.843921	1m	0	1	7	136.8186	0.828404	m	5	1	2	146.5137	0.804381	m	4	5	3
131.7734	0.843921	m	4	5	2	139.8077	0.820217	21m	5	3	0	149.279	0.798815	1m	3	2	6
133.8312	0.837326	1	5	2	1	139.8077	0.820217	m	4	6	0	149.279	0.798815	m	3	6	4
134.4041	0.835566	1	0	9	0	142.7808	0.812776	15m	1	5	6						
135.1803	0.833203	1m	1	0	7	142.7808	0.812776	m	3	1	6						

Electrodéposition du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt

Résumé

L'élaboration des couches minces et nanostructures magnétiques (FeNi, FeCo et CoPt, FePt) a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique vu les applications potentielles de ces matériaux dans le domaine de l'enregistrement magnétique ; la voie électrochimique a été intensivement exploitée, en effet elle permet l'élaboration de nanostructures magnétiques présentant des propriétés physiques remarquables (*forte aimantation à saturation et faible champ coercitif pour les matériaux magnétiques doux et fort champ coercitif et anisotropie magnétique uniaxiale élevée pour les matériaux magnétiques durs*). Récemment la phase **équiatomique** du composé **MnBi** a été exploitée vu qu'elle présente des propriétés magnétiques intéressantes telles une **large anisotropie magnétique uniaxiale** et des propriétés magnéto-optiques intéressantes. Actuellement plusieurs travaux cités dans la littérature traitent de l'élaboration du MnBi en couches minces en utilisant des méthodes physiques. Récemment la voie électrochimique a été exploitée pour étudier les conditions d'électrodéposition simultanée des deux éléments Mn et Bi, en utilisant un bain chlorure. Dans le présent travail, nous avons commencé par l'étude de la cinétique électrochimique de dépôt du système Mn-Bi à partir d'un nouveau bain mixte sulfate-nitrate contenant du sulfate d'ammonium et de l'acide borique comme additifs. Cette étude a montré que le pH de la solution et la concentration en sulfate d'ammonium sont des facteurs déterminants pour avoir un bain stable qui permet la co-déposition simultanée du Mn et du Bi. La cinétique électrochimique a été faite en mode potentiostatique, par voltammétrie cyclique (CV). L'étude de la nucléation et la croissance des germes de Bi et de Mn-Bi dès les premiers stades de dépôt a été faite par chronoampérométrie. La morphologie, la composition chimique et la structure cristallographique des dépôts ont été déterminées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à effet de champs (MEB-FEG), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et la diffraction des rayons X (DRX). Plusieurs modèles théoriques sur la nucléation électrochimique ont été utilisés afin de comprendre le mécanisme de nucléation de Bi et de Mn-Bi. D'autre part l'analyse des courbes de transitions des premiers stades de dépôt du Mn-Bi et Bi a relevé que le mécanisme de dépôt est gouverné par une nucléation tridimensionnelle. Pour les dépôts plus épais, l'observation au MEB-FEG des films électrodéposés révèle un dépôt hétérogène de grains de bismuth imprégné dans un dépôt tridimensionnel en forme de pétales de rose, de manganèse. Enfin, une dernière partie de la thèse concerne l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses et les résultats préliminaires relatifs à l'élaboration des nanofils de Bi et Mn-Bi.

Mots clés : *Bi, Mn-Bi, Electrodéposition, Nucléation, Bain mixte sulfate-nitrate, Chronoampérométrie, Anodisation, nanofils, MEB, MEB-FEG.*

Electrodeposition of manganese-bismuth system: deposition kinetics

Abstract

The development of thin magnetic films and nanostructures as (FeNi, FeCo and CoPt, FePt) attracted a great interest among the scientific community because of their potential applications in the magnetic recording field. The electrochemical method has been extensively used, in fact it allows the development of magnetic nanostructures with remarkable physical properties (*high saturation magnetization and low coercivity for soft magnetic materials and high coercive field and high uniaxial magnetic anisotropy for hard magnetic materials*). Recently, the **equi-atomic MnBi** compound has emerged as a potential candidate because of its **large magnetocrystalline anisotropy** ($K = 10^7 \text{ erg cm}^{-3}$) and relatively high magnetization, it presents also interesting magneto-optical properties. Currently, several studies were reported in the literature on the development of MnBi thin films using the physical methods. Recently, the electrochemical way was exploited to study the possibility of the simultaneous electrodeposition of the two Mn and Bi elements, using a chloride bath. In the present work, we studied the electrochemical deposition kinetics of the Mn-Bi system from a new sulfate-nitrate bath containing ammonium sulfate and boric acid as additives. The ammonium sulfate was used as a complexing agent necessary to prevent the precipitation of Mn (II) and Bi (III). The electrochemical kinetics was studied in a potentiostatic mode by cyclic voltammetry (CV). The nucleation and growth of the Bi and Mn-Bi nuclei at the first stage of deposition was studied by chronoamperometric measurements. Morphology, chemical composition and crystallographic structure of the deposit were determined by scanning electron microscopy (SEM), the field electric gun microscopy (SEM-FEG), the energy dispersive spectroscopy (EDS) and the X-ray Diffraction (XRD). Several theoretical models are used to study the Bi and Mn-Bi nucleation and growth mode by fitting the experimental current transients at the initial stage of deposition; it was revealed that the Bi and Mn-Bi electrocrystallization process is governed by a three-dimensional nucleation mode. For thicker films, the SEM-FEG observations revealed that the deposit is heterogeneous; it consists with small bismuth grains impregnated in a rosa-like manganese deposit. The last part of this thesis concerned the elaboration and characterization of nanoporous alumina membranes and the preliminary results related to the synthesis of Bi and Mn-Bi nanowires.

Keywords: *Bi, Mn-Bi, Electrodeposition, Nucleation, sulphate-nitrate bath, chronoamperometry, Anodization, Nanowire, SEM, SEM-FEG.*

Auteur: Salem BOUDINAR

Directeur de thèse : Madame le Professeur Nassima BENBRAHIM

Lieu: Université Mouloud MAMMERI, Tizi-Ouzou (U.M.M.T.O)

Laboratoire : Physique et Chimie des Matériaux (LPCM)

Collaboration : Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LPMI), Grenoble (France).

Date : 31 / 05 / 2015
