

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI OUZOU



**FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**THESE DE DOCTORAT
SPECIALITE : CHIMIE
OPTION : ELECTROCHIMIE**

Présentée par

M^{me} MELLIL née BENFEDDA BAYA

***Préparation de films poreux d'aluminium anodisé et
élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique***

Devant le jury d'examen composé de

M^r KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Président
M^{me} BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M^r CHAINET Eric	Chargé de recherche	CNRS, UJF Grenoble	Co-rapporteur
M^r KHELIFA Abdellah	Professeur	USD Blida	Examineur
M^r GUITOUM Abderrahim	Maitre de recherche	CRNA Alger	Examineur
M^{me} MEZEGHRANE Lamia	Maitre de Conférence classe A	UMMTO	Examinatrice

Soutenue le 18 /12 / 2011

A

Mes très chers parents

Mes frères et leurs familles

Mes nièces et mes neveux

Ma belle famille

*En particulier : A mon époux Ferhat
A mon petit ange samy*

Remerciements

Le travail de la présente thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux (LPCM) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et le laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes profonds remerciements à **Mme le Professeur Benbrahim Nassima** responsable de ma thèse, qui m'a permis par ses perpétuels encouragements de mener à terme un tel sujet de thèse. Elle a su m'orienter et me faire profiter de son expérience et son soutien dans de nombreux moments de découragements et d'avoir toujours trouvé de quoi me remonter le moral quand les manip ne marchaient pas. Je lui suis très reconnaissante pour son esprit critique, pour ses conseils précieux, pour son aide et pour m'avoir permis de travailler dans un esprit de confiance et d'amitié. Ses qualités humaines, ses compétences scientifiques et sa rigueur en font un directeur de thèse au sens propre du terme.*

*J'adresse mes vifs remerciements à **Mr Kadri Abdelaziz**, directeur du laboratoire LPCM, Professeur à l'UMMTO, pour les nombreuses discussions sur l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses encouragements, ses conseils judicieux et sa très grande disponibilité. Il a suivi avec beaucoup d'intérêts et de sens critique ce travail de thèse. Les discussions que nous avons menées pendant ces années de thèse m'ont énormément apporté tant sur le plan scientifique que personnel. Je le remercie également de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.*

*Je remercie chaleureusement **Mr Chainet ERIC**, chargé de recherche au CNRS de Grenoble pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire LEPMI équipe ESME pendant mon long séjour de 18 mois et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail. Je le remercie pour sa sympathie et pour de nombreuses discussions sur mon sujet. Je le remercie d'avoir pris en charge ma formation à la microscopie électronique à balayage et la microanalyse X (MEB-EDX). Qu'il trouve ici l'expression de mes meilleurs remerciements et de ma très vive reconnaissance. Je le remercie également d'avoir consacré une partie de son temps à examiner mon manuscrit et d'être parmi les membres de jury de ma thèse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent également à **Mr Khelifa Abedallah**, Professeur à l'Université de Blida et **Mr Guittoum Abderrahim** Maître de recherche au CRNA pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail de thèse.*

*Je suis très reconnaissante à **Mme Mezeghrane Lamia**, Maître de conférence à l'UMMTO, tout d'abord pour son aide intensive sur la caractérisation des couches d'alumine*

par spectroscopie d'impédance électrochimique et sur l'interprétation de différents résultats. Je la remercie également pour son esprit scientifique très enrichissant, sa rigueur, son dynamisme et sa grande volonté de toujours bien faire. Je lui suis très reconnaissante d'avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens à remercier **Yasmina Dahmane** pour son aide lors du démarrage de cette thèse notamment durant mon premier stage au CNRS de Grenoble.

Une partie de cette thèse ne pouvait se réaliser en France sans le support financier accordé par l'Université de Tizi-Ouzou dans le cadre de stages de courte durée et d'une bourse algérienne de type (PNE). Je tiens à exprimer mes remerciements à tous les Membres et Responsables des instances concernées.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes qui ont contribué directement à l'accomplissement de ces travaux. Je remercie en particulier **Frédéric Charlot**, Ingénieur de recherche au CMTC de Grenoble-INP pour les différentes caractérisations à la microscopie électronique à balayage (MEB) et également pour les analyses aux MEB-FEG 'Je m'excuse de t'avoir embêté avec des échantillons à dimension très réduite' ! Je lui suis très reconnaissante pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses compétences que j'ai pu apprécier au cours des nombreuses discussions et qui a toujours pris le temps de répondre à mes questions. Je n'oublierai pas de le remercier pour avoir contribué à ma formation au MEB.

Les différentes caractérisations de la diffraction des rayons X (DRX) présentées dans ce travail ont été effectuées par **Stéphane Coindeau**, Ingénieur de recherche au CMTC de Grenoble-INP, qu'il trouve ici l'expression de ma forte reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses compétences et sa grande disponibilité.

Je voudrai par ailleurs remercier **Graziella Kavaklian** technicienne chimiste au CMTC de Grenoble INP pour son aide à chaque fois que le MEB se bloque. Je la remercie également pour sa gentillesse et sa grande disponibilité.

Je tiens aussi à remercier **Claire Meyer**, Chercheur permanent à l'institut NEEL au CNRS de Grenoble qui m'a permis d'effectuer des recuits sous vide et de la métallisation des membranes d'alumine par pulvérisation cathodique. Je la remercie profondément pour ses conseils et son aide.

Je voudrais également remercier **Mr Jean Voiron** et **Mr Laurant Cagnon**, chercheurs permanents à l'institut NEEL au CNRS de Grenoble pour m'avoir accueillie dans leur équipe et pour m'avoir permis d'effectuer un stage de trois mois sur l'anodisation électrochimique de l'aluminium. « Merci encore Jean Voiron pour l'aluminium pur que vous m'avez acheté ».

Quelques recuits ont été effectués par **Sebastien Bandiera**, thésard au CEA de Grenoble (Commissariat à l'Energie Atomique), je le remercie d'avoir consacré une partie de son temps à me faire des recuits sous vide dans des moments où j'en avais vraiment besoin.

*Je remercie mes collègues du bureau au LEPMI, **Sabrina Bilouk**, **Juan Carlos Ballesteros Pacheco**, **Fatima Zahra Roki** avec lesquels j'ai partagé des moments si agréables et je garderai un bon souvenir de nos discussions amicales autour d'une table à la cafeteria. Sans leurs compagnies, mon séjour à Grenoble aurait été si difficile. Je n'omettrai pas de remercier une deuxième fois **Sabrina** de m'avoir procuré des substrats de cuivre préparés par pulvérisation cathodique. Bien sûre je n'oublierai pas de remercier mes collègues du laboratoire (LPCM) de Tizi Ouzou avec les quels j'ai partagé une très bonne ambiance de travail notamment, **Dalila**, **Chevha**, **Nacera**, **Ali Chenna**, **Salem**, **Naima**.*

*Je tiens également à remercier **Najet (Mme Benzekkourn)** pour tous les bons moments que nous avons passé ensemble durant notre séjour à Grenoble. Sans ton soutien et ton amitié, les week-ends auraient été tristes, merci pour ta gentillesse et ta compréhension.*

Je remercie tout particulièrement mes chers parents pour leurs encouragements et leurs amours incessants qu'ils m'ont toujours témoigné.

Je remercie chaleureusement les membres de ma belle famille qui m'ont été d'un grand soutien, sans leur aide je n'aurai pas pu m'éloigner de mon fils pour une période très longue. Je les remercie également pour leur compréhension et leur sympathie. Qu'ils trouvent ici ma profonde reconnaissance et un grand merci.

*Je n'oublierai pas de remercier mon époux **Ferhat** pour son soutien, sa compréhension et de m'avoir aidé intensivement à surmonter les moments les plus difficiles que j'ai vécus durant ses années de thèse. Je le remercie chaleureusement de m'avoir permis d'effectuer un stage de longue durée à l'étranger, merci pour ta confiance, ta fidélité et pour tes encouragements qui m'ont vraiment poussés à mener à terme ce travail de thèse.*

LISTE DES ABREVIATIONS

LTP: Low Temperature Phase

HTP: High Temperature Phase

QHTP: Quenched High Temperature Phase;

NP: New Phase

ECS : Electrode au Calomel Saturé

MEB: Microscope Electronique à Balayage

SEM: Spectroscopy Electron Microscope

FEG: Field Emission Gun

TEM: Transmission Electron Microscope

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy

DRX: Diffraction des Rayons X

ASTM: American System Testing Materials

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I.1 Introduction	7
I.2 Généralité sur le manganèse et le bismuth	7
I.2.1 Le manganèse	7
I.2.2 Le bismuth	8
I.2.3 Le diagramme de phase Mn-Bi	9
I.2.4 L'alliage MnBi	11
I.3 Les matériaux magnétiques durs	12
I.4 Synthèse bibliographique des travaux effectués sur le système Mn-Bi	14
I.5 Les nanomatériaux magnétiques	18
I.6 Généralités sur la fabrication des nanofils	24
I.6.1 Matrice nanostructurée	24
I.6.1.1 Matrices d'alumine nanoporeuses	24
I.6.1.2 Films poreux d'oxyde de titane	25
I.6.1.3 Membranes de polycarbonates	26
I.6.2 Techniques de dépôt des nanofils	27
I.6.2.1 Dépôt chimique (Electroless)	27
I.6.2.2 Dépôt électrochimique	28
I.6.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur	29
I.6.2.4 Dépôt par polymérisation chimique	30
I.6.2.5 Dépôt par sol-Gel	30
I.7 Aspects théoriques de l'électrochimie	31
I.7.1 Introduction	31
I.7.2 Aspects thermodynamiques	31
I.7.2.1 Potentiel d'électrode	33
I.7.2.2 Relation de Nernst	34
I.7.3 Cinétique électrochimique	35
I.7.3.1 Electrodeposition	35
I.7.3.2 Aspects théoriques sur l'électrocristallisation	37
I.8 Conclusion	42
I.9 Bibliographie	43
CHAPITRE II	48
TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES	
II.1 Introduction	49
II.2 Techniques d'élaboration	50
II.2.1 Dispositif de mesures électrochimiques	50
II.2.1.1 Potentiostat-Galvanostat	50
II.2.1.2 Cellule d'électrolyse	51
II.2.1.3 Les électrodes	51
II.2.2 Méthodes électrochimiques	54
II.2.2.1 Voltammétrie cyclique	54
II.2.2.2 Chronoampérométrie	56

II.3 Techniques de caractérisation	57
II.3.1 Microscopie électronique à balayage.....	57
II.3.1.1 Principe.....	57
II.3.1.2 Analyses en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés	58
II.3.1.3 Microanalyse X.....	59
II.3.1.4 Microscopie électronique à balayage à effet de champs (MEB-FEG).....	60
II.3.2 Diffraction des rayons X.....	61
II.4 Bibliographie	63
CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION	64
DES MEMBRANES D'ALUMINE NANOPOREUSES	
III.1 Introduction	65
III.2 Propriétés de l'alumine	65
III.3 Contexte historique de l'anodisation de l'aluminium	67
III.3.1 Mécanisme de formation de couches anodiques.....	68
III.3.1.1 Anodisation de type barrière.....	68
III.3.1.2 Anodisation de type poreux.....	69
III.3.2 Synthèse bibliographique des travaux effectués sur l'anodisation	71
III.4 Elaboration des membranes d'alumine	76
III.4.1 Préparation des surfaces d'aluminium.....	76
III.4.2 Processus de double anodisation	77
III.5 Caractérisation des membranes d'alumine	80
III.5.1 Membranes anodisées dans l'acide oxalique.....	80
III.5.2 Membranes anodisées dans l'acide sulfurique.....	87
III.6 Conclusion	91
III.7 Bibliographie	92
CHAPITRE IV	94
PARTIE I : ETUDE THERMODYNAMIQUE DU BAIN	95
D'ELECTROLYSE	
IV.I.1 Introduction	96
IV.I.2 Description et choix d'électrolyte	97
IV.I.3 Formation des complexes	98
IV.I.3.1 Etude des complexes de manganèse en milieu chlorure.....	100
IV.I.3.2 Etude des complexes de bismuth en milieu chlorure.....	103
IV.I.4 Etude de la complexation en fonction du pH	105
IV.I.4.1 Répartition des espèces de manganèse en fonction du pH.....	106
IV.I.4.2 Répartition des espèces de bismuth en fonction du pH.....	107
IV.I.5 Domaine de stabilité des espèces électroactives en fonction du pH	109
IV.I.5.1 Diagramme E-pH du manganèse.....	110
IV.I.5.2 Diagramme E-pH du bismuth.....	113
IV.I.6 Conclusion	118
PARTIE II : ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA	
CINETIQUE DE DÉPÔT DU SYSTEME Mn-Bi	119
IV.II.1 Introduction	120
IV.II.2 Effet du chlorure d'ammonium sur la réduction de l'électrolyte support	120

IV.II.2.1 Etude voltampérométrique en absence du chlorure d'ammonium.....	120
IV.II.2.2 Etude voltampérométrique en présence du chlorure d'ammonium.....	122
IV.II.3 Electrodeposition du manganèse.....	123
IV.II.3.1 Etude voltampérométrique en absence du chlorure d'ammonium.....	124
IV.II.3.2 Etude voltampérométrique en présence du chlorure d'ammonium.....	125
IV.II.3.3 Evolution du rendement de dépôt du manganèse.....	129
IV.II.3.4 Modélisation des transitoires de réduction du manganèse.....	131
IV.II.4. Electrodeposition du bismuth.....	134
IV.II.4.1 Etude voltampérométrique.....	134
IV.II.4.2 Evolution du rendement de dépôt du bismuth.....	136
IV.II.4.3 Etude de la cinétique de réduction du bismuth en régime diffusif.....	137
IV.II.4.4 Etude des transitoires de la réduction du bismuth.....	140
IV.II.5 Electrodeposition du système Mn-Bi.....	141
IV.II.5.1 Introduction.....	141
IV.II.5.2 Etude voltampérométrique.....	142
IV.II.5.3 Etude des transitoires du système Mn-Bi.....	144
IV.II.6 Conclusion.....	147
IV.II.7 Bibliographie.....	149

CHAPITRE V: ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE Mn-Bi 151

V.1 Introduction.....	152
V.2 Dépôt continu des couches minces de Mn-Bi.....	152
V.2.1 Caractérisation physicochimique et morphologique.....	152
V.2.2 Caractérisation structurale.....	155
V.3 Dépôt en bicouches Mn/Bi.....	162
V.3.1 Caractérisation physicochimique et morphologique.....	164
V.3.2 Caractérisation structurale.....	168
V.4 Recuit des bicouches.....	170
V.4.1 Caractérisation structurale.....	170
V.4.2 Caractérisation morphologique.....	172
V.5 Conclusion.....	174
V.6 Bibliographie.....	176

CHAPITRE VI: ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS DE Bi ET DE Mn/Bi 177

VI.1 Introduction.....	178
VI.2 Protocole expérimentale d'électrodeposition des nanofils.....	178
VI.3 Elaboration des nanofils de bismuth.....	180
VI.3.1 Etude en absence de l'acide tartrique.....	180
VI.3.1.1 Caractérisation morphologique.....	181
VI.3.1.2 Caractérisation structurale.....	184
VI.3.2 Etude en présence de l'acide tartrique.....	185
VI.3.2.1 Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique.....	185
VI.3.2.2 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie.....	187
VI.3.2.3 Caractérisation morphologique et physicochimique.....	188

VI.3.2.4 Caractérisation structurale.....	192
VI.4 Elaboration des nanofils de bicouches Mn/Bi.....	193
VI.4.1 Etude en présence de l'acide lactique.....	193
VI.4.1.1 Etude électrochimique par voltammétrie cyclique	193
VI.4.1.2 Etude électrochimique par chronoampérométrie	195
VI.4.1.3 Caractérisation morphologique et physicochimique.....	196
VI.4.2 Etude en présence de l'acide borique.....	198
VI.4.2.1 Etude voltammétrique.....	198
VI.4.2.2 Etude chronoampérométrique.....	202
VI.4.2.3 Caractérisation morphologique et physicochimique.....	204
VI.4.2.4 Caractérisation structurale.....	207
VI.5 Conclusion.....	210
VI.6 Bibliographie.....	212
CONCLUSION GENERALE.....	213
ANNEXES.....	219

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

A l'heure actuelle, l'étude et la réalisation de nanomatériaux font l'objet d'une attention particulière auprès de la communauté scientifique. Atteindre la taille nanométrique ouvre en effet de nouvelles perspectives tant fondamentales que technologiques. L'engouement actuel pour les nanosciences est dû aux propriétés physiques très intéressantes induites par la faible dimensionnalité des nanomatériaux. Concernant le magnétisme, la recherche dans le domaine des nanomatériaux magnétiques a pris une ampleur considérable dans plusieurs travaux de recherche vu l'enjeu économique important que constitue l'enregistrement magnétique (les effets de magnéto-résistance géante, l'enregistrement magnétique perpendiculaire, l'augmentation de la densité de stockage d'information, etc...). A cet égard, de nombreuses études ont porté et sont encore en voie d'expansion sur l'élaboration de nanomatériaux magnétiques (Co, Fe, Ni, CoPt, FePt, FeNi, nanofils de Bi...).

Le mode d'enregistrement magnétique utilisé jusqu'à présent est basé sur l'enregistrement parallèle. Dans ce cas, les grains du matériau magnétique constituant le support d'enregistrement (à base de CoPt, CrB) ont leurs directions d'aimantation imposées par une texture des grains, généralement dans le plan. La couche peut alors présenter une anisotropie uni-axiale du fait de l'alignement grossier des grains dans une direction, imposée par des sillons induits par polissage circulaire préalable de la surface de dépôt. Chaque bit d'information est inscrit sur une assemblée de grains. Dans ce type d'enregistrement, la densité de stockage est limitée par la taille des domaines magnétiques. Pour augmenter cette densité, il est nécessaire de passer à l'enregistrement perpendiculaire (aimantation perpendiculaire au plan du film).

Pour les couches à anisotropie perpendiculaire, on utilise des alliages ou des multicouches à base de CoPt, qui présentent une forte anisotropie d'interface. Ces multicouches sont utilisées dans les media de disques magnéto-optiques et sont en passe de l'être dans les nouvelles générations de disques durs, qui seront prochainement à aimantation perpendiculaire. Cependant, l'utilisation de grains de plus en plus fins pose le problème de la stabilité thermique de l'information stockée (limite super paramagnétique). Il est alors nécessaire de compenser la diminution de volume V du grain par une augmentation de l'anisotropie (pour augmenter le champ coercitif). Ainsi l'optimisation en couches minces de

matériaux de plus grande anisotropie est aujourd'hui activement menée dans les laboratoires académiques et industriels, par exemple avec les alliages $L1_0$ de type FePt.

D'autres candidats s'avèrent intéressants vu la valeur élevée de leurs champs coercitifs. Parmi ces candidats, on cite l'alliage MnBi. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de thèse qui consiste à élaborer un réseau de nanofils du système Mn-Bi. L'alliage MnBi est en effet très intéressant du point de vue magnétique, il a les caractéristiques d'être un matériau magnétique dur avec une forte anisotropie magnétique à faible température. Son aimantation est uni-axiale. Elle s'oriente perpendiculairement à la surface, ce qui fait de lui un candidat potentiel pour l'enregistrement magnétique notamment lorsqu'il est élaboré sous forme de nanofils.

D'une manière plus générale, de nombreuses méthodes autant physiques que chimiques sont employées pour synthétiser les nanostructures. Les techniques physiques telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide et l'épitaxie par jet moléculaire permettent la réalisation de structures de grande pureté ainsi qu'une croissance lente favorisant l'épitaxie. Elles présentent aussi l'avantage de pouvoir suivre in situ la croissance du dépôt et d'effectuer des synthèses sur des substrats non conducteurs. Cependant ces techniques sont souvent contraignantes et relativement onéreuses vu les conditions d'ultra vide qu'elles requièrent.

L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite donc un procédé d'élaboration plus intéressant économiquement, en l'occurrence, l'électrodéposition. Depuis plusieurs années, la technique de dépôt électrochimique a pu émerger et se faire une place non négligeable dans plusieurs travaux consacrés à l'élaboration de nanomatériaux. L'obtention de couches assez épaisses est possible tout en contrôlant le potentiel et la composition. Le choix du substrat est cependant limité. Celui-ci doit être obligatoirement conducteur. La richesse de cette technique et son moindre coût nous ont amené à la retenir pour réaliser nos dépôts de couches minces et de nanofils de Bi et du système Mn-Bi.

Les travaux publiés sur ce système font état de son élaboration par voie physique mais aucune étude, à notre connaissance, n'est mentionnée dans la littérature sur sa synthèse par un procédé électrochimique. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à élaborer ce type de matériau par voie électrochimique. Plus précisément, nous envisageons d'explorer les conditions expérimentales permettant la synthèse de cet alliage en

premier lieu en couches minces puis sous forme de nanofils et d'étudier par la suite leurs propriétés physico-chimiques et structurales.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique relative à notre thème. Dans ce cas, nous développons deux parties. Dans la première partie, nous décrivons les principales propriétés du manganèse et du bismuth ainsi que celles du système binaire Mn-Bi. Le diagramme de phase de ce dernier sera également décrit. Par la suite, un état de l'art sur l'étude des matériaux magnétiques durs et sur les nanomatériaux magnétiques en général sera présenté. La seconde partie de ce chapitre décrira les principes électrochimiques appliqués au dépôt électrolytique ainsi que les aspects théoriques et les modèles relatifs aux mécanismes d'électrocristallisation.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. Dans une première étape, on décrit les différentes techniques électrochimiques mises en œuvre. Il s'agit de la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie. Dans une seconde étape, un aperçu sera donné sur les différentes techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à balayage à effet de champs (MEB-FEG).

Le troisième chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation des membranes d'alumine nanoporeuses. Dans un premier temps, nous présentons les propriétés principales de la couche d'alumine suivie d'un bref aperçu sur le contexte historique de l'anodisation électrochimique de l'aluminium. Dans un second temps, nous décrivons la procédure expérimentale adoptée pour synthétiser les membranes d'alumine et nous présentons l'ensemble des résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie, l'épaisseur et la tailles des pores des différentes membranes ainsi synthétisées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du système Mn-Bi. La première partie de ce chapitre concerne l'étude thermodynamique du bain d'électrolyse que nous avons utilisé dans le cadre de cette thèse. Cette étude constitue une étape indispensable pour comprendre la chimie des solutions et remonter aux espèces électro-actives ainsi que leurs domaines de stabilité. Quand à la deuxième partie, elle traite en particulier l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément ainsi que celle du système binaire Mn-Bi. L'étude détaillée de l'effet du chlorure

d'ammonium sur la cinétique de dépôt du manganèse sera bien élucidée. Le mode de nucléation du manganèse et du bismuth ainsi que celui du système binaire sera également étudié dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre traite en particulier des différentes caractérisations physico-chimiques et structurales effectuées à la fois sur les couches minces et sur les bicouches.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'élaboration électrochimique des nanofils de bismuth et de Mn/Bi et à leurs caractérisations physico-chimiques et structurales.

Enfin ce manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus ainsi que les perspectives envisagées pour la suite de cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Deux parties essentielles y ont été développées. Dans la première partie, nous décrivons quelques généralités sur le manganèse, le bismuth et le système binaire Mn-Bi. Par la suite, un état de l'art sur l'étude des matériaux durs et des nanomatériaux magnétiques en général sera présenté ainsi qu'une synthèse détaillée des différents travaux consacrés à l'alliage magnétique MnBi. Nous terminons cette partie par une description générale sur la fabrication des nanostructures (nanofils et nanotubes). La seconde partie de ce chapitre décrira les principes électrochimiques appliqués au dépôt électrolytique ainsi que les aspects théoriques et les modèles relatifs aux mécanismes d'électrocristallisation.

I.2 Généralités sur le manganèse et le bismuth

I.2.1 Le Manganèse

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté mais il est facilement oxydé. Dans les conditions normales, le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques. Cet élément est très voisin du fer par ses propriétés physico-chimiques, il est extrêmement répandu dans la nature. La connaissance de la magnésie noire (bioxyde de manganèse naturel) remonte à la plus haute antiquité: les composés à base de manganèse ont été largement utilisés dans la fabrication du verre. Le manganèse peut être obtenu par réduction des oxydes ou par électrolyse. D'une manière générale, le manganèse, à l'état pur, ne présente pas de propriétés physiques ou mécaniques intéressantes, il n'est de ce fait pas utilisé à l'état pur. Par contre, il constitue un élément d'addition appréciable dans les alliages destinés à la protection contre la corrosion (MnZn, MnCo, MnCu...etc) et récemment dans les alliages magnétiques (MnBi) [1-6].

Le tableau 1 ci-dessous présente les données numériques des propriétés physico-chimiques du manganèse :

Symbole	Mn
Numéro atomique	25
Masse atomique	54.938 g/mole
Température de fusion	1246°C
Température d'ébullition	2061°C
Energie de fusion	12.05 KJ/mole
Energie de vaporisation	226 KJ/mole
configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Système cristallin	Tétragonal (phase gamma) Cubique centré (phase alpha)

Tableau 1 Propriétés physicochimiques du manganèse

I.2.2 Le bismuth

Le bismuth est un élément chimique du groupe V, métal blanc légèrement rosé, cristallin et fragile. Il est obtenu à partir de son minerai (le bismute). Il est considéré comme le métal le plus diamagnétique. Il fait partie des éléments semi métalliques, caractérisés par un très petit nombre de charge libre. Ces derniers présentent des propriétés physiques particulières qui les distinguent des métaux et des semi conducteurs. Ceci provient du fait que la bande de conduction et la bande de valence de ces solides se recouvrent peu [7]. Comparativement au manganèse, le bismuth a fait l'objet d'intenses travaux de recherche ; il est connu en effet pour ses bonnes propriétés de transport et également thermoélectriques [8-13]. Ces propriétés deviennent beaucoup plus intéressantes lorsque cet élément est synthétisé sous forme de nanofils [14-16]. Les alliages de tellure de bismuth ont également des propriétés thermoélectriques et de transports intéressantes [17-20].

Le tableau 2 présente les différentes propriétés physico-chimiques du bismuth.

Symbole	Bi
Numéro atomique	83
Masse atomique	208.98 g/mole
Température de fusion	271.4°C
Température d'ébullition	1564°C
Energie de fusion	51816 J/Kg
Energie de vaporisation	151 KJ/mole
configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Système cristallin	rhomboédrique

Tableau 2 Propriétés physico-chimiques du bismuth

I.2.3 Le diagramme de phase Mn-Bi

Ce diagramme offre des informations thermodynamiques intéressantes en fonction de la température, notamment, la visualisation de différents états de système Mn-Bi et les transitions de phase possibles.

A travers les données concernant les propriétés physico-chimiques du manganèse et du bismuth, on peut constater que les températures de fusion des deux éléments sont très éloignées. A cet effet, ils sont caractérisés par une forte immiscibilité à température ambiante. Le diagramme de phase du système Mn-Bi présenté sur la figure I.1 [27] montre l'existence à haute température (> 1517 K) d'un état liquide pour les deux éléments (L_1+L_2). En dessous de 1517K, on peut distinguer quatre zones A, B, C, D. Chaque zone est constituée d'un mélange de deux phases bien séparées (manganèse solide + bismuth liquide). Pour des températures inférieures à 719K, on peut constater l'existence de deux phases bien caractéristiques de l'alliage équiatomique MnBi, nommées souvent LTP (low temperature phase ou phase basse température) et HTP (high temperature phase ou phase haute température) vu que leurs températures de formation sont très différentes. Concernant la phase haute température HTP), un point péritectique est observé à une température de 719 K, il correspond à la formation d'un composé intermétallique ferromagnétique $Mn_{1+x}Bi$ (avec $x = 0,08$) [27]. Lors du refroidissement, la phase (HTP) se décompose en formant la phase stoechiométrique à basse température de MnBi (LTP), selon la réaction $Mn_{1,08}Bi \Rightarrow MnBi + Mn$ à 613 K.

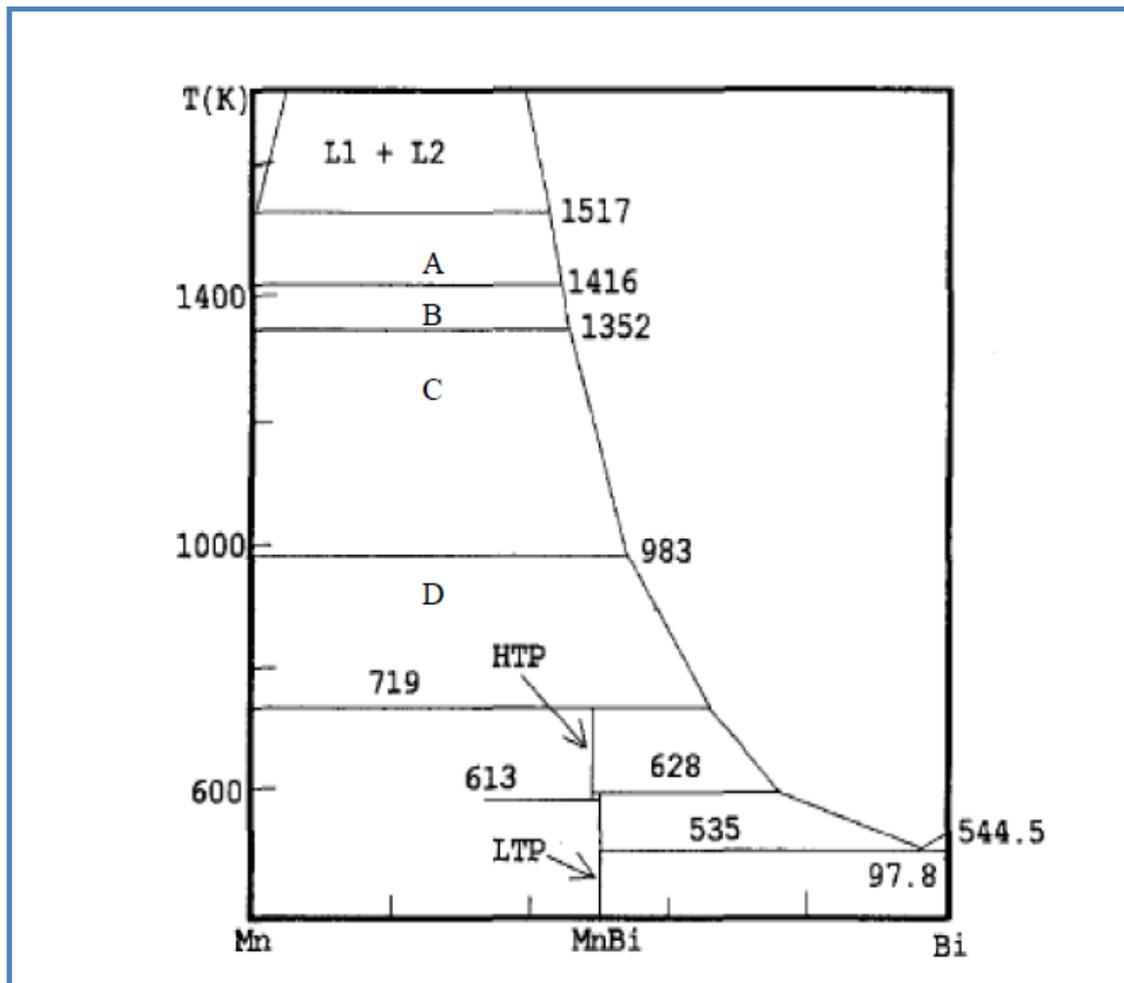


Fig.1.1 Diagramme de phase du système binaire Mn-Bi [27]

Il est important de souligner que la formation d'un composé intermétallique de MnBi à l'état pur est très difficile vu, d'une part, la faible vitesse de diffusion du manganèse dans le bismuth [28] et la ségrégation du manganèse à température péritectique de 719K, d'une autre part. Le système Mn-Bi peut exister sous plusieurs formes cristallines très voisines [27,29], le tableau I.3 illustre les différentes phases cristallines de ce système.

Phase	structure	Paramètres de maille (nm)			T _C	K ₀
		a	b	c		
Mn-Bi (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	
Mn-Bi (QHPT)	Orthogonale	0,4244	0,7505	0,5959	440 ferromagnétique	42 à 4 K
Mn-Bi (NP)	Hexagonale	0,423		0,583	240 ferrimagnétique	12 à 77 K
Mn ₃ Bi	Hexagonale	0,449		1,997		
Bi ₂ Mn	Tetragonale	0,5845		0,5361		
Bi ₃ Mn ₂	Ortho	0,4317	0,5255	0,6321		

Tableau I.3 Les différentes phases cristallines du système Mn-Bi [27]

I.2.4 L'alliage MnBi

Cette phase, de composition équiatomique, est caractérisée par une structure hexagonale de type NiAs à basse température dont les paramètres de maille sont $a = 4.285 \text{ \AA}$ et $c = 6.113 \text{ \AA}$, elle est souvent noté **LTP** (fig.I.2), [21]. Les propriétés physiques du composé intermétallique ferromagnétiques MnBi ont été largement étudiés (Chen et Gondo [22], Chen [23], [24], [25] et Stutius [26]). En particulier, la forte anisotropie magnétique uni-axiale à température ambiante et les propriétés magnéto-optiques du matériau ont beaucoup attiré l'attention des chercheurs en raison de son éventuelle application dans la fabrication des aimants permanents et des dispositifs magnéto-optique à mémoire effaçable. Lors d'un chauffage à 628K, une transition de phase d'un premier état ferromagnétique vers un état paramagnétique a lieu, ce qui correspond à la décomposition de la phase équiatomique MnBi en Mn_{1,08}Bi et en Bi libre. Cette phase haute température (HTP) Mn_{1,08}Bi (10-15%) a toujours une structure hexagonale mais avec une légère modification du rapport c/a, les atomes de Mn occupent des positions bipyramidales interstitielles de cette structure NiAs. Comme on l'a précisé plus haut, le refroidissement lent de la phase HTP aboutit à une décomposition et à la formation de la phase stœchiométrique ferromagnétique LTP (Mn_{1,08}Bi \Rightarrow MnBi + Mn). Toutefois, si des monocristaux de la phase HTP sont trempés, cette décomposition de phase ne se produit pas. Les cristaux trempés de la phase

haute température notée (QHTP) sont toujours ferromagnétiques avec un point de Curie à environ 440K [26].

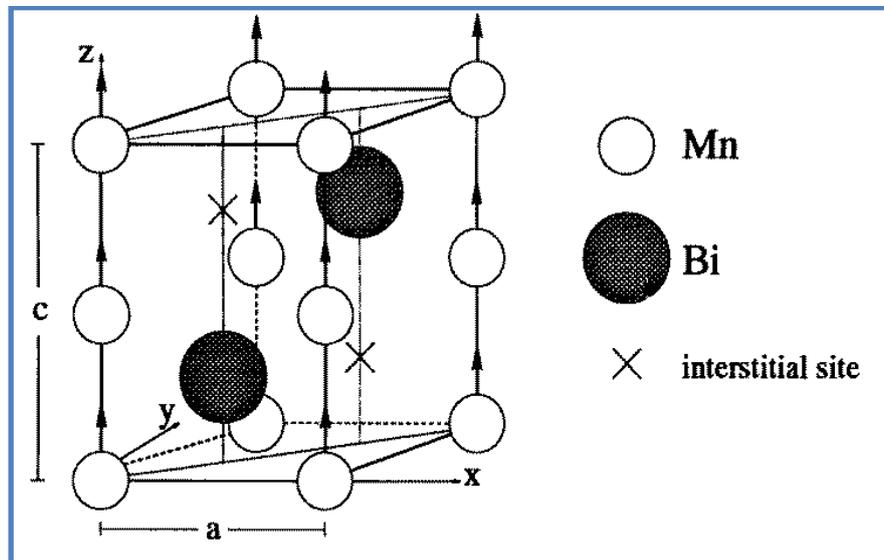


Fig I.2 Maille élémentaire d'une structure de type Ni-As de la phase MnBi à basse température

I.3 Les matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par une forte anisotropie magnétocristalline et un fort champ coercitif. Leurs utilisations s'insèrent essentiellement dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Actuellement la recherche dans ce domaine est activement menée en vue de fabriquer des matériaux capables de répondre à des besoins de plus en plus performants. Parmi ces besoins, on peut citer l'augmentation de la densité de stockage d'information. A cet égard, de nombreux systèmes ont été étudiés et sont encore en voie d'expansion. Jusqu'à présent, se sont les alliages à base de cobalt qui ont été les plus utilisés pour les couches minces avec cependant une anisotropie bien inférieure à celle des aimants permanents massifs. Citons les alliages CoPt, FePt, CoPtCr, CoPtCrTa, CoPtCrB. Le plus souvent, ces matériaux ont été élaborés par des méthodes physiques notamment l'épithaxie par jet moléculaire et la pulvérisation cathodique. Les premières études consacrées à l'élaboration des films minces de CoPt ont été effectuées par la pulvérisation cathodique [30-33]. Les résultats obtenus à travers ces travaux ont montré qu'une température de recuit de 970K semble être une condition très favorable pour former la phase dure ordonnée $L1_0$ du système CoPt. Dans de telles conditions, des coercivités importantes ont été obtenues, leurs valeurs sont nettement supérieures à 1 tesla.

Quelques années plus tard, la littérature fait mention d'un nombre considérable de travaux consacrés à l'élaboration des films minces de l'alliage CoPt par voie électrochimique notamment Wang [34] et Eagleton [35]. La valeur du champ coercitif obtenue dans ce cas est estimée à 0,85 Tesla.

Concernant les films minces de FePt, plusieurs études ont été effectuées à ce propos. On peut citer, à titre d'exemple, les travaux de Yu NuHsu [36] et Svedberg [37] et Shima [38]. Les résultats obtenus ont montré que les films ainsi obtenus sont ultra minces de l'ordre de 5nm avec un champ coercitif de 10 T à 5 K. Mentionnons qu'au cours de l'élaboration électrochimique d'un tel système, on assiste souvent à la formation d'oxyde de fer, qui a influencé considérablement les propriétés magnétiques recherchées pour ce système. Pour minimiser la formation de ces oxydes, un recuit sous hydrogène semble être favorable selon les travaux de Ristau [39] et Leistner [40].

Comme il a été mentionné plus haut la phase basse température du MnBi constitue également une autre alternative intéressante aux systèmes magnétiques durs. La figure I.3 présente un exemple de cycle d'hystérésis de l'alliage MnBi obtenus par voie physique [44].

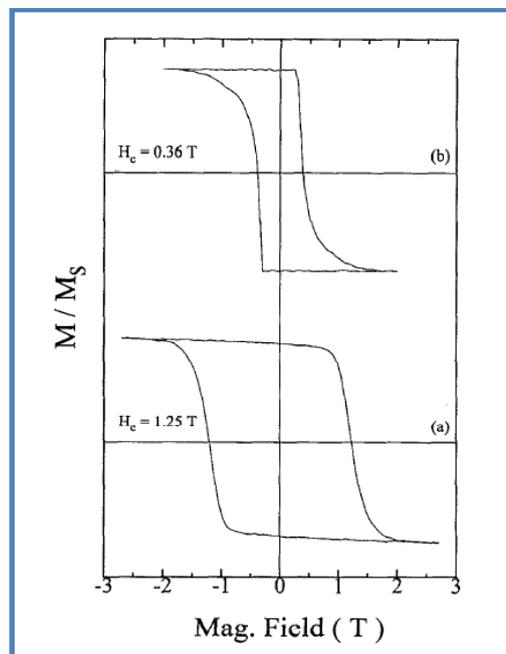


Fig.I.3 Cycles d'hystérésis du dépôt de MnBi obtenus pour différentes épaisseurs, (a) 41,7 nm, (b) 90 nm [44]

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des propriétés de ce système. La méthode de synthèse utilisée dans la plupart des cas demeure la voie physique ; jusqu'à

présent, aucune synthèse de ce système n'a été effectuée par voie électrochimique. On se propose dans ce qui suit de présenter un bref aperçu sur les différents travaux effectués jusqu'à présent sur l'élaboration et la caractérisation du système binaire Mn-Bi.

I.4 Synthèse bibliographique des travaux effectués sur le système Mn-Bi

Y. Kido [41] a élaboré des multicouches de Mn/Bi par un mélange d'ions de bismuth et de manganèse sous irradiations à 400Kev à des températures très basses. L'étude cinétique a montré que les multicouches Mn (10nm)/Bi (29nm) sont orientées perpendiculairement à la surface. Ce comportement a été confirmé aussi bien par les mesures d'aimantation que par la diffraction des rayons X. Un recuit à une température de 520K semble être une condition favorable pour une diffusion assez rapide de manganèse dans les grains de bismuth. Ce qui a permis la formation de la phase unique du système binaire MnBi.

X. Guo [42] a utilisé une méthode de solidification pour préparer Mn-Bi à l'état massif. Dans ce cas, des lingots de MnBi destinés au filage à chaud ont été préparés par fusion du manganèse et du bismuth à l'état pur, en proportions égales, sous atmosphère d'argon. Ensuite, le filage à chaud est réalisé en éjectant une quantité du mélange fondu dans un creuset en quartz. La trempe est assurée en plaçant ce dernier sur une roue en cuivre tournante à une vitesse de 50 ms^{-1} sous atmosphère d'argon. Des rubans de 1 cm de longueur ont été obtenus. Les résultats de la caractérisation magnétique obtenus sur ces échantillons ont révélé de bonnes propriétés magnétiques relatives à la phase hexagonale de ce système. Cette dernière commence à apparaître à partir de 540K. Il a été également constaté que la transition de phase, de la phase à basse température (LTP) vers la phase à haute température (HTP) a été observée pour une température de 630K.

Par la suite, un nombre important de papiers a été consacré à l'élaboration du MnBi en couches minces et plus précisément sous forme de bicouches. Dans la plupart des cas, les bicouches ont été réalisées par un dépôt de quelques nanomètres d'épaisseur en élément bismuth suivi d'une autre couche de manganèse. Dans ces travaux, l'influence de certaines conditions expérimentales sur les propriétés structurales et également magnétiques ont été largement étudiés. M. Nakada [43] s'est intéressé à la préparation de bicouches Mn/ Bi sur un substrat en verre où il avait étudié l'influence de la vitesse de dépôt sur les propriétés structurales de ces bicouches. Il a été observé que la structure cristalline du système Mn-Bi a été 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. Aussi; il a été constaté que les bicouches de Mn/Bi non protégées nécessitent une augmentation de la température de recuit jusqu'au 590K pour que la phase caractéristique de MnBi soit bien formée et fortement orientée selon (002) et (004). Notons que dans ces conditions de recuits, il a été mis en évidence une concentration considérable en oxydes de manganèse. Concernant les bicouches protégées, une température de recuit de 450K semble être suffisante pour faire croître la phase hexagonale MnBi.

Quelques années plus tard, Rudiger [44] s'est intéressé à l'élaboration de bicouches $(\text{Mn/Bi})_x$ (tel que $x = 3$) par évaporation sous vide sur des substrats en verre. Pour aboutir à l'orientation recherchée de la phase MnBi, les vitesses de dépôt des deux éléments bismuth et manganèse ont été fixées respectivement à 0.04 et 0.2 nm/s. A travers les différentes caractérisations effectuées sur les bicouches élaborées, il a été constaté que la formation de la phase MnBi n'est possible qu'après un recuit à une température de 570K (les raies (002) et (004) relatives à la structure hexagonale sont bien marquées). Au-delà de 570K, les spectres de diffraction de rayons X ne révèlent que les pics de bismuth dont l'orientation préférentielle (012), correspond à la structure rhomboédrique. Il a été observé que l'épaisseur de dépôt influe considérablement le champ coercitif. En effet, pour des épaisseurs de 14.7 nm, la valeur du champ coercitif est de 1.25T alors que pour une épaisseur de 90nm, le champ coercitif est de 0.36T. La coercivité maximale obtenue dans cette étude est de 1,25 Tesla. Une année plus tard, le même auteur [45] 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. Avant le recuit, la DRX a détecté uniquement les raies de bismuth, celui-ci se texture préférentiellement selon l'axe c perpendiculairement à la surface du dépôt. Par contre après un recuit adéquat des bicouches, des raies de MnBi apparaissent. Selon le type de couche protectrice utilisé, deux cas ont été observés : les bicouches protégées par l'aluminium ont révélé uniquement la structure de type NiAs relative à la phase à basse température de LTP de MnBi, aucune raie relative à la phase MnAl n'a été détecté dans ces conditions contrairement aux travaux de Shen [46]. Par ailleurs, les bicouches protégées par SiO_x , ont révélé la présence aussi bien des raies de MnBi que les raies relatives aux oxydes de manganèse, leurs intensités sont relativement équivalentes. A priori, l'orientation préférentielle des cristallites est exclue dans de telles conditions. Concernant les propriétés magnétiques, il a été observé que la coercivité diminue considérablement pour les bicouches protégées avec de l'aluminium. Elle passe de 1.25T vers 0.6 T. Ceci suggère que l'aluminium réduit la croissance perpendiculaire du film

MnBi à la surface. Ce qui a engendré par conséquent une croissance latérale des cristallites. L'utilisation d'une couche protectrice de SiO_x a provoqué un retournement non linéaire de l'aimantation alors que la taille des grains a considérablement diminué. Ce qui a permis une augmentation importante de la coercivité.

Par la suite Harder [47] a exploité la technique d'épitaxie par jet moléculaire pour l'élaboration des couches minces de MnBi sur deux substrats différents, le quartz et le GaAs (001). Dans cette étude, l'auteur s'est intéressé à l'étude de l'influence du substrat sur les propriétés physico-chimiques des films de MnBi. Un dépôt de 99 nm de Bi suivi d'une couche de 41 nm en manganèse a été déposé aussi bien sur le quartz que sur le GaAs. Ces épaisseurs ont donné une composition de $\text{Mn}_{55}\text{Bi}_{45}$. Les différents dépôts ont été recuits à 632K sous ultra vide pendant 1h. L'analyse structurale effectuée sur les bicouches élaborées sur un substrat en quartz a révélé une orientation préférentielle du MnBi selon (002) avec cependant la présence d'un pic minoritaire de la raie (101). Quant au 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, il a été signalé que les propriétés magnétiques des bicouches dépendent fortement de la nature du substrat. En effet, les dépôts effectués sur un support en quartz présentent un champ coercitif de 0,43 Tesla alors que ceux élaborés sur GaAs ont un champ coercitif de 0,7T.

K. Fang [48] s'est intéressé à l'effet du dopage sur les propriétés structurales et magnétiques des films de MnBi élaborés par évaporations sous vide. Il s'est avéré que la coercivité des films 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. Aussi la coercivité des alliages dopés est plus considérable qu'un alliage non dopé. Ce comportement a été attribué à une variation de microstructure. En outre, certains atomes des dopants occupent des sites interstitiels de la structure hexagonale par substitution partielle des atomes de bismuth. Cependant la température de transition de phase est identique pour l'alliage dopé et non dopé.

Comme alternatives aux propriétés magnétiques déjà connues de la phase hexagonale du MnBi, on retrouve d'autres caractéristiques intéressantes pour ce système. Il s'agit dans ce cas des propriétés de transport induites par les points de contact dans ce système [49]. Les points de contact ont été créés à l'aide de petits cristaux provenant de l'échantillon de Mn-Bi

préparé au préalable par fusion des deux éléments sous hélium et recuit à 567K. La valeur de la magnétorésistance mesurée pour certains points de contact est proche de 70 %.

Récemment, l'élaboration de nanocomposites et également de nanoparticules de Mn-Bi a fait l'objet de plusieurs études [50-52], la méthode de synthèse demeure la voie chimique par solidification. Dans les travaux de Kang [50], la composition chimique du nanocomposite étudié dans ce cas est de type Mn_5Bi_{95} . Dans ces conditions, la transition de phase a été observée à une température de recuit de 520K. Ce qui est une valeur très inférieure à celles reportées dans d'autres études. 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 %. Quand à la coercivité, elle est de 36 KOe à 500K. Des études complémentaires ont été poursuivies par le même auteur et ont été basées essentiellement sur la synthèse de nanoparticules de MnBi. Les différents résultats ainsi obtenus ont été transcrits dans les références Kang [51] et Kang [52]. Dans le premier cas, des nanoparticules de MnBi ont été préparées par filage d'alliage de Mn-Bi très riche en Bi ($Mn_{10}Bi_{90}$). Après un recuit adéquat sous un champ magnétique, les mesures d'aimantations ont montré que l'alignement 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, le même auteur a élaboré les nanoparticules de Mn_xBi_{1-x} par un autre procédé : il s'agit, dans ce cas, d'une solidification rapide. Par la suite, des recuits ont été effectués à 507K avec et sans champs magnétique. La coercivité obtenue dans le cas d'alliage Mn_5Bi_{95} est de 1.8T alors que celles des alliages $Mn_{10}Bi_{90}$ est de 0.5 T. L'écart important observé sur les valeurs de coercivité des deux alliages est attribuée essentiellement à la différence de 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.

Les études de Liu [53] ont été axées sur l'élaboration des alliages MnBi à partir d'un mélange des deux éléments à l'état très pur dans un four à induction où la valeur du champ maximale à appliquer est de 14T. La température de la chambre est contrôlée tout au long de l'expérience. Il a été observé 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'ordre est accompagné par une transition structurale de la phase hexagonale de type NiAs vers une phase orthorhombique de type MnP. Il a été également mentionné que la température de Curie augmente avec l'augmentation du champ magnétique.

Très récemment des alliages $\text{Bi}_{6\%}\text{Mn}$ ont été préparés par solidification dans un four à induction par L. Yang [54]. Ces alliages se liquéfient à une température de 630K, leur état semi solide a été observé pour une température de 548K. Les microstructures obtenues sur ces alliages ont révélé deux principales zones : une zone assez sombre correspondant à des cristaux de MnBi allongés et orientés parallèlement au champ magnétique et une zone claire correspondant à la matrice de bismuth. La section hexagonale des cristaux de MnBi apparaît perpendiculairement au champ magnétique. Ceci concerne donc l'orientation de la phase MnBi à basse température. Il est important de souligner que le maintien de l'orientation de MnBi lors de la procédure de trempe nécessite un champ magnétique de 10T. L'aspect morphologique des échantillons a été donc amélioré en présence du champ magnétique. Ce dernier a permis d'éliminer toutes les forces engendrées par le mouvement de la matière. Les mesures d'aimantation ont montré une augmentation du champ coercitif en fonction de la température de mesures, ceci est attribué à l'augmentation de l'énergie d'anisotropie uniaxiale de la phase (LTP) de MnBi. Une anomalie d'évolution du champ coercitif a été cependant observée pour une température de 100K, où le champ coercitif a augmenté. Ceci est la conséquence probable d'une réorientation de spin dans le système MnBi et également d'une déviation du moment magnétique par rapport à l'axe c .

Il ressort de la synthèse bibliographique étudiée précédemment, que l'alliage MnBi est très intéressant de point de vue magnétique, il a les caractéristiques d'être un matériau magnétique dur avec une forte anisotropie magnétique pour la phase (LTP) obtenue à faible température. Son aimantation est uni-axiale. Elle s'oriente perpendiculairement à la surface, ce qui fait de lui un candidat potentiel pour la fabrication de nanofils magnétiques. Aussi, il est intéressant de souligner qu'aucune étude sur le système Mn-Bi n'a été faite par voie électrochimique.

I.5 Les nanomatériaux magnétiques

D'une manière générale, les nanotechnologies sont définies comme étant la création et l'utilisation de matériaux à l'échelle nanométrique. Les nanotechnologies sont à proprement parler révolutionnaires parce qu'à l'échelle du nanomètre les matériaux et les systèmes peuvent révéler des caractéristiques tout à fait particulières qui en modifient sensiblement leurs propriétés. C'est dans ce contexte que l'emploi de nanostructures, quelles soient métalliques ou polymères a connu une évolution importante ces dernières années. En effet, elles sont utilisées pour réaliser les nanoélectrodes de batterie électrochimique, des capteurs

magnétiques, des capteurs de détection de gaz, des capteurs optiques ou encore plus récemment dans des systèmes d'interconnexion électrique [55-57].

Concernant le magnétisme, une activité de recherche est fortement axée sur l'élaboration de nanomatériaux magnétiques. Ces derniers sont souvent synthétisés sous forme de nanofils ou de nanotubes. De telles structures présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leurs tailles assez réduite. Elles offrent la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et des propriétés très intéressantes telle qu'une augmentation importante du moment magnétique, l'effet de magnétorésistance géante, l'enregistrement perpendiculaire, l'augmentation de la densité de stockage de l'information...etc. A cet effet, de nombreux systèmes ont été étudié et sont encore en voie d'expansion, le plus souvent, ces systèmes sont à base d'éléments de transition notamment (Fe, Ni, Co, CoCu, NiFe, CoPt, FePt, Bi, Cu...ets). La plupart des travaux consacrés à l'élaboration de nanofils reposent sur l'utilisation de la voie électrochimique, cette technique s'avère la plus adéquate pour faire croître un réseau des nanofils à l'intérieur d'une matrice nanoporeuse, vu qu'elle est souple et économiquement intéressante. Du point de vue bibliographique, un nombre important de papiers a été publié sur la synthèse de divers matériaux magnétiques sous forme de nanofils. On se propose de mentionner ci-dessous quelques travaux récents.

Les études portées sur l'élaboration électrochimique des nanofils à base de métaux de transition tels que le cobalt, le nickel et le fer ont été largement reportées dans la littérature. Meier et al [58] se sont intéressés à l'étude des propriétés des nanofils de nickel électrodéposés. Les résultats obtenus ont montré que le champ coercitif de ces nanofils dépend fortement de leurs diamètres. Une année plus tard, une autre étude comparative a été menée sur les nanofils ferromagnétiques de cobalt, de nickel et de fer électrodéposés [59] et cela en utilisant des membranes polycarbonates ayant différents diamètres de pores. A travers les résultats de la caractérisation effectuée sur les différents dépôts, il s'est avéré que les nanofils obtenus à partir des membranes ayant des diamètres de pores petits révèlent des champs coercitifs relativement important comparativement à ceux obtenus avec des diamètres de pores assez larges.

Almawlawi et al [60] ont fabriqué des nanofils de fer dans les matrices d'alumine nanoporeuses dont les diamètres de pores varient de 20 à 180 nm. Les mesures d'aimantation

effectuées sur ces nanofils ont permis de constater que le champ coercitif est proportionnel au rapport de la longueur sur le diamètre.

D'autres études (Sellmyer et al) [61] ont été également menées sur la synthèse électrochimique des nanofils à base d'éléments de transition. Dans ce cas, des membranes d'alumine obtenues par anodisation ont été utilisées comme support pour faire croître ces nanomatériaux. Il a été constaté que ce type de membrane constitue une excellente structure pour laquelle un réseau de nanofils très régulier a été mis en évidence. Un tel comportement est dû au fait que l'alumine présente une structure hautement ordonnée dont les pores sont distribués dans un arrangement hexagonal très régulier.

Des synthèses électrochimiques avec combinaison de différents éléments ont été également effectuées, et ont donné naissance à des systèmes dits multicouches. De tels empilements correspondent à une alternance nanométrique d'éléments purs ou d'alliages. Dans ce cas, plusieurs systèmes magnétorésistifs ont été synthétisés notamment Co/Cu [62], Ni/Cu [63], FeNi/Cu [64] ou bien encore CoNiCu/Cu [65].

Comparativement aux études précédentes, des synthèses de nanofils ont été également effectuées sous forme d'alliages métalliques. Parmi ces alliages, on peut citer notamment les alliages CoCu, CoNi, NiFe, CoPt, FePt...etc. Scharzacher et al [66] ont étudié les propriétés des nanofils de l'alliage hétérogène CoCu. Il a été montré que la coercitivité de ces nanofils diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ce comportement est la conséquence probable d'une séparation de phase qui a généré des particules de cobalt ayant des tailles assez grandes. D'autres études ont été également effectuées sur ce type d'alliages notamment Fudosyuk [67] et Blythe [68]. Dans les travaux de Fudosyuk, il a été constaté que la forme de la GMR a une forte dépendance vis-à-vis de la direction du champ appliqué. Après recuit, une légère augmentation de la GMR a été mise en évidence. Quand à la publication de Blythe et al, elle a fait mention d'une présence de la GMR à température ambiante sur les fils de $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ élaborés dans des membranes d'alumine avec différents diamètres. Il a été également montré que ces nanofils ont un rapport d'aspect très élevé, ce qui a révélé l'existence de grands domaines magnétiques comparativement aux films minces de composition chimique similaire.

Zhun et al [69] se sont intéressés à l'étude des propriétés relatives aux nanofils d'alliages CoNi électrodéposés dans les matrices d'alumine ayant un diamètre de pores de 200 nm sous champ magnétique. Leurs résultats ont montré que lorsque le champ magnétique est

appliqué perpendiculairement au fil au cours de l'électrodéposition cela a permis de réduire les champs de saturation. Dans une autre étude, Zhu et al [70] ont examinés les propriétés magnétiques des nanofils de FeNi dont le rapport d'aspect est très élevé (> 1000). Ces nanofils ont été obtenus sur des membranes d'alumine hautement ordonnées ayant un diamètre de pores de l'ordre de 43 nm. Les mesures d'aimantation induites par l'application d'un champ magnétique parallèle aux fils ont révélé des coercivités de l'ordre de 769 Oe et un taux de 70% en rémanence magnétique.

En ce qui concerne les matériaux durs, on constate que les systèmes FePt et CoPt sont les plus étudiés. Les premiers résultats obtenus sur les nanofils de CoPt et de FePt recuits à 970K ont révélé des coercivités de respectivement 0,8 et 0,7 tesla [71]. Par la suite, Mallet et al [72] ont obtenus des nanofils de 80 nm de diamètre, leurs coercivités sont estimées à 1,09 T. Peu après, Rhen et al [73] ont obtenus des coercivité de l'ordre de 1,15 T sur les nanofils de CoPt ayant un diamètre de 200 nm alors que Gapin et al [74] ont élaboré des nanofils très courts dont leurs diamètres est relativement faible (20 nm). Dans de telles conditions, la coercivité obtenue est de 0,8 T. Récemment Y. Dahmane et al [75] ont réalisé un réseau de nanofils de CoPt ayant des diamètres de l'ordre de 80 nm ; quant à la coercivité obtenue dans ce cas, elle est de 1,1 T à température ambiante et 1,45T à basse température (10 K).

Concernant le système FePt, peu de travaux consacrés à la synthèse des nanofils pour ce type de système. Les coercivités obtenues dans ce cas sont relativement faibles comparativement à celles trouvées sur les nanofils de CoPt. Elles sont de l'ordre de 0,1, 0,38 à 0,6 T [71,76, 77]. Une année plus tard ; Y. Dahmane et al [75] ont pu réaliser des nanofils de FePt par voie électrochimique à partir d'un bain relativement simple comparativement aux études déjà faites sur ce système. Les propriétés magnétiques obtenues sur ces nanofils recuits à 970K ont permis d'estimer une coercivité de l'ordre de 1,1 T. Il important de signaler que ces valeurs sont les plus importantes jamais obtenues sur les fils élaborés par voie électrochimique.

Récemment une forte activité de recherche a été menée sur l'étude des propriétés de transport et thermoélectriques sur des nanomatériaux à base des semi métaux. Parmi ces matériaux, le bismuth pur et les alliages tellure de bismuth sont les plus recherchés. A cet effet de nombreux auteurs se sont intéressés à l'élaboration de ces matériaux sous forme de nanofils. Nous mentionnons ci-dessous quelques travaux récents consacrés à l'étude du bismuth.

K. Liu et al [78] ont élaboré par voie électrochimique des nanofils de bismuth ayant une magnétorésistance de 300 % à basses températures et de 70% à température ambiante (Liu 1998). Deux années plus tard, une équipe chinoise s'est intéressée à l'étude des propriétés structurales des nanofils de bismuth électrodéposés en mode continu sur des supports en alumine anodisé [14]. Mentionnons que les fils obtenus dans de telles condition présentent une certaine irrégularité et sont également moins denses (Fig. I.4).

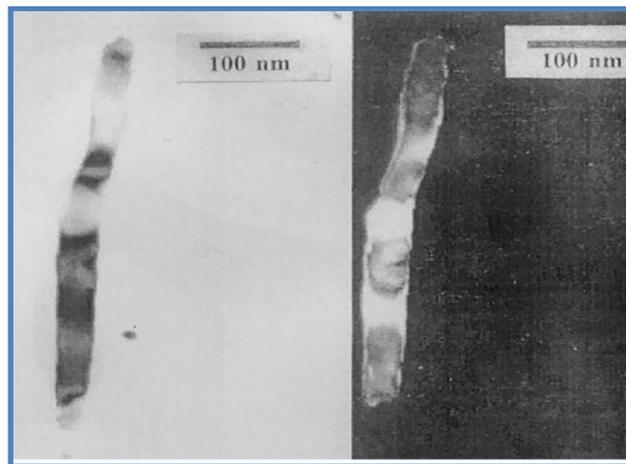


Fig.I.4 Images TEM des nanofils de bismuth obtenus par dépôt continu dans les matrices d'alumine [14]

Dans cette étude, un bain d'électrolyse à base de chlorure en présence d'acide tartrique a été exploité. La caractérisation structurale effectuée sur ces nanofils a révélé que chaque fils de Bi est considéré comme étant un monocristal dont l'orientation préférentielle change considérablement en fonction du diamètre des pores de la membrane utilisée. Il a été également constaté que les différents nanofils synthétisés cristallisent dans un système rhomboédrique.

Certaines études consacrées à l'électrodéposition de nanofils de bismuth se sont basées sur l'utilisation d'un régime électrique pulsé. En effet ce type de dépôt se révèle intéressant du fait qu'il permet l'obtention de nanofils continus et relativement uniformes. A ce propos, beaucoup de travaux utilisant ce type de régime ont été publiés notamment L.Li et al [15]. Dans cette étude, l'auteur a examiné l'influence de certains paramètres du régime pulsé sur les propriétés structurales des nanofils de Bi (temps de dépôt, temps de relaxation etc...). A travers une analyse structurale, il a constaté que le temps de relaxation n'a pas d'effet notable sur l'orientation cristallographique des fils. En effet, les spectres DRX obtenus

à différents temps de relaxation allant de 10ms à 50 ms ont révélé une orientation préférentielle similaire [022] de la structure rhomboédrique. Par contre, le diamètre des nanofils a montré une évolution proportionnelle en fonction du temps de relaxation. Il est important de souligner que la détermination d'un temps de relaxation optimal est une condition cruciale pour faire croître un réseau de nanofils monocristallins. Deux années plus tard, le même auteur a effectué une étude comparative entre les nanofils synthétisés en mode continu et ceux élaborés en régime pulsé [16]. Les résultats évoqués dans ce cas ont permis de conclure que les nanofils obtenus en mode pulsé sont monocristallins et leurs morphologie semble très uniforme comparativement à ceux élaborés en mode continu (fig.I.5).

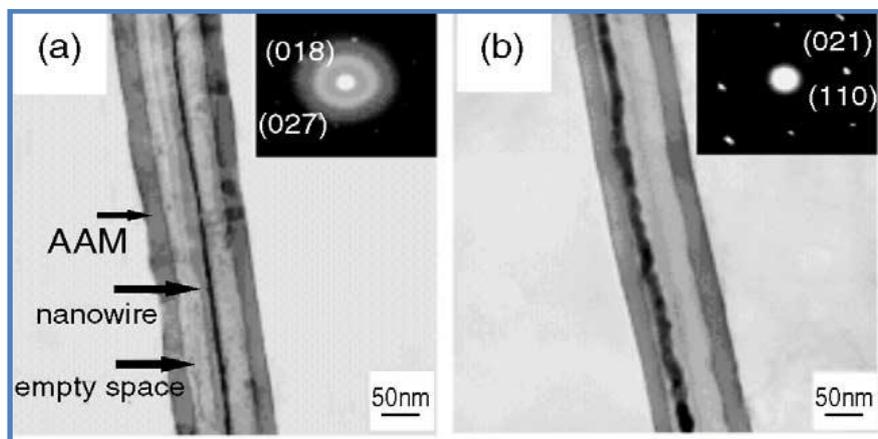


Fig.I.5 Images TEM des nanofils de bismuth obtenus en mode pulsé [16]

Il a aussi été constaté que le diamètre des fils augmente avec l'augmentation du temps de dépôt (ou temps de pulse t_{on}). Une légère déviation de l'orientation cristalline a été observée. Dans une étude ultérieure, l'auteur s'est orienté vers l'étude des propriétés de transport relatives aux nanofils de bismuth obtenus en régime pulsé [79]. Les mesures électriques effectuées sur les nanofils à différents diamètres ont révélé une forte dépendance de la résistance électrique vis-à-vis de la température. En effet, pour les nanofils possédant un diamètre de 50 nm, il a été constaté que la résistance électrique diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui indique que ces nanofils présentent une transition vers un état semi conducteur. Quant aux mesures électriques effectuées sur des nanofils plus larges (90 nm), elles ont montré que la résistance électrique augmente d'une façon monotone avec l'augmentation de la température. Il en ressort donc que les propriétés de transport des nanofils de bismuth dépendent fortement de leurs diamètres. De telles propriétés sont à l'origine d'une transition d'un état semi métallique vers un état semi conducteur dont l'effet le plus intéressant est observé sur les fils ayant un diamètre assez faible (50 nm environ).

I.6 Généralités sur la fabrication des nanofils

Du fait de leurs nombreuses applications, les nanomatériaux, en particulier, les nanofils et les nanotubes font un sujet d'études très actuelles. Il existe donc une demande pressante pour fabriquer les nanofils et les manipuler. Une première manière de réaliser les nanofils consiste à obliger les atomes à s'auto-organiser dans des directions privilégiées ou dans des régions préalablement définies. Le processus de fabrication de nanofils repose sur deux aspects importants : la nature de la matrice nanostructurée et la technique de dépôt de matière. On se propose dans ce qui suit de définir chacun de ces deux aspects.

I.6.1 Matrice nanostructurée

Ce type de structure joue le rôle d'un support lors de la fabrication de nanofils. C'est un élément déterminant lors de la fabrication de nanofils. En effet, les propriétés des nanofils sont fortement influencées par la nature et la qualité de cette matrice. Du point de vue bibliographique, on peut distinguer plusieurs types de matrices :

I.6.1.1 Matrices d'alumine nanoporeuses

Les membranes d'alumine nanoporeuses peuvent se réaliser par deux procédés différents : l'anodisation électrochimique de l'aluminium et la nano indentation. Bien que le principe de ces deux procédés est presque identique. Une description plus détaillée de ces procédés a été développée dans le chapitre III. Par le biais de ces techniques, on aboutit souvent à une structure nanoporeuses hautement ordonnée dont les pores sont distribués dans un arrangement hexagonal très régulier (fig.I.6).

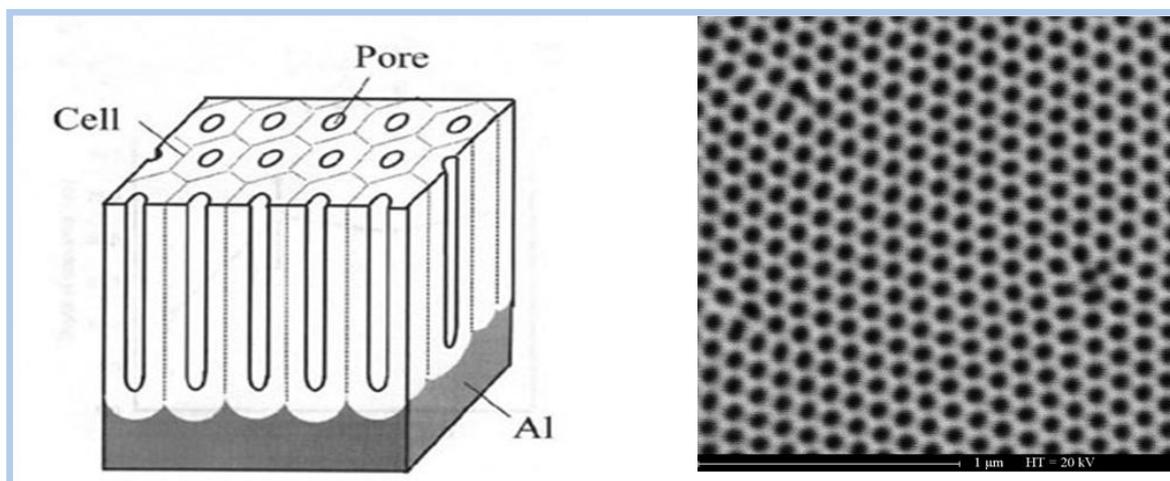


Fig.I.6 Structure d'alumine nanoporeuse obtenue par anodisation électrochimique d'aluminium

Au vue de notre synthèse bibliographique menée sur l'ensemble de travaux consacrés à l'élaboration de nanofils, il en résulte que les membranes d'alumine sont les plus utilisées pour fabriquer un réseau de nanofils dans le plan. Ceci est dû au fait que leur procédé d'élaboration est économiquement intéressant. Nous pouvons donc constater que de nombreux matériaux peuvent être élaborés sous la forme de nanofils : les conducteurs électriques Au, Ag, Pt, Cu..., les matériaux magnétiques Ni, Co, Fe, ou les alliages FePt, NiFe, CoFeNi....etc. La figure I.7 schématise d'une manière générale les différentes étapes impliquées lors de la fabrication des nanofils conducteurs en Ag et Co.

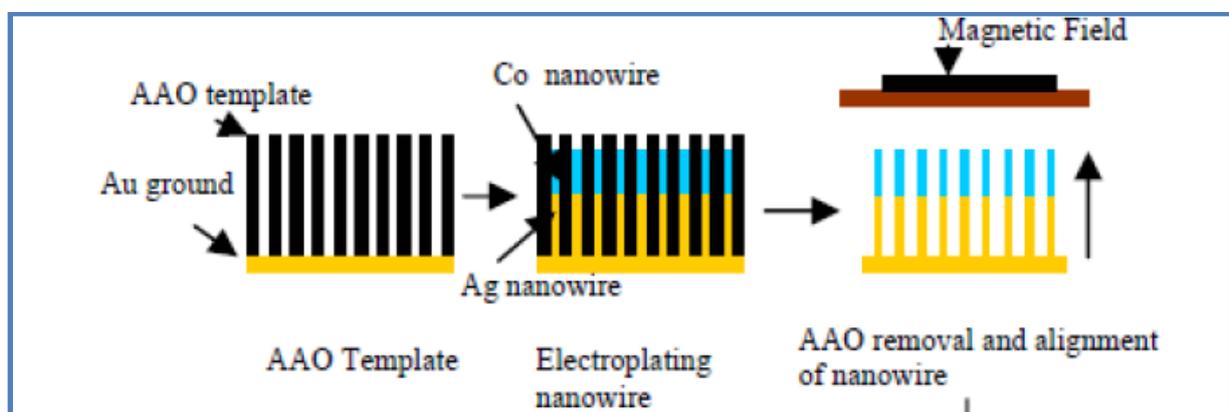


Fig. I.7 Schéma montrant les étapes de croissance des nanofils conducteurs d'argent et de cobalt à travers les membranes d'alumine nanoporeuses

A l'heure actuelle, des membranes d'alumine nanoporeuses sont commercialisées par quelques industriels comme Synkera. Il faut noter cependant que ces dernières ont des porosités nettement inférieures à celles préparées au laboratoire.

I.6.1.2 Films poreux d'oxyde de titane

Les films poreux d'oxyde de titane TiO_2 ont un intérêt croissant du fait de leurs bonnes propriétés semi-conductrices et de leur biocompatibilité [80]. Le procédé d'élaboration d'un tel film est pratiquement identique à celui de l'anodisation électrochimique de l'aluminium. Il faut noter cependant que les paramètres d'anodisation tels que les électrolytes, la température et le rendement du procédé sont nettement différents. Nous pouvons rajouter à ces constatations que les films d'oxyde d'alumine sont amorphe alors que ceux d'oxyde de titane sont caractérisés par une structure cristalline bien définie avec une

transformation de phase mise en évidence lors d'un traitement thermique éventuel [81]. Nous présentons à titre d'exemple sur la figure I.8 une image MEB obtenue sur un film d'oxyde de titane élaboré par anodisation dans une solution d'acide fluorhydrique [80].

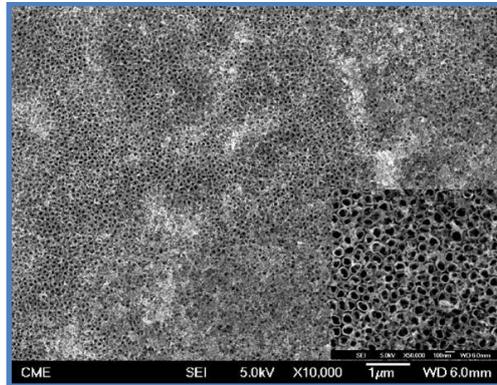


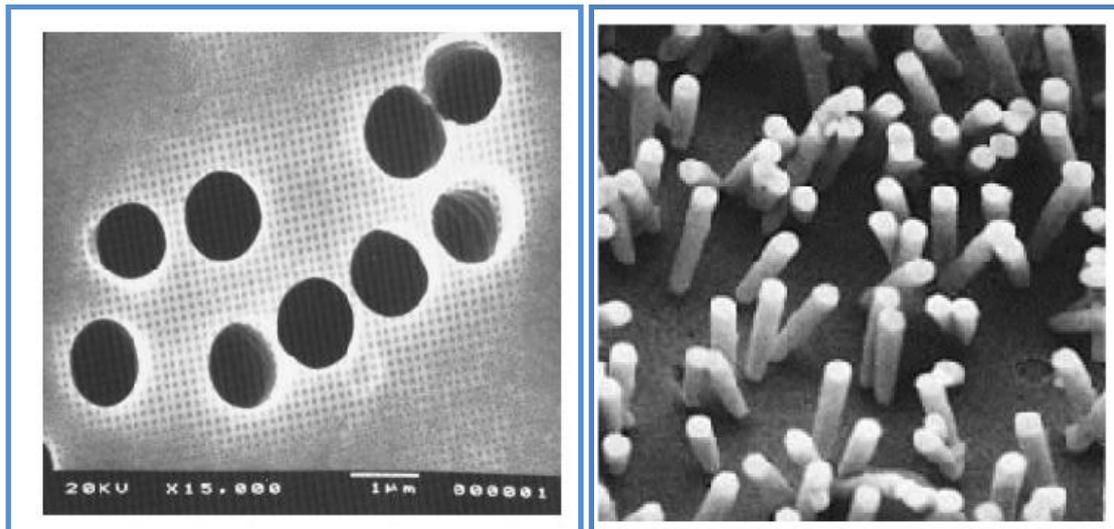
Fig.I.8 Image surfacique d'un film poreux d'oxyde de titane obtenu par anodisation [80]

Rappelons que ces films d'oxyde ont été utilisés pour électrodéposer un réseau de nanotubes de nickel [82]. Les résultats obtenus ont révélé que les propriétés magnétiques enregistrées avec ces nanotubes sont beaucoup plus intéressantes que celles mesurées sur les nanotubes fabriqués à partir des supports d'alumine.

1.6.1.3 Membranes de polycarbonates

Le principe de la synthèse de ce type de membrane consiste à bombarder une feuille de polycarbonate par des particules fortement énergétiques (5 à 12 Mev par nucléon). Ces particules sont généralement des ions lourds comme Au^{2+} , Pb^{2+} ou Ar^{9+} . Ils percent de part en part la membrane, ce qui donne naissance à des pores de très faibles dimensions. L'élargissement des pores est réalisé en immergeant la feuille de polycarbonate irradiée dans une solution de soude et de méthanol à 70%. Le diamètre des pores est contrôlé par la durée d'exposition de la feuille à la solution. Quant à la porosité, elle est contrôlable selon le faisceau d'ions incidents sur la membrane.

Par rapport aux membranes d'alumine, les membranes polycarbonates possèdent des structures moins ordonnées, typiquement, des pores non perpendiculaires et une porosité plus faible (fig.I.9). Par contre, elles sont plus résistantes, plus souples et donc facile à manipuler [83].



a)

b)

Fig.I. 9 (a) Image MEB d'une membrane polycarbonate, (b) Morphologie d'une structure réalisée avec une membrane polycarbonate [83]

I.6.2 Technique de dépôt des nanofils

Différentes méthodes expérimentales sont mises en œuvre pour fabriquer des nanofils. Ces techniques ont un impact décisif sur la nature des nanofils ainsi que sur leurs propriétés physiques. Plus précisément, la vitesse de croissance, la longueur, la forme des nanofils et leurs homogénéités dépendent fortement du procédé employé. On se propose dans ce qui suit de présenter un bref aperçu sur les principales techniques exploitées pour réaliser les nanofils.

I.6.2.1 Dépôt chimique (*Electroless*)

Ce type de procédé consiste à réduire les cations métalliques présents dans la solution sans qu'il y ait la circulation de courant. Son principe repose sur la présence dans le bain à la fois des cations métalliques à réduire et d'un agent réducteur. La réaction ne se fait pas spontanément et requière un élément catalyseur. L'élément catalyseur peut simplement être constitué d'atomes de l'élément que l'on désire réduire. Certains travaux ont montré qu'il est possible de réaliser un réseau de nanofils à partir d'une membrane nanoporeuse par cette technique. Comparativement à l'électrodéposition, cette méthode n'exige pas que la surface de dépôt soit conductrice. En effet, considérons l'exemple d'un dépôt des nanofils d'or par electroless. Dans ce cas, il s'agit tout d'abord de sensibiliser la membrane entière (parois des pores et surface) dans une solution de Sn^{2+} , ensuite l'activation de cette sensibilisation est

rendue possible par un trempage dans un bain d'ions Ag^+ pour former l'élément catalyseur. Enfin, l'étape d'obtention des nanofils d'or consiste à tremper la membrane précédente dans un bain électroless d'or. Le dépôt se fera alors d'une manière instantanée sur toute l'épaisseur de la membrane. La figure I.10 illustre les nanotubes d'or obtenus par cette méthode [83].

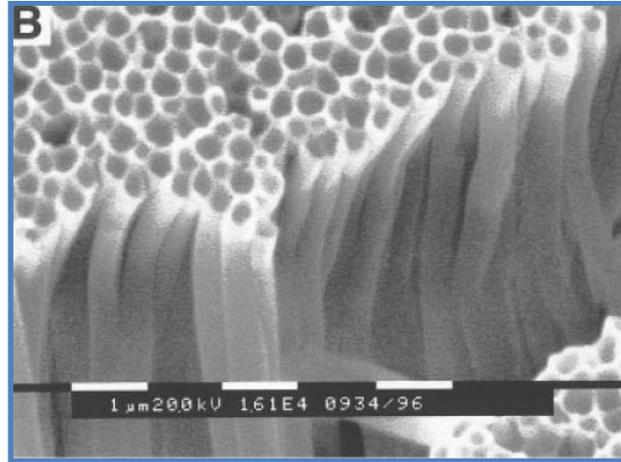


Fig.I .10 Image MEB de nanotubes d'or obtenus par dépôt Electroless [83]

L'inconvénient de cette méthode est que la longueur des nanofils déposés est imposée par l'épaisseur de la membrane, donc il n'est pas possible de contrôler la longueur des fils réalisés.

1.6.2.2 Dépôt électrochimique

Le principe de cette méthode consiste à réduire les cations métalliques mis sous forme d'ions en solution suite au passage d'un courant électrique à l'interface électrode/solution. Elle dispose d'un nombre important de paramètres qu'on peut aisément contrôler, notamment, la composition chimique du bain, le potentiel, la densité de courant, le pH, la présence d'additif...etc. Cette technique requiert cependant un substrat conducteur, comparativement à d'autres techniques où la nature du substrat n'est pas limitée. Actuellement, elle demeure la voie la plus utilisée pour fabriquer des nanofils à travers les membranes nanoporeuses [55-63]. Rappelons que ces dernières sont de nature isolante ; pour les rendre conductrices, il faut préalablement procéder à la métallisation de l'une de leurs faces. Généralement, ceci est possible en déposant une fine couche d'un métal noble (Ag, Au, Pt) par un dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par le biais de cette technique on peut obtenir des nanofils pleins (fibres) de longueur contrôlée qui peut éventuellement atteindre l'épaisseur de la membrane. Cependant, des nanofils creux peuvent

aussi être obtenus. Pour cela, une étape supplémentaire consiste à activer les parois des pores par un élément actif pour favoriser notamment le dépôt préférentiel sur ce dernier. L'activation des parois se fait généralement à l'aide du silane cyano [83]. D'ailleurs, en plus des dépôts métalliques, la synthèse des polymères conducteurs (polypyrrole, poly-aniline) par voie électrochimique est aussi réalisable [83]. La figure I.11 révèle une image TEM obtenue sur les nanotubes de polypyrrole [83].

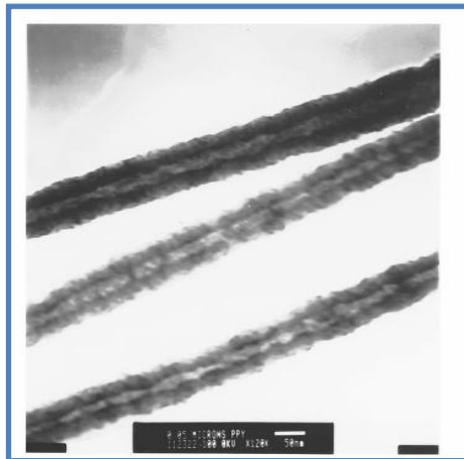


Fig.I.11 Images TEM des nanotubes du polypyrrole obtenu par voie électrochimique à travers les membranes d'alumine [83]

1.6.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur(CVD)

Dans ce cas, le métal est déposé sur un substrat par l'intermédiaire d'une réaction chimique, en phase gazeuse. Cette méthode d'élaboration nécessite de travailler parfois à des températures très élevées, comprises entre 600°C et 1400°C. L'inconvénient majeur de cette technique lors de la fabrication des nanostructures à travers une membrane poreuse est que la vitesse de dépôt est trop élevée, une couche de dépôt assez épaisse est obtenue rapidement sur la surface de la membrane, ce qui obstrue par conséquent les pores dès les premiers instants de dépôt. Des solutions ont été par la suite proposées pour faire face à ce genre de problème. Pour élaborer des nanotubes de carbone par exemple, la membrane est placée dans un four à 700°C, dans lequel circule un gaz de type éthylène ou propylène. La décomposition thermique du gaz dans les pores conduit à un dépôt de carbone dans la totalité des pores. La dissolution chimique de la membrane a permis de récupérer des nanotubes de carbone. L'épaisseur des nanotubes dépend du temps total de la réaction et du précurseur.

I.6.2.4 Dépôt par polymérisation chimique

Ce procédé permet de synthétiser les nanofils de polymères par un trempage de la membrane dans une solution contenant un monomère et un réactif de polymérisation. Suite à la polymérisation électrochimique, les polymères nucléent préférentiellement sur les parois des pores, ce qui provoque la formation des nanofils creux (nanotubes). Leurs longueurs sont relativement courtes même si la durée d'opération est très longue. Ce type de procédé a été utilisé pour synthétiser une large variété de polymères conducteurs à travers plusieurs types de membranes. Des polymères en plastique peuvent être aussi élaborés à travers les membranes nanoporeuses. A titre d'exemple, les nanotubes en poly-acrylonitrile ont été obtenus en immergeant une membrane d'alumine dans une solution contenant de l'acrylonitrile et d'un agent de polymérisation. Leurs diamètres sont contrôlables en fonction de la durée d'immersion de la membrane dans le bain de polymérisation [83].

I.6.2.5 Dépôt par sol-gel

On retrouve dans la littérature une large variété de matériaux semiconducteurs élaboré par ce type de procédé notamment TiO_2 , ZnO , WO_3 . Cette voie repose sur le principe d'hydrolyse d'une solution d'un gel semi conducteur. La membrane est trempée dans la solution du gel pour favoriser le dépôt dans ses pores. Un traitement thermique est ensuite effectué pour obtenir les nanofils semi conducteurs. La figure I.12 illustre une image MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par procédé sol-gel [83].

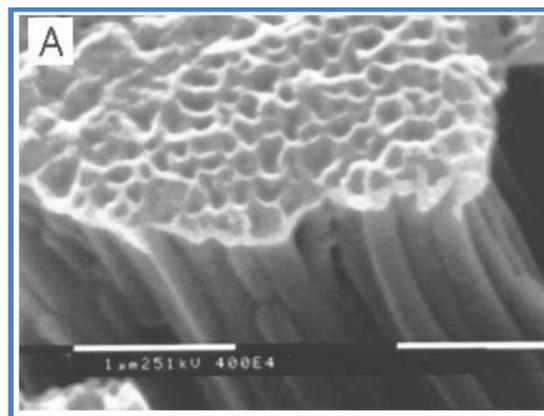


Fig.I.12 Images MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par un procédé sol-gel

A la lumière de l'ensemble des techniques présentées ci-dessus, on peut constater que, mise à part l'électrodéposition, les autres méthodes sont relativement complexes, elles nécessitent parfois des équipements coûteux et des produits de synthèse dangereux. Il est important de souligner que ces méthodes ne permettent pas de réaliser des nanofils de

longueurs contrôlables. A l'heure actuelle, l'électrodéposition demeure la voie la plus utilisée pour fabriquer une large variété de matériaux sous forme de nanofils ou de nanotubes.

I.7 Aspects théoriques de l'électrochimie

I.7.1 Introduction

Le mot électrochimie est issu des termes électricité et chimie. Ce mot est utilisé non seulement pour désigner une science mais également pour désigner un secteur d'industrie. Dans les dictionnaires usuels, l'électrochimie est définie comme une science qui décrit les relations mutuelles entre la chimie et l'électricité ou qui décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. Plus précisément, on peut dire que l'électrochimie est une science très descriptive de la transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement des charges électriques contrôlable via des dispositifs électriques bien adéquats.

Depuis plusieurs années et à nos jours, l'électrochimie a pris une place importante à l'échelle fondamentale qu'industrielle. À l'heure actuelle, il est possible de classer les applications industrielles de l'électrochimie en sept grandes catégories: électrosynthèse, traitement de surface, stockage et conversion de l'énergie, analyse quantitative et qualitative, environnement, corrosion et bio électrochimie. Parmi ces applications, l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques a pu émerger et se faire une place non négligeable au sein de la communauté scientifique, du fait d'une part qu'elle est simple et économiquement intéressante et que, d'autre part, elle permet d'opérer à des températures très basses dont les paramètres sont facilement contrôlables. Elle offre également la possibilité d'obtenir des dépôts épais à des durées d'opération record comparativement aux techniques physiques qui sont onéreuses et difficiles à mettre en œuvre. Dans les paragraphes suivant, on se propose de présenter quelques notions fondamentales de l'électrochimie et quelques rappels théoriques sur l'électrocristallisation des métaux et alliages métalliques.

I.7.2 Aspects thermodynamique

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (une électrode) avec un conducteur ionique (solutions ioniques aqueuses ou non aqueuses, sels fondus ionisés, certains solides ioniques). On désigne, en conséquence, ce type d'interface par l'appellation d'interface électrochimique. Un tel transfert de charge, qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface

électrochimique, a pour principal effet de produire une transformation chimique appelée réaction électrochimique (ou réaction d'électrode). En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons libres, le transfert d'électrons de l'électrode à l'électrolyte, nécessite qu'une substance située à proximité de l'interface capte les électrons cédés par l'électrode et les fixe, ce qui correspond à la réduction de la substance accepteur d'électron (oxydant). Cette transformation peut être symbolisée par :



Pour qu'un transfert d'électrons ait lieu en sens contraire, de l'électrolyte à l'électrode, les électrons doivent à l'inverse être fournis, cédés à l'électrode, par une substance agissant comme donneur d'électrons (réducteur), située également près de l'interface. Ce processus correspond à une oxydation, que l'on peut symboliser par :



Les substances (oxydantes ou réductrices) qui réagissent de cette manière sont dites électro-actives. L'ensemble des réactions qui se produisent à l'interface électrochimique sont représentées sur la figure I.13.

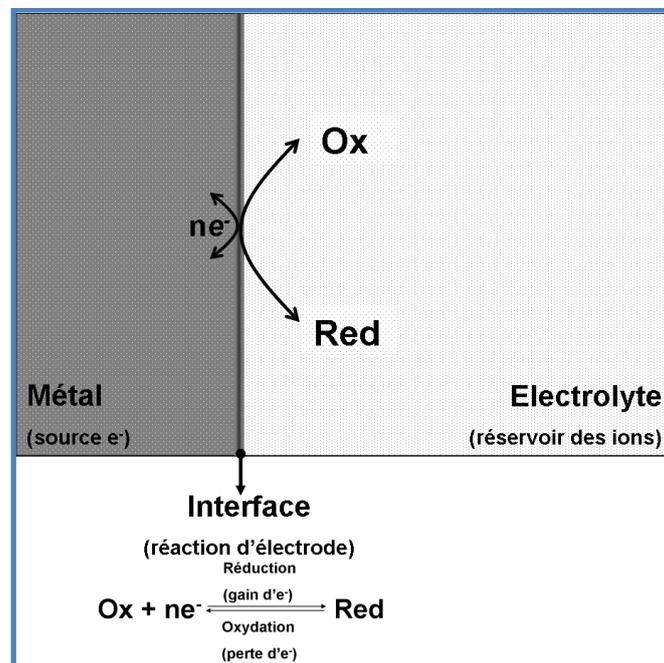


Fig.I.13 Représentation schématique des réactions de transfert d'électrons à l'interface électrochimique

On peut distinguer à l'interface électrochimique deux types de processus : un processus faradique et un processus non faradique. Lors de la polarisation de l'interface métal/solution, le transfert de charge à travers cette interface peut conduire à des réactions d'oxydoréduction gouvernées par la loi de Faraday (c'est-à-dire que la quantité de réaction provoquée par le passage de courant est proportionnelle à la quantité d'électricité). Dans ce cas, on parle alors d'un processus faradique. Cependant, si le passage d'une certaine quantité d'électricité à l'interface ne correspond pas à la production de transfert de charge (conditions non favorables du point de vue thermodynamique ou cinétique) on parle alors d'un processus non faradique. Dans ces conditions, la différence de potentiel de part et d'autre de l'interface entraîne une réorganisation de la répartition de charge au voisinage de cette interface.

I.7.2.1 Potentiel d'électrode

L'ensemble constitué d'une phase solide (conducteur électronique) en contact avec l'électrolyte (conducteur ionique) est appelé système électrochimique. Du point de vue électrochimique, ce système s'appelle souvent une électrode. Lorsque cette dernière est polarisée, il y a une accumulation de charges électriques des deux côtés de l'interface, cela à cause de l'existence des porteurs de charge mobiles de signe contraire dans les deux phases en contact. Ce système est donc assimilé à un condensateur plan caractérisé par une différence de potentiel ddp appelée tension absolue (V_{abs}) égale à la différence des potentiels internes entre les deux phases en contact ($V_{abs} = V_{m\acute{e}tal} - V_{sol}$) fig.I.14. Du point de vue expérimental, cette ddp n'est pas mesurable, du fait qu'elle s'établit entre deux phases distinctes. On ne peut mesurer qu'une ddp entre deux électrodes. Par conséquent, une électrode dite de référence est rajoutée au système précédent, on forme ainsi ce qu'on appelle une chaîne potentiométrique. La différence de potentiel globale, désignée par E (volt) entre les deux électrodes, est la résultante des diverses différences de potentiels interfaciales qui se forment dans la cellule

$$E = V_{abs\ \acute{e}l} - V_{abs\ r\acute{e}f} \quad \text{eq.I.}$$

E est appelé potentiel relatif ou plus simplement tension ou potentiel d'électrode.

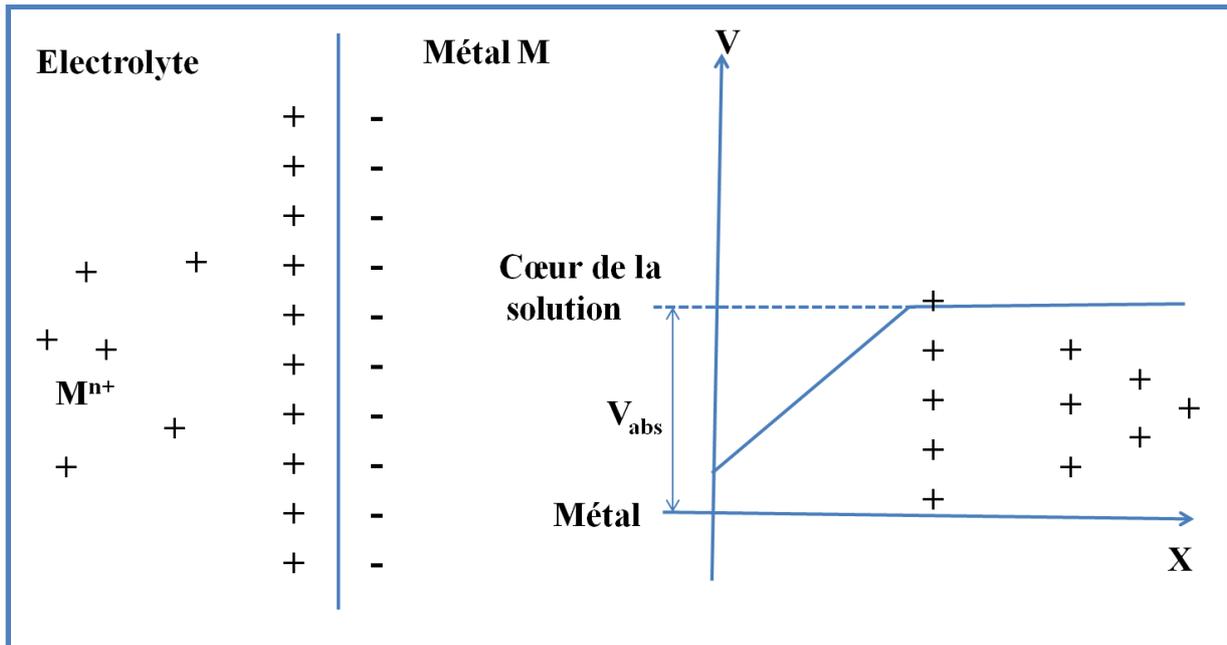


Fig.I.14 Schéma représentatif d'une interface métal-solution

I.7.2.2 Relation de Nernst

Un système électrochimique constitué par un couple Ox/Red, dont tous les constituants sont présents à l'interface entre une électrode et un électrolyte, peut donner lieu à l'établissement d'un équilibre symbolisé par la réaction 1 suivante :



La mesure d'un potentiel d'une électrode est basée sur l'utilisation de la loi de Nernst, qui relie la valeur du potentiel d'équilibre électrochimique E_{eq} d'un couple redox et celle de son potentiel standard $E^{\circ}_{ox/red}$ à l'activité des espèces à oxyder ou à réduire, présentes dans le bain électrolytique. Dans le cas de la réaction ci-dessus, cette relation s'écrit comme suit :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(OX)^{\alpha}}{(Red)^{\beta}} \tag{Eq.I.1}$$

Avec :

E° : potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode normale à hydrogène.

(OX) : activité de l'espèce oxydante

(Red) : activité de l'espèce réductrice

n : nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : constante de faraday (96500 C. mole⁻¹)

T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹K⁻¹)

Lorsque les solutions électrolytiques sont très diluées, on peut remplacer les activités par les concentrations. En remplaçant les constantes par leur valeur, et le logarithme népérien (ln) par le logarithme décimal (log), la relation eq.I.1 devient à 25°C :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta} \quad \text{Eq.I.2}$$

Lorsqu'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} , on favorise la réaction (1) soit dans le sens de la réduction, soit dans le sens de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode. La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension η . Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IRs \quad \text{Eq.I.3}$$

Où

E_I : le potentiel appliqué (V)

Rs : la résistance de solution (Ω),

I : le courant d'électrolyse, considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction (A).

Le terme IRs représente le terme de chute ohmique. Pour minimiser cette chute ohmique, le positionnement de l'électrode de référence doit être le plus proche possible de l'électrode de travail.

I.7.3 Cinétique électrochimique

I.7.3.1 Electrodeposition

L'électrodeposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs

milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sels fondus...etc) mais le plus souvent, il s'agit d'environnement aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série, dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus. Les processus d'électrodéposition comprennent les étapes suivantes :

a Transfert de matière

Le transport des espèces électroactives de l'électrolyte vers l'interface électrochimique est assuré par trois mécanismes distincts :

La diffusion : il s'agit du mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, crée essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'électrolyte - interface électrochimique et le coeur du bain électrolytique. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

La migration : elle correspond aux mouvements des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique créé entre les électrodes.

La convection : concerne le mouvement hydrodynamique du fluide sous l'influence d'une agitation mécanique ou thermique.

b-Transfert de charge

Généralement le transfert de charge est un processus se produisant plus précisément dans une zone appelée couramment double couche électrochimique, il est considéré comme étant un phénomène complexe. Les ions subissent plusieurs interactions intermédiaires avant qu'ils réagissent. Plusieurs théories ont été mises à profit pour interpréter un tel processus. Selon la théorie de Lorenz [84], les ions contenus dans la double couche électrochimique se dirigent directement vers la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent. L'autre théorie majoritairement retenue fut développée depuis les années 60 par Bockris [85,86] ; dans ce cas, l'ion solvaté vient s'adsorber sur la surface et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion (ion solvaté et adsorbé) vers un site d'incorporation où il se décharge.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus souvent en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La détermination de la vitesse globale de décharge est fortement dépendante de toutes les réactions élémentaires.

La figure I.15 suivante illustre les différentes étapes réactionnelles correspondantes au transfert de charge [85]

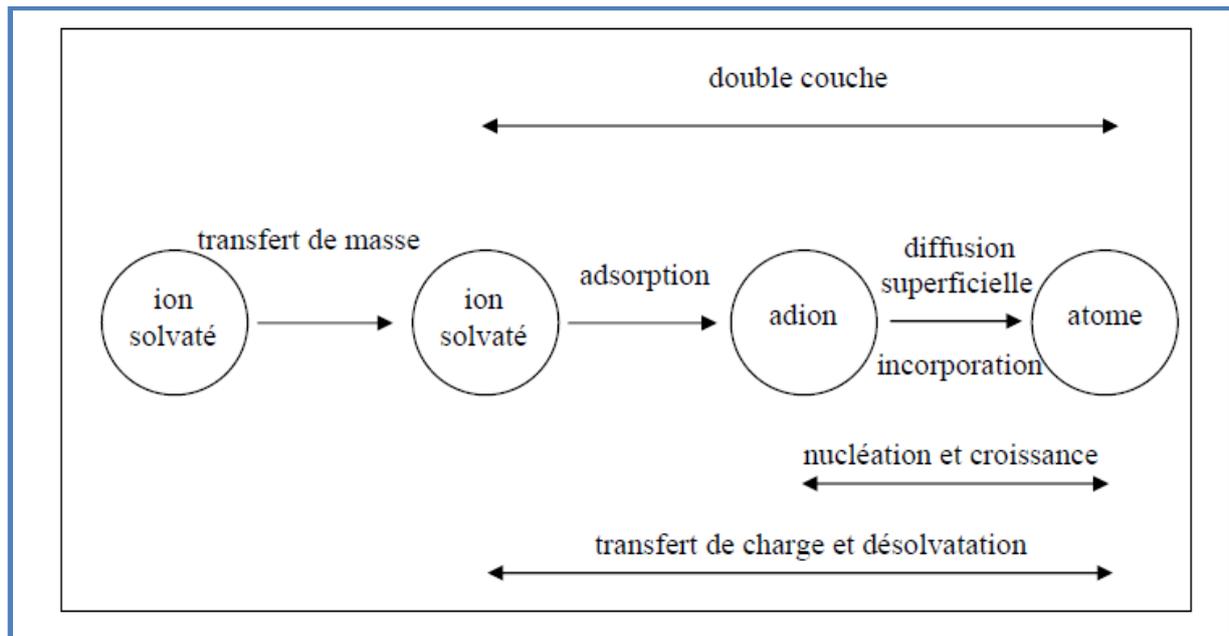


Fig.I.15 Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [85]

I.7.3.1.3 Cristallisation (formation de dépôt)

Cette étape concerne l'incorporation des adatoms dans l'édifice cristallin, c'est-à-dire la fixation dans les sites de croissance d'une couche cristalline ($ad-M \Rightarrow M$ cristal). La formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux [87]. D'une part, les cristaux existants grossissent, par addition de nouveaux atomes du métal, en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis, ce qui permet de poursuivre la croissance cristalline du cristal initial (croissance). D'autre part, de nouveaux cristaux sont formés, à partir de germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants (germination ou nucléation).

I.7.3.2 Aspects théoriques sur l'électrocristallisation

Les deux processus cités précédemment (nucléation et croissance) sont en compétition, ils dépendent des paramètres chimiques et électrochimiques et ils influent essentiellement sur la taille des grains, la morphologie et la rugosité des dépôts [88]. Pour prévoir l'aspect morphologique des films électrodéposés, il est donc nécessaire d'identifier les mécanismes de nucléation intervenant dans une synthèse électrochimique ainsi que l'influence des différents paramètres sur cette nucléation. Pour cela, des modèles théoriques

ont été proposés pour mettre en évidence le mode de nucléation lors d'un processus d'électrodéposition.

La première interprétation de la croissance électrochimique en termes de modèle atomique considérait le substrat comme un monocristal exempt d'imperfections. Cette surface parfaite n'a pas de sites de croissance et la nucléation est la première étape du processus de déposition. Ces modèles ont été décrits en 1930 par Erder-Gruz et Volmer [89,90]. 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. A titre d'exemple, dans le cas de la croissance d'une multicouche ou l'électrodéposition de couches minces, il existe deux modèles de nucléation : la nucléation bidimensionnelle (2D) et la nucléation tridimensionnelle (3D), et pour chaque modèle de nucléation, on peut distinguer deux type de nucléation.

- **La nucléation instantanée** : dans ce type de nucléation, tous les sites de réaction à la surface de substrat sont activés simultanément et le nombre des nuclei est saturé dès les premiers instants de dépôt.
- **La nucléation progressive** : dans ce cas, le nombre de nuclei formé à la surface n'est pas saturée et de nouveaux nucléi apparaissent progressivement tout au long de l'électrodéposition

Bewick, Fleischmann et Thirst ont montré qu'il est possible de déterminer le type de nucléation intervenant dans une électrodéposition d'une multicouche grâce aux courbes chrono ampérométriques, dont l'allure générale est présentée sur la figure I.16 [91].

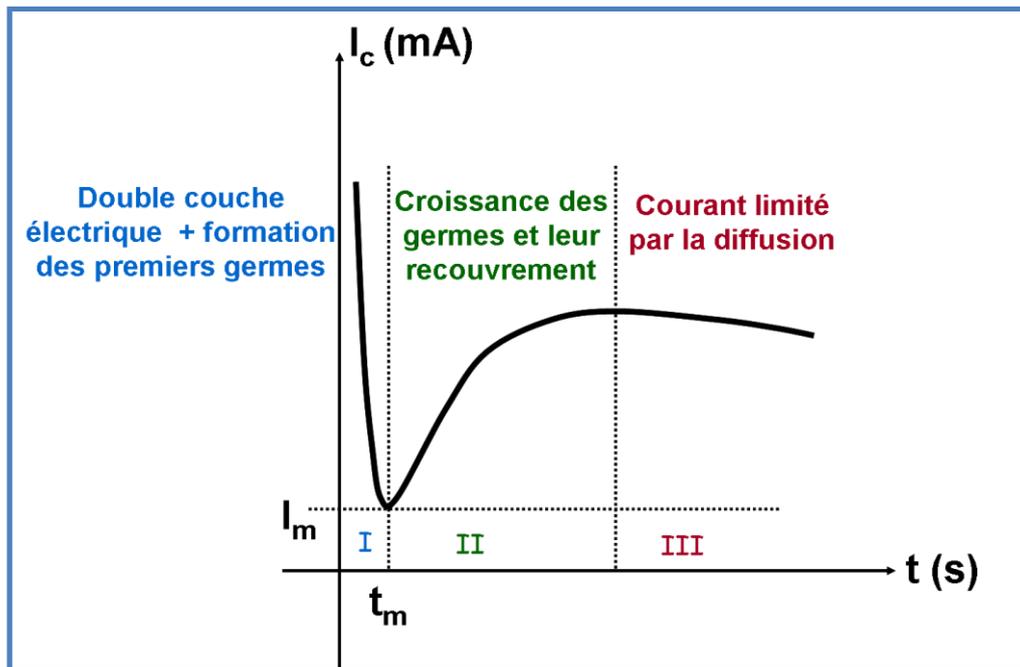


Fig.I.16 Allure générale d'une courbe transitoire 'réponse courant-temps suite à l'imposition d'un échelon de potentiel

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

- La zone I correspond au tout premier instant du processus où la décroissance de la densité de courant est observée. Cette étape est associée à la décharge de la double couche électrochimique.
- L'augmentation de la densité de courant dans la zone II est la conséquence d'une croissance de premiers germes de dépôt. Dans cette zone, la croissance des germes se fait d'une façon aléatoire.
- Dans la zone III, la croissance des nucléis 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.

En ce qui concerne le modèle de la nucléation bidimensionnelle, les relations théoriques entre le courant et le temps sont données par les équations suivantes selon le type de nucléation :

$$\frac{i}{i_{\max}} = \frac{t}{t_{\max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 - 1 \right) \right] \quad \text{Nucléation instantanée} \quad \text{Eq.I.4}$$

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\left(\frac{t}{t_{\max}} \right)^3 - 1 \right) \right] \quad \text{Nucléation progressive} \quad \text{Eq.I.5}$$

Avec :

I_{\max} : courant maximum relevé sur la courbe $i = f(t)$

t_{\max} : temps correspondant à i_{\max} relevé sur la courbe $i = f(t)$

La figure I.17 illustre les courbes théoriques correspondantes

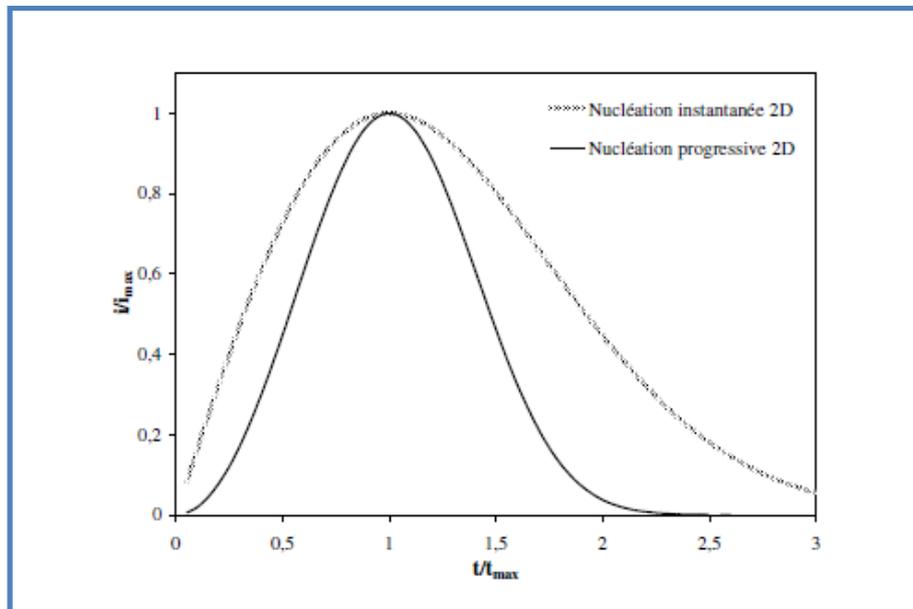


Fig.I.17 Courbes théoriques de nucléation 2D selon les modèles définis par Bewick, Fleischmann et Thirsk [91]

Une théorie a été par la suite développée par Scharifker et Hills [92] pour la quelle des courbes chronoampérométriques ont été modélisées par rapport à une nucléation tridimensionnelle. Les équations caractérisant cette théorie sont données par les formules suivantes :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-1.2564\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)\right) \right]^2 \quad \text{Nucléation instantanée} \quad \text{Eq.I.6}$$

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)} \left[1 - \exp\left(-2.3367\left(\frac{t}{t_{\max}}\right)^2\right) \right]^2 \quad \text{Nucléation progressive} \quad \text{Eq.I.7}$$

L'allure des courbes théoriques de nucléation 3D est représentée sur la figure I.18

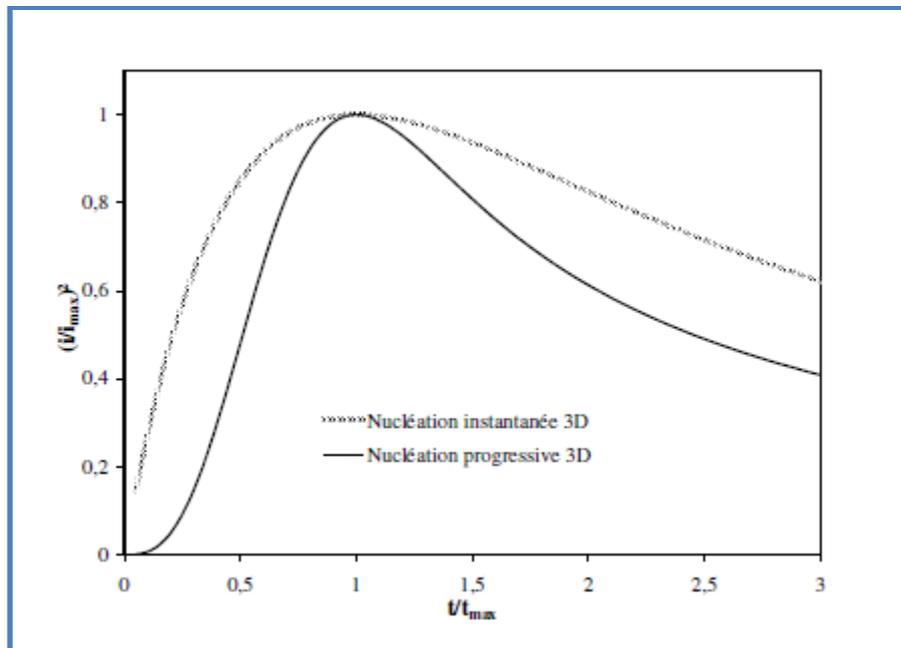


Fig.1.18 Courbes théorique de nucléation 3D selon le modèle proposé par Scharifker et Hills [92]

I.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé une étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Cette étude nous a permis de résumer les principales propriétés de l'alliage MnBi et son intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique et magnéto-optiques. De plus, elle nous a permis de présenter un état de l'art sur les différents nanomatériaux magnétiques étudiés jusqu'à présent et leurs technologies de fabrication.

Les aspects théoriques relatifs à l'électrocristallisation des métaux ou alliages métalliques que nous avons évoqués dans ce chapitre vont nous permettre par la suite de mieux comprendre le mode de croissance ou de nucléation du manganèse, du bismuth et du système Mn-Bi.

I.9 Bibliographie

- [1] V. G. Kravets, L. V. Poperenko, I. V. Yurgelevich, A. K. Petford-Long, *Semicond. Phys. Quantum Electronics & Optoelectronics* 5 (2002) 217
- [2] D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, Ph. Refait, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1133
- [3] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus, *Mater. Sci. Eng. A* 430 (2006) 165
- [4] 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
- [5] P. Diaz-Arista, Z. I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1167
- [6] X. Li, Z. Ren, Y. Fautrelle, K. Deng, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 2694
- [7] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K-H. Lee, N. V. Myung, *Electrochim. Acta* 53(2008) 8103
- [8] S. I. Cordoba, I. A. Carlos, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 11
- [9] H. Sato, T. Homma, H. Kudo, T. Izumi, T. Osaka, S. Shoji, *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 28
- [10] S. Jiang, Y. Hui. Huang, F. Luo, N. Du, C.H. Yan, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 781
- [11] Y.P. Perelygin, S. Yu. Kireev, A. Yu. Kireev, *Russian J. Appl. Chem.* 79 (2006) 1200
- [12] M. Motoyama, Y. Fukunaka, S. Kikuchi, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 897
- [13] E. Sandness, M. E. Williams, U. Bertocci, M. D. VAudin, G. R. Stafford, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6221
- [14] Y. Peng, D. H. Qin, R. J. Zhou, H. L. Li, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 246
- [15] L. Li, Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 244
- [16] L. Li, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1223
- [17] D A. Borca-Tasciuc, G. Chen, A. Prieto, T. Sands, M. A. Ryan, J. P. Fleurial, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 06001
- [18] L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, *Nanotechno.* 17 (2006) 1706
- [19] W.J. Li, K. L. Hsueh, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7847
- [20] Y. X. Gan, J. S. Sweetman, J. G. Lawrence, *Mater. Lett.* 64 (2010) 449
- [21] T. Chen, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 2358
- [22] D. Chen, Y. Gondo, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1024
- [23] D. Chen, Y. Gondo, M. D. Blue, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1261
- [24] D. Chen, J F. Ready, E. Bernal, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3916

-
- [25] T. Chen, W. E. Stutius, IEEE Trans.Magn. 10 (1974) 581-6
- [26] W. E. Stutius, T. Chen, T. R. Sandin, AIP Conf. Proc.18 (1977) 1222-6
- [27] X. Guo, A. Zaluska, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, J. Mater. Res. 5 (1990) 2646
- [28] E. Duda, M. Marchal, Colloque C1, supplément au n° 2-3, Tome 32 (1971) C1-140
- [29] X. Guo ; Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys.69 (1991) 6067
- [30] C. J. Lin, G. Gorman, Appl. Phys. Lett.61 (1992) 1600
- [31] B. M. Lairson, M.R. Visokay, E. E. Marinero, R. Sinclair, B. M. Clemens, J. Appl. Phys. 74 (1993) 1922
- [32] T.Yamamoto, T. Tezuka, M. Nishimaki, T. Ishigura, Jpn .J. Appl. Phys. 37 (1998) 5980
- [33] R. A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K. R. Coffey. J. K. Howard, J. Appl. Phys. 86 (1999) 4527
- [34] F. Wang, K. Hosoiri, S. Doi, N. Okamoto, T. Kuzushima, T. Totsuka, T. Watanabe, Electrochem. Commun. 6 (2004) 1149
- [35] T.S. Eagleton, J. Mallet, X. Cheng, J. Wang, C.L. Chien, P.C. Searson, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) C27
- [36] Y. N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin, D.N. Lambeth, J. Magn. Magn. Mat. 260 (2003)282
- [37] E. B. Svedberg, J. J. Mallett, S. Sayan, A. J. Shapiro, W. F. Egelhoff, T. Moffat, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1353
- [38] T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi, K. Hono, Appl. Phys. Lett.85 (2004) 2571
- [39] R.A. Ristau, K. Barmak, L. H. Lewis, K.R. Coffey, Ho Ward, J. Appl. Phys.86 (1999) 4527
- [40] K. Leistner, J. Thomas, H. Schlorb, M. Weisheit, L. Schultz, S. Fahler, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3498
- [41] Y. Kido, M. Tada, J. Mater. Res. 4n°5 (1989) 1151
- [42] X. Guo, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen J. Appl. Phys. 69 (8) (1991) 6067
- [43] M. Nakada, M. Okada, IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 4431

-
- [44] U. Rudiger, H. Berndt, A. Schirmeisen, P. Fumagalli, G. Guntherodt, *J. Appl. Phys.* 78 (9) (1995) 5391
- [45] U. Rudiger, P. Fumagalli, P. Dworak, A. Schirmeisen, G. Guntherodt, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 6203
- [46] J. X. Shen, R. D. Sellmeyer, *J. Magn. Magn. Mater.* 81 (1989) 107
- [47] K. U. Harder, D. Menzel, T. Widmer, J. Schoenes, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3625
- [48] K. Fang, R. Fang, S. Zang, D. Dai, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3878
- [49] E. Clifford, M. Venkatesan, J. M. D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 1614
- [50] K. Kang, L. H. Lewis, Y. F. H, Q. Li, A. R. Moodenbaugh, *J. Appl. Phys.* 99(2006) 08N703-1
- [51] K. Kang, *J. Alloys. Compd.* 439 (2007) 201
- [52] K. Kang, A. R. Moodenbaugh, L. H. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 153112-1
- [53] Y. Liu, J. Zhang, S. Cao, G. Jia, X. Zhang, Z. Ren, X. Li, C. Jing, K. Deng, *Solid State Commun.* 138 (2006) 104
- [54] 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
- [55] Y. Konishi, M. Motoyama, H. Matsushima, Y. Fukunaka, R. Ishii, Y. Ito, *J. Electroanal. Chem.* 559 (2003) 149
- [56] K. Kim, M. Kim, S. M. Cho, *Mater. Chem. and Phys.* 96 (2006) 278
- [57] S. Kumar, S. K. Chakarvarti, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 1 (2006) 139
- [58] J. Meier, B. Doudin, J. Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 6010
- [59] L. Piraux, S. Dubois, J. L. Duvail, K. Ounadjela, A. Fert, *J. Magn. Magn. Mater.* 175 (1997) 127
- [60] D. Almawiani, N. Coombs, M. Moskovit, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 4421

- [61] D.J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski, *J. Phys. Cond. Mater.* 13 (2001) R433
- [62] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1.
- [63] L. Wang, P. Fricoteaux, K. Yu-Zhang, M. Troyon, P. Bonhomme, J. Douglade, A. Métrot, *Thin Solid films* 288 (1996) 86.
- [64] A. Blondel, J. P. Meier, B. Doudin, J.Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3019.
- [65] K. Attenborough, R. Hart, W. Schwarcher, J.-Ph. Ansermet, A. Blondel, B. Doudin, J.P. Meier, *Magnetic Ultrathin films, Multilayers and Surfaces Symposium*, (1995) 3.
- [66] W. Schwarzacher, O. I. Kasyutich, P. R. Evans, M.G. Darbyshire, Ge Yi, V.M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambril, D. Decanini, *J. Magn. Mag. Mater.* 198/199 (1999) 185
- [67] V. M. Fedfosyuk, W. Schwarzacher, O. I. Kasyutich, G. Yi, *Physics of Low Dimensional Structures*, 11/12 (1999) 61.
- [68] H. J. Blythe, V. M. Fedfosyuk, W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, *J. Magn. Magn. Mater.* 208 (2000) 251
- [69] H. Zhu, S. Yang, G. Ni, D. Yu, Y. Du, *Scr. Mater.* 44 2291 (2001) 999
- [70] H. Zhu, S. Yang, G. Ni, D. Yu, Y. Du, *J. Magn. Magn. Mat.* 234 (2001) 454
- [71] Y.H. Huang, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6869
- [72] J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Matéfi-Tempfli, M. Matéfi-Tempfli, L. Piraux, *J. Phys.D : Appl. Phys.* 38 (2005) 909
- [723] F. M. F.Rhen, E. Backen, J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 113908
- [74] A.I. Gapin, X.R. Ye, J. F. Aubucouon, L. H. Chen, Y. J. Tang, S. Jin, *J. Appl. Phys.* 90 (2006) 08G902
- [75] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, *J. Phys. D App. Phys.* 39 (2006) 4523
- [76] S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada, Y. Kanke, K. Kurashima, *J. Electrochem. Soc.* C42 (2005) 152

-
- [77] S. Ichihara, M. Ueda, T. Den, IEEE-Trans.Magn. 41 (2005) 3349
- [78] K. Lin, C. L. Chien, P. C. Searson, K. Yu-Zhang, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1436
- [79] L. Li, Y. Yang, X. Fang, M. Kong, G. Li, L. Zhang, Solid State Comm. 141 (2007) 492
- [80] M. Hernandez-Velez, Thin Solid Films 495 (2006) 51
- [81] O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, E. C. Dickey, J. Mater. Res. 18 (1) (2003) 156
- [82] V. M. Prida, M. Hernández-Velez, M. Cervera, K. Pirola, R. Sanz, D. Navas, A. Asenjo, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, F. Batallán, M. Vázquez, B. Hernando, A. Meneández, N. Bordel, R. Pereiro, J. Magn. Magn. Mater. 294 (2005) 69.
- [83] John C. Hulteen, Charles R. Martin, J. Mater. Chem.7 (1997) 1075
- [84] W. Lorenz, Z. Naturforsch 9A (1954) 716.
- [85] J. Bockris, B. E. Conway, Electrochim. Acta 3 (1961) 340.
- [86] J. Bockris, G. A. Razumney, "Fundamental aspects of electrocrystallization", Plenum press, New-York (1967) 27.
- [87] B. Trémillon, 'Electrochimie analytique et réactions en solution'1993 ; Masson, Tome 2
- [88] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem.150A (1930) 201
- [89] T.Erdey-Gruz, M.Volmer, Z.Physik Chem.150A (1930) 201
- [90] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem.157A (1931) 165
- [91] F. C. Frank, Disc. Faraday Soc.5 (1949) 48
- [92] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta 28 (1983)879

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

Dans le cadre de ce travail, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées, à savoir, les techniques d'élaboration des échantillons et les techniques de caractérisation. Dans un premier temps, nous décrirons la technique de dépôt électrochimique permettant d'élaborer les couches minces et les nanofils du système Mn-Bi. Il sera également question de présenter un aperçu sur les techniques de caractérisation électrochimiques notamment, la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Par la suite, nous présenterons les différentes techniques que nous avons utilisées pour caractériser à la fois les couches minces et les nanofils. A l'échelle de l'ordre de micromètre, le MEB avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) contribue à la caractérisation morphologique et à l'analyse chimique des dépôts de couches minces de Mn-Bi et des nanofils. A l'échelle nanométrique, nous avons fait appel une méthode de caractérisation à haute résolution, qui est la microscopie électronique à balayage à effet de champs (MEB-FEG). Elle constitue une technique d'analyse plus efficace et informative pour l'étude de nanomatériaux. Pour la caractérisation structurale de nos dépôts, nous avons utilisé la diffraction des rayons X dont dispose l'équipe du CMTC de Grenoble INP.

II.2 Techniques d'élaboration

II.2.1 Dispositifs de mesures électrochimiques

Comme toute technique d'analyse, l'électrochimie requiert un dispositif expérimental bien précis et si possible optimisé pour réaliser des mesures fiables. Ce dispositif comprend une partie électronique : le Potentiostat-Galvanostat qui sert à imposer et à contrôler les variables électriques (potentiel, courant, régime électrique). Il comprend également la partie chimique en contact avec les espèces à transformer (cellule, électrode, jonctions). Dans ce qui suit, nous allons décrire brièvement les caractéristiques de fonctionnement des différents éléments de cet appareillage.

II.2.1.1 Potentiostat-Galvanostat

Le dispositif de mesures électrochimiques (fig.II.1) est constitué d'un Potentiostat - Galvanostat EGG modèle 273 A. Ce dernier est relié à un micro-ordinateur grâce à une interface GPIB (IEEE). La cellule d'électrolyse est connectée au Potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre. L'acquisition des données s'effectue à l'aide du logiciel Power Suite.

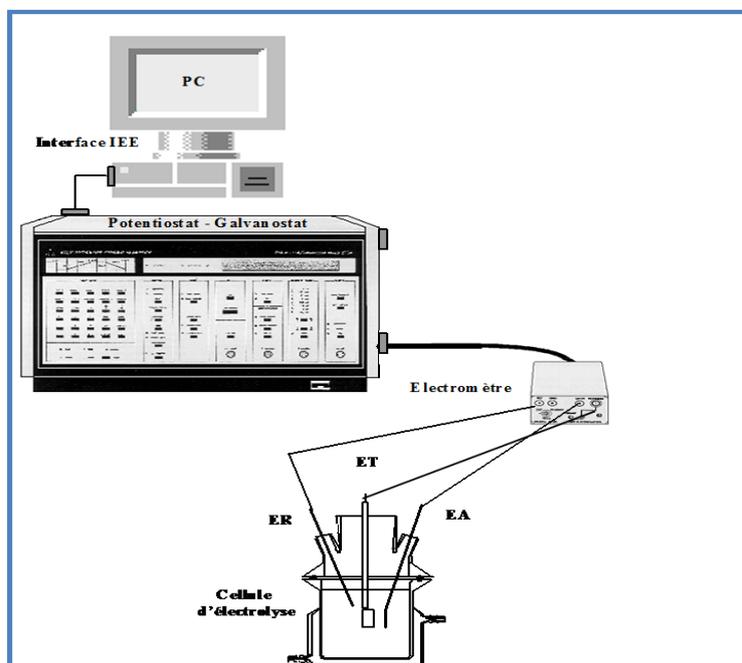


Fig. II.1 Dispositif de mesures électrochimiques

II.2.1.2 Cellule d'électrolyse

Les différentes mesures électrochimiques effectuées dans la présente thèse ont été menées dans une cellule d'électrolyse classique, à trois électrodes. Le récipient est en verre pyrex, de volume de 250 ml, à double paroi. Ceci permet à l'aide d'un thermostat de travailler à une température constante et contrôlée. Le couvercle est composé de cinq orifices, dont trois servent pour l'entrée des trois électrodes. Les deux autres orifices sont réservés à l'entrée et à la sortie de gaz (azote ou argon). Ce dernier permet de travailler en milieu désaéré. La figure II.2 montre le schéma d'une cellule d'électrolyse.



Fig.II.2 Cellule électrochimique et couvercle à plusieurs orifices

II.2.1.3 Les électrodes

D'une manière générale, un processus électrochimique se fait à l'aide d'un dispositif à trois électrodes constitué d'une électrode de travail, d'une électrode de référence et d'une contre électrode. Dans ce qui suit, nous présentons un aperçu sur les principales caractéristiques de chaque type d'électrode.

a-Electrode de travail

Ce type d'électrode est le siège d'une réaction électrochimique. En effet, lorsqu'il s'agit d'un processus d'électrodéposition de métaux ou d'alliages métalliques, elle porte couramment le nom de la cathode. Elle constitue le site d'échange entre les électrons et les

espèces électro actives. Elle est généralement constituée de métaux nobles, notamment, l'or, le platine, l'argent, le cuivre, la particularité de ces métaux réside dans le fait qu'ils ne sont pas oxydable dans l'eau (quel que soit le pH) et qu'ils présentent une conductivité électronique élevée. Dans notre cas, nous avons utilisé trois types d'électrode de travail :

-Embout en carbone vitreux : ce type d'électrode est utilisé essentiellement pour les mesures voltampérométriques via une électrode à disque tournant (fig.II.3) afin de mettre en évidence la cinétique du dépôt de chaque élément pris séparément ainsi que celle du système Mn-Bi. Le but recherché est de pouvoir déterminer le potentiel auquel démarre le dépôt de chaque métal ainsi que celui du système binaire.

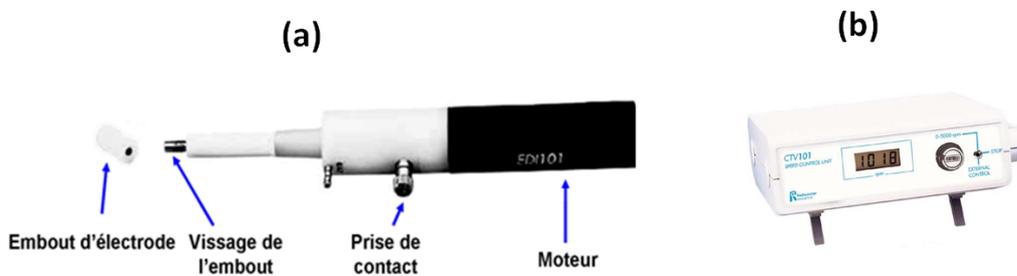


Fig. II.3 Electrode tournante EDI 101 et l'électrode en carbone vitreux avec une surface active de 0.196 cm^2 (a), unité de contrôle de la vitesse de rotation (b)

-Substrat Cu/Si : après avoir fixé les conditions optimales de dépôt à travers les mesures voltampérométriques, nous avons utilisé les substrats Cu/Si pour effectuer des dépôts de couches minces de Mn-Bi. Ces substrats ont été préparés par voie physique (pulvérisation cathodique). En effet, on part d'un substrat de silicium sur lequel on dépose une fine couche de cuivre. Ces substrats, nous ont été fournis par le CEA de Grenoble.

-Les membranes d'alumine nanoporeuses : ce type de structure est destiné plus précisément à élaborer un réseau de nanofils de système Mn-Bi. Etant donné que ces membranes présentent un caractère non conducteur, leur métallisation, au préalable, s'impose. A cet effet, une fine couche d'or ou d'argent de l'ordre de 150 \AA est déposée par pulvérisation cathodique. La préparation et la caractérisation de ces membranes ont fait l'objet de la première partie de cette thèse (voir chapitre III).

De point de vue expérimental, il est primordial de contrôler l'état de surface de ces électrodes en vue de réaliser des mesures électrochimiques fiables. En effet, la cinétique de la réaction électrochimique est fortement dépendante de cet état de surface. Dans le cas le plus courant, cela passe par plusieurs étapes préliminaires. En effet, les électrodes de travail sont soigneusement décapées dans une solution d'acide nitrique à 30% puis dégraissées à l'éthanol sous ultrason, ensuite rincées à l'eau bi-distillée et enfin séchées et introduites immédiatement dans le bain d'électrolyse.

b- Contre électrode : elle est considérée comme anode lors du dépôt sur la cathode. Elle est composée d'un fil de platine immergé dans une allonge, munie d'un verre fritté et remplie d'électrolyte support. Ce type d'électrolyte est exempt d'espèces électroactives (Mn^{2+} et Bi^{3+}), ces derniers ont été remplacés par les ions ammonium d'une façon à avoir la même force ionique sensiblement équivalente à celle du bain d'électrolyse. L'ensemble constitué du fil de platine et de l'allonge présente en fait le compartiment anodique. Le positionnement de ce dernier doit être parallèle à l'électrode de travail afin de permettre une bonne répartition de lignes de courant, ce qui favoriserait l'obtention de dépôts plus uniformes.

c- Electrode de référence : l'électrode de référence est généralement une électrode idéalement non polarisable, qu'elle est caractérisée par un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse. Une condition préalable est donc que le couple redox utilisé dans l'électrode soit un couple rapide (absence de surtension). Elle est utilisée pour servir de référence aux potentiels mesurés. Pour éviter toute contamination de cette électrode, elle est souvent immergée dans une allonge contenant l'électrolyte support et terminée par un verre fritté. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé une électrode au calomel saturé (ECS) (fig.II.4), caractérisée par la chaîne électrochimique suivante :



La réaction mise en jeu est : $Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$

Son potentiel d'équilibre est donné par la relation de Nernst

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{(Cl^-)^2}$$

Le potentiel standard de cette électrode par rapport à une électrode normale à hydrogène est de 0.242 V/ENH. Ce type d'électrode est très utilisé en électrochimie.

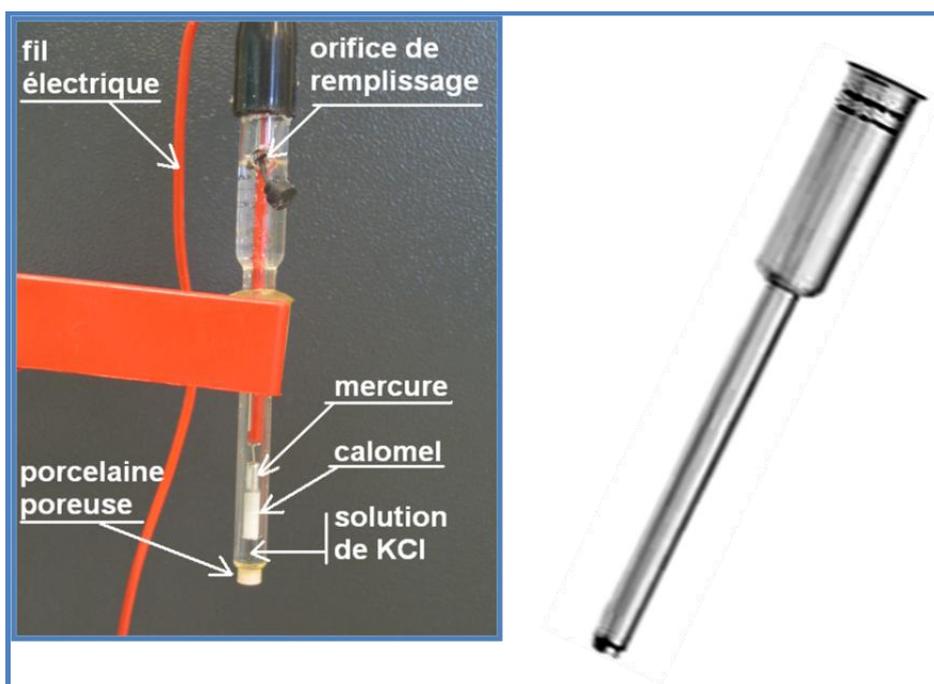


Fig. II.4 Electrode au calomel saturé avec une allonge de protection

Tout au long de ce travail, les potentiels ont donc été mesurés par rapport à cette électrode au calomel saturée.

II.2.2 Méthodes électrochimiques

Pour caractériser le processus électrochimique du dépôt du système Mn-Bi, nous avons utilisé plusieurs méthodes électrochimiques notamment la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

II.2.2.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique très utilisée en électrochimie pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Elle apparaît utile dans le cas des réactions complexes [1]. Elle permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel bien définie. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage en potentiel en fonction du temps et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. La courbe présentant la variation de l'intensité de courant en fonction du potentiel est appelé voltamogramme

(fig.II.5-a). Par convention, on enregistre des courants négatifs dans la partie cathodique et des courants positifs dans la partie anodique des voltammogrammes.

Deux types de voltammogrammes sont susceptibles d'être obtenus selon la nature de l'électrode de travail, la composition de la solution d'électrolyse et le domaine de potentiel exploré : les voltammogrammes dits simples qui présentent un seul pic anodique et un seul pic cathodique et les voltammogrammes dits complexes avec plusieurs pics ou épaulements. La forme des voltammogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimique qui se produisent à l'électrode. Cette méthode permet aussi d'apporter des informations quantitatives sur la réversibilité des réactions et sur la rapidité des réactions électrochimiques. Elle offre également la possibilité d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires. D'une manière plus générale, un voltammogramme est caractérisé par les paramètres suivants :

- La vitesse de balayage V_b (V/s).
- Le potentiel E_i initial de démarrage du balayage en potentiel et qui est le plus souvent le potentiel d'abandon de l'électrode de travail en contact de l'électrolyte (potentiel du système à $i = 0$).
- Le potentiel d'inversion ($E_{\text{vertex } 1}$), qui est la borne où le balayage est inversé. Il permet de limiter les réactions électrochimiques.
- Le potentiel final ($E_{\text{vertex } 2}$), il peut être égal ou différent du potentiel d'abandon.

La voltampérométrie consiste à faire deux balayages. Chaque balayage est caractérisé par une équation bien définie. Le balayage aller est réalisée dans le sens cathodique et obéit à l'équation (eq.II.1) suivante pendant un intervalle de temps compris entre 0 et t_1

$$E(t) = E_i - V_b \times t \quad \text{avec } 0 \leq t \leq t_1 \quad \text{eq.II.1}$$

Pour le balayage retour (balayage dans le sens de l'oxydation des espèces), on peut considérer deux cas :

- Si $E_i = E_{\text{vertex } 2}$ on a l'équation (II.2)

$$E(t) = E_{\text{vertex } 1} + V_b(t - t_1) \quad \text{avec } t_1 \leq t \leq t_2 \quad \text{eq.II.2}$$

- Si $E_{\text{vertex } 2} > E_i$, on considère les deux équations ci-dessous (eq.II.3 et eq.II.4)

$$E(t) = E_{\text{vertex } 1} + V_b(t - t_1) \quad t_1 \leq t \leq t_2 \quad \text{eq.II.3}$$

$$E(t) = E_{\text{vertex2}} + V_b(t - t_2) \quad t_2 \leq t \leq t_3 \quad \text{eq.II.4}$$

II.2.2.2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie fait parti des techniques transitoires apparentes à la voltampérométrie en régime de convection naturelle. Lors de l'étude voltampérométrique, la variation continue du potentiel de l'électrode, en régime (non stationnaire) de convection naturelle, rend difficile l'analyse de la réponse $I = f(t)$. Pour mieux appréhender l'interprétation quantitative de la réponse électrochimique de notre système, on fixe l'une des deux grandeurs électriques contrôlées. Cette technique consiste à imposer une perturbation en potentiel pendant un temps t et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps. Le graphe ainsi obtenu est appelé transitoire courant/temps (fig.II.5-b).

Il faut noter que par rapport à la voltammétrie cyclique, l'utilisation de la chronoampérométrie présente un intérêt certain. En effet, dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle comme c'est notre cas (formation d'un dépôt métallique), Cette technique permet de mettre en évidence les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline. L'analyse de la partie ascendante des transitoires permet de déterminer :

- Le nombre de germes et la cinétique de leurs formations (instantanée ou progressive)
- La nature et la géométrie de la croissance des germes : couche par couche croissance 2D, couche bidimensionnelle puis tridimensionnelle (croissance 2D+ 3D), croissance 3D
- Le contrôle cinétique (transfert de charge ou de masse)
- Le recouvrement des centres de croissance.

Il faut remarquer par ailleurs que l'intégrale $I(t)$, conduit à l'obtention d'un chronocoulogramme $Q = f(t)$ dont l'exploitation présente certains avantages.

du faisceau incident avec la matière provoque par interaction élastique et inélastique, diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétro-diffusés, rayons X, luminescence (Fig.II.6)

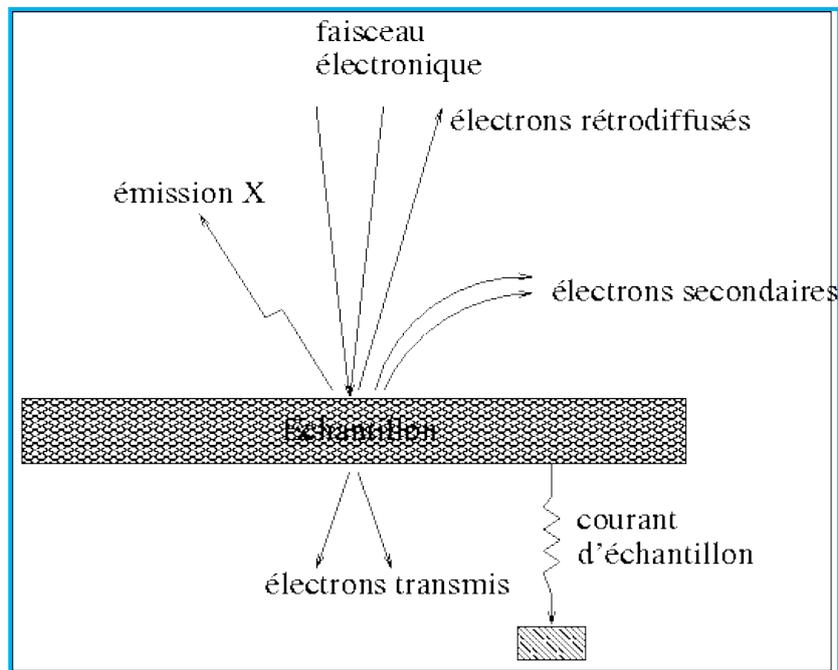


Fig.II.6 Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon

Selon qu'on détecte des électrons ou des rayons X, on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés) et sur la composition du matériau (rayons X).

II.3.1.2 Analyse en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés

Les électrons secondaires ont une faible énergie, vu que le rayonnement primaire a subi une perte d'énergie avant d'exciter les atomes. Ils ne proviennent donc que d'une couche superficielle, de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. Autrement dit, ces électrons résultent d'une profondeur limitée dans le matériau analysé. De ce fait, ils nous renseignent uniquement sur la topographie de la surface.

Par ailleurs, les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui ressortent après une série de diffusion avec changement de trajectoire. En effet, ils sont plus énergétiques que les électrons secondaires. De ce fait, ils proviennent d'une profondeur plus importante dans le matériau. Ils sont très sensibles au numéro atomique Z des éléments constituant le matériau. Les atomes les plus lourds réémettent plus d'électrons que les atomes plus légers. En effet, les phases lourdes apparaissent très claires alors que les phases légères apparaissent plus

sombres. A cet effet, ils sont utiles pour former les images de répartition chimique ou un contraste de l'image renforcés.

Pour détecter l'un des électrons par rapport aux autres, on joue sur la polarité de la grille du détecteur. En effet, le détecteur des électrons secondaires est constitué d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur. Le scintillateur est porté à une tension de 12 KV et il est équipé d'une grille. Pour détecter les électrons secondaires, la grille doit être polarisée positivement (+250 V). Ceci permet en fait d'attirer les électrons secondaires de faible énergie émis dans toutes les directions de l'espace en courbant leurs trajectoires. En revanche, pour détecter les électrons rétrodiffusés, la grille cette fois-ci doit être polarisée négativement (-50 V), de telle façon à repousser les électrons secondaires et à n'admettre que les électrons rétrodiffusés, plus énergétiques.

II.3.1.3 Microanalyse X

L'interaction du faisceau d'électrons de MEB avec la matière provoque le phénomène d'ionisation des atomes cibles, ce qui conduit à l'apparition des transitions électroniques caractéristiques des niveaux profonds des atomes excités et à l'émission des rayons X. C'est pour cette raison que la plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X. Ces derniers permettent de faire l'analyse qualitative et quantitative du matériau analysé.

Ils existent deux types de détecteurs qui permettent de recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact : un détecteur à monocristal qui est utilisé en sélectionnant la longueur d'onde (technique WDS) et un détecteur à diode de silicium dopée de lithium à dispersion d'énergie (technique EDS). Pour nos mesures de la microanalyse X, nous avons utilisé ce dernier type de détecteur.

L'analyse EDS étudie la distribution en énergie des photons émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident dont les électrons ionisent les atomes de l'échantillon. Dans ce cas, des électrons sont éjectés d'une couche interne d'un atome. Ce dernier est dans un état excité, il revient donc à son état fondamental, qui est moins énergétique, par des transitions électroniques (électrons Auger) en libérant l'énergie correspondante sous forme d'un rayonnement X. On obtient un spectre discret de raies dont les énergies sont caractéristiques de l'élément excité par le faisceau d'électron.

II.3.1.4 Microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

D'une manière générale, les nanomatériaux se caractérisent souvent par de faibles dimensions (films minces, nanopoudres, nanotubes, nanofils). Pour pouvoir effectuer une analyse performante de ce type de structure; il est indispensable de faire appel à des techniques à haute résolution, notamment la microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Dans le présent travail, nous avons utilisé le MEB-FEG pour caractériser aussi bien les membranes d'alumine nano poreuse, que des couches minces et des nanofils du système Mn-Bi. Nous avons utilisé un microscope de type Carl Zeiss Ultra 55 dont dispose l'équipe CMTC de l'INP de Grenoble. La figure II.7 illustre une photographie d'un MEB à effet de champ (FEG).

Le MEB-FEG repose sur le même principe que celui du MEB classique néanmoins le type de canon à électron est relativement différent. La qualité des images et la précision analytique que l'on peut obtenir avec un MEB requièrent que la tache électronique sur l'échantillon soit à la fois fine, intense et stable. Une forte intensité dans une tache la plus petite possible nécessite une source « brillante ». L'intensité ne peut être stable que si l'émission de la source l'est également. Le principe du canon à effet de champ est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est traité par la colonne électronique qui en fait une sonde fine balayée sur l'échantillon.

Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2000 à 7000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense, de l'ordre de $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. L'analyse effectuée dans ce cas présente une meilleure résolution.



Fig.II.7 Photographie d'un microscope électronique à balayage FEG-SEM

II.3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation de la structure cristalline d'un matériau donné. Son principe de base repose sur la diffusion élastique du rayonnement X par un matériau cristallin. Dans la technique θ - 2θ , un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ arrive sur l'échantillon en faisant un angle θ avec une famille de plans réticulaires d'indices hkl . On a diffraction lorsque la relation de Bragg ci-dessous est vérifiée.

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad \text{eq.II.5}$$

Où d : la distance entre deux plans réticulaires

θ : angle d'incidence des rayons X

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde de diffraction

Un détecteur de rayons X dont l'axe fait un angle 2θ avec le faisceau incident, reçoit le faisceau diffracté et permet de mesurer son intensité (Fig.II.8).

Le traitement des spectres de diffraction s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données de fiches ASTM faisant correspondre les distances interréticulaires aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines ainsi présentes dans le matériau. Dans le présent travail, les mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque PANalytical dont dispose l'équipe CMTC de l'INP de Grenoble. Les différentes analyses structurales ont été mesurées avec une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de $1,54056 \text{ \AA}$. Notons que cette technique d'analyse a été appliquée aussi bien pour les couches minces de Mn-Bi que pour les nanofils mais avec un temps d'acquisition relativement prolongé compte tenu de la faible quantité de matériau à analyser.

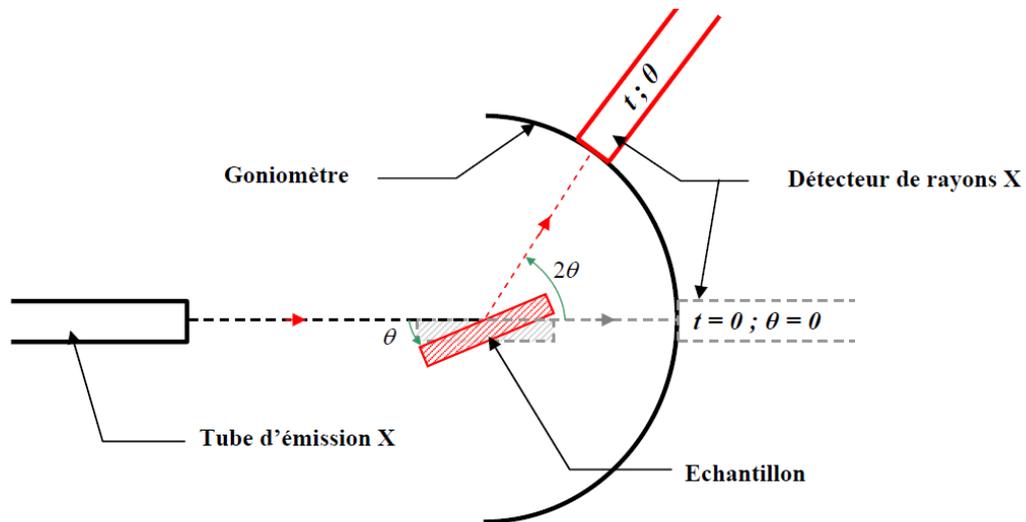


Fig.II.13 Schéma montrant le fonctionnement d'un diffractomètre

II.4 Bibliographie

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, Ed MASSON, Paris, (1983).
- [2] J. P. Eberhart, « *Analyse structurale et chimique des matériaux* » 2^{ème} Edition Dunod. (1997).

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DES MEMBRANES D'ALUMINE NANO-POREUSES

III.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la préparation et à la caractérisation des membranes d'alumine nanoporeuses. Dans un premier temps, nous présentons les propriétés principales de la couche d'alumine suivie d'un bref aperçu sur le contexte historique de l'anodisation électrochimique de l'aluminium. Dans un second temps, nous décrivons la technique d'anodisation électrochimique de l'aluminium. Il serait également question de présenter la procédure expérimentale ainsi adoptée pour synthétiser les membranes d'alumine. Nous exposerons par la suite l'ensemble des résultats relatifs à l'influence des conditions expérimentales sur la morphologie, l'épaisseur et la taille des pores des différentes membranes ainsi synthétisées. L'objectif principal de ce chapitre est la fabrication de membranes d'alumine servant par la suite comme support pour la croissance de nanofils de Bi et du composé Mn-Bi.

III.2 Propriétés de l'alumine

L'alumine, de formule Al_2O_3 , est un matériau présentant plusieurs propriétés intéressantes notamment une bonne tenue mécanique à haute température, une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure, une grande résistivité électrique et une inertie chimique importante. De ce fait il trouve une large utilisation dans des domaines très variés : Applications mécaniques, applications dans les barrières thermiques, protection à haute température, domaine médical, domaine électronique...etc). Le tableau 1 illustre ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques [1].

L'alumine à l'état naturel est considérée comme amorphe, sa cristallisation n'intervient qu'entre 700 et 800°C. Les diagrammes obtenus suite aux traitements à des températures supérieures à 800°C permettent par ailleurs d'identifier les différentes formes d'alumine cristallisées (structure rhomboédrique, structure cubique compact-type spinelle AB_2O_4 [2]). Certaines phases sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que d'autres ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des alcalins [3].

Propriétés physiques	
Masse volumique (g/cm ³) ρ	3,9
Poids moléculaire (g/mole) M	102
Propriétés mécaniques	
Dureté (GPa)	21
Module d'Young (GPa) E	300-400
Coefficient de poisson	0,25
Résistance à la flexion (MPa)	380
Ténacité (MPa.m ^{1/2}) K _{1C}	2-3
Propriétés électriques	
Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.m)	> 10 ¹²
Constante électrique	9-10
Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20
Propriétés thermiques	
Chaleur spécifique (J/K.kg) C _p	900
Conductivité thermique (W/m.K) à 20°C / 500°C	26-35 / 10-15
Coefficient de dilatation linéaire (K ⁻¹) de 20 à 1000 °C	8-9 x 10 ⁻⁶
Point de fusion (°C)	2050
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	1,76

Tableau 1 : Propriétés physiques de l'alumine

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles d'un matériau. Ils rendent possible l'utilisation des matériaux traditionnels dans la plupart des technologies de pointe : les alliages d'aluminium dans la construction aéronautique, par exemple. Ces procédés sont nombreux et ils font intervenir des phénomènes très variés de la physique et de la chimie : électrochimie, métallurgie, mécanique, optique...

De nombreuses techniques permettent de réaliser des revêtements d'alumine plus ou moins épais (de la monocouche à plusieurs micromètres). On peut citer entre autre :

- Réaction électrochimique: anodisation de l'aluminium
- Sol-gel: spincoating et dip-coating
- FSP (flame spray pyrolysis) ; LFS-liquid flame spraying
- Projection thermique
- CVD (chemical vapour deposition)
- FACVD (flame-assisted chemical vapour deposition)
- PACVD (plasma assisted chemical vapour deposition)
- PVD (physical vapour deposition)
- IMS (ionized magnetron sputtering)
- IBAD (ion beam assisted deposition), sur un substrat métallique, céramique ou polymère.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous allons nous focaliser sur la technique de type réaction électrochimique (anodisation de l'aluminium).

III.3 Contexte historique de l'anodisation de l'aluminium

L'aluminium à l'état naturel se recouvre spontanément d'une couche d'alumine superficielle suite à l'action du dioxygène de l'air sur ce métal. Cette couche atteignant généralement 2 à 4 nm, joue un rôle important dans le bon comportement du métal vis-à-vis de la tenue à la corrosion. En revanche, sous certaines conditions, cette couche naturelle est sujette à une détérioration. Il est possible de renforcer l'action protectrice de cet oxyde naturel en le formant par un procédé électrolytique appelé couramment anodisation de l'aluminium. La couche d'alumine obtenue dans ce cas est plus épaisse que celle formée spontanément.

L'anodisation de l'aluminium et ses alliages est aujourd'hui largement utilisée pour son application très vaste dans l'industrie. Elle permet, suivant les propriétés recherchées,

d'améliorer la tenue à la corrosion, d'isoler électriquement ou thermiquement le substrat d'aluminium. La porosité présente dans la majorité des films anodiques permet également la coloration de la pièce d'aluminium (ou application de peinture) et peut également servir de base d'accrochage à des dépôts ultérieurs (dépôt électrochimique sous forme de nanofils).

III.3.1 Mécanisme de formation des couches anodiques

L'aluminium immergé dans un milieu aqueux et sous l'action d'un courant électrique, peut engendrer la formation d'une couche d'oxyde à sa surface. En revanche, le type de l'anodisation dépend fortement de la nature du milieu. En particulier, selon l'action dissolvante du milieu, on obtient des couches anodiques à caractère barrière ou à caractère poreux [4].

a- Anodisation de type barrière

Ce type d'anodisation a eu lieu dans un électrolyte qui n'a pas d'action dissolvante sur le métal, ni sur son oxyde. Ces électrolytes sont généralement à base d'acide borique, d'acide tartrique, d'acide citrique, de carbonates de sodium, de phosphates de sodium,...etc. Sous une tension donnée, l'évolution de la densité de courant en fonction du temps montre une chute brutale de l'intensité et qui tend vers une valeur nulle à la fin du processus (fig.III.1).

Dans ce cas, les produits de la réaction sont essentiellement insolubles dans l'électrolyte et forment un film de type barrière très adhérent sur l'aluminium. En effet, sous l'action du courant, les espèces Al^{3+} , O^{2-} et OH^- sont transportés à travers la couche, et la croissance du film se réalise à l'interface métal/oxyde, avec incorporation dans la couche d'oxyde formée des anions issus de l'électrolyte en fonction du milieu utilisé à l'interface oxyde / solution. A partir d'une certaine durée d'anodisation, la résistance électronique est tellement importante que la densité de courant à l'interface oxyde /aluminium devient nulle et donc la croissance de la couche s'arrête. Une diminution rapide de l'intensité de courant est alors observée (fig.III.1). On forme ainsi une couche compacte, isolante, exempte de porosité et relativement mince (Fig.III.2 a). Néanmoins le caractère barrière n'est réellement valable que sur de l'aluminium de haute pureté. Dans le cas contraire, le courant résiduel est non nul en raison des impuretés du métal qui provoquent des défauts dans l'oxyde.

b- Anodisation de type poreux

Dans ce cas, l'électrolyte choisi possède une action dissolvante sur le métal ou sur son oxyde (milieu acide ou alcalin). Le processus d'évolution de la couche anodique relève d'une compétition entre deux phénomènes :

- L'élaboration d'oxyde sous l'action du courant électrique.
- La dissolution chimique de la couche

Plusieurs modèles et théorie ont été proposés pour expliquer la croissance et la morphologie des couches poreuses. En 1953 Keller [5] fut le premier à proposer un modèle de la structure des films anodiques poreux obtenus sur un substrat d'aluminium.

Dès la mise sous tension, une couche barrière se forme à la surface ; cette couche possède des propriétés similaires à celles de type barrière et sa formation se traduit par un pic initial de courant. Au moment où l'intensité décroît, la dissolution chimique de l'oxyde commence en de nombreux points. Pendant que l'oxyde croît sous l'action du courant, un processus transitoire voit la naissance dans l'alumine de nombreuses microporosités et irrégularités dont certaines seulement vont évoluer vers la structure poreuse finale figure III.2.

La croissance poreuse prend par la suite un caractère permanent sous tension constante, ce qui permet d'aboutir à la structure hexagonale de l'alumine (fig. III.3). Dans ce modèle, le film anodique est constitué de deux parties distinctes : la couche barrière, située à l'interface avec le substrat et la couche poreuse qui est localisée au contact de l'électrolyte. Cette dernière est composée de plusieurs cellules unitaires identiques, traversées en leur centre par des pores et organisées de façon hexagonale. L'épaisseur du film anodique correspondant majoritairement à celle de la couche poreuse, n'est pas infinie, un équilibre tendant à s'établir entre la formation du film et sa dissolution chimique par le bain. Les épaisseurs maximales varient en fonction des électrolytes utilisés et des conditions opératoires, et sont en fait ajustées en pratique en fonction des propriétés finales recherchées pour une application donnée.

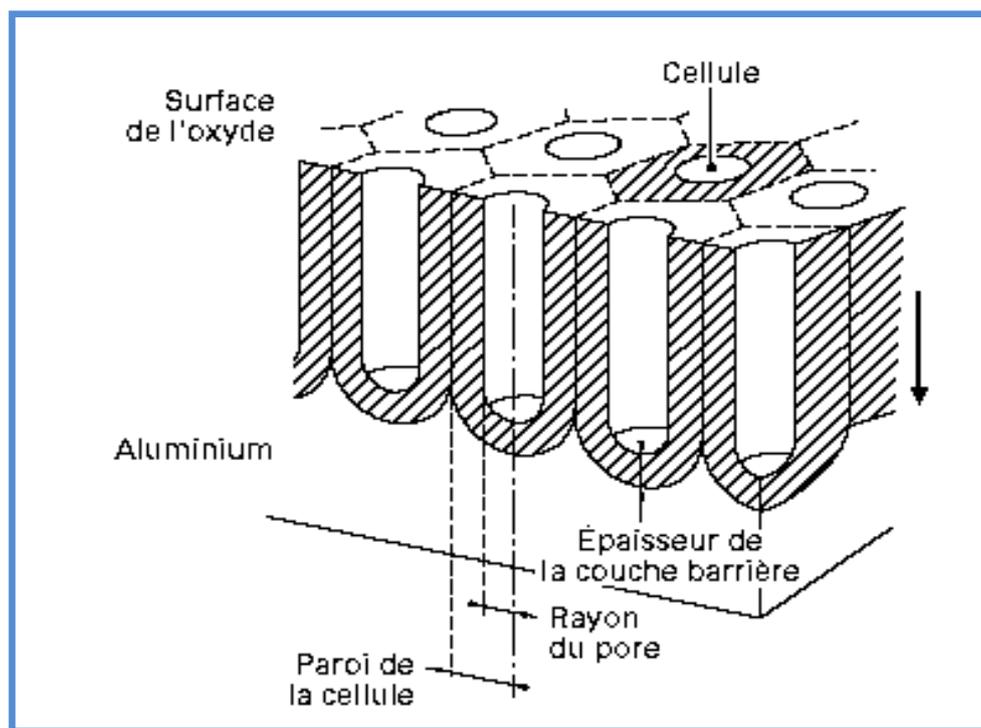


Fig.III.3 Schéma de la structure d'une couche poreuse d'oxyde d'aluminium

Cette porosité est usuellement expliquée par l'interaction, durant l'anodisation entre le film anodique et l'électrolyte. Actuellement de nombreux types d'électrolytes sont proposés dans les travaux de recherche. Les électrolytes les plus utilisés sont des solutions aqueuses à base d'acide chromique, sulfurique, oxalique, phosphorique ou encore borique suivant les applications. Une très vaste littérature est disponible décrivant les différents aspects de l'oxydation anodique de l'aluminium incluant la croissance, la structure, la morphologie et les propriétés des films. Mais la complexité des processus et la corrélation entre les paramètres imposés et leurs impacts sur les propriétés des films anodiques en font un sujet d'étude toujours actuel.

Dans ce qui suit, nous présenterons un aperçu sur les différents travaux effectués jusqu'à présent sur l'élaboration de membranes d'alumine nanoporeuses.

III.3.2 Synthèse bibliographique des travaux effectués sur l'anodisation

Depuis plusieurs années, un nombre intense de travaux de recherche a été axé sur l'anodisation électrochimique de l'aluminium dans le but non seulement de mettre à profit le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde Al_2O_3 mais aussi d'optimiser des conditions

expérimentales déjà existantes et d'envisager des procédés rapides et efficaces donnant des membranes performantes pour les différentes applications souhaitées.

En 1989, R. C. Furneaux [6] décrit le mécanisme de croissance des pores auto-organisés lors de l'anodisation de l'aluminium dans des solutions d'acide appropriées ; il s'est intéressé plus précisément à l'élimination de la couche barrière par la méthode potentiométrique. Il a été constaté, qu'à la fin du processus d'anodisation, la diminution progressive du potentiel jusqu'à la valeur zéro a pour effet une diminution de la hauteur de la couche barrière, ceci a permis d'isoler partiellement la couche d'oxyde de l'aluminium restant. Cependant cette méthode reste limitée vue qu'elle requière une solution d'acide pour laquelle on applique des tensions d'anodisation très élevées (supérieur à 100 V). Dans ce cas la solution d'acide phosphorique a été retenue comme électrolyte de choix.

Par la suite, W.R. Rigby [7] a suivi le même protocole expérimental que celui proposé en [6]. Dans ce cas, il a pu montrer clairement comment s'affranchir de la couche barrière en faisant diminuer le potentiel dans le même électrolyte où l'anodisation a eu lieu. Les résultats de l'analyse morphologique ont montré que la diminution progressive du potentiel, entraîne une perforation de la couche barrière. Ce qui a permis d'établir un contact électrique entre la couche d'oxyde formée et l'aluminium restant. Un tel résultat est très intéressant de point de vue électrochimique, car, la membrane d'alumine devient conductrice. A priori, elle sera plus intéressante en tant que support pour un dépôt de réseau de nanofils par voie électrochimique. Le schéma suivant présente les différentes étapes permettant d'éliminer la couche barrière.

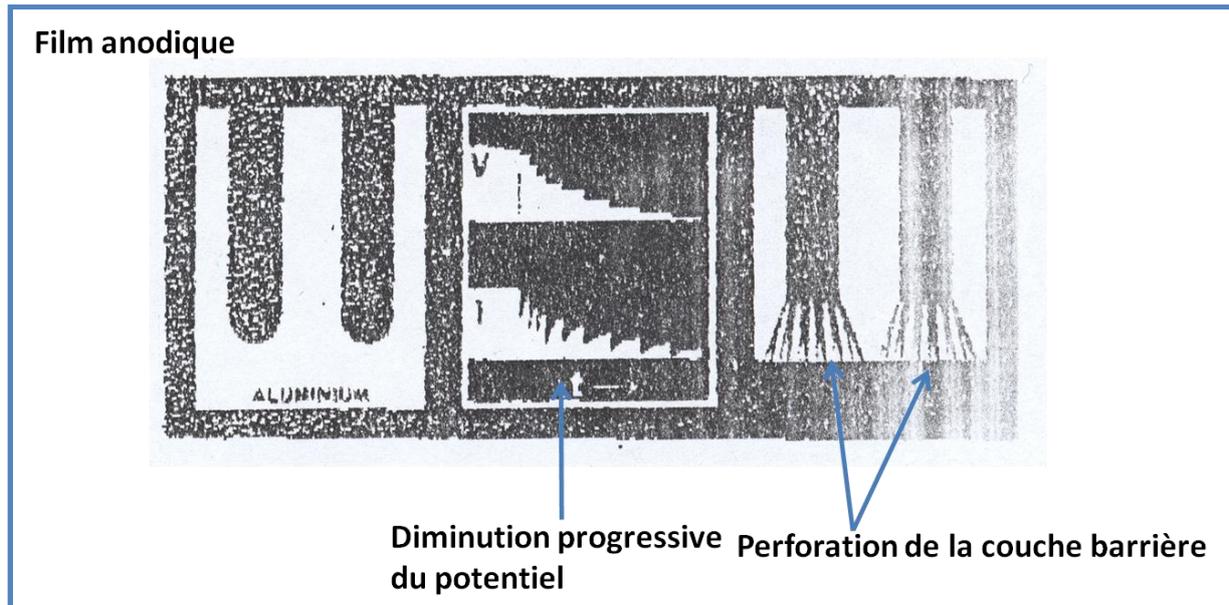


Fig.III. 4 *Elimination de la couche barrière par application d'un potentiel [7]*

De nombreux travaux portant sur l'élaboration de membranes d'alumine nanoporeuses ont été poursuivis et essentiellement basés sur deux procédés d'élaboration ; il s'agit, d'une part de la technique de lithographie couramment, appelée la nano-indentation et , d'autre part, du procédé de double anodisation. Masuda fut le premier à employer ces deux procédés [8-10]. En effet, dans les deux cas, le principe est identique et consiste à marquer le substrat de motifs organisés afin d'y faire croître une structure ordonnée.

Le principe de la technique lithographie repose sur l'utilisation d'un tampon à partir duquel on fait apparaître des trous uniformes sur la surface de l'aluminium. Pour se faire, une matrice en carbure de silicium doit être préalablement réalisée. Celle-ci est ensuite appliquée sur le substrat au moyen d'une presse. Une fois indentée, le substrat est directement anodisé dans un électrolyte d'acide (acide oxalique). Cette technique permet, en changeant les écarts et la configuration des pointes de la matrice, de réaliser des films organisés sans défaut, composé de cellules hexagonales mais également carré [10]. La figure 5 suivante, schématise les différentes étapes du procédé de la nano-indentation.

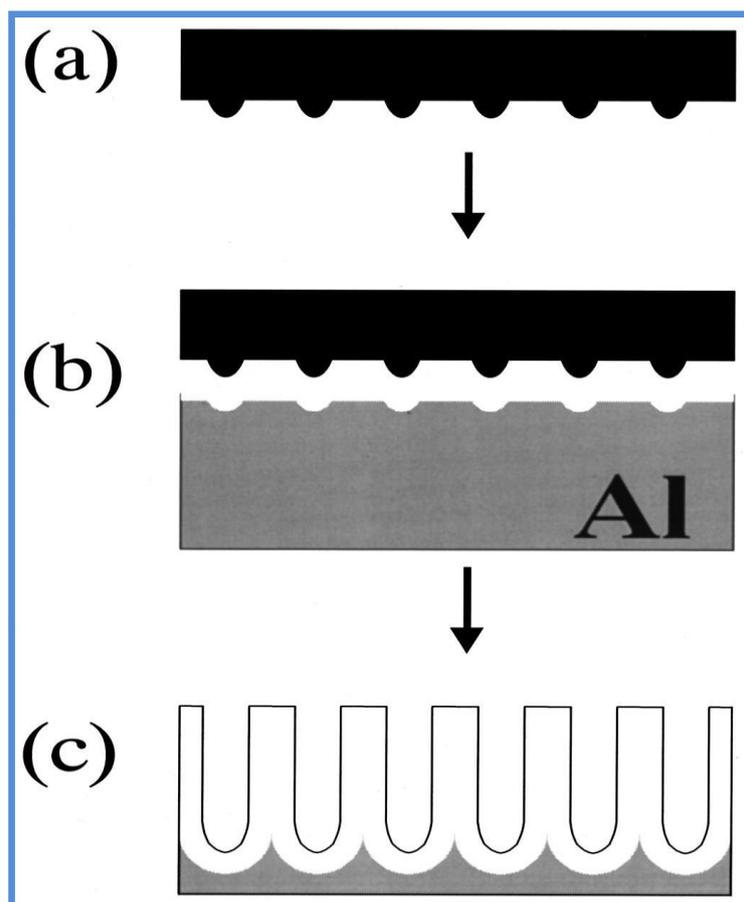


Fig.III.5 Schéma illustrant le principe de la technique lithographie [10]

- a) Moule SiC présentant des motifs hexagonaux
- b) Indentation de l'aluminium
- c) Film d'alumine poreux résultant de l'anodisation dans l'acide oxalique

La tension de 40 V a été sélectionnée comme une valeur optimale pour laquelle la structure d'alumine ainsi obtenue est la plus ordonnée. Pour des tensions différentes de 40 V, les structures d'alumine obtenues présentent les défauts d'arrangement. Un résultat similaire a été publié dans d'autres travaux [11,12]. Cependant, la technique de lithographie reste limitée et de moins en moins utilisée vu qu'elle est onéreuse, très délicate et difficile à mettre en œuvre.

Sachiko et al [13] a étudié l'anodisation de l'aluminium dans une solution d'acide phosphorique, tout en s'affranchissant de la technique de lithographie. Cet électrolyte requiert des tensions d'anodisation très élevées (> 100 V). Le problème majeur de ce type de solution réside dans la difficulté de maintenir le processus d'anodisation très longtemps. En effet, l'application des tensions élevées dans une solution triacide engendre un fort

dégagement d'hydrogène et la température de la peut aller jusqu'à l'ébullition, ce qui provoque par conséquent un craquage dans les films poreux ainsi synthétisés. Le diamètre des pores obtenus dans ces conditions varient de 300 à 500 nm. La hauteur de la couche barrière semble avoir une très faible épaisseur comparativement aux membranes obtenues dans l'acide oxalique et dans l'acide sulfurique, car la durée d'anodisation dans ce cas est relativement courte. L'inconvénient d'un tel électrolyte réside dans le fait que l'anodisation se fait à des densités de courant relativement élevées d'où des vitesses de croissance des pores importantes, ce qui conduit souvent à des craquages du film d'alumine. En conséquence, sa structure est plus au moins ordonnée.

O.Jessensky et al [14] a étudié l'influence des conditions expérimentales sur le mécanisme de formation de la couche d'oxyde d'aluminium. Il faut noter dans ce cas, que l'aluminium anodisé a subi au préalable un traitement thermique à 500°C pendant 1h. Les résultats obtenus ont montré que l'agitation de la solution, le potentiel d'anodisation et la température du bain influent considérablement sur le processus l'anodisation. Il s'est avéré qu'une meilleure auto organisation des pores est obtenue à 40 V pour des températures assez basses et dans une solution maintenue sous agitation régulière. Par ailleurs, l'agitation favorise la régénération de l'électrolyte à l'interface métal/solution.

Plusieurs années plus tard, S. Shingubara [15] s'est intéressé à l'anodisation de l'aluminium dans un électrolyte mixte dont la proportion est de (1 :1) en volume d'acide oxalique et acide sulfurique. Les résultats obtenus ont révélé une très bonne régularité au niveau de l'arrangement des nanopores comparativement à l'anodisation effectuée dans chaque électrolyte pris séparément. Il est aussi à noter que le diamètre des pores et la porosité ont des valeurs intermédiaires par rapport à celles obtenues dans chaque acide étudié individuellement. Ainsi le temps d'anodisation est relativement court.

Récemment, une grande majorité d'auteurs utilise la technique de double anodisation, inventé par Masuda [8], pour l'élaboration de membranes d'alumine nanoporeuses. Cette technique a fait l'objet de plusieurs travaux [16-19] et demeure d'ailleurs jusqu'à présent la plus exploitée car elle donne des résultats très intéressants. Les membranes d'alumine synthétisées dans ce cas trouvent une large application et elles sont activement exploitées dans le domaine de l'élaboration de nanomatériaux [20-27]

Les différentes solutions d'acide proposées dans la littérature (l'acide oxalique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique) permettent d'obtenir des structures

ordonnées de l'alumine. Les premiers films ordonnés ont été obtenus par Masuda [8] dans une solution d'acide oxalique. Les cellules obtenues dans ce cas ont des dimensions assez larges. Le même auteur élaborait des structures présentant des cellules de plus faibles dimensions en utilisant une solution d'acide sulfurique et aussi des cellules très larges en utilisant de l'acide phosphorique [18]. Par la suite, l'acide oxalique demeure l'électrolyte le plus utilisé dans de nombreux travaux consacrés à l'anodisation de l'aluminium. Les paramètres initialement proposés par Masuda ont été confirmés et optimisés. Cependant, chaque électrolyte possède une gamme de tension bien définie pour laquelle l'obtention de la structure ordonnée de l'alumine est possible (de 20V à 80 V pour l'acide oxalique, de 20V à 25 V pour l'acide sulfurique et de 150V à 195 V pour l'acide phosphorique) et pour chaque bain l'organisation est optimale pour une tension bien précise (25V en bain sulfurique, 40V en bain oxalique et 195V en bain phosphorique). Très récemment, Li Yi en 2008 [19] a montré qu'il est possible d'élaborer des membranes d'alumine ordonnées dans une solution d'acide oxalique à des potentiels très élevés dépassant les 100 V. Cette anodisation à fort voltage est rendue possible grâce à l'ajout d'une bonne quantité d'alcool dans l'acide oxalique. Cet additif a permis en effet, non seulement d'éviter le craquage de la couche d'oxyde mais aussi de maintenir le processus assez longtemps à une température très basse (-114.3°C). Les membranes obtenues dans ces conditions ont révélé des pores très larges et les distances interpores varient d'une façon linéaire avec le potentiel d'anodisation. Les valeurs ainsi mesurées sont 257 nm, 346 nm, 353nm et 371nm pour des potentiels de 115 V, 155 V, 160 V et 170 V respectivement.

III.4 Elaboration des membranes d'alumine

III.4.1 Préparation de surfaces d'aluminium

La préparation des membranes d'alumine nanoporeuse passe par plusieurs étapes. L'utilisation de substrat d'aluminium très pur (99,999) est une condition cruciale pour obtenir la structure nanoporeuse d'alumine.

La préparation d'une surface de bonne qualité se fait en plusieurs étapes. Les plaquettes d'aluminium sont d'abord décapées dans un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide phosphorique et d'acide fluorhydrique à 60 °C en vue d'enlever les impuretés superficielles issues du découpage. En suite, l'aluminium subit un polissage mécanique en utilisant du papier abrasif selon plusieurs granulométries (1000 ; 1200 et 4000) puis de l'alumine et de la pâte diamanté (1µm). Afin de délimiter les surfaces à anodiser et de faire un éventuel électropolissage, les plaquettes d'aluminium d'une surface de 1 cm² ont été collées

sur des substrats en cuivre à l'aide de la laque d'argent puis enrobé avec de la résine inerte chimiquement qui assure également l'isolation du contact électrique vis-à-vis des électrolytes.

Avant toute anodisation, les substrats d'aluminium subissent un polissage électrochimique dans un mélange éthanol / acide perchlorique (4 :1) à une température de 0°C. Cette étape permet de nettoyer les impuretés provenant du polissage mécanique. Les surfaces ainsi obtenues sont de très bonne qualité (aspect miroir) fig.III.6

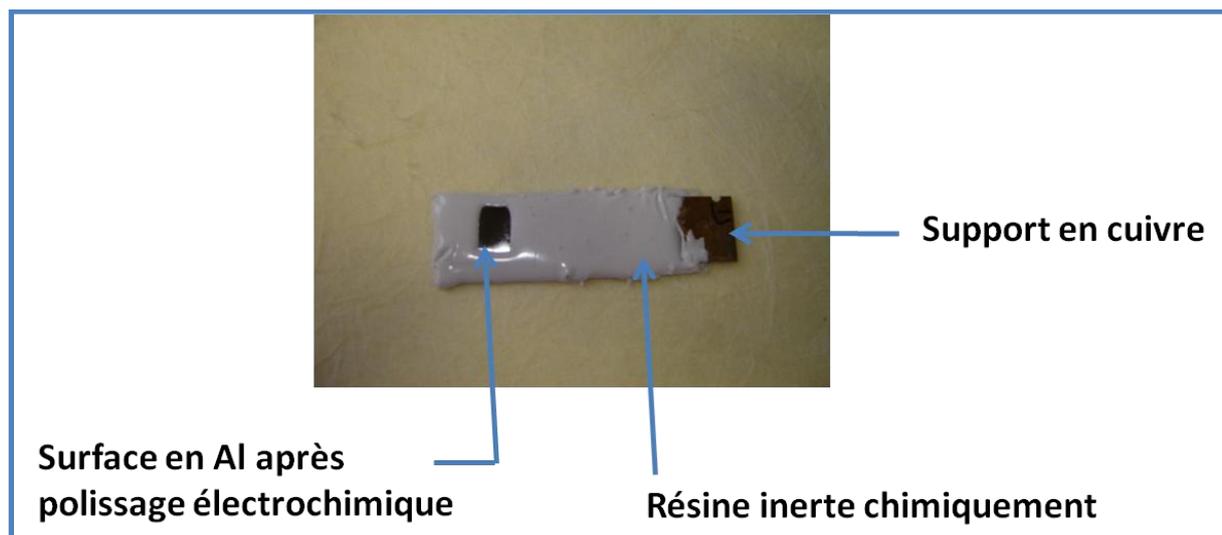


Fig.III.6 Plaquette en Al électropolie montée sur un support en cuivre, échantillon prêt pour une anodisation

A partir de cette étape, les substrats d'aluminium sont prêts à être anodisés dans un milieu acide en appliquant des potentiels appropriés. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé deux types de solution acide oxalique 0,5M et acide sulfurique 1 M.

III.4.2 Processus de double anodisation de l'aluminium

Le processus d'anodisation électrochimique de l'aluminium a été effectué dans une cellule d'électrolyse simple, à double paroi, constituée d'une contre électrode en platine et d'une électrode de travail en aluminium. L'application d'un potentiel d'anodisation a été effectuée par l'intermédiaire d'une source d'alimentation stabilisée (fig.III.7). L'anodisation électrochimique a été réalisée dans une solution d'acide oxalique 0,5 M et dans une solution d'acide sulfurique 1 M pour plusieurs potentiels d'anodisation. Le maintien de la température à 10 °C tout au long de l'anodisation a été assuré par l'intermédiaire d'un cryostat de type Couling System [F-12-ED].

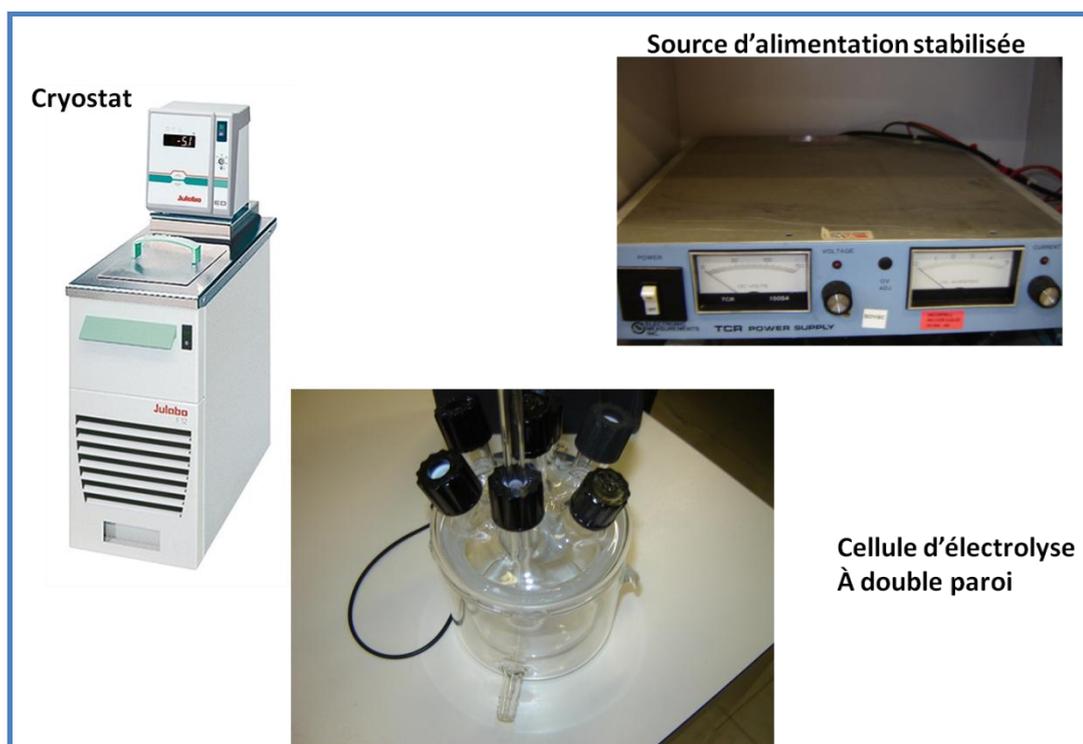
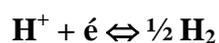


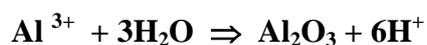
Fig.III.7 Montage expérimental de l'anodisation électrochimique de l'aluminium

Les réactions mises en jeu lors de l'anodisation électrochimique de l'aluminium sont :

A la cathode en platine (-), les ions H^+ de la solution acide sont réduits en gaz d'hydrogène (H_2 qui se dégage) :



A l'anode (+), les atomes d'aluminium sont oxydés en ions Al^{3+} qui réagissent avec l'eau pour former l'alumine. Une partie de l'alumine formée est dissoute par l'acide.



La figure III.8 suivante présente les différentes étapes permettant d'obtenir des membranes d'alumine de bonne qualité en utilisant le procédé de double anodisation proposé par Masuda [9].

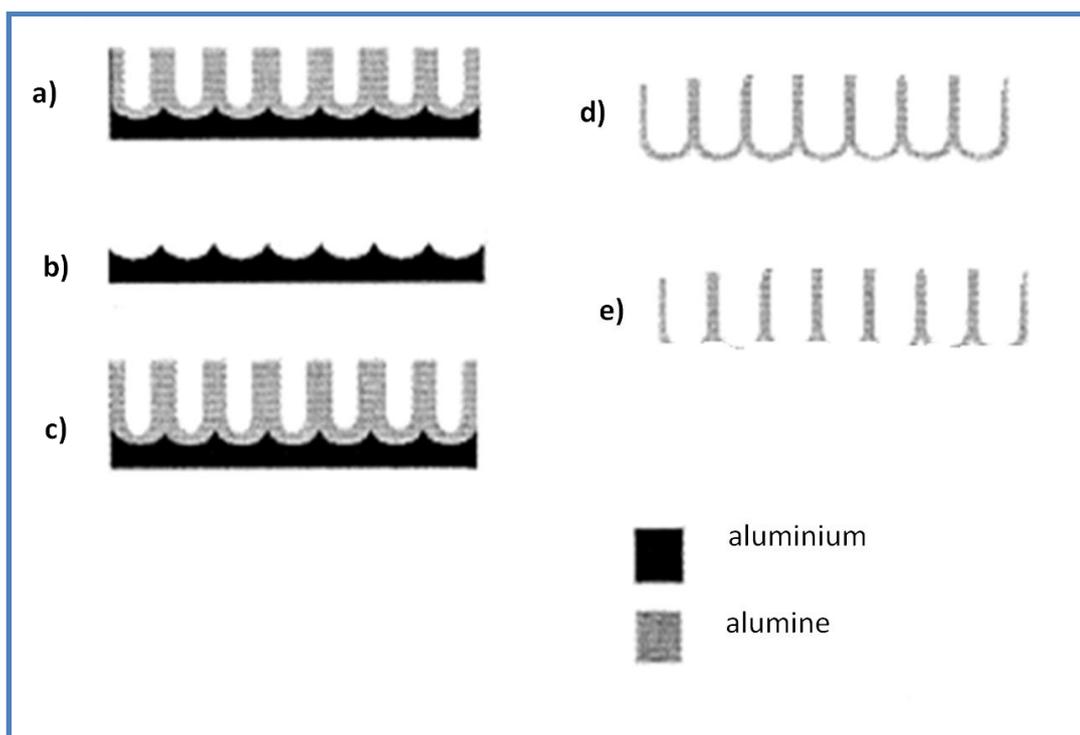


Fig.III. 8 Différentes étapes permettant la synthèse de membranes d'alumine nanoporeuses selon le procédé double anodisation [9]

L'étape a correspond à une longue anodisation de l'aluminium, elle dure généralement de 15h à 18 h. Dans ce cas, les pores vont croître d'une manière aléatoire. Cette première anodisation laisse des empreintes à partir desquelles la deuxième anodisation s'amorce plus facilement.

L'étape b est associée à la dissolution de la première couche d'alumine formée en (A). Cette dissolution s'effectue généralement dans un mélange d'acide (acide phosphorique + acide chromique) à 60°C. On observe alors sur l'aluminium restant, les empreintes issues de la première anodisation. Lors de la seconde étape d'anodisation, les pores se forment d'une façon uniforme et s'auto organisent dans un arrangement hexagonale très régulier (étape c). La durée de cette étape est courte par rapport à la première anodisation, elle varie de 4 à 6 heures. Pour détacher la membrane d'alumine, nous avons utilisé une solution de chlorure de mercure saturée dans laquelle l'aluminium restant est dissout (l'étape d).

Enfin, pour ouvrir les pores de la face aluminium (dissoudre la couche barrière), la membrane a été traitée dans une solution d'acide phosphorique 5% à 35°C (étape e).

Pour que la membrane d'alumine soit exploitable comme substrat de dépôt électrochimique, celle-ci doit être métallisée. Pour cela, une couche métallique sera déposée par voie physique sur l'une des faces. Dans notre cas, nous avons utilisé de l'argent et de l'or.

III.5 Caractérisation des membranes d'alumine

La technique de caractérisation la plus associée au processus d'anodisation de l'aluminium est la microscopie électronique à balayage (MEB). Elle permet à la fois d'observer la structure des films et de déterminer les épaisseurs, les diamètres et la distance interpores des membranes d'alumines ainsi synthétisées. Dans ce qui suit, nous présenterons les images MEB-FEG des membranes d'alumine élaborées dans deux solutions distinctes (solution d'acide oxalique et solution d'acide sulfurique) pour différents potentiels d'anodisation.

III.5.1 Membranes anodisées dans l'acide oxalique

La figure III.9 suivante présente les micrographies MEB-FEG obtenues sur les films poreux d'aluminium anodisé avec plusieurs potentiels avant qu'ils ne soient détachés de l'aluminium. Ces micrographies mettent bien en évidence l'influence de la tension d'anodisation sur la morphologie surfacique et transversale des films anodiques.

Les clichés MEB-FEG obtenus sur les différents échantillons d'aluminium anodisé révèlent bien la formation de la structure poreuse d'alumine pour les différents potentiels d'anodisation néanmoins l'auto-organisation des pores, leurs arrangement hexagonal ainsi que leurs diamètre changent en fonction du potentiel.

Pour un potentiel de 20V, les pores ne semblent pas avoir une bonne distribution. En effet, cet échantillon présente des pores plus au moins circulaires et sont distribués d'une manière moins uniforme. La taille des ces pores est estimée à 22 nm environ. Par ailleurs, les clichés MEB-FEG des coupes transversales mettent bien en évidence le désordre dans les pores ainsi formés. On peut dire dans ce cas que les pores présentent les défauts d'arrangement.

Par contre à 40 V, la structure d'alumine obtenue est hautement ordonnée, les pores sont distribués dans un arrangement hexagonal très régulier. L'analyse en coupe transversale met bien en évidence une porosité très ordonnée, avec des pores bien circulaires et leurs

arrangement ne présentent aucun défaut. Dans ce cas, la taille des pores est de 45 nm. La distance interpore est estimée à 100 nm. La couche barrière est également visible sur ces micrographies.

La couche d'alumine obtenue à 60 V présente un réseau de pore avec un défaut d'arrangement. Dans ce cas, les pores obtenus sont assez larges et sont distribués d'une manière aléatoire comparativement à ceux de la membrane synthétisée à 40 V. on note également que la géométrie des pores n'est pas circulaire, Dans ces conditions, le diamètre et la distance interpore valent respectivement 64 nm et 156 nm.

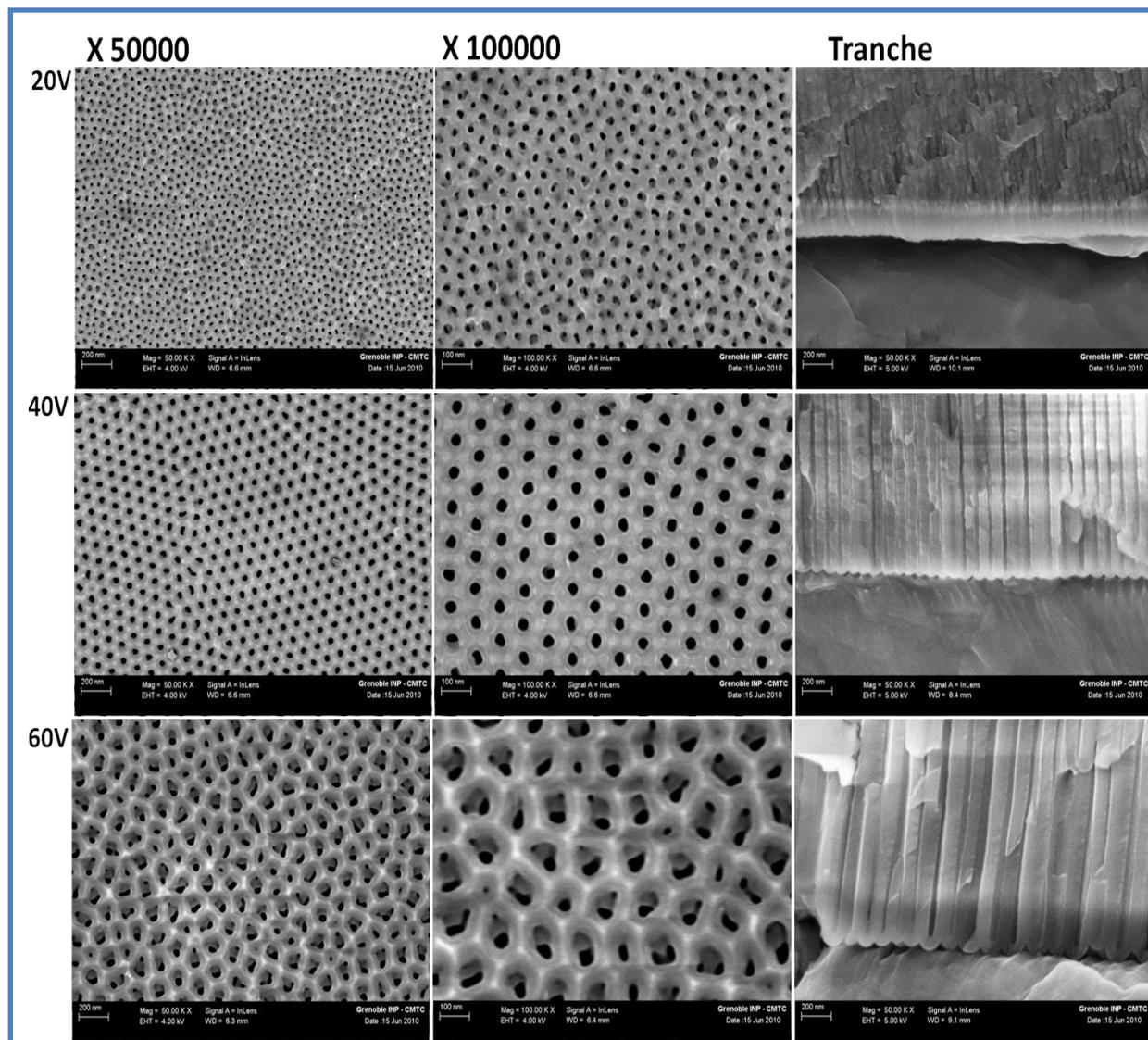


Fig.III. 9 Clichés MEB-FEG surfaciques et transversales de films d'alumine élaborés à différents potentiels d'anodisation dans l'acide oxalique

A l'issue de l'analyse morphologique précédente, on peut dire que la croissance d'une couche d'alumine nanoporeuse est fortement influencée par les paramètres d'anodisation, en l'occurrence le potentiel. En effet, dans l'acide oxalique, la tension de 40 V demeure la valeur optimale pour laquelle l'obtention de la structure d'alumine hautement ordonnée est possible. Au de là de 40 V, la structure d'alumine a tendance à se désordonner. Les pores s'élargissent et perdent souvent leurs géométries circulaires, ce qui est le cas de l'échantillon anodisé à 60 V. A priori, nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [8-13].

Grace à la haute résolution du MEB-FEG, nous avons pu déterminer l'épaisseur de la couche barrière. Il a été constaté que sa valeur augmente en faisant augmenter le potentiel d'anodisation. Le tableau suivant illustre les différentes épaisseurs ainsi mesurées.

Potentiel (V)	20	40	60
Epaisseur de la couche barrière (nm)	19.22	40.22	63.89

Tableau III.2 Epaisseurs de la couche barrière déterminées via l'analyse au MEB-FEG à différents potentiels d'anodisation

a- Influence du temps d'attaque chimique

L'anodisation électrochimique de l'aluminium produit des membranes d'alumines nano poreuses. Le problème majeur caractérisant ce type de structure est la présence de la couche barrière, cette dernière est connue pour ses propriétés isolantes. A cet effet, un contact électrique serait souhaitable pour effectuer un dépôt électrochimique à l'intérieur des pores. Pour s'affranchir de cette couche barrière, il serait intéressant d'effectuer un traitement chimique des membranes ainsi formées dans une solution d'acide phosphorique à 5%. Cette étape se révèle d'une importante capitale, elle permet non seulement d'ouvrir les pores de la face coté aluminium mais aussi de pouvoir rendre ces membranes exploitables comme support pour réaliser un réseau de nanofils par voie électrochimique. Pour cela, nous avons traité les différentes membranes synthétisées dans une solution d'acide phosphorique à 5% pour plusieurs durées d'attaque. Plus précisément, le but recherché dans cette partie est la mise au point d'une durée de traitement chimique nécessaire à l'ouverture optimale des pores de chaque type de membrane. La figure III.10 suivante présente les images MEB des membranes synthétisées à différents potentiels et traitées dans l'acide phosphorique pour plusieurs durées d'attaque chimique.

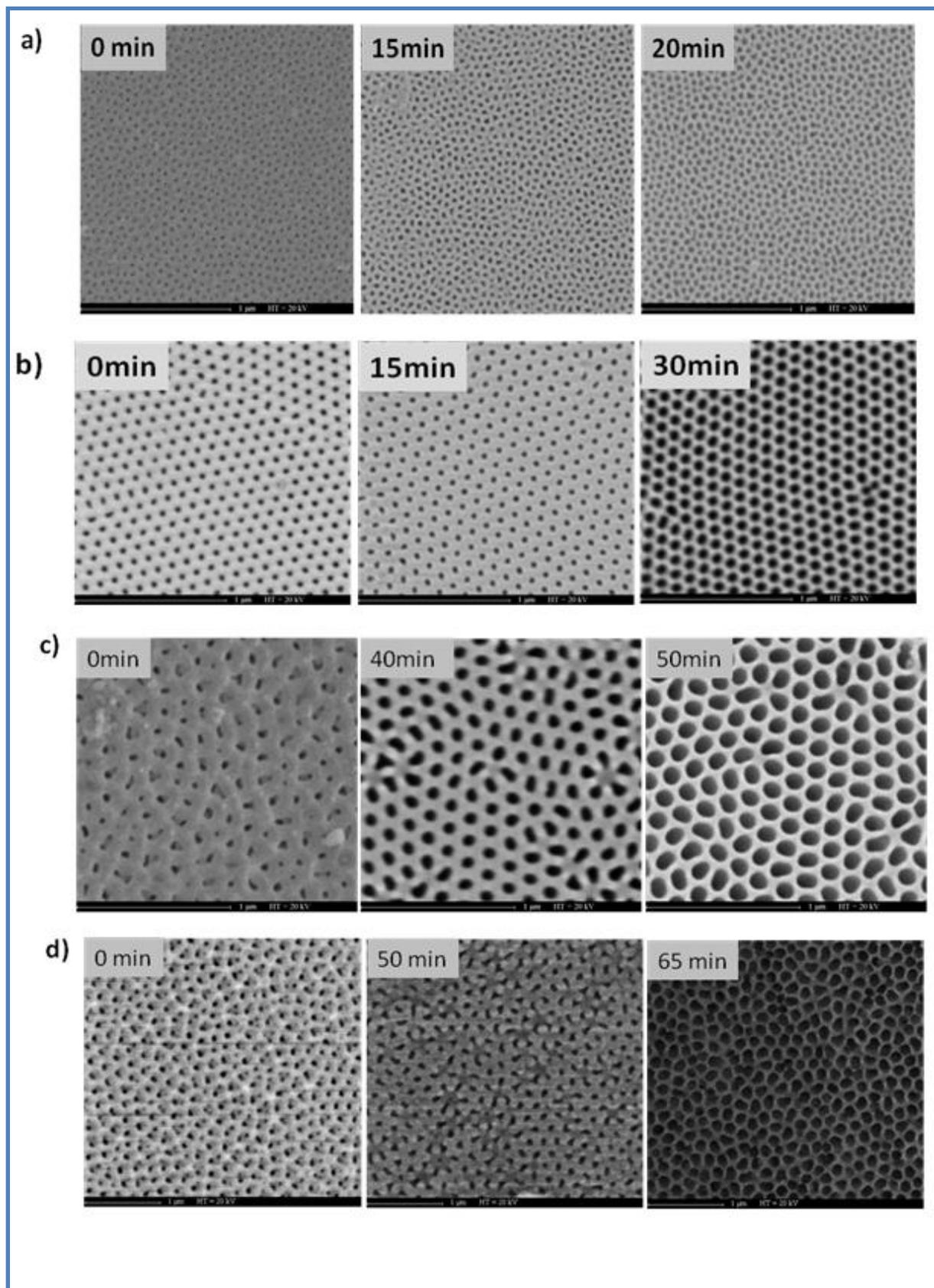


Fig.III.10 Images MEB des membranes d'alumine synthétisées à différents potentiels, traitées à différents temps dans l'acide phosphorique 5 %, (a) 20 V, (b) 40 V, (c) 60V, (d) 80V

Les résultats obtenus montrent d'une manière générale que la couche barrière se dissout complètement dans un tel milieu, ce qui a induit l'ouverture des pores de la face coté aluminium. De plus, nous avons constaté que plus le temps d'attaque chimique augmente, plus les pores s'élargissent, ce qui induit l'augmentation de leurs diamètre (fig.III.11). Pour chaque potentiel, nous avons pu déterminer le temps adéquat pour une ouverture optimale de pores sans que la membrane ne soit détruite, car à partir d'un certain temps, les membranes se détruisent complètement. Pour mieux illustrer l'influence de la durée d'attaque chimique sur le diamètre des pores, nous avons portés sur les figures suivantes l'évolution du diamètre des pores en fonction du temps pour les membranes synthétisées à différents potentiels.

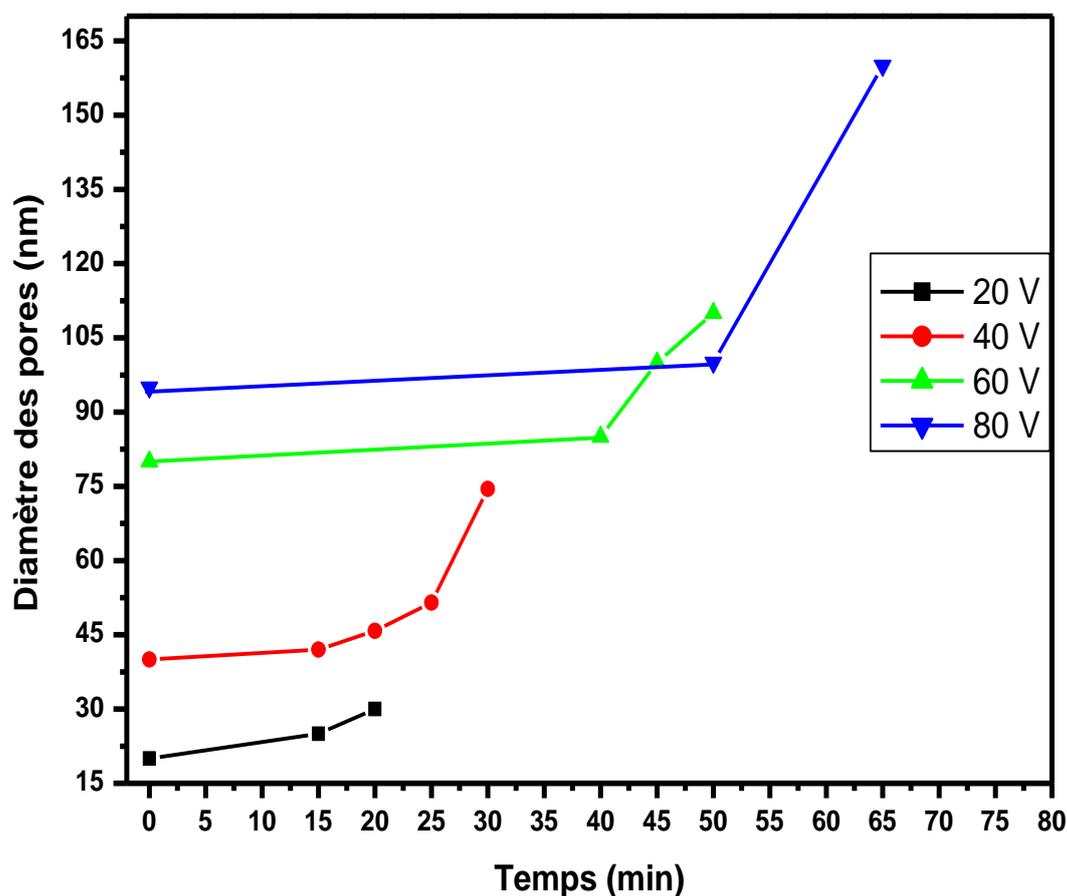


Fig.III. 11 Influence du temps d'attaque chimique sur le diamètre des pores des membranes élaborées à plusieurs potentiels

b- Influence du potentiel d'anodisation

Une fois que les différentes membranes sont soigneusement traitées dans l'acide phosphorique et que leurs durées d'attaque chimique sont bien définies, nous avons représenté sur la figure III.12 suivante, l'évolution du diamètre des pores et la distance interpore en fonction du potentiel.

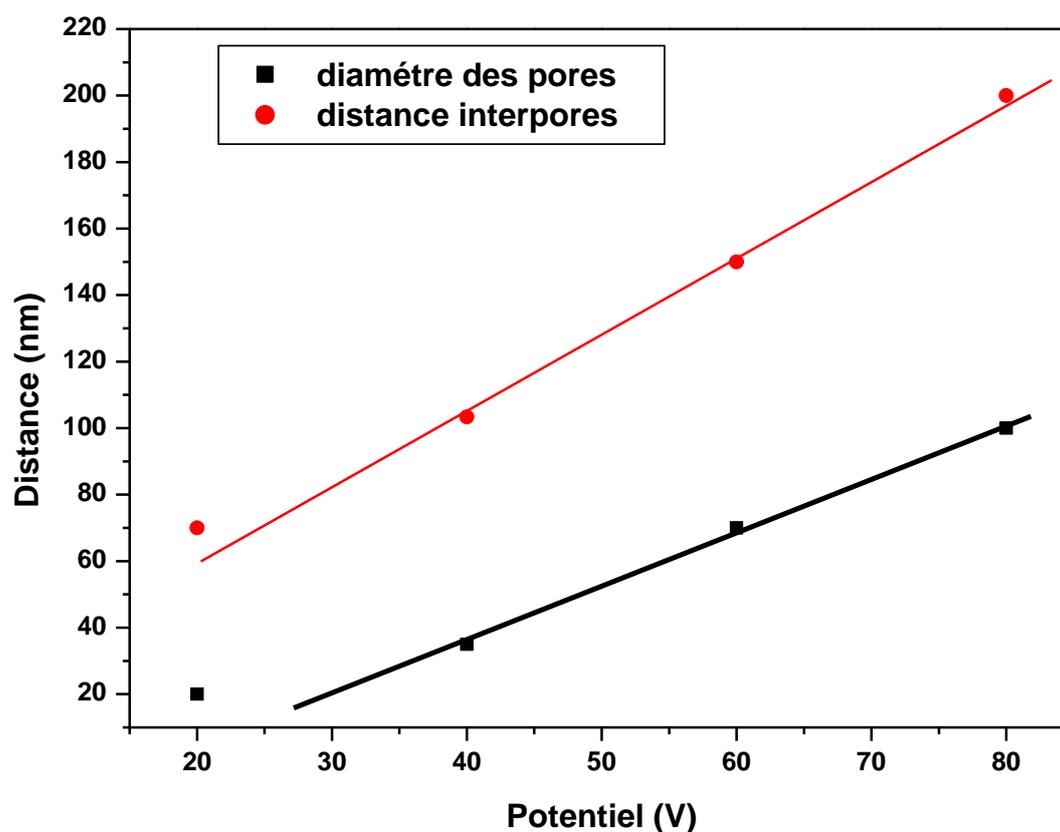


Fig.III.12 Evolution du diamètre des pores et la distance inter pores en fonction du potentiel d'anodisation

Il ressort de la figure III.12 que le diamètre des pores et la distance inter pores évolue d'une façon proportionnelle avec la tension d'anodisation. Par ailleurs, l'évolution de l'épaisseur de la membrane (fig.II.13) en fonction du potentiel, indique que l'épaisseur croît linéairement avec le potentiel d'anodisation. Ce qui est dû à une augmentation de la vitesse de formation des pores. Ce comportement est attribué certainement à une croissance de pores

d'une façon perpendiculaire à la surface suite à l'établissement d'un équilibre entre la dissolution de l'oxyde à l'interface oxyde /électrolyte et la croissance de l'oxyde à l'interface métal/oxyde. Un tel résultat a été largement évoqué dans la littérature [28,29].

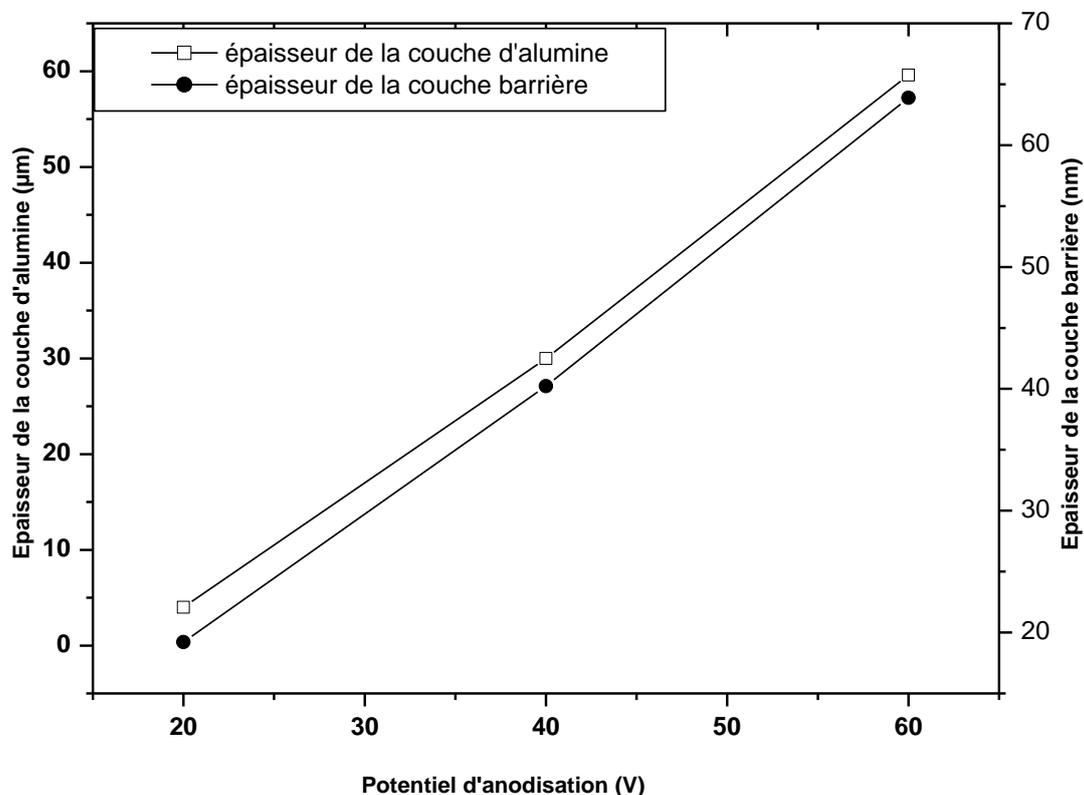


Fig.III.13 Evolution de l'épaisseur de la membrane en fonction du potentiel d'anodisation

III.5.2 Membranes anodisées dans l'acide sulfurique

A titre de comparaison avec l'étude précédente, nous avons testé l'anodisation dans une solution d'acide sulfurique. Dans ce cas nous avons effectué quelques essais préliminaires. Il est important de signaler que le choix du potentiel reste limité dans un tel électrolyte car comme l'acide est relativement fort, l'élévation de la tension provoque un fort dégagement d'hydrogène et une forte agitation de la solution. Comparativement aux données bibliographiques [30,31], il est possible de travailler dans un tel milieu à des tensions qui varient entre 20 et 25 V. Dans la présente étude, nous avons élaboré des membranes d'alumine à 20 et 23 V. La figure III.14 illustre les résultats obtenus.

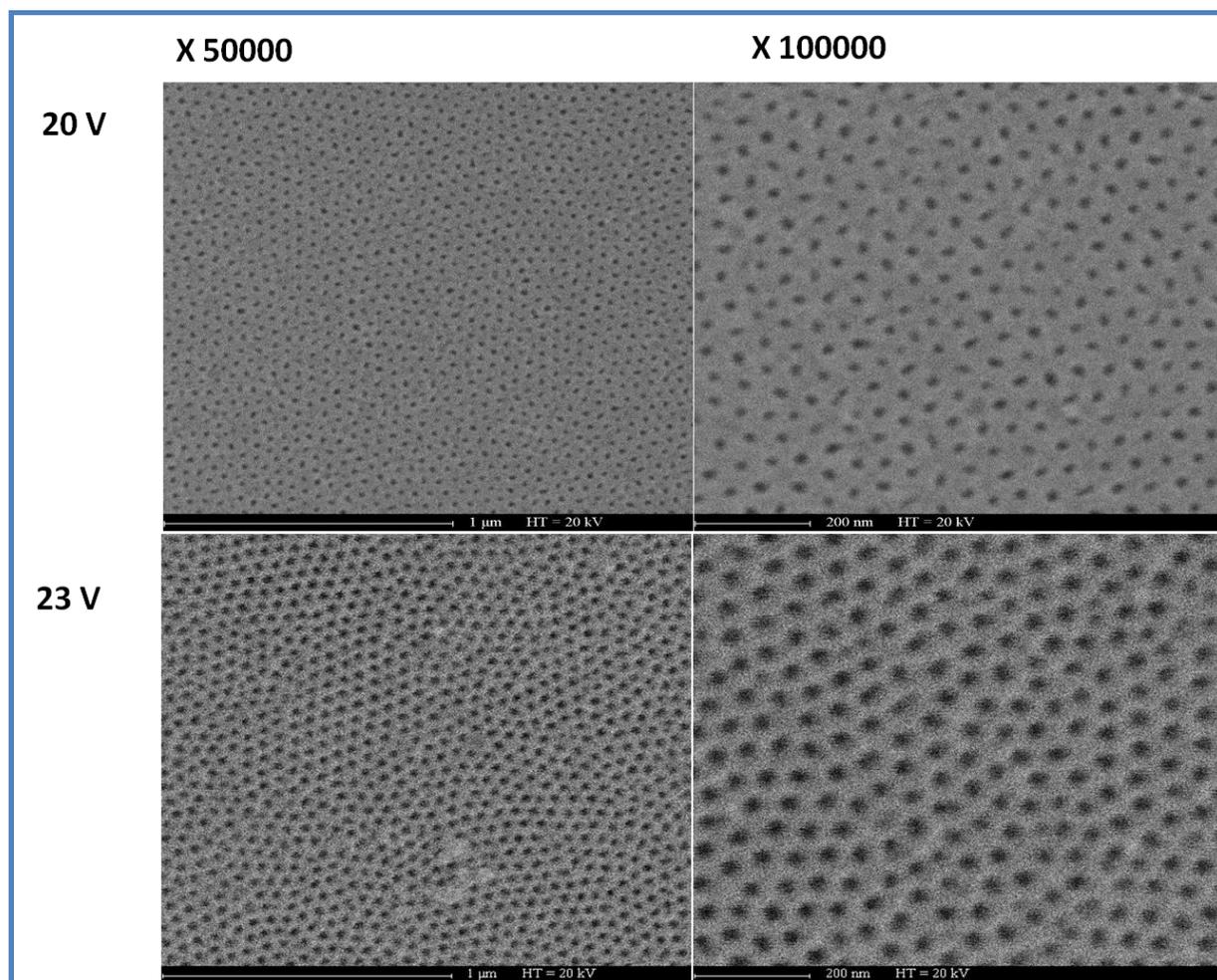


Fig.III.13 Images MEB des membranes d'alumine synthétisées à différents potentiels dans l'acide sulfurique

Les résultats obtenus indiquent que l'élaboration des membranes d'alumine nano poreuses est possible à partir d'une solution d'acide sulfurique. On note en revanche, que la distribution de pores, leurs arrangements ainsi que leurs diamètres changent en fonction du potentiel d'anodisation. En effet, pour un potentiel de 20V, la géométrie des pores n'est pas circulaire et leur répartition sur la surface ne semble pas être uniforme. Dans ce cas, on estime un diamètre relativement petit, il est de l'ordre de 16 nm. Par contre, à une tension d'anodisation de 23 V, la structure d'alumine ainsi obtenue est ordonnée. On note en effet, que les pores ont tendance à avoir une géométrie circulaire. Leur distribution est assez homogène sur pratiquement toute la surface. Le diamètre de pore est de l'ordre de 25 nm.

A priori, d'après ces résultats, on peut conclure qu'une légère augmentation de la tension d'anodisation favorise la formation d'une structure d'alumine assez ordonnée. Quant aux mesures d'épaisseurs, nous avons constaté une augmentation suite à l'élévation de la tension d'anodisation, les épaisseurs ainsi obtenues pour les tensions de 20V et 23V sont respectivement de 37 μm et 56 μm .

Comme dans l'étude précédente, nous avons également procédé à une attaque chimique de ces membranes dans une solution d'acide phosphorique à 5%. La figure III.15 montre les images obtenues par microscope électronique à balayage des membranes ainsi traitées.

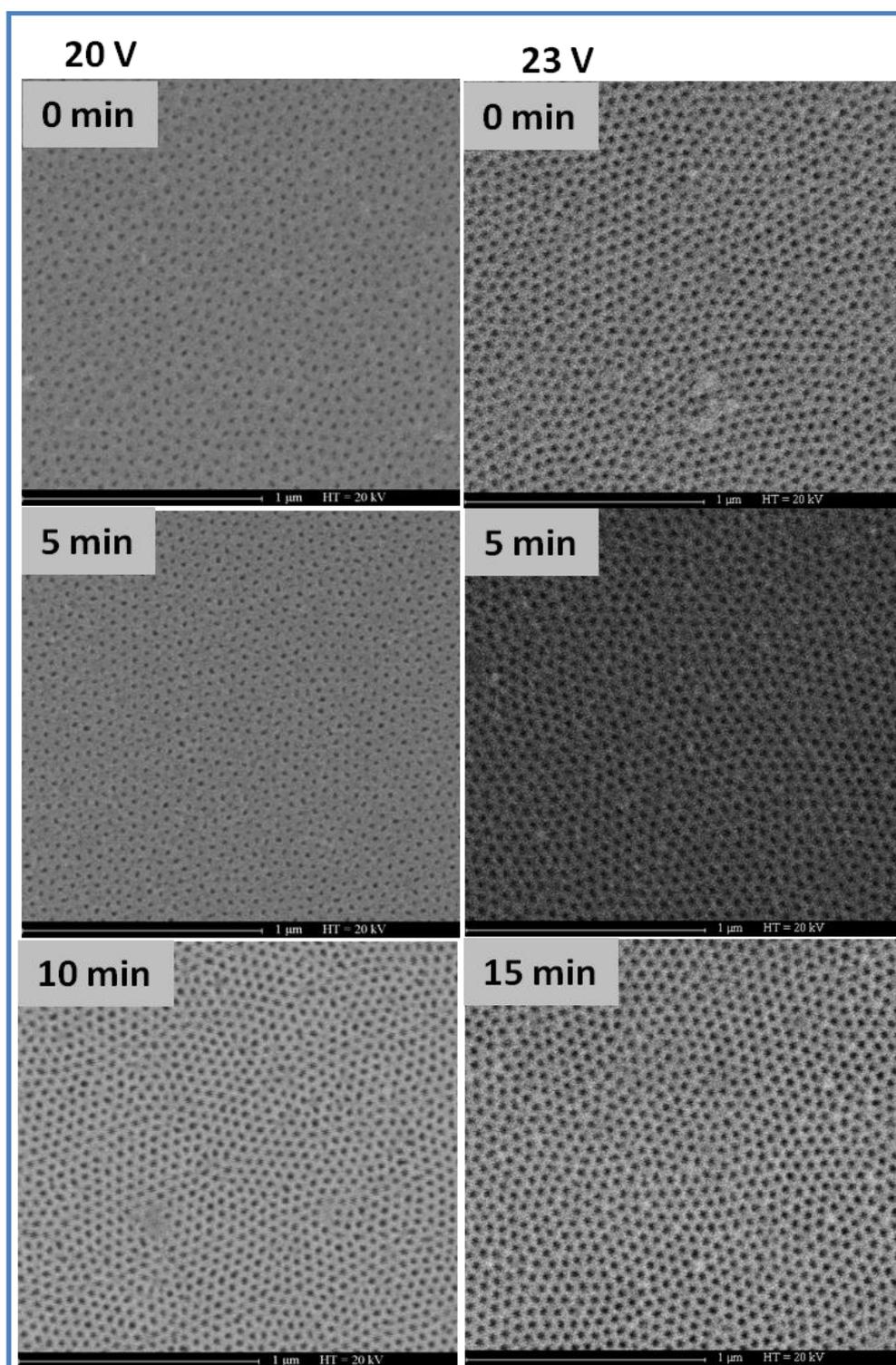


Fig.III.15 Images MEB des membranes d'alumine synthétisées à différents potentiels, dans l'acide sulfurique, traitées à différents temps dans l'acide phosphorique 5 %,

Les résultats présentés sur la figure III.15 indiquent que les pores s'élargissent légèrement suite à une attaque chimique des membranes. Pour chaque tension d'anodisation, nous avons déterminé le temps adéquat permettant une ouverture optimale des pores. En effet, la membrane obtenue à 20 V nécessite une durée d'attaque de 10 min ; dans ce cas, le diamètre des pores est de 20 nm alors que pour celle élaborée à 23 V, elle nécessite une durée d'attaque de 25 min donnant un diamètre de 30 nm. Les distances interpores valent 50 nm et 60 nm respectivement.

III.6 Conclusion

Il ressort de cette étude consacrée à l'élaboration et la caractérisation de membranes d'alumine nanoporeuses que :

- La croissance de l'oxyde d'aluminium est fortement influencée par le potentiel d'anodisation.
- Une structure d'alumine hautement ordonnée a été obtenue pour un potentiel de 40 V.
- Les diamètres de pores s'élargissent et augmentent de diamètre suite à une attaque chimique des membranes dans une solution d'acide phosphorique à 5 %.
- Le diamètre des pores et la distance interpore augmentent avec le potentiel d'anodisation.
- D'une manière générale, le diamètre des pores des membranes élaborées dans l'acide oxalique peuvent atteindre des valeurs allant jusqu'à 100 nm alors que celles synthétisées dans l'acide sulfurique, leurs diamètres ne peuvent excéder les 30 nm dans la mesure où les potentiels qu'on peut imposer dans un tel milieu sans détériorer la membrane sont relativement faibles.

III.7 Bibliographie

- [1] M. Magdalena Savar, Thèse de doctorat en cotutelle, Institut polytechnique de Toulouse et Université poly technique de Bucarest, Decembre 2006.
- [2] F. LE COZ, Thèse Doctorat, Université Paul Sabatier – Toulouse III, (2007)
- [3] D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. vol.81 (8), (1998) 1995
- [4] J. S. Safrany, Technique de l'ingenieur, M 1 630 v2
- [5] F. Keller, M. S. Huntley, D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 411
- [6] R. C. Furneaux, W. R. Rigby, A. P. Davidson, Nature 337 (1988) 147
- [7] W. R. Rigby, D. R. Cowiason, N. C. Davies, Trans. Metal Finish, (1990) 95
- [8] H. Masuda, K. Fukuda, Sci. 268 (1995) 1466
- [9] H. Masuda, M. Satoh, japanese J. Appl. Phys. 35, Part 2 ,N° 1B (1996) L126.
- [10] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, Appl. Phys. Lett. 71 (1997)2770
- [11] C. Y. Liu, A. Datta, Y. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 120
- [12] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T.Tamamura, H. Masuda, J. Electrochem. Soc. (148)(4) (2001) B152
- [13] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) B21
- [14] S. Shingubara, K. Morimoto, H. Sakaue, T.T akahagi, Electrochem. Solid State Lett. 7 (3) (2004) E15-E17
- [15] G. D. Sulka, K. G. Parkola, Thin solid Films 515 (2006) 338
- [16] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, W. A. Goedel, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 5100
- [17] W. Lee, R.J. Ulrich, U.Gosele, K. Nielsch, Nat. Mater. 5 (2006) 741
- [18]H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, Japanese J. Appl. Phys. 37 (1998) L1340

- [19] L. Yi, L. Zhiyan, W. Jinchi, C. Shuoshuo, U. Xing, H. Xinhua, *Chin. Sci. Bull.* 53 (2008) 1608
- [20] Y. Peng, D. H. Qin, R. J. Zhou, H. L. Li, *Mater. Sci. Eng.* B77(2000) 246
- [21] Y. H. Huang, H. Okumura, G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 6869
- [22] L. Li, Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 244
- [23] D. A. Borca-Tasciuc, G. Chen, A. Prieto, T. Sands, M. A. Ryan, J. P. Fleurial, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004)06001
- [24] L. Li, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1223
- [25] Y. Dahmane, L. Cagnon, J. Voiron, S. Pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri, *J. Phys. Appl. Phys.* 39 (2006) 4523.
- [26] L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, *Nanotechnol.* 17 (2006) 1706
- [27] K. Kim, M. Kim, S.M. Cho; *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 278
- [28] J. P. OSullivan, G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London, Ser A* 317 (1970) 511
- [29] V. P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *J. Phys. Appl. Phys.* 25 (1992) 1225
- [30] D. G. Sulka, K. G. Parkola, *Thin Solid Films* 515 (2006) 338
- [31] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, W. A. Goedel, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5100

CHAPITRE IV

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CINETIQUE DE DÉPÔT DU SYSTEME Mn-Bi

PARTIE I

ETUDE THERMODYNAMIQUE DU BAIN D'ELECTROLYSE

IV.I.1 Introduction

Généralement la réalisation d'un dépôt électrochimique en milieu aqueux est possible à partir des électrolytes contenant les cations métalliques des éléments qu'on souhaite déposer. Cependant la stabilité de ces ions dépend fortement du pH et de la présence d'agents complexant dans l'électrolyte. Certains ions ou espèces chimiques sont stables pour des pH acide tandis que pour d'autre leur stabilité est rendue possible dans des milieux basiques ou proche de la neutralité. Lorsqu'on se trouve dans une situation de déposer un alliage métallique par voie électrochimique, il important d'étudier au préalable les propriétés chimiques des cations métalliques qu'on souhaite électrodéposer notamment la stabilité de ces ions en fonction du pH. Dans les cas les plus extrêmes, l'écart important entre les potentiels standards des couples mis en jeu impose d'introduire des agents complexant dans le bain d'électrolyse. La particularité de ces additifs permet non seulement de rapprocher les valeurs des potentiels des couples ox/red en question mais aussi de former des complexes métalliques stables. La complexation de cations métalliques permet en effet, de maintenir leur stabilité en solution tout au long d'un processus électrochimique pour une large gamme de pH donnée.

Dans une solution, il peut s'établir une succession d'équilibres entre différentes espèces et le calcul de leur concentration peut être relativement complexe. Pour résoudre ce problème, les chimistes ont établi de nombreux diagrammes d'équilibre thermodynamiques. Leur utilisation permet de prévoir les réactions thermodynamiquement possibles lorsque l'on met en présence différents réactifs ou solutions et de connaître les espèces prédominantes une fois les équilibres établis. Parmi ces diagrammes, on peut citer :

- 1- pH-pC : Evolution du pH d'une solution en fonction du logarithme décimal de la concentration.
- 2- log(s)-pH : Evolution du logarithme décimal de la solubilité d'un solide en fonction du pH
- 3- E-pH : Evolution du potentiel thermodynamique de couple redox avec le pH (diagramme de Pourbaix)
- 4- C-pL : Evolution de la concentration d'espèces en solution avec le logarithme décimal de la concentration en ligand ($pL = -\log[L]$).
- 5- C-pH : Evolution de la concentration d'espèces en solution avec le pH.

Dans ce qui suit, nous présenterons une description de l'électrolyte que nous avons exploité dans le cadre de ce travail de thèse. Il sera également question de présenter une étude thermodynamique plus détaillée du bain d'électrolyse afin de mettre en évidence le comportement des cations métalliques en question vis-à-vis des conditions expérimentales choisies pour l'élaboration du système Mn-Bi. Cette étude thermodynamique sera basée sur le tracé des diagrammes de type C-pL, C-pH et E-pH.

IV.I.2 Description et choix de l'électrolyte

Etant donné, que la cinétique de dépôt du système Mn-Bi est mal connue et que ce dernier est le plus souvent synthétisé par des méthodes physiques, il nous a été très difficile d'effectuer un choix sur le type du bain d'électrolyse à exploiter. Jusqu'à présent, aucune étude n'est publiée sur l'électrodéposition de ce type de système. Par contre, la littérature fait mention d'un nombre considérable de travaux de recherche consacrés à l'électrodéposition du manganèse et du bismuth seuls ou liés à d'autres éléments notamment, le tellure de bismuth, CuMn, ZnMn, CoMn. A la lumière de ces travaux, on note que les bains sulfate et les bains chlorure sont les plus utilisés pour l'électrodéposition du manganèse [1-7]. Quant à l'électrodéposition du bismuth, les bains nitrates et les bains chlorures sont les plus souvent exploités [8-15]. Pour l'étude expérimentale que nous avons réalisée, nous avons choisi de travailler avec un bain à base de chlorures dont la composition est donnée dans le tableau IV.1 suivant :

sels	Nom	Concentration / mol .l ⁻¹
MnCl ₂ . 4 H ₂ O	Chlorure de manganèse	0,4
BiCl ₃	Chlorure de bismuth	10 ⁻³
NH ₄ Cl	Chlorure d'ammonium	3

Tableau IV. 1 Composition chimique du bain d'électrolyse

IV.I.3 Formation de complexes

Les ions métalliques en solution aqueuse sont couramment liés aux molécules d'eau ou à d'autres ions ou molécules présents dans la solution. Ces liaisons peuvent être relativement fortes et de telles espèces sont appelées des complexes. Les molécules ou ions associés à l'ion métallique sont appelés les ligands. On rappelle qu'un complexe est un édifice poly atomique, dit composé de coordination, constitué d'un atome ou ion M central auquel sont fixés des ions ou molécules neutres, appelés ligands **L** ou coordinats. L'élément central, appelé aussi acide de Lewis, est en général un élément de transition présentant des lacunes électroniques pouvant être comblées par des ligands de doublets électroniques.

Dans le cadre de cette thèse, on se propose d'élaborer le système Mn-Bi par voie électrochimique à partir d'un bain suffisamment concentré en chlorure, composé d'ions métalliques de manganèse et de bismuth. Dans de telles conditions, l'ion chlorure peut former des complexes solubles avec les cations métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} [16]. De même, l'ion hydroxyde OH^- peut également former des complexes hydroxylés avec les cations Mn^{2+} et Bi^{3+} [17]. Les équilibres de formation des différents complexes susceptibles de se former sont présentés dans le tableau IV.2 suivant :

Cations	Equilibres de formation de complexes	Constante de formation cumulative β_i
Mn (II)	$Mn^{2+} + Cl^- \Leftrightarrow MnCl^+$ $Mn^{2+} + 2Cl^- \Leftrightarrow MnCl_2$ $Mn^{2+} + 3Cl^- \Leftrightarrow MnCl_3^-$ $Mn^{2+} + OH^- \Leftrightarrow MnOH^+$ $Mn^{2+} + 4OH^- \Leftrightarrow Mn(OH)_4^{2-}$	$\beta_1 = 10^{0.6}$ $\beta_2 = 10^{0.8}$ $\beta_3 = 10^{0.4}$ $\beta_1' = 10^{3.4}$ $\beta_4' = 10^{7.7}$
Bi(III)	$Bi^{3+} + Cl^- \Leftrightarrow BiCl^{2+}$ $Bi^{3+} + 2Cl^- \Leftrightarrow BiCl_2^+$ $Bi^{3+} + 3Cl^- \Leftrightarrow BiCl_3$ $Bi^{3+} + 4Cl^- \Leftrightarrow BiCl_4^-$ $Bi^{3+} + 5Cl^- \Leftrightarrow BiCl_5^{2-}$ $Bi^{3+} + 6Cl^- \Leftrightarrow BiCl_6^{3-}$ $Bi^{3+} + 3OH^- \Leftrightarrow Bi(OH)_3$	$\beta_1 = 10^{2.4}$ $\beta_2 = 10^{3.5}$ $\beta_3 = 10^{5.4}$ $\beta_4 = 10^{6.1}$ $\beta_5 = 10^{6.7}$ $\beta_6 = 10^{6.6}$ $\beta_1' = 10^{12.9}$

Tableau IV.2 : Formation de complexes chlorures et hydroxylés avec les cations métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+}

Afin de déterminer plus précisément les espèces électroactives lors de l'électrodéposition du système Mn-Bi, il serait intéressant de présenter au préalable la répartition des différentes espèces dissoutes en solution et ensuite déterminer leur quantité par rapport à la concentration totale de chaque élément (concentration totale en Mn(II) et concentration totale en Bi(III)). Pour se faire, le tracé d'un diagramme de spéciation en fonction du pL et en fonction du pH s'impose.

IV.I.3.1 Etude des complexes de manganèse en milieu chlorure

En tenant compte des réactions de complexation présentées dans le tableau 2, 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 chlorure s'écrit alors comme suit :

$$[Mn(II)]_{TOT} = C = [Mn^{2+}] + [MnCl^+] + [MnCl_2] + [MnCl_3^-] \quad \text{eq.IV.1}$$

D'autre part on a :

$$\beta_1 = \frac{[MnCl^+]}{[Mn^{2+}][Cl^-]} ; \beta_2 = \frac{[MnCl_2]}{[Mn^{2+}][Cl^-]^2} ; \beta_3 = \frac{[MnCl_3^-]}{[Mn^{2+}][Cl^-]^3}$$

Donc l'équation (IV.1) devient :

$$[M(II)]_{TOT} = C = [Mn^{2+}] + \beta_1 [Mn^{2+}][Cl^-] + \beta_2 [Mn^{2+}][Cl^-]^2 + \beta_3 [Mn^{2+}][Cl^-]^3 \quad \text{eq.IV.2}$$

$$[Mn(II)]_{TOT} = C = [Mn^{2+}] \left(1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 \right) \quad \text{eq.IV.3}$$

Ce qui donne :

$$[Mn^{2+}] = \frac{C}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3} \quad \text{eq.IV.4}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{C}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i} \quad \text{eq. IV.5}$$

A partir de l'équation IV.5, on peut déterminer la concentration correspondante à chaque espèce formée:

$$[MnCl^+] = \frac{C \beta_1 [Cl^-]}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i} \quad \text{eq. IV.6}$$

$$[Mn(Cl)_2] = \frac{C \beta_2 [Cl^-]^2}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i} \quad \text{eq. IV.7}$$

$$[Mn(Cl)_3^-] = \frac{C \beta_3 [Cl^-]^3}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i} \quad \text{eq. IV.8}$$

D'autre part, la fraction molaire α_i de chaque espèce formée est donnée par la relation IV. 9 suivante:

$$\alpha_i = \frac{C_i}{C_{tot}} = \frac{C_i}{C} \quad \text{eq. IV.9}$$

$$\alpha_1 = \frac{[MnCl^+]}{C_{tot}} ; \alpha_2 = \frac{[MnCl_2]}{C_{tot}} ; \alpha_3 = \frac{[MnCl_3^-]}{C_{tot}}$$

Avec : $\sum \alpha_i = 1$

α_i : pourcentage en espèce i soluble

Pour tracer le diagramme de répartition, on trace soit : [espèce] = f (pCl) ; soit $\alpha_i = f (pCl)$

La figure IV. 1 suivante présente la distribution des complexes de manganèse (II) dans un bain chlorure. La concentration totale en manganèse (II) est fixée à 0,4 M (tableau IV. 1).

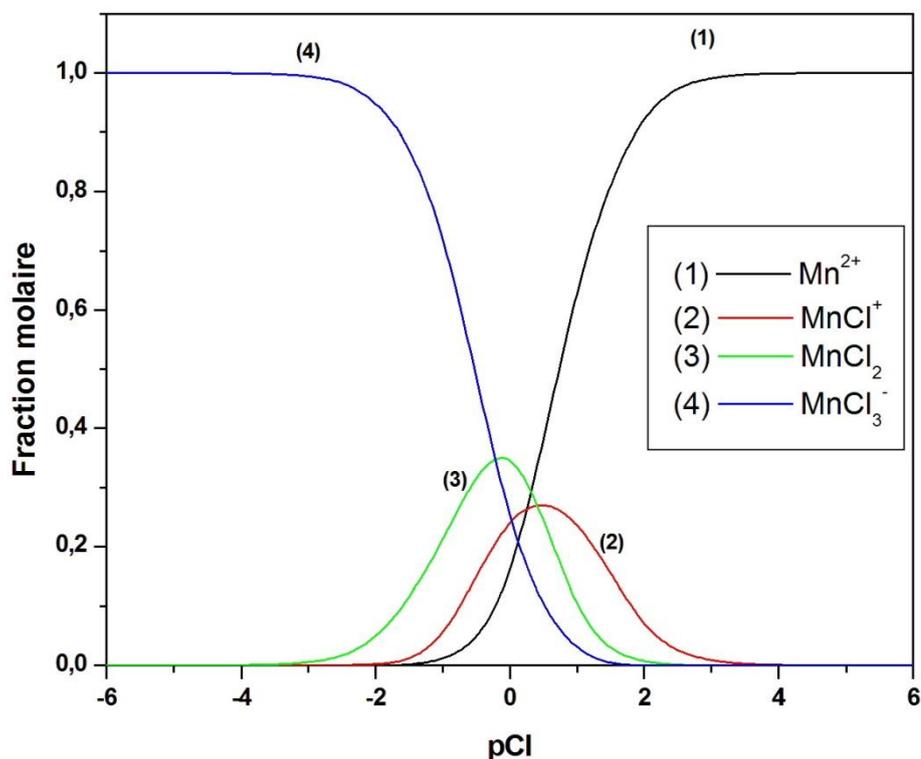


Fig.IV. 1 Distribution des complexes de manganèse en milieu chlorure

Il ressort de la figure IV.1 que la complexation des cations Mn^{2+} par les ions chlorures dépend fortement de la concentration en ligand Cl^- dans la solution. En effet, pour des solutions suffisamment concentrées en chlorure, c'est-à-dire pour des valeurs très faibles en pCl inférieures à -1, l'ion Mn^{2+} est fortement complexé sous forme $MnCl_3^-$, dans ce cas, ce complexe constitue une espèce majoritaire dans ce domaine de pCl , alors que, pour des valeurs élevées en pCl (faible concentration en chlorure), le manganèse se trouve à l'état de cation métallique libre Mn^{2+} . Des complexes minoritaires, notamment $MnCl^+$ et $MnCl_2$, sont également susceptibles de se former pour des valeurs de pCl intermédiaires et qui sont comprises entre -2 et +2.

IV.I.3.2 Etude des complexes de bismuth en milieu chlorure

Une étude analogue à celle décrite précédemment a été appliquée pour une solution de chlorure de bismuth. La concentration totale en élément bismuth dans le bain d'électrolyse est de 10^{-3} M. la conservation de masse en bismuth (III) est donnée par l'équation eq.IV.10 suivante :

$$[Bi(III)]_{TOT} = C = [Bi^{3+}] + [BiCl^{+2}] + [BiCl_2^+] + [BiCl_3] + [BiCl_4^-] + [BiCl_5^{2-}] + [BiCl_6^{3-}] \quad \text{eq.IV.10}$$

D'autre part on a :

$$\beta_1 = \frac{[BiCl^{2+}]}{[Bi^{3+}][Cl^-]}; \beta_2 = \frac{[BiCl_2^+]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^2}; \beta_3 = \frac{[BiCl_3]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^3}; \beta_4 = \frac{[BiCl_4^-]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^4}$$

$$\beta_5 = \frac{[BiCl_5^{2-}]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^5}; \beta_6 = \frac{[BiCl_6^{3-}]}{[Bi^{3+}][Cl^-]^6}$$

Donc l'équation (IV.10) devient :

$$[Bi(III)]_{TOT} = C = [Bi^{3+}] + \beta_1 [Bi^{3+}][Cl^-] + \beta_2 [Bi^{3+}][Cl^-]^2 + \beta_3 [Bi^{3+}][Cl^-]^3 + \beta_4 [Bi^{3+}][Cl^-]^4 + \beta_5 [Bi^{3+}][Cl^-]^5 + \beta_6 [Bi^{3+}][Cl^-]^6 \quad \text{eq.IV.11}$$

$$[Bi(III)]_{TOT} = C = [Bi^{3+}](1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4 + \beta_5 [Cl^-]^5 + \beta_6 [Cl^-]^6) \quad \text{eq.IV.12}$$

Ce qui donne :

$$[Bi^{3+}] = \frac{C}{1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3 + \beta_4 [Cl^-]^4 + \beta_5 [Cl^-]^5 + \beta_6 [Cl^-]^6} \quad \text{eq.IV.13}$$

$$[Bi^{3+}] = \frac{C}{1 + \sum_{i=1}^{i=6} \beta_i [Cl^-]^i} \quad \text{eq.IV.14}$$

A partir de l'équation IV.14, on peut déterminer la concentration ou la fraction molaire de chaque espèce ; la figure IV.2, présente le diagramme de répartition des complexes chlorures de l'élément bismuth.

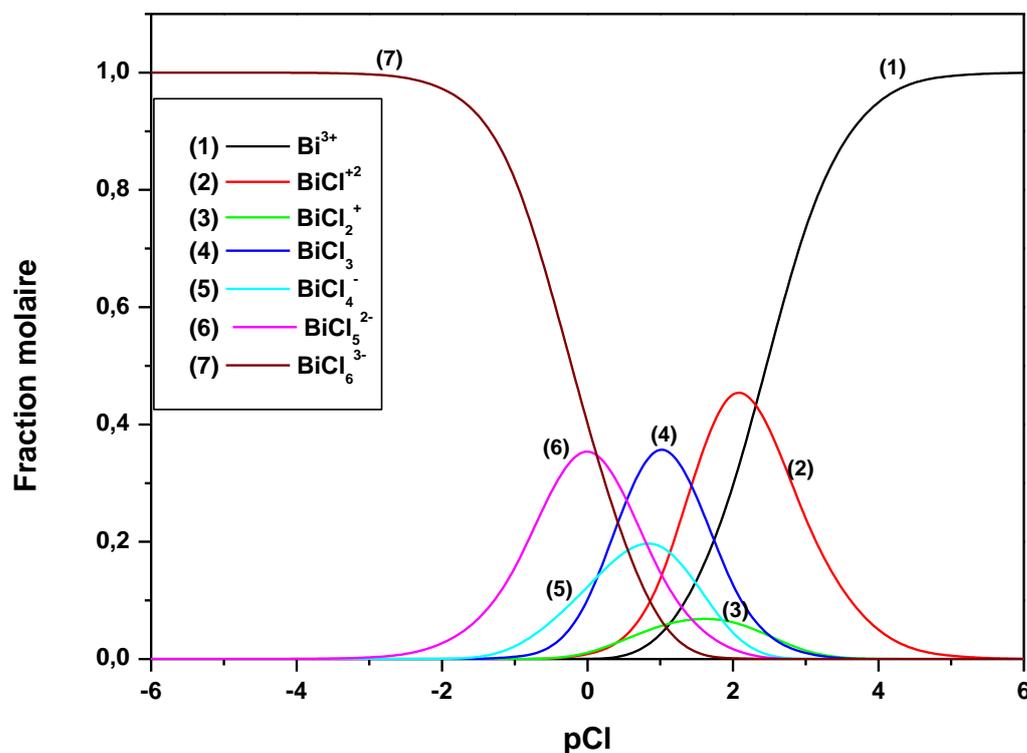


Fig. IV.2 Distribution des complexes de bismuth en milieu chlorure

La figure IV.2 met en évidence la distribution des différentes espèces complexées et non complexées de bismuth en fonction de pCl. Dans une solution très concentrée en chlorure, autrement dit, pour de très faibles valeurs en pCl, le bismuth (III) se trouve essentiellement sous forme d'ions complexés BiCl_6^{3-} . Cette espèce est majoritairement présente pour des valeurs de pCl inférieures à -2, pour lesquelles elle devient prédominante. Par contre, pour des solutions moins concentrées en chlorure ; le bismuth se trouve sous forme de cation métallique libre Bi^{3+} . De plus, pour des valeurs intermédiaires en pCl, plusieurs espèces sont susceptibles de se former.

L'étude de la spéciation que nous avons effectuée précédemment nous a permis de constater que la complexation des cations métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} est très favorisée pour une solution très concentrée en chlorure (ligand). Cette étude offre également la possibilité d'évaluer la concentration des différentes espèces pour une valeur de pCl donnée.

Le bain d'électrolyse que nous avons utilisé pour l'électrodéposition de Mn-Bi est caractérisé par une valeur de pCl de -0,58, on peut donc calculer la concentration de chaque espèce présente dans le bain. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3

Espèces	Mn^{2+}	$MnCl^+$	$MnCl_2$	$MnCl_3^-$
Pourcentage (%)	0.4	6.16	37.16	56.255

a)

espèces	Bi^{3+}	$BiCl^{2+}$	$BiCl_2^+$	$BiCl_3$	$BiCl_4^-$	$BiCl_5^{2-}$	$BiCl_6^{3-}$
Pourcentage (%)	414.22×10^{-11}	5.86×10^{-6}	2.8×10^{-4}	8.47×10^{-2}	1.615	24.452	73.846
	~ 0	~ 0					

b)

Tableau IV.3 Pourcentage des différentes espèces présentes dans le bain d'électrolyse pour une valeur de pCl de -0.58, (a) Complexes avec le manganèse, (b) complexes avec le bismuth

A priori, d'après les résultats de la spéciation, on conclue que les espèces $MnCl_3^-$ et $BiCl_6^{3-}$ sont majoritairement présentes en solution, elles seront considérées par la suite comme étant des espèces électroactives lors de l'électrodéposition du système Mn-Bi.

IV.I.4 Etude de la complexation en fonction du pH

Après avoir déterminé la nature de toutes les espèces présentes en solution, nous passerons à l'étude de la stabilité de ces espèces en fonction du pH. Cette étude nous permettra par la suite de visualiser un domaine de pH pour lequel les deux cations métalliques qu'on désire électrodéposer sont à l'état dissous. Pour effectuer cette étude, on doit tenir compte des complexes hydroxylés du manganèse et du bismuth. En effet, l'introduction de la concentration en OH^- dans les équations précédentes, permet plus facilement de remonter à la concentration de chaque espèce en fonction du pH, vue que l'ion hydroxyde est relié au pH selon l'équilibre de dissociation de l'eau, avec :

$$-\log [OH^-] = 14 - pH$$

IV.I.4.1 Répartition des espèces de manganèse en fonction de pH

En tenant compte des complexes hydroxylés du manganèse (II), l'équation eq.IV.1 devient :

$$[Mn(II)]_{TOT} = C = [Mn^{2+}] + [MnCl^+] + [MnCl_2] + [MnCl_3^-] + [MnOH^+] + [Mn(OH)_4^{2-}] \quad \text{eq.IV.15}$$

$$[Mn(II)]_{TOT} = C = [Mn^{2+}] + \beta_1 [Mn^{2+}][Cl^-] + \beta_2 [Mn^{2+}][Cl^-]^2 + \beta_3 [Mn^{2+}][Cl^-]^3 + \beta_1' [Mn^{2+}][OH^-] + \beta_4' [Mn^{2+}][OH^-]^4 \quad \text{eq.IV.16}$$

$$[Mn(II)]_{TOT} = C = [Mn^{2+}] \left(1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i + \sum_{i'=1}^{i'=4} \beta_{i'} [OH^-]^{i'} \right) \quad \text{eq.IV.17}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{C}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} \beta_i [Cl^-]^i + \sum_{i'=1}^{i'=4} \beta_{i'} [OH^-]^{i'}} \quad \text{eq.IV.18}$$

A partir de l'équation IV.18 et les expressions de β_i et $\beta_{i'}$, on peut déterminer la concentration de chaque espèce en fonction de pH, les différents résultats obtenus sont représentés sur la figure IV. 3 suivante :

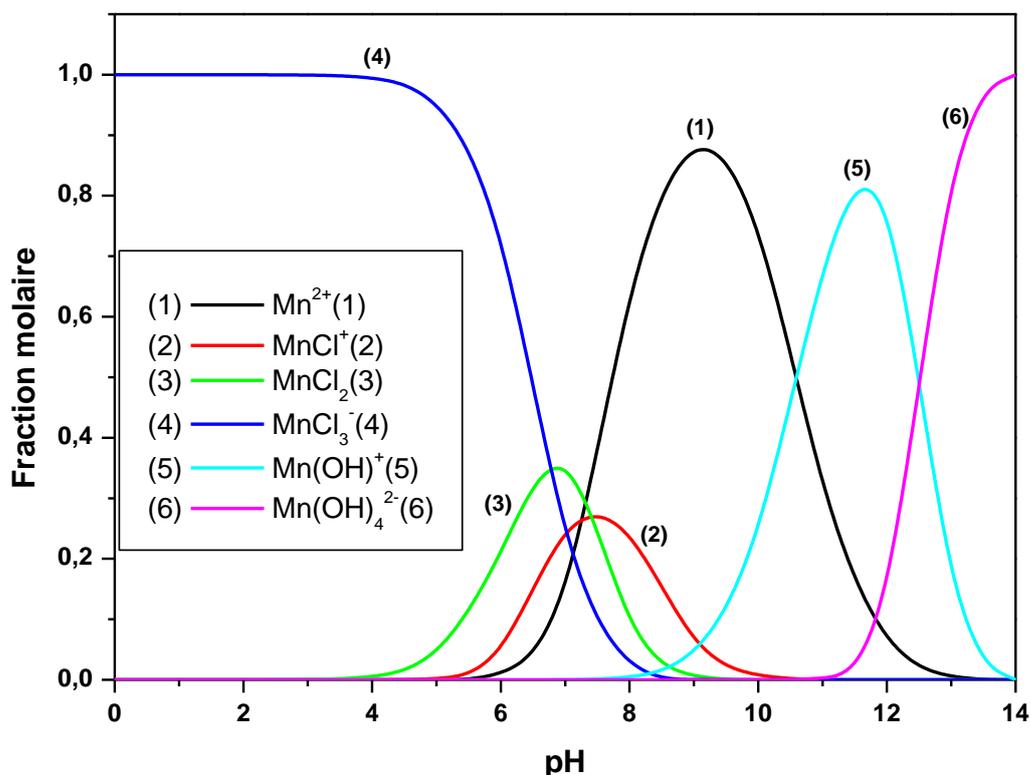


Fig.IV.3 Diagramme de prédominance des espèces en solution en fonction du pH du système Mn-Cl-OH à 25°C

IV.I.4.2 Répartition des espèces de bismuth en fonction du pH

Pour déterminer la spéciation d'une solution de chlorure de bismuth en fonction du pH, nous avons adopté le même raisonnement que celui décrit précédemment pour le manganèse. Dans le cas présent, nous allons tenir compte des complexes hydroxylés du bismuth dont les équilibres de formation sont présentés dans le tableau 2. L'équation de conservation de masse en élément bismuth devient alors :

$$[Bi(III)]_{TOT} = C = [Bi^{3+}] + \beta_1 [Bi^{3+}][Cl^-] + \beta_2 [Bi^{3+}][Cl^-]^2 + \beta_3 [Bi^{3+}][Cl^-]^3 + \beta_4 [Bi^{3+}][Cl^-]^4 + \beta_5 [Bi^{3+}][Cl^-]^5 + \beta_6 [Bi^{3+}][Cl^-]^6 + \beta_3' [Bi^{3+}][OH^-]^3$$

eq.IV.19

$$[Bi(III)]_{TOT} = C = [Bi^{3+}] \left(1 + \sum_{i=1}^{i=6} \beta_i [Cl^-]^i + \beta_3' [OH^-]^3 \right) \quad \text{eq. IV.20}$$

$$[Bi^{3+}] = \frac{C}{1 + \sum_{i=1}^{i=6} \beta_i [Cl^-]^i + \beta_3' [OH^-]^3} \quad \text{eq. IV.21}$$

A partir de l'équation IV.21 et des expressions de β_i et β_i' , on peut déduire la concentration de chaque espèce en fonction du pH, les différents calculs ainsi effectués ont donné les résultats de la figure IV.4 suivante :

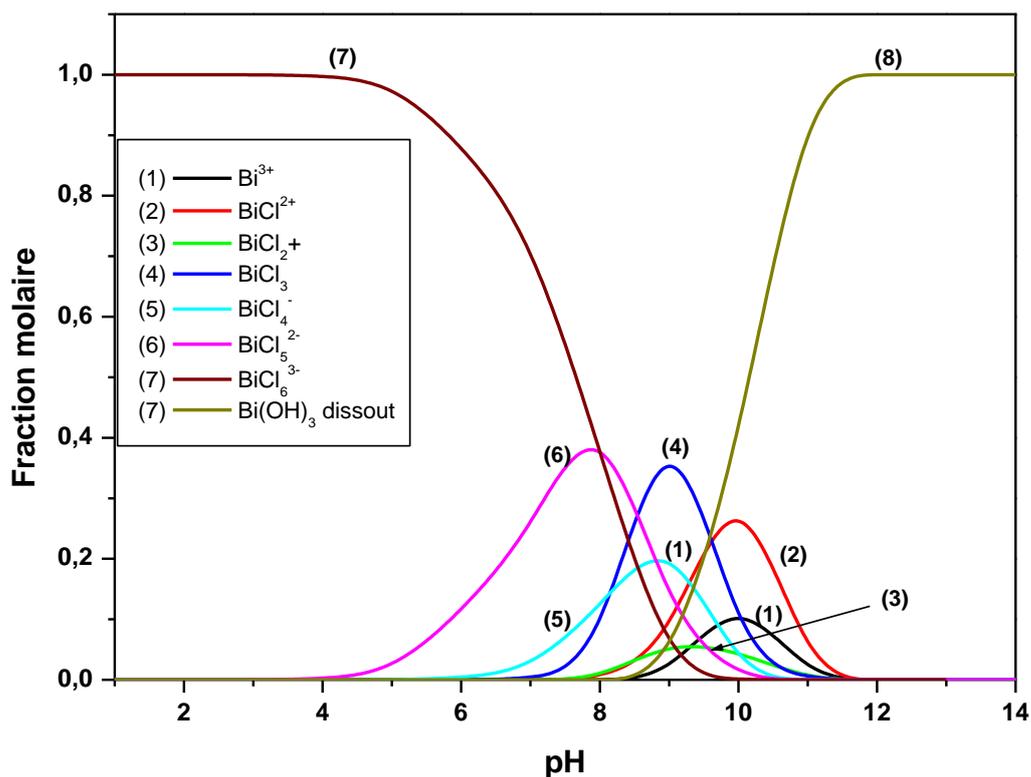


Fig. IV.4 Diagramme de prédominance des espèces en solution en fonction du pH du système Bi-Cl-OH à 25°C

Les diagrammes présentés sur les figures IV.3 et IV.4 montrent que la répartition des différentes espèces dépend fortement du pH. Pour des pH suffisamment acide ($\text{pH} \leq 4$), les espèces MnCl_3^- et BiCl_6^{3-} sont majoritaires. Donc ce cas, les complexes chlorures sont prédominants par rapport aux complexes hydroxylés. Pour des pH alcalins, on favorise plutôt la prédominance de complexes hydroxylés, en l'occurrence ; MnOH^+ , $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Bi}(\text{OH})_3$. D'après ces résultats, on constate que la complexation des cations métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} par le ligand Cl^- est très favorisée pour de faible valeur de pH, alors que les complexes hydroxylés sont repoussés vers des pH très basiques. Il ressort donc de cette étude de spéciation que les complexes MnCl_3^- et BiCl_6^{3-} sont stables pour des pH très acides. En conclusion, il est nécessaire de travailler à un pH suffisamment acide lors de l'électrodéposition du système manganèse –bismuth.

IV.I.5 Domaine de stabilité des espèces électroactives en fonction du pH (Diagramme E-pH)

Après avoir identifié la nature des espèces électroactives dans la solution d'électrolyse suite au tracé de diagrammes de spéciation (C-pCl et C-pH), il est indispensable de compléter cette étude par le tracé du diagramme E-pH des deux éléments constituant l'alliage à déposer. Il s'agit en fait d'étudier les équilibres oxydoréductions qui peuvent s'établir entre des espèces chimiques. Les équations $E = f(\text{pH})$ établies pour chacun des équilibres sont représentées sur le diagramme (E-pH). Les droites obtenues délimitent les domaines de prédominance pour les espèces dissoutes et les domaines de stabilité ou d'existence pour les autres corps, notamment les hydroxydes et les oxydes.

D'une manière plus générale, Un diagramme potentiel – pH est tracé pour des concentrations définies. Pour se faire, on fixe conventionnellement la concentration totale en élément dissous à une valeur constante C en moles / litre. Si on considère les espèces mises en jeu, il existe deux types d'équilibre entre les différentes espèces considérées deux à deux.

- Les équilibres acido-basiques qui dépendent du pH mais pas du potentiel.
- Les équilibres d'oxydoréduction qui dépendent du potentiel E et aussi parfois du pH.

Le tracé de ce type de diagramme offre la possibilité de connaître le domaine de stabilité thermodynamique de ces espèces et leurs potentiels en fonction du pH. Ce diagramme offre également l'avantage de prévenir les réactions redox vis-à-vis du pH et des

conditions expérimentales choisies, il permet donc d'effectuer un choix de pH d'un bain d'électrolyse lors de l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques.

IV.1.5.1 Diagramme E-pH du manganèse

On se propose dans ce qui suit, de tracer le diagramme E-pH du système manganèse H₂O à 25°C. Pour se faire nous avons utilisé les données thermodynamiques présentées dans les références [18,19]. Le manganèse est un métal de transition, de couleur gris-blanc, il est facilement oxydé. Le métal et ses ions les plus connus sont paramagnétiques, les états d'oxydation les plus connus sont ; +2, +3, +4, +6, +7. Dans notre cas, nous allons tracer un diagramme simplifié, c'est-à-dire que nous n'allons tenir compte que de quelques degrés d'oxydation, notamment, 0,2; 4 et 7.

Les espèces correspondantes respectivement sont : Mn, Mn²⁺, MnO₂ et MnO₄⁻. Etant donné que notre étude est effectuée dans un bain suffisamment concentré en chlorure (3M NH₄Cl), et en se basant sur les résultats de la spéciation, il est clair que le manganèse (II) se trouve essentiellement sous forme de MnCl₃⁻ (voir étude de la spéciation). La concentration totale en Mn(II) est égale à la concentration en espèces dissoutes :

$$C_{\text{tot}} = [\text{MnCl}_3^-] = 0.4 \text{ M ;}$$

Considérons les constantes thermodynamiques suivantes :

➤ **Constante de solubilité**

$$K_s (\text{Mn}(\text{OH})_2) = 10^{-12.8}$$

Produit ionique de l'eau:

$$K_e = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

Potentiels standards

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

$$E^0_{(\text{MnCl}_3^-/\text{Mn})} = -1.197\text{V/ENH}$$

$$E^0_{(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+})} = 1.23\text{V/ENH}$$

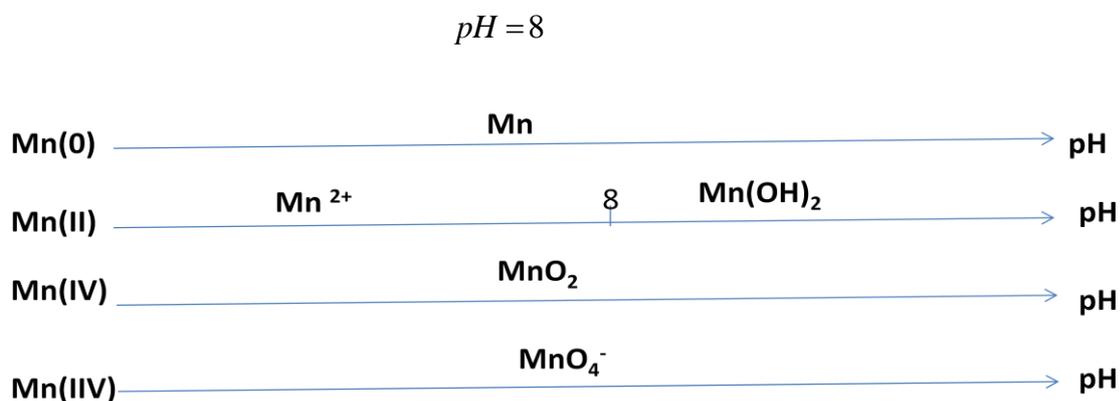
$$E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)} = 1.68\text{V/ENH}$$

La détermination des pH de début de précipitation de l'hydroxyde Mn (II) sera comme suit:

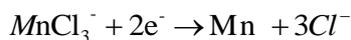
$$K_s (Mn(OH)_2) = K_s = [Mn^{2+}][OH^-]^2 \quad \text{Eq.IV.22}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{K_s}{[Mn^{2+}]} \quad \text{Eq.IV.23}$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_e^2}{[OH^-]^2} = \frac{K_e^2 \cdot [Mn^{2+}]}{K_s} \quad \text{Eq.IV.24}$$



1. Droite 1 : $MnCl_3^-/Mn$

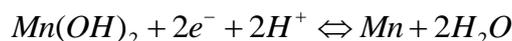


$$E_1 = E^0_{MnCl_3^- / Mn} + \frac{0.06}{2} \log \frac{(MnCl_3^-)}{(Cl^-)^3}$$

$$E_1 = -1.236V / ENH$$

Eq.IV.25

Le détail de calcul du potentiel pour cet équilibre d'oxydoréduction est présenté dans l'annexe 1.

2. Droite 2 : Mn(OH)₂/Mn

$$E_2 = E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \left[\text{H}^+ \right]^2,$$

$$E_2 = E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^0 - 0,06\text{pH}$$

A pH = 8, on a $E_1 = E_2$, donc, on peut déterminer la valeur du potentiel standard apparent du couple Mn(OH)₂/Mn (car dans les réactions 1 et 2, le manganèse passe du degré d'oxydation 2 vers le degré d'oxydation 0).

$$E_2 = E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^0 - 0.06\text{pH} = -1.236 \text{ V/ENH}$$

$$E_{\text{Mn(OH)}_2/\text{Mn}}^0 = -1.236 + 0.06\text{pH} = -0.756 \text{ V/ENH}$$

Donc, E_2 devient :

$$E_2 = -0.756 - 0.06\text{pH} \quad \text{Eq.IV.26}$$

3. Droite 3 : MnO₂/Mn²⁺

$$E_3 = E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_3 = 1.219 - 0.12\text{pH} \quad \text{Eq.IV.27}$$

4. Droite 4 : MnO₄⁻/MnO₂

$$E_4 = E_{MnO_4^- / MnO_2}^0 + \frac{0.06}{3} \log \left[MnO_4^- \right] \left[H^+ \right]^4$$

$$E_4 = 1.68 - 0.08 \text{ pH} \quad \text{Eq.IV.28}$$

En se basant sur les équations précédentes, on aboutit au tracé du diagramme E-pH du manganèse, présenté sur la figure IV.5 suivante :

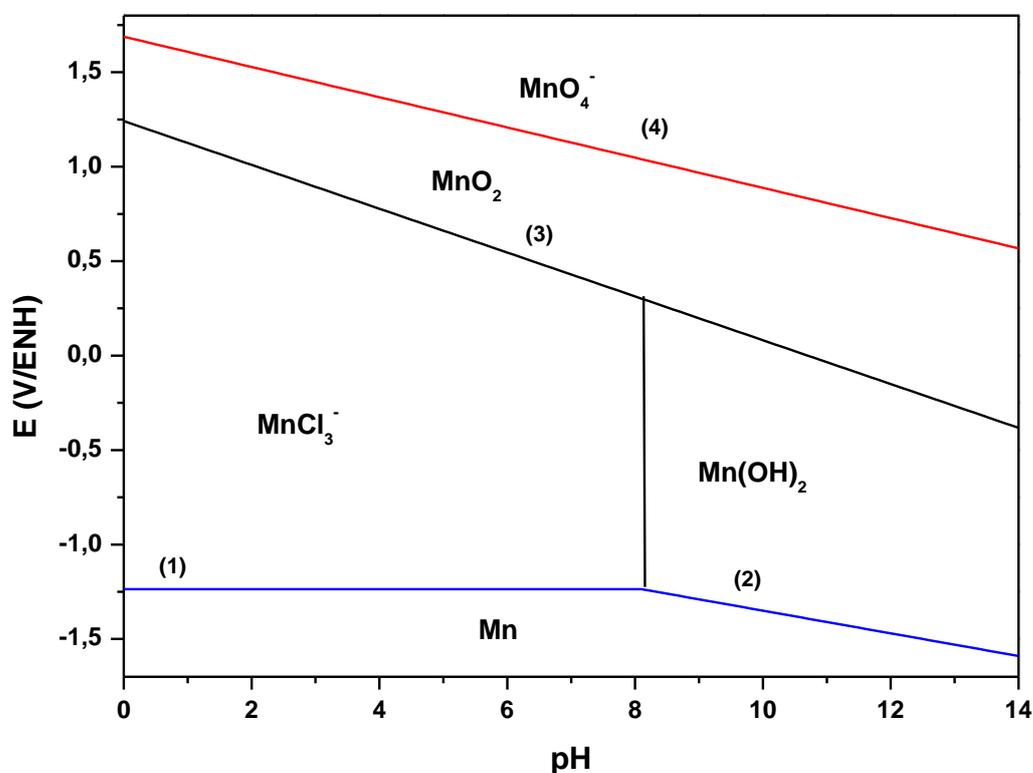
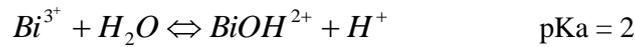


Fig. IV.5 Diagramme E-pH du manganèse en milieu chlorure, établi à 25 °C.

IV.1.5.2 Diagramme E-pH du bismuth

Le bismuth est un élément du groupe (V) possédant une configuration électronique s^2p^3 . Il peut donc être présent en solution sous la forme d'espèces au degré (+III) et (+V). Cependant seul l'état (III) permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément. Compte

tenu de sa taille et de sa charge, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse [18] se caractérisant par les couples suivants :

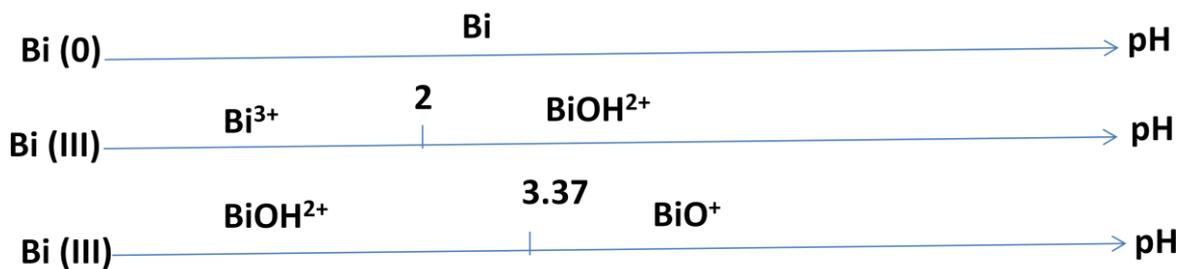


Les potentiels standards :

$$E^0_{(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})} = 0.308\text{V/ENH}$$

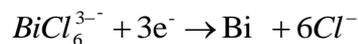
$$E^0_{(\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi})} = 0.176\text{V/ENH}$$

Les domaines de stabilité de ces espèces seront présentés sur les échelles en pH suivantes :



Dans la suite de nos calculs, nous allons tenir compte plutôt du couple apparent $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}$, sachant que notre solution d'étude est concentrée en chlorure, en effet, l'ion BiCl_6^{3-} est l'espèce majoritairement présente pour de faibles valeurs de pH (voir l'étude de la spéciation).

1- Droite 1 $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}$



$$E_1 = E^0_{\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} + \frac{0.06}{3} \log \frac{[\text{BiCl}_6^{3-}]}{[\text{Cl}^-]^6}$$

$$E_1 = 0.038\text{V} / \text{ENH} \quad \text{Eq.IV.29}$$

Le détail de calcul de l'équilibre précédent est présenté dans l'annexe 1.

Droite 2 $\text{BiOH}^{2+}/\text{Bi}$



$$E_2 = E_{\text{BiOH}^{2+}/\text{Bi}}^0 + \frac{0.06}{3} \log \left[\text{BiOH}^{2+} \right] \left[\text{H}^+ \right]$$

$$E_2 = E_2^0 - 0.02\text{pH} \quad \text{Eq.IV.30}$$

A $\text{pH} = 2$, on a $E_2 = E_1$ (dans les deux cas, Bi passe du degré d'oxydation 3 vers le degré d'oxydation 0)

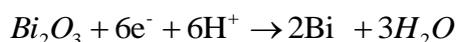
Donc, on peut calculer le potentiel standard apparent du couple $\text{BiOH}^{2+}/\text{Bi}$.

$$E_2 = E_{\text{BiOH}^{2+}/\text{Bi}}^0 - 0.02\text{pH} = 0.038$$

$$E_{\text{BiOH}^{2+}/\text{Bi}}^0 = 0.02 \times 2 + 0.038 = 0.078 \text{ V / ENH}$$

$$E_2 = 0.078 - 0.02\text{pH} \quad \text{Eq.IV.31}$$

Droite 3 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$



$$E_3 = E_{\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}}^0 + \frac{0.06}{6} \log \left[\text{H}^+ \right]^6$$

$$E_3 = E_{\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}}^0 - 0.06\text{pH} \quad \text{Eq.IV.32}$$

A $\text{pH} = 3.37$, $E_3 = E_2$, on peut déterminer la valeur du potentiel standard E_3^0 du couple apparent $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$

$$E_3 = E_{\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}}^0 - 0.06 \times 3.37 = 0.078 - 0.2022 = 0,0106$$

$$E_{\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}}^0 = 0.06 \times 3.37 + 0,0106 = 0.212 \text{ V / ENH}$$

$$E_3 = 0.212 - 0.06\text{pH} \quad \text{Eq.IV.33}$$

L'ensemble des équations décrites précédemment nous ont permis de tracer le diagramme E-pH présenté sur la figure IV.6. Les traits présentés en pointillés correspondent aux délimitations de zones de prédominances des espèces BiOH^{2+} et BiO^+ .

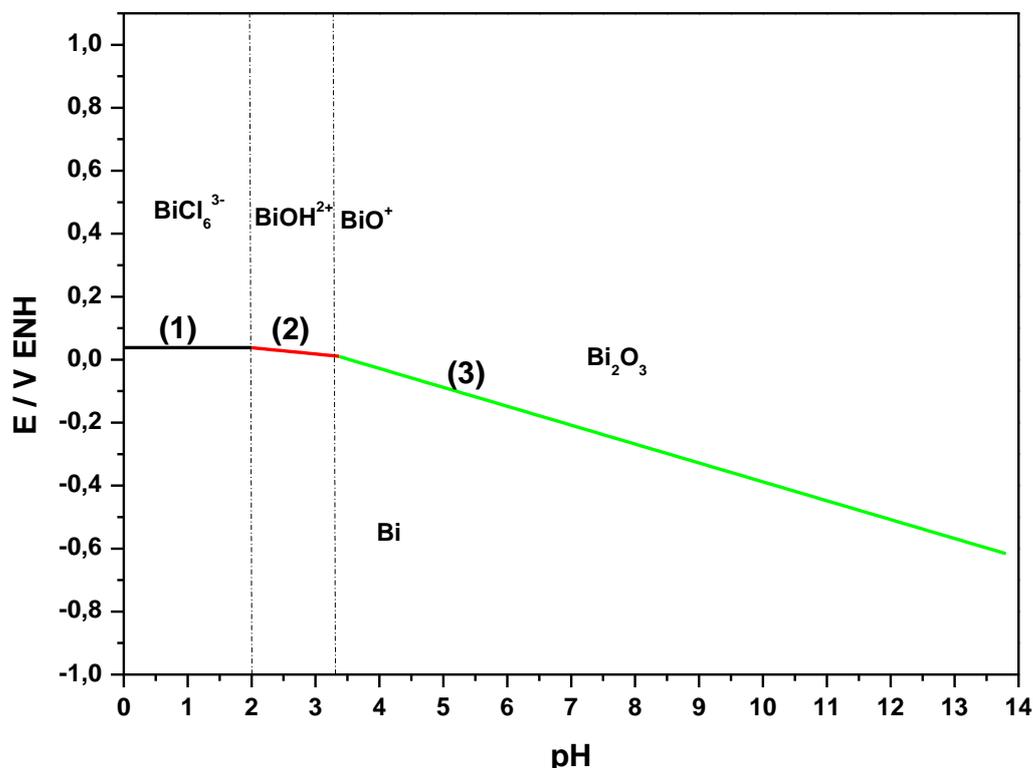


Fig.IV.6 Diagramme E-pH du bismuth en milieu chlorure, établi à 25 °C.

Les diagrammes E-pH présentés sur les figures IV.5 et IV.6 mettent bien en évidence le domaine de stabilité des espèces électroactives en fonction du pH. Sur le diagramme relatif au manganèse, on remarque que l'ion MnCl_3^- est l'espèce qui prédomine jusqu'à pH = 8. Au-delà de cette valeur de pH, la forme d'hydroxyde de manganèse (II) prédomine. Par contre, le diagramme E-pH du bismuth montre une zone étroite en pH pour laquelle les ions BiCl_6^{3-} sont stables. Dans ce cas, le domaine pH est compris entre 0 et 2. Au-delà de cette valeur, on favorise plutôt les espèces BiOH^{2+} , BiO^+ et Bi_2O_3 . En conclusion il serait indispensable de travailler à un pH inférieur ou égale à 2 lors de l'électrodéposition du système MnBi. On peut dire que le tracé du diagramme E-pH constitue un outil très informatif sur la stabilité des espèces électro actives en fonction du pH.

A l'issue de cette étude thermodynamique, la valeur du pH a été fixée aux alentours de 2 des différents bains d'électrolyse utilisés. Cette valeur a été appliquée aussi bien pour les

bains permettant d'électrodéposition des deux éléments pris séparément que pour le bain permettant l'électrodéposition du système binaire Mn-Bi.

IV.I.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué une étude thermodynamique du bain d'électrolyse permettant le dépôt du système Mn-Bi. Le tracé de diagramme de spéciation de chaque élément en fonction de pCl ($-\log [Cl^-]$) nous a permis de visualiser la répartition des différentes espèces complexés et non complexés en fonction de la concentration en chlorure. Elle nous a également permis de déterminer la concentration des différentes espèces pour une valeur de pCl donnée. La nature des espèces électroactives ont été également mises en évidence. Par la suite, l'étude de la spéciation de la solution en fonction du pH, constitue une étape informative sur la stabilité de ces espèces électroactives en fonction du pH. Enfin, le tracé du diagramme E-pH de chaque élément nous a permis non seulement de visualiser le domaine de stabilité des différentes espèces que se soit à l'état dissout ou à l'état solide vis-à-vis du pH mais aussi d'effectuer un choix de pH du bain d'électrolyse à exploiter pour l'électrodéposition du système Mn-Bi.

PARTIE II

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CINETIQUE DE DÉPÔT DU SYSTEME Mn-Bi

IV.II.1 Introduction

L'étude cinétique à partir d'une solution contenant plusieurs espèces électroactives est très complexe. Dans le cas du bain utilisé pour préparer le système manganèse-bismuth,

plusieurs réactions électrochimiques peuvent intervenir: la réduction des espèces manganèse et bismuth et l'évolution de l'hydrogène. Etant donné que la cinétique de dépôt de ce type de système est mal connue, à priori, l'étude globale ne peut se faire qu'après une étude séparée des composants. Il n'est pas possible de séparer la réduction des espèces métalliques de la réaction d'évolution de l'hydrogène ; par contre, l'évolution de l'hydrogène et l'influence de l'ajout d'additif sur cette réaction peuvent s'étudier séparément dans une première approche. Nous étudions successivement l'influence de l'additif sur l'évolution de l'hydrogène à partir d'une solution ne contenant que de l'électrolyte support, puis des sels de manganèse et de bismuth séparément et, enfin, dans le bain complet. Plus précisément, on s'intéresse à l'étude de l'influence du chlorure d'ammonium sur la cinétique électrochimique du dépôt de Mn-Bi.

IV.II.2 Effet du chlorure d'ammonium dans l'électrolyte support

L'étude de l'électrolyte support seul permet dans un premier de temps, de caractériser la réaction de l'évolution de l'hydrogène en étudiant l'influence du chlorure d'ammonium sur cette réaction. Ce système constitue également un premier support d'étude sur le mode d'action de cet additif car il permet de déterminer si l'évolution de l'hydrogène est sensible à la présence de ce composé dans la solution d'électrolyse. A cette fin, nous avons effectué une analyse voltampérométrique de la cinétique de réduction des ions H^+ en présence et en absence du chlorure d'ammonium.

IV.II.2.1 Etude voltampérométrique en absence de chlorure d'ammonium

La figure IV.7 présente les voltammogrammes obtenus sur la surface d'une électrode tournante en carbone vitreux en contact avec un bain chlorure, en absence de NH_4Cl . La vitesse de balayage est fixée à 20mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm.

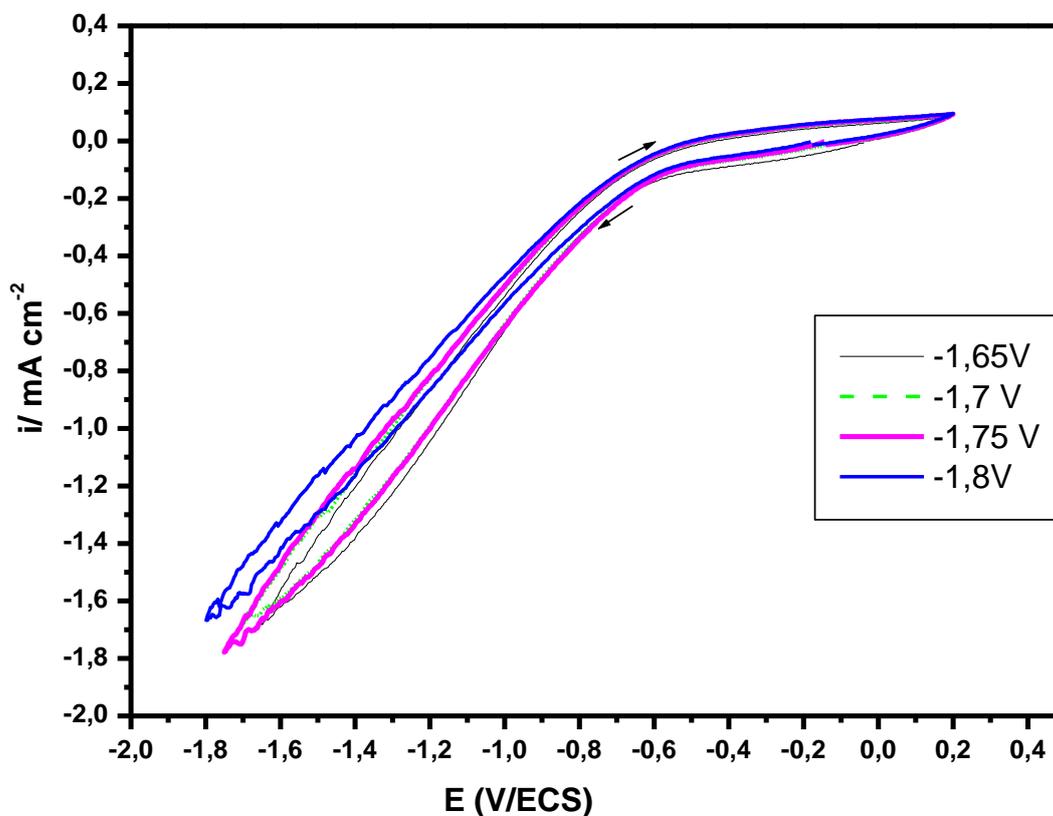


Fig.IV.7 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs potentiels cathodiques, en absence de NH_4Cl ; $\text{pH} = 2$, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{rpm}$

En partant du potentiel en circuit ouvert ($E_{\text{pco}} = -0,1\text{ V/ECS}$) et en balayant vers des potentiels électronégatifs, on note que les courbes obtenues présentent une augmentation régulière de la densité de courant. Ce comportement est visible pour les différentes bornes cathodiques. Dans ce milieu la seule réaction cathodique est la réduction du proton dont le potentiel d'équilibre thermodynamique est $E_{\text{eq H}^+/\text{H}_2} = -0,377\text{ V/ECS}$. Les courbes montrent que la densité de courant n'augmente qu'à partir d'un potentiel proche de $E = -0,55\text{ V/ECS}$, ce qui permet de mettre en évidence la surtension de l'hydrogène sur l'électrode de carbone vitreux.

IV.II.2.2 Etude voltampérométrique en présence de chlorure d'ammonium

En vue de mettre en évidence l'influence de chlorure d'ammonium sur l'évolution de l'hydrogène, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réduction des ions H^+ dans un bain chlorure sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations en chlorure d'ammonium. Notons que la force ionique de la solution électrolytique est restée constante pour les différentes concentrations en chlorure d'ammonium utilisée. Cette série d'essai est réalisée pour une borne cathodique fixe de $-1,75$ V/ECS. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.8.

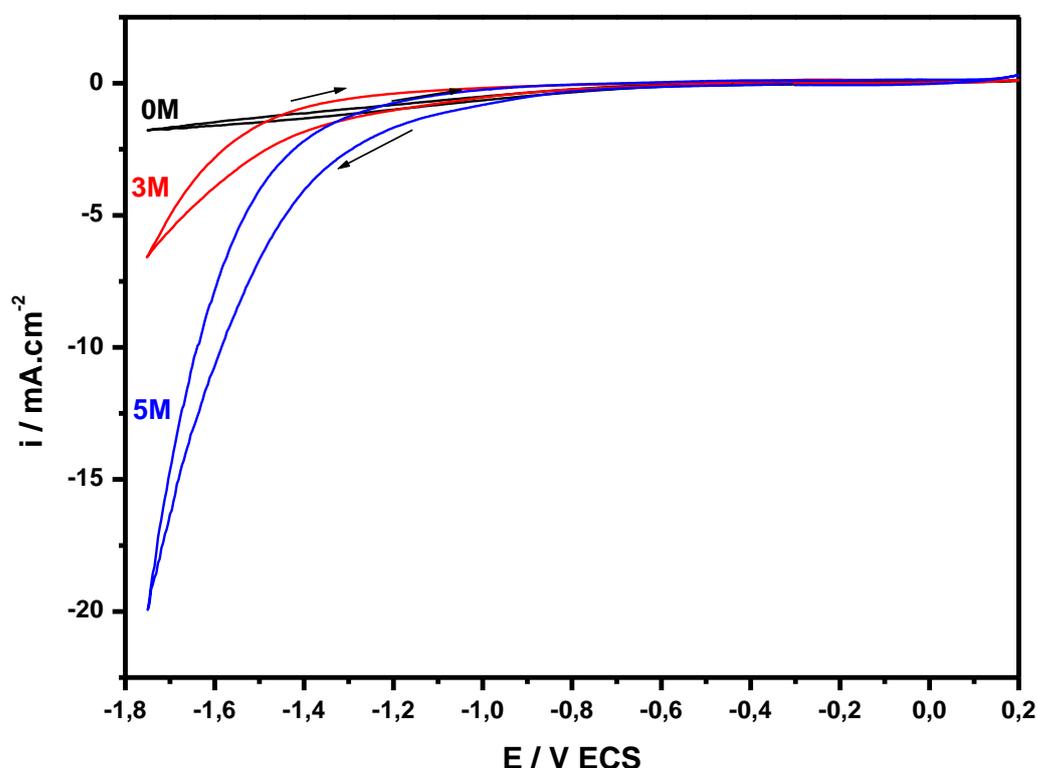
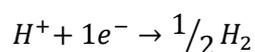
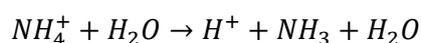
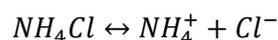


Fig.IV.8 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs concentration en NH_4Cl ; $pH = 2$, $E = -1,75$ V/ECS, $v_b = 20$ mV/s, $w = 250$ rpm

Les résultats obtenus indiquent que la réduction des ions H^+ est très sensible à la présence de chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse. On note en effet, que la densité de courant de la décharge des ions H^+ est déplacée vers des potentiels très cathodiques comparativement aux résultats obtenus en absence de chlorure d'ammonium (fig.1). Ce décalage de potentiel est très prononcé pour la concentration de 3 M en NH_4Cl . En effet, le

courant cathodique commence à apparaître à partir de -0,8 V/ECS pour 0M et à partir de -1 V/ECS pour une concentration de 5M alors que pour une concentration de 3 M, le courant cathodique n'apparaît qu'à partir d'un potentiel de -1,2 V.ECS. Les courbes obtenues montrent également une augmentation notable de la densité de courant avec l'augmentation de la concentration en chlorure d'ammonium utilisée. Ce comportement est attribué à l'amélioration de la conductivité du bain et probablement à la décharge de l'ion ammonium, selon la réaction ci-dessous :



IV.II.3 Electrodeposition du manganèse

Le manganèse est le premier constituant du bain qui permet de préparer les alliages Mn-Bi. L'électrocristallisation du manganèse a été peu étudiée car contrairement au bismuth, un dépôt de manganèse pur ne présente aucun intérêt pratique. Etant donné que le manganèse est le métal le moins noble parmi les métaux de transition et que son élaboration par voie électrochimique est relativement délicate voir complexe [1,6,7,20,21], compte tenu du fait qu'il se présente sous plusieurs degrés d'oxydation et qu'il est facilement oxydable en milieu aqueux (voir l'étude thermodynamique) ; pour maintenir la stabilité de ses ions en solution et pouvoir effectuer un dépôt de manganèse par voie électrochimique, l'ajout de certains additifs dans le bain d'électrolyse s'impose. Dans notre cas, nous avons choisi le chlorure d'ammonium comme additif. En effet, les bains permettant l'électrodéposition de manganèse sont souvent caractérisés par la présence de cet additif [21].

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

IV.II.3.1 Etude voltampérométrique en absence de chlorure d'ammonium

La figure IV.9 suivante présente les voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du manganèse obtenus sur une électrode tournante en carbone vitreux en contact avec une solution de chlorure de manganèse, en absence de NH_4Cl , avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Notons que cette série de mesure a été effectuée pour plusieurs potentiels cathodiques.

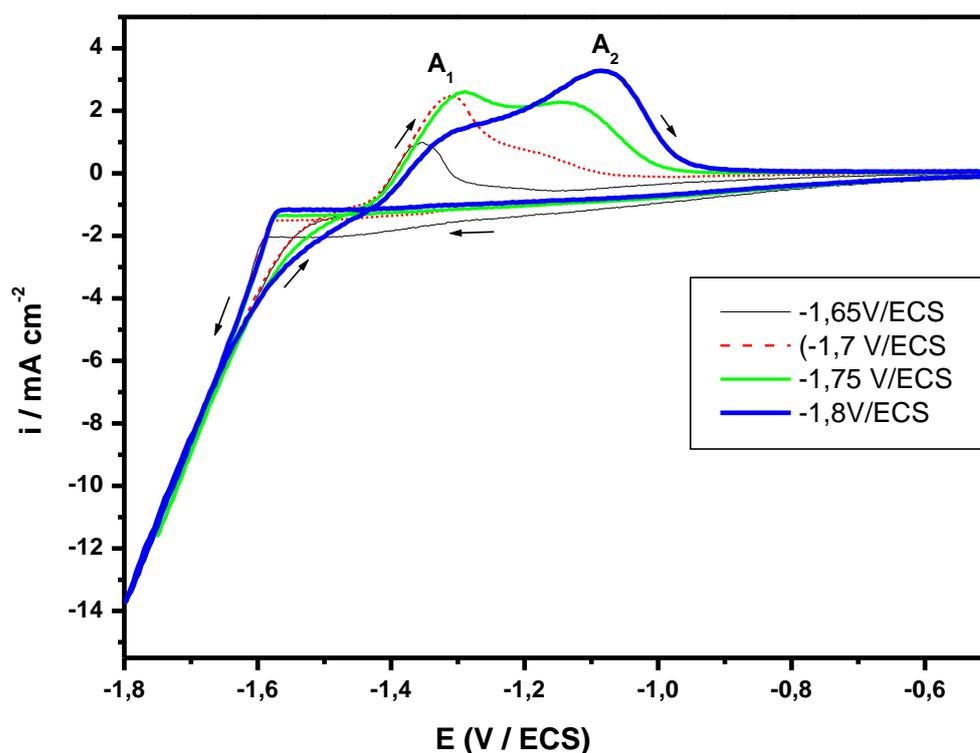


Fig.IV.9 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de manganèse pour plusieurs bornes cathodiques, en absence de NH_4Cl ; $\text{pH} = 2$ $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{rpm}$,

En partant du potentiel d'abandon ($E_{\text{eq}} = -0,8\text{V/ECS}$) et en allant vers des potentiels cathodiques, on enregistre une faible densité de courant cathodique jusqu'à $-1,3\text{ V/ECS}$. Cette étape correspond probablement à la décharge des ions H^+ , cette zone de potentiel est très semblable à celle correspondante à la réduction des ions H^+ lors de l'étude de l'électrolyte support seul (fig.1). A partir d'un potentiel de $-1,3\text{ V/ECS}$, on note un faible palier de réduction suivi d'une augmentation rapide en densité de courant dont la valeur augmente avec le potentiel de la borne cathodique. Ce qui correspond probablement à la réduction des ions

manganèse et également à la réduction de l'eau. Dans cette gamme de potentiel, les réactions précédentes sont relativement prépondérantes. Ce qui est en très bon accord avec les données thermodynamiques.

Au balayage retour, le croisement de courbes observé au balayage aller et retour est signe d'un processus de nucléation sur une électrode tournante en carbone vitreux. Dans ce cas, on enregistre une surtension entre la courbe aller et celle de retour, ce qui est attribuée au changement de l'état de surface de l'électrode de travail et également à la nucléation du manganèse [6,7] (surtension de cristallisation du manganèse sur le carbone vitreux). Dans la partie anodique des voltammogrammes, on note la présence d'un pic de dissolution, attestant de la présence du dépôt de manganèse. Cependant, la forme et l'intensité du pic de dissolution changent en fonction du potentiel imposé. En effet, pour des potentiels moins cathodiques ($E = -1.65$ V/ECS et $E = -1.7$ V/ECS) le pic de dissolution obtenu ne présente qu'une seule structure. Cette dernière ne peut correspondre qu'à un dépôt de manganèse. Par contre à des potentiels suffisamment cathodiques (-1.75 V/ECS et -1.8 V/ECS), les pics d'oxydation ainsi enregistrés possèdent deux structures différentes caractérisées principalement par les pics A_1 et A_2 , signature d'un changement dans la nature du dépôt de Mn lors d'un balayage à des potentiels très cathodiques. Ce changement pourrait s'expliquer en tenant compte de toutes les réactions parasites qui interviennent durant le dépôt : changement du pH à l'interface, l'évolution de l'hydrogène, formation d'oxydes et d'hydroxydes. A priori, dans de telles conditions, on assiste à la dissolution d'autres espèces autre que le manganèse pur notamment les oxydes et les hydroxydes. D'ailleurs, la formation d'hydroxyde et d'oxyde de manganèse a été largement signalée dans plusieurs travaux portant sur l'électrodéposition du manganèse [1,7, 20,21].

A partir de ces résultats, on peut dire que le dépôt de manganèse peut inclure des hydroxydes et des oxydes à des potentiels très cathodiques dans un bain d'électrolyse exempt de sel d'ammonium.

IV.II.3.2 Etude voltampérométrique en présence de chlorure d'ammonium

En vue de mettre en évidence l'influence de chlorure d'ammonium sur l'électrodéposition du manganèse, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du manganèse pour plusieurs concentrations en NH_4Cl . Notons que cette série d'essais a été réalisée à différents potentiels cathodiques. Les différents voltammogrammes ainsi obtenus sont regroupés sur la figure IV.10.

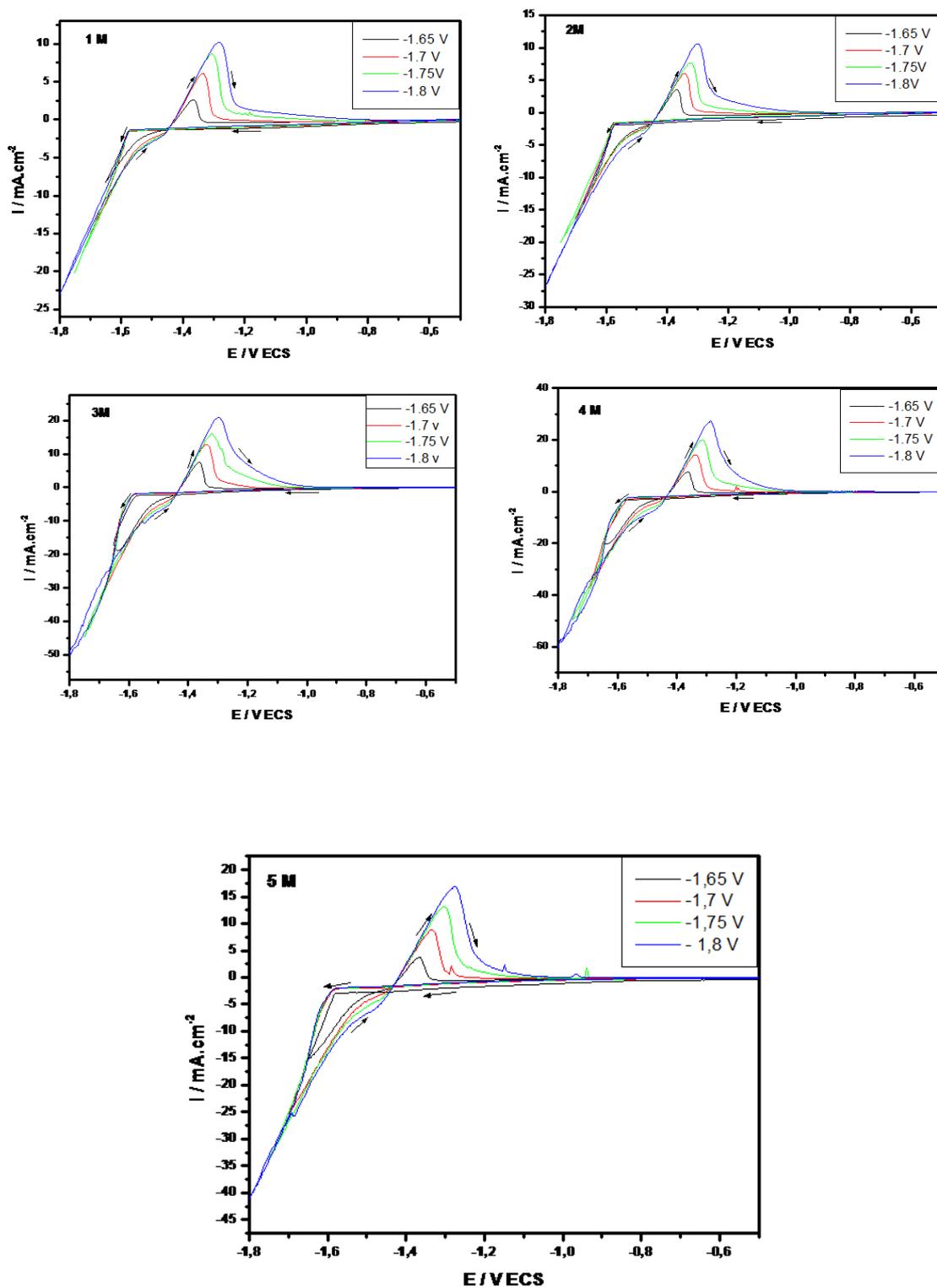


Fig.IV.10 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de manganèse pour plusieurs concentrations en NH_4Cl , $\text{pH} = 2$, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{rpm}$

En présence de chlorure d'ammonium et d'une manière globale, on note que la forme des voltammogrammes change non seulement avec la concentration en additif mais aussi avec la borne cathodique. Il est important de constater que les densités de courant qui apparaissent en présence de l'additif restent nettement supérieures à celles de la figure IV.9 (absence de chlorure d'ammonium). On souligne également l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution avec le potentiel de la borne cathodique, signe d'une augmentation de la vitesse de dépôt de Mn.

Pour mieux illustrer l'effet de la concentration en chlorure d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition du manganèse, nous avons effectué une superposition de voltammogrammes pour différentes concentration en NH_4Cl pour une borne cathodique fixe de -1.7V.ECS (figure IV.11).

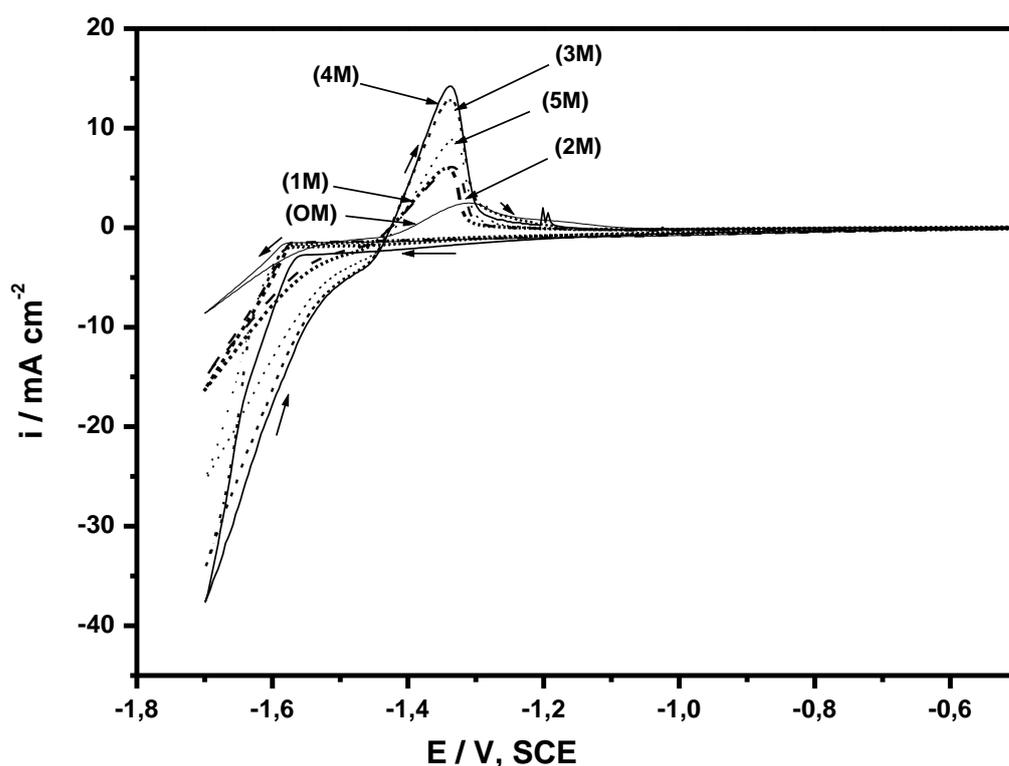


Fig.IV.11 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de manganèse pour plusieurs concentration en NH_4Cl , E borne cathodique = $-1,7\text{ V/ECS}$; $\text{pH} = 2$, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$

On peut noter sur la figure IV.11 que la forme des voltammogrammes change considérablement en fonction de la concentration en chlorure d'ammonium. Au balayage aller, une faible densité de courant de réduction est observée dans la gamme de potentiel allant de -1.3 V/ECS à -1.58 V/ECS. Cette étape est très similaire à celle observée sur les voltammogrammes obtenus en absence de chlorure d'ammonium (fig.IV.9). Elle correspond par conséquent à la réduction des ions H^+ . À partir de -1.6 V/ECS, la densité de courant augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration en NH_4Cl . Ce comportement est attribué probablement à l'effet marquant de cet additif sur la conductivité du bain mais également sur la décharge des protons provenant de l'ion ammonium selon les réactions citées ci-dessus.

Au balayage retour, une surtension de cristallisation est observée entre -1.57V/ECS et -1.4V/ECS. Elle est typique d'un processus de nucléation sur l'électrode de travail, comme il a été déjà signalé sur la figure IV.10. L'aspect le plus important des voltammogrammes est l'apparition d'un pic anodique bien symétrique comparativement aux voltammogrammes de la figure IV.9. Cependant, son intensité change en fonction de la concentration en NH_4Cl . En effet, la hauteur du pic de dissolution augmente quand la concentration en NH_4Cl croît jusqu'à une concentration de 4 M. au-delà de cette valeur, l'intensité diminue. Cela signifie que lorsque le chlorure d'ammonium est introduit en forte concentration dans le bain il favorise l'évolution de l'hydrogène au détriment de la réduction des ions Mn^{2+} . A priori, cette concentration laisse suggérer que les sites actifs de la réduction du manganèse sont partiellement bloqués par les bulles d'hydrogène. En d'autres termes, le chlorure d'ammonium perd son caractère tampon à forte concentration. Par ailleurs, il est intéressant de noter que le pic de dissolution est nettement différent de celui obtenu sur les voltammogrammes de la figure IV.9. Dans ce cas, il est caractérisé par une seule structure, située à -1.35 V/ECS, ce pic est attribué à la dissolution du manganèse seul. Dans de telles conditions, on peut dire que le dépôt de manganèse est exempt d'oxydes et d'hydroxydes. Les bains d'électrolyse de manganèse cités dans la littérature sont souvent caractérisés par la présence de sels d'ammonium dont le rôle est déterminant [24-26]. En effet, l'ion ammonium permet non seulement d'améliorer le pouvoir tampon d'un bain d'électrolyse mais aussi d'éviter la précipitation d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse. Cependant, les propriétés de cet additif sont très sensibles à sa concentration dans l'électrolyte. Au travers de nos résultats expérimentaux, on peut constater que la présence de ce composé dans la solution est une condition cruciale pour réaliser un dépôt de manganèse de bonne qualité, mais lorsque cet

additif est introduit en forte concentration (au-delà de 4 M), il favorise plutôt l'évolution de l'hydrogène [23] au détriment du rendement de dépôt.

La différence observée par rapport au déplacement du potentiel cathodique pour une concentration de 3 M et 5 M est probablement liée au changement du comportement de cet additif par rapport à sa concentration dans la solution d'électrolyse. A cet effet, on peut dire que lorsque cet additif est introduit en forte concentration dans le bain il favorise plutôt la réaction de décharge du proton issue de l'ammonium et d'ions initialement introduits dans le bain. A priori, dans ce cas, la réaction de l'évolution d'hydrogène est accélérée. Pour une concentration moyenne en chlorure d'ammonium (3 M), la réduction des ions H^+ semble être partiellement inhibée par cet additif. On peut penser qu'à cette concentration, l'ion ammonium agit comme étant un tampon. Autrement dit, il stabilise le pH de la solution, en minimisant l'évolution de l'hydrogène. A priori, dans ces conditions, on peut penser que cet additif s'adsorbe sur la surface cathodique, en bloquant partiellement les sites actifs de la réduction des ions H^+ .

Il ressort de l'étude précédente que la présence de chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse semble avoir deux effets extrêmes sur la réduction des ions H^+ . Pour des concentrations proche de 3 M, sa présence dans le bain induit une faible réduction des ions H^+ comparativement au dépôt de manganèse, alors qu'à forte concentration, il favorise fortement l'évolution de l'hydrogène. Donc, pour minimiser l'évolution de l'hydrogène lors d'un processus électrochimique, il serait préférable d'utiliser cet additif en concentration moyenne.

Les courbes précédentes montrent également que le potentiel d'équilibre du système électrochimique ne présente pas une variation significative vis-à-vis de la concentration en NH_4Cl . Les valeurs obtenues sont comprises entre -1.44 V/ECS et -1.45 V/ECS. Ces valeurs sont très proches de celles calculées par la relation de Nernst ($E_{eq} \sim -1.47$ V/ECS) (annexe 1). La faible différence observée est liée probablement à la contribution de la réaction de l'évolution de l'hydrogène.

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

Pour compléter et confirmer les résultats précédents, nous avons eu recours au calcul du rendement du dépôt de manganèse. Il s'agit en fait de déterminer la quantité de charge à partir des voltammogrammes obtenus à différentes concentrations en chlorure d'ammonium et pour plusieurs potentiels cathodiques. Nous considérons dans ce cas que la

l'aire du pic anodique correspond réellement à la charge massique du dépôt (Q_m) alors que l'aire du pic cathodique représente la charge totale de l'électrolyse (dépôt de manganèse et évolution de l'hydrogène), couramment appelé charge faradique (Q_f). Le rendement sera donné par la relation :

$$R = \frac{Q_m}{Q_f} \times 100$$

Les différents résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure IV.12.

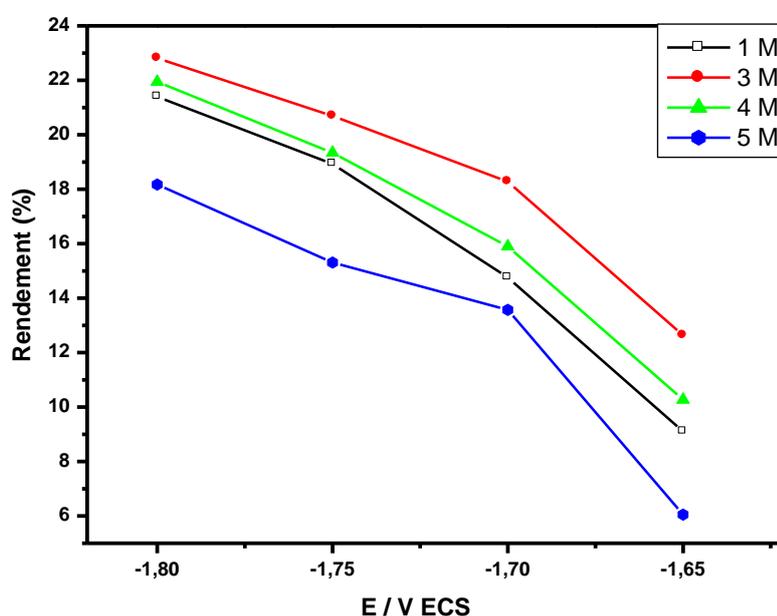


Fig.IV.12 Evolution du rendement du manganèse en fonction de la concentration en chlorure d'ammonium et de la borne cathodique

La figure IV.12 précédente met en évidence une évolution notable du rendement de dépôt selon la borne cathodique utilisée. On constate en effet que le rendement augmente quand le potentiel de dépôt tend vers des valeurs plus cathodiques, cette évolution est enregistrée pour les différentes concentrations en chlorure d'ammonium. Par contre, l'évolution du rendement de dépôt dépend fortement de la concentration en NH_4Cl . On note en effet, que le rendement augmente lorsque la concentration en additif croît jusqu'à 3 M. Au delà, de cette valeur, le rendement diminue. La valeur du rendement obtenue à 3 M est 22% alors qu'à 5 M, elle n'est plus que de 14 %. Ce comportement est vraisemblablement lié à l'évolution intense de l'hydrogène à forte concentration en NH_4Cl . Ce qui est en accord avec

les résultats de la figure 2. Il est intéressant de souligner que la valeur du rendement reste cependant très inférieure à celle reportée dans d'autres travaux consacrés à l'électrodéposition du manganèse [23]. Ce comportement a été largement mentionné dans la littérature. Les interprétations proposées reposent dans la plupart des cas sur la dissolution incomplète du dépôt dans la partie anodique des voltammogrammes cycliques [20], ce qui induit alors une sous estimation du rendement réel du dépôt.

A travers ces résultats, on peut conclure que la concentration de 3 M en NH_4Cl est une valeur optimale, dans nos conditions expérimentales, pour laquelle le dépôt de manganèse s'effectue avec le meilleur rendement [23].

IV.II.3.4 Modélisation des transitoires de réduction du manganèse

On se propose dans ce qui suit d'étudier le mode de nucléation du manganèse. Pour se faire, une série de mesures chronoampérométriques a été effectuée pour plusieurs potentiels de dépôt, en présence et en absence de chlorure d'ammonium. Ensuite une tentative de modélisation a été effectuée en comparant les résultats expérimentaux avec les modèles de Sharifker Hills (chapitre I). Les figures IV.13 (a) et (b) présentent les transitoires obtenus sur une électrode en carbone vitreux.

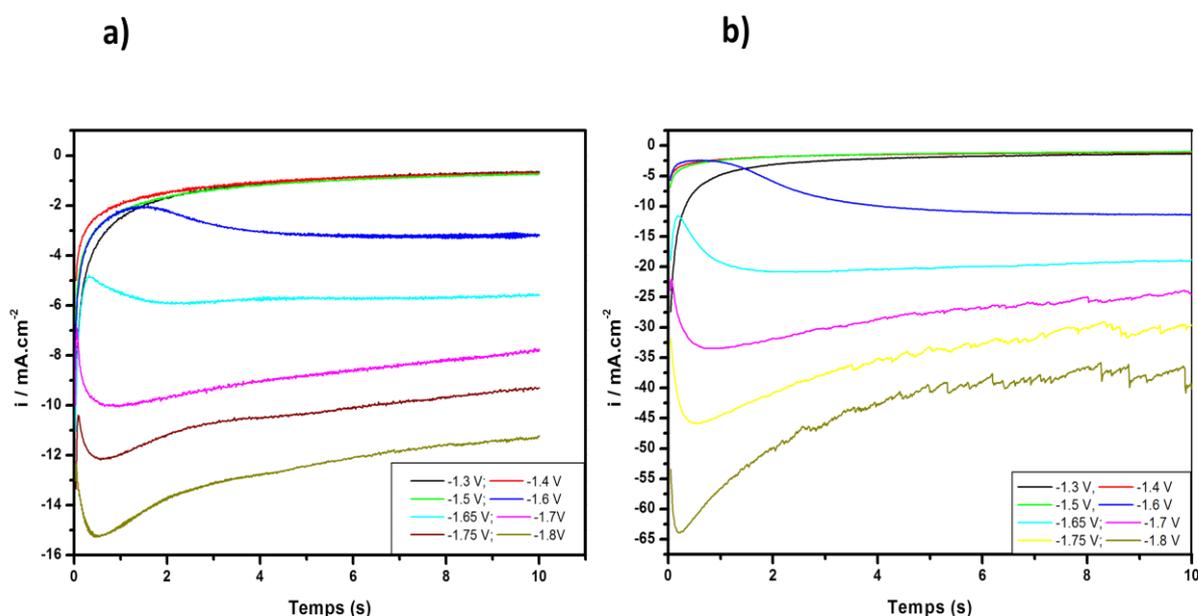


Fig.IV.13 Transitoires du dépôt de manganèse à plusieurs potentiels, NH_4Cl 0 M (a) et 3 M (b)

Les résultats obtenus indiquent que les transitoires obtenus ont une allure identique et cela en absence et en présence de chlorure d'ammonium. Dans les deux cas, on peut noter que la densité de courant augmente d'une façon proportionnelle avec le potentiel néanmoins les valeurs de densités de courant enregistrées en présence de NH_4Cl (fig.IV.13.b) sont nettement supérieures par rapport à celles obtenues en absence de chlorure d'ammonium (fig.IV.13.a). Ceci est attribué à l'augmentation de la vitesse de dépôt en présence de cet additif, comme cela a déjà été signalé dans l'étude précédente.

A titre de comparaison des différents transitoires obtenus, nous pouvons constater les points suivants :

- Pour des potentiels moins cathodiques (-1.3V/ECS, -1.4V/ECS et -1.5 V/ECS), les transitoires présentent une décroissance monotone puis une stabilisation au cours du temps. Cette étape correspond par conséquent à la réduction des ions H^+ .
- Pour des potentiels très cathodiques supérieurs à -1.6 V/ECS, les transitoires montrent une décroissance suivie d'une augmentation de la densité de courant jusqu'au maximum i_{max} où on observe à nouveau une légère décroissance du courant suivi par une stabilisation au cours du temps. On note également que la valeur du courant i_{max} augmente quand le potentiel cathodique augmente. Cette évolution de la densité de courant est caractéristique de la croissance d'un dépôt de manganèse.

Pour mettre en évidence le mode de nucléation du manganèse, nous avons comparé les résultats précédents aux modèles théoriques 2D et 3D. La figure IV.14 illustre les résultats obtenus dans une solution de manganèse à une concentration 3M en NH_4Cl .

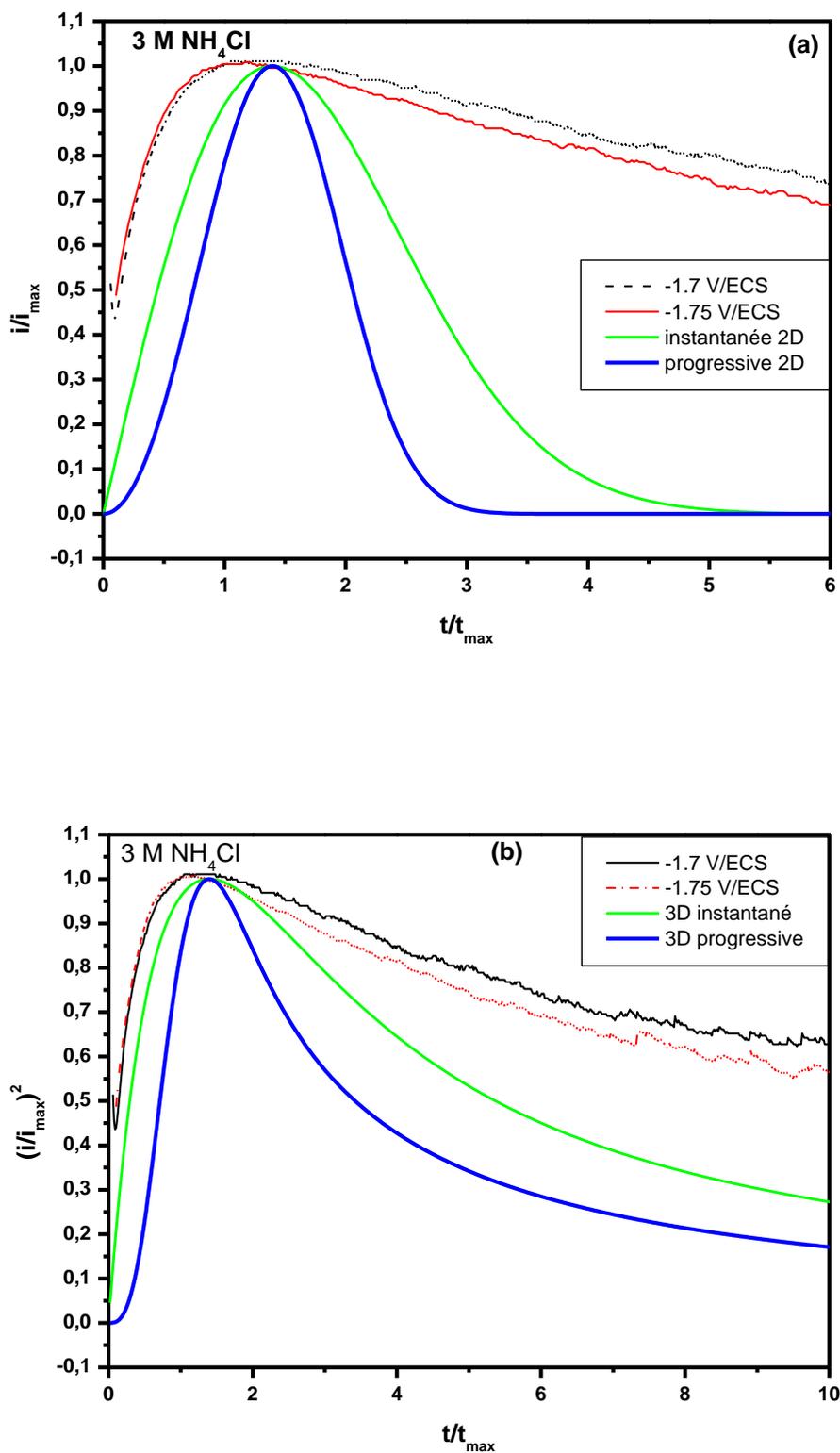


Fig.IV.14 courbes de nucléation de manganèse obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur carbone vitreux à deux potentiels différents, (a) nucléation 2D, (b) Nucléation 3D

La comparaison des courbes expérimentales obtenues avec les modèles de nucléation 2D (figure IV.14.a) montre que quelque soit le potentiel envisagé, les tracés expérimentaux s'éloignent des modèles théoriques, ce qui révèle que l'électrodéposition du manganèse ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D. En revanche, les courbes expérimentales se rapprochent beaucoup plus des modèles de nucléation 3D, comme le montre la figure IV.14.b. Les tracés expérimentaux se rapprochent du modèle de nucléation instantanée et surtout aux premiers instants de dépôt. L'écart observé lorsque t_{\max} dépasse la valeur de 2, est probablement liée à la réaction de l'évolution intense de l'hydrogène où on avait constaté que la totalité du courant est lié à la réduction des ions H^+ . A priori, on peut dire l'électrodéposition du manganèse est régie par une nucléation de type instantanée 3D.

IV.II.4 Electrodéposition du bismuth

Le bismuth est le deuxième élément constituant l'alliage à déposer. Son élaboration par voie électrochimique a été largement rapportée dans la littérature [8,11,13,27,28,29]. L'intérêt pratique de cet élément réside dans le fait qu'il présente des propriétés de transport électronique intéressantes et surtout lorsqu'il est synthétisé sous forme de nanofils [9,30,31]. Il présente également des propriétés thermoélectriques intéressantes. La chimie relative à l'élément bismuth impose de travailler avec des solutions suffisamment acides ($pH \leq 2$) pour éviter au maximum la précipitation de cet élément, donc les bains d'électrolyse à base de bismuth doivent contenir impérativement des agents tampons. Ces derniers sont connus comme étant des stabilisants de pH, Donc, l'étude cinétique de dépôt de bismuth est effectuée en utilisant les mêmes techniques utilisées pour le manganèse. Dans ce cas, nous avons fixée la concentration en chlorure d'ammonium à 3M et le pH de la solution à 2.

IV.II.4.1 Etude voltampérométrique

La figure IV.15 présente les voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydation réduction de bismuth obtenus sur une électrode au carbone vitreux à partir d'un bain chlorure ne contenant que les sels de bismuth et d'ammonium. Dans ce cas, nous avons effectué des balayages potentiels cathodiques variables. La vitesse de balayage et la vitesse de rotation de l'électrode sont 20mV /S et 250 rpm respectivement.

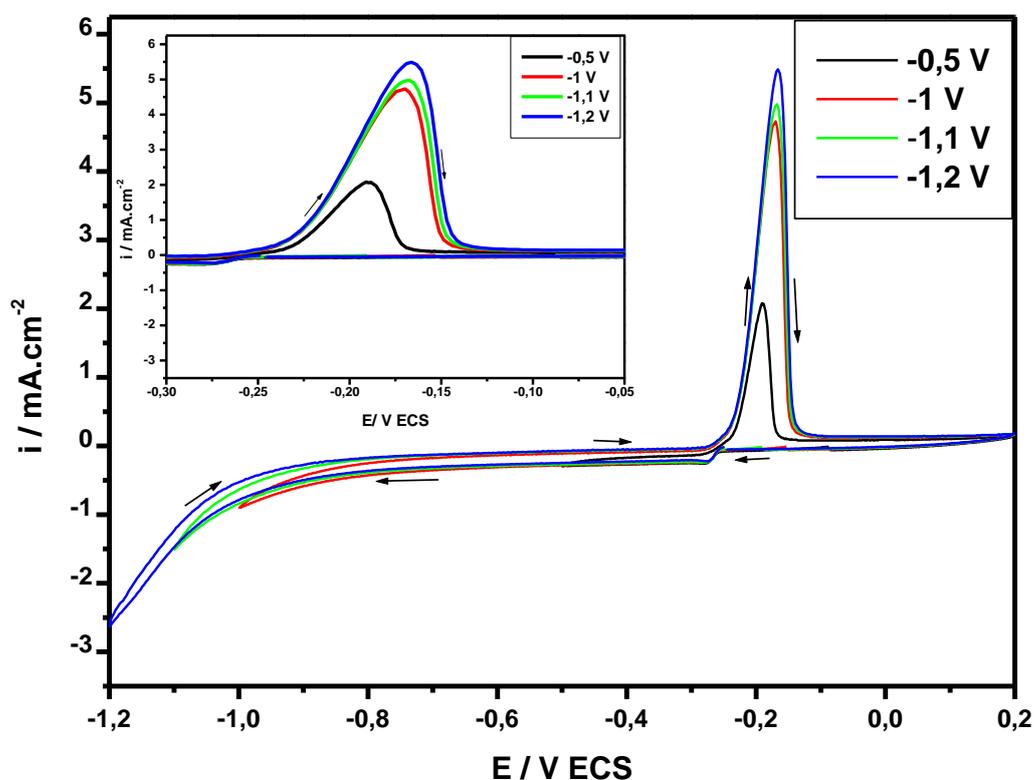


Fig.IV.15 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques, $V_b = 20 \text{ mV/s}$, $\omega = 250 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 2$

En partant du potentiel d'abandon ($E_{\text{eq}} = -0.2 \text{ V/ECS}$) et en balayant vers des potentiels cathodiques, on peut noter un faible palier de réduction dans le domaine de potentiel allant de -0.3 V/ECS à -0.9 V/ECS . Etant donné que le bismuth est en faible concentration dans le bain d'électrolyse, son appauvrissement à l'interface se traduit par un palier de diffusion. Donc cette étape est attribuée à la réduction de bismuth. A priori, on peut dire que la cinétique de réduction de bismuth est sous contrôle diffusionnel. Au-delà de -1 V/ECS , on observe quelques fluctuations sur la courbe, engendrées principalement par l'évolution de l'hydrogène.

Dans la partie anodique des voltammogrammes (insert de la figure IV.15), on enregistre un pic de dissolution à partir d'un potentiel de -0.24 V/ECS . L'apparition de ce pic est la conséquence de la formation du dépôt de bismuth lors du balayage cathodique.

L'intensité de ce pic augmente considérablement avec le potentiel de la borne cathodique. On peut également constater qu'aucun déplacement de pics n'a été observé dans la partie anodique attestant la dissolution d'une seule structure le bismuth. Il ressort de cette analyse voltampérométrique que le dépôt de bismuth est exempt d'oxyde et d'hydroxyde.

On peut dire que le bismuth se dépose à des potentiels moins cathodiques comparativement au manganèse. A cet effet, la réaction de réduction de bismuth ne sera pas accompagnée par un fort dégagement de l'hydrogène.

IV.II.4.2 Evolution du rendement du dépôt de bismuth

Pour confirmer l'hypothèse précédente, nous avons effectué un calcul de rendement de bismuth, en utilisant la même méthode que celle décrite pour le manganèse. La figure IV.16 illustre l'évolution de rendement de bismuth en fonction du potentiel.

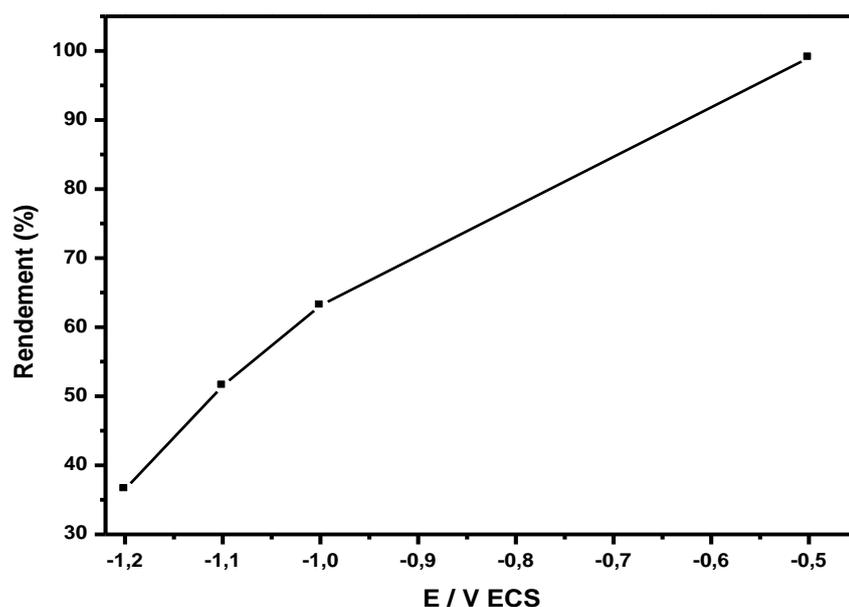


Fig.IV.16 Evolution du rendement de bismuth en fonction du potentiel de la borne cathodique

La figure IV.16 met bien en évidence la variation du rendement relatif à la réaction de dépôt de bismuth en fonction du potentiel cathodique. On note en effet, que le rendement diminue lorsque le potentiel tend vers des valeurs très cathodiques à cause que la réduction des ions H^+ devient de plus en plus importante. La valeur maximale du rendement est obtenue à partir d'un potentiel de $-0.5V/ECS$, elle est proche de 100%. Ces résultats indiquent que la

réduction du bismuth n'est pas affectée par l'évolution de l'hydrogène à faible potentiel cathodique. On note également que les valeurs de rendement obtenues dans ce cas sont nettement supérieures à celles du manganèse.

IV.II.4.3 Etude de la cinétique de dépôt du bismuth en régime diffusionnel

Lorsque un processus électrochimique est contrôlé par les phénomènes diffusionnels (transport de matière), un palier de courant limite i_{lim} est observé sur la courbe courant-tension. Dans la présente étude, la cinétique de réduction de l'élément bismuth semble être régie par un transport de matière comme nous l'avons constaté au travers de l'analyse voltampérométrique. Pour mieux illustrer la cinétique de réduction de bismuth, nous avons étudié la réaction de réduction de cet élément en régime hydrodynamique variable. En effet, en régime de diffusion convective (hydrodynamique), il existe une couche d'épaisseur constante dite couche de diffusion à l'intérieur de laquelle le transport de matière est contrôlé par la diffusion et la convection. L'expression de l'épaisseur de la couche de diffusion est donnée par la relation

$$\delta = 1.61 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2}$$

Avec : ν la viscosité cinématique du fluide en cm^2/s , ω est la vitesse de rotation de l'électrode en rd/s et D est le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive en cm^2/s .

L'utilisation de l'équation précédente permet de vérifier si le processus électrochimique est contrôlé ou pas par la diffusion des espèces en solution. Dans le cas où le processus limitant est le transport de matière vers l'électrode, une densité de courant limite i_{lim} est obtenue, elle correspond à un flux maximal de matière par diffusion. Cette densité de courant limite est liée à l'épaisseur de la couche de diffusion δ selon la relation de Levich [32] :

$$i_{\text{lim}} = -\frac{2FD}{\delta} C$$

$$i_{\text{lim}} = -0,62 \times 2FD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C$$

Avec :

F : constante de Faraday

C : concentration de l'espèce électroactive

La densité de courant limite est alors proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Pour vérifier ce comportement pour le bismuth, nous avons effectué des voltammogrammes linéaires de la réduction de bismuth à un potentiel de -0.5 V/ECS à différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail. Notons que cette série de mesures a été effectuée pour deux vitesses de balayage différentes 5mV/s et 20mV/s . La figure IV.17. a et b illustre les voltammogrammes obtenus.

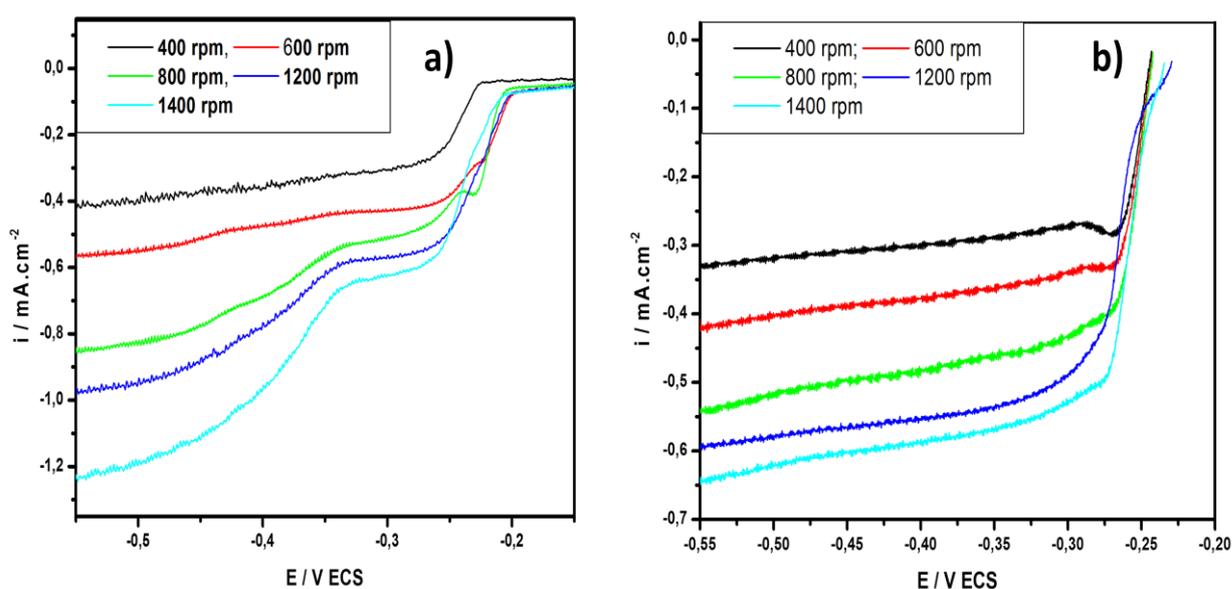


Fig.IV.17 Voltammogrammes linéaires de la réduction de bismuth sur une électrode en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure, à différentes vitesses de rotation de l'électrode
(a) 5mV/s , (b) 20mV/s

Les différents voltammogrammes obtenus révèlent d'une manière générale, un comportement similaire pour les deux vitesses de balayage utilisées. En effet, les résultats obtenus indiquent que le processus de la réduction des ions Bi(III) est favorisé par l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. On observe par conséquent, une augmentation de la densité de courant du palier avec la vitesse de rotation. Néanmoins on distingue deux principales régions en potentiel, une région où la densité de courant est quasiment constante ($E < -0.35\text{V/ECS}$), signe d'une vitesse de dépôt constante. Cette étape

caractérise probablement la réduction des ions Bi(III) sous un régime diffusionnel. Une autre région (au-delà de -0.35 V/ECS) où la densité de courant évolue légèrement en fonction du potentiel. Cette étape qui apparaît nettement lorsque la vitesse de balayage est faible (5mV/s), est associée à la réduction des ions H^+ (évolution de l'hydrogène) en jointement à celle des ions Bi(III).

Par ailleurs, le tracé i_{lim} en fonction de la racine carré de la vitesse de rotation (fig.IV.18) est une droite passant par l'origine pour les deux vitesses de balayage utilisées. Ceci réaffirme que le processus de réduction de bismuth est sous régime diffusionnel [23]. Il est à noter que pour ces deux tracés les valeurs des courants limites ont été pris à un potentiel de -0.30V/ECS où l'évolution de l'hydrogène est thermodynamiquement inexistante.

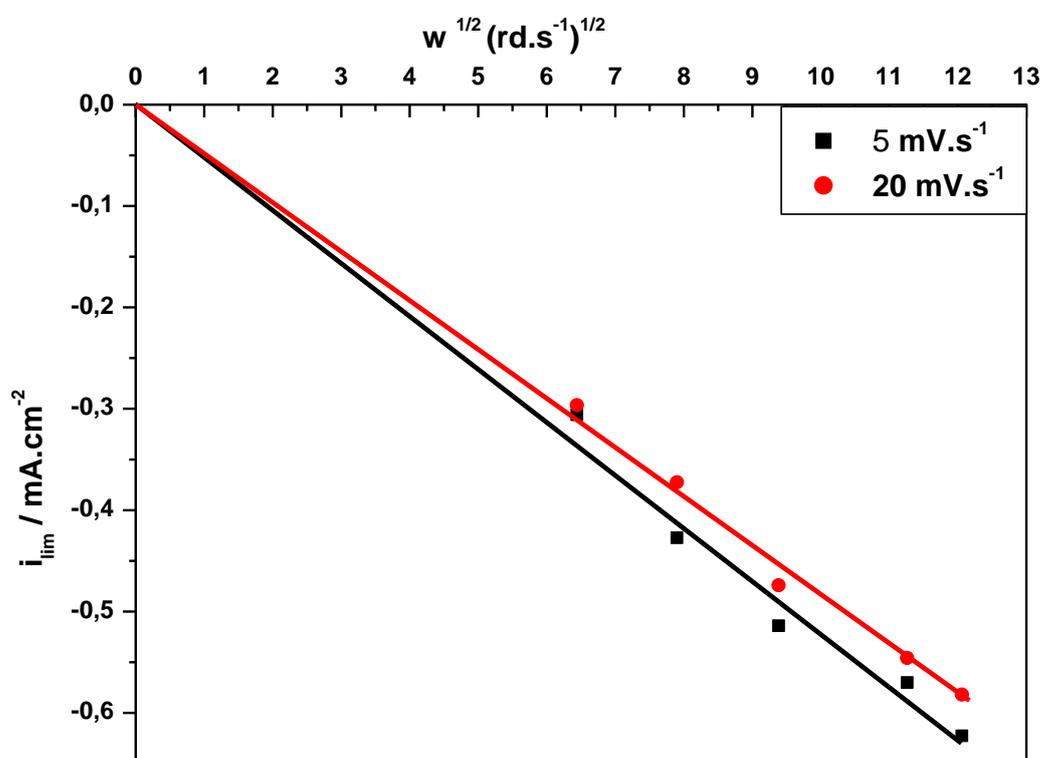


Fig.IV.18 Tracé i_{lim} en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode pour deux vitesses de balayage.

Le tracé de Levich ne montre pas une variation significative vis-à-vis de la vitesse de balayage. Ceci indique que le processus électrochimique est proche de l'état stationnaire.

IV.II.4.4 Etude des transitoires de bismuth

L'étude de la nucléation de bismuth a été réalisée dans un bain chlorure en présence de chlorure d'ammonium. Dans ce cas les transitoires de courant ont été effectuées à plusieurs potentiels de dépôt. Notons que ces potentiels ont été choisis dans le palier de diffusion relatif à la réduction de l'élément bismuth. La figure IV.19 illustre les courbes courant- temps ainsi obtenues.

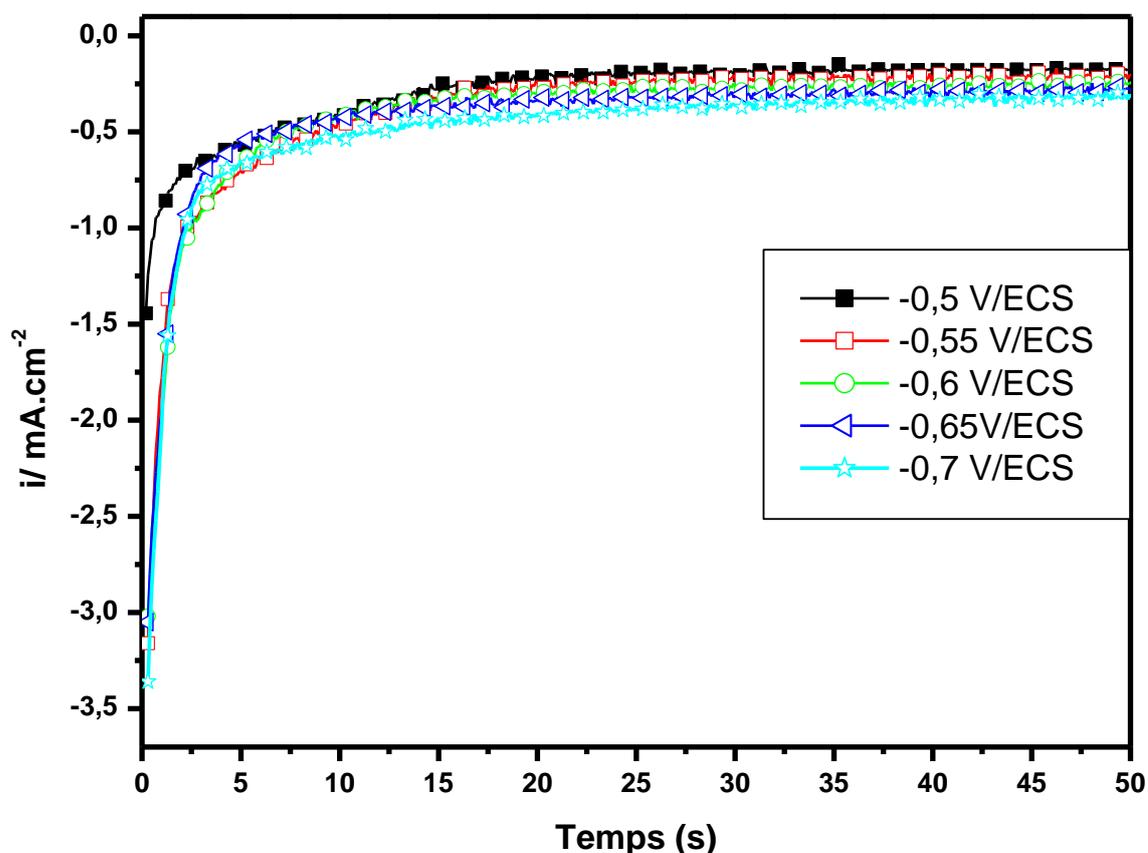


Fig.IV.19 transitoires de la réduction de bismuth obtenus dans un bain contenant le sel de bismuth et le chlorure d'ammonium, à plusieurs potentiels

Globalement les courbes obtenues présentent la même allure pour les différents potentiels utilisés, on ne note qu'une légère variation de la densité avec le potentiel signe

d'une vitesse de dépôt quasiment constante. Autrement dit, la densité de courant dans ce cas est indépendante de potentiel, ce qui vérifie par conséquent que la cinétique du dépôt de bismuth s'effectue en régime limite de diffusion. En fait, le bismuth est en faible concentration dans le bain d'électrolyse, son appauvrissement à l'interface électrochimique se traduit par une vitesse maximale de diffusion.

Concernant le processus d'électrocristallisation, on note qu'aucun pic de nucléation n'a été enregistré sur les courbes précédentes. A cet effet, la comparaison de ces résultats aux modèles théoriques ne peut pas se faire dans telles conditions.

Par contre si on se réfère aux travaux consacrés à l'électrodéposition du bismuth où le mode de nucléation a été étudié [13], on se retrouve dans une situation tout à fait contraire. Dans ces conditions, l'allure des courbes transitoires obtenues sur une électrode en or, à partir d'un bain nitrate ont bien marqué la présence d'un pic de nucléation. La modélisation de ces courbes par rapport aux modèles théoriques basés sur les relations de Sharifker ont montré que le processus d'électrocristallisation de bismuth est régie par une nucléation de type 3D instantanée. On peut attribuer cette différence de comportement à la nature du bain qui semble avoir un effet considérable sur la cinétique d'un processus électrochimique. Il est important de souligner que l'étude de la nucléation de bismuth à partir d'un bain chlorure n'a pas été évoquée dans la littérature.

IV.II.5 Electrodéposition du système Mn-Bi

IV.II.5.1 Introduction

Dans les paragraphes précédents, 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 du dépôt de manganèse et également du bismuth ainsi que celles correspondantes à leurs potentiels de dissolution. Donc, cette étude nous permettra par la suite de mieux comprendre la cinétique de dépôt du système Mn-Bi dans le bain complet. Nous nous proposons dans la suite de ce chapitre d'explorer la possibilité de la codéposition des deux éléments en question à partir d'un bain chlorure et de cerner une gamme de potentiel pour laquelle la codéposition des deux éléments est possible. Pour se faire, nous avons adopté la même méthodologie que celle suivie pour le manganèse et le bismuth.

IV.II.5.2 Etude voltampérométrique

La figure IV.20 présente les voltammogrammes correspondant à la réaction d'oxydoréduction du système Mn-Bi ; obtenus sur une électrode au carbone vitreux en contact avec un bain chlorure contenant les deux espèces électroactives. La vitesse de balayage est fixée à 20mV/s. La concentration en chlorure d'ammonium est fixée à 3 M.

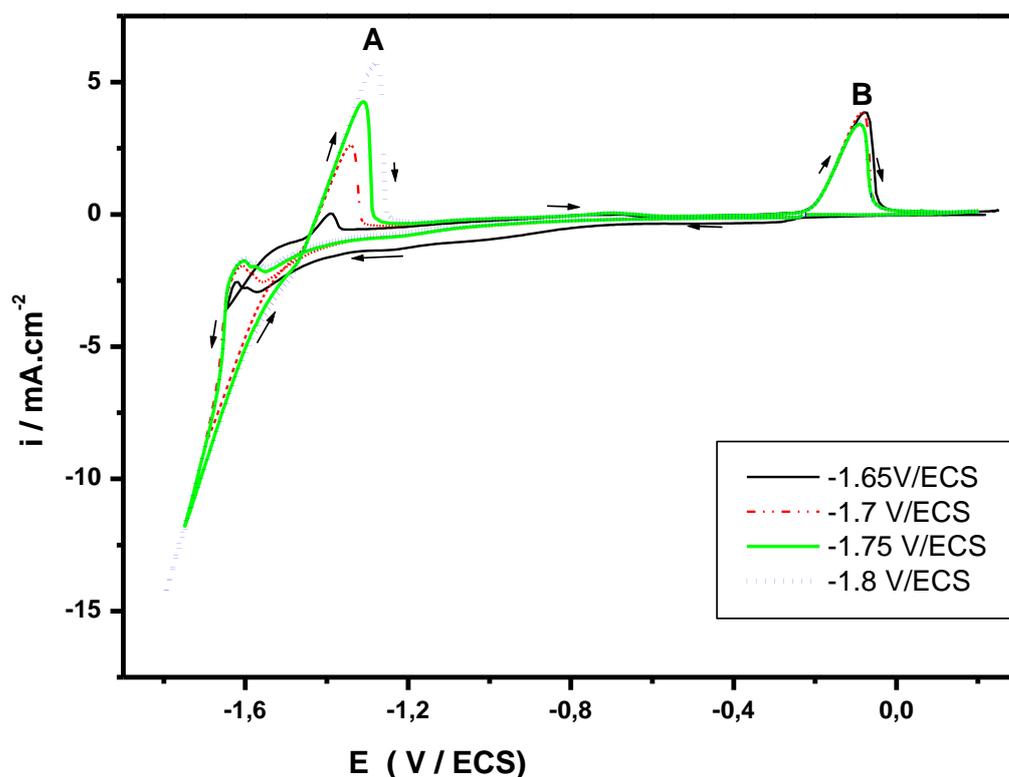


Fig.IV.20 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système Mn-Bi dans le bain complet pour plusieurs potentiels de la borne cathodique, $pH = 2$, $V_b = 20mV/s$,

$$\omega = 250rpm$$

En partant du potentiel d'abandon $E = -0,16V/ECS$, on peut noter un palier de diffusion qui apparaît dans la gamme de potentiel allant de $-0,3V/ECS$ jusqu'à $-0,8V/ECS$. Ce palier caractérise la réduction du bismuth comparativement aux résultats de l'étude de la cinétique de dépôt du bismuth seul. Sur les différents voltammogrammes obtenus, on observe

un courant cathodique à partir de $-1,57\text{V/ECS}$, et au fur et à mesure que le potentiel augmente, la densité de courant augmente, autrement dit la vitesse de dépôt augmente. Cette étape caractérise probablement la réduction du manganèse et également de l'hydrogène. Aux potentiels plus cathodiques, on enregistre des fluctuations sur les courbes, engendrées par le processus très prononcé de réduction des ions H^+ . On voit également l'apparition d'un faible pic de dissolution à un potentiel de $-1,6\text{ V/EC}$; l'intensité de ce pic croît légèrement lorsque le potentiel augmente. Il est important de noter que ce pic n'a pas été observé lors de l'étude cinétique des deux éléments Mn et Bi pris séparément. On peut expliquer ce comportement par le fait, qu'à des potentiels cathodiques, le dépôt du bismuth continue à se faire et lorsque il se trouve en contact d'un dépôt de manganèse, le bismuth oxyde le manganèse, ce qui provoque par conséquent une légère dissolution du manganèse lors du balayage cathodique.

Dans la partie anodique des voltammogrammes, on peut enregistrer deux pics de dissolution A et B, signe de la présence de deux dépôts différents néanmoins leurs intensités sont nettement différentes. Le pic A est le plus important, il apparaît à partir de $E = -1,42\text{V/ECS}$ et son intensité augmente avec la borne cathodique. Ce pic est attribué par conséquent à la dissolution du manganèse.

Le pic B apparaît à des potentiels plus électropositifs par rapport au manganèse ($E = -0,2\text{ V/ECS}$), il est attribué à la dissolution du bismuth. La faible intensité de ce pic est liée directement à la faible concentration du bismuth dans la solution. On note également que l'intensité de ce pic diminue légèrement quand le potentiel de la borne cathodique augmente. Cela, est prévisible, vue que le dépôt de bismuth s'effectue à des potentiels moins cathodiques, et son rendement de dépôt diminue avec l'augmentation de la borne cathodique. A partir de ces résultats, on peut dire que la codéposition des deux éléments est possible à partir d'un bain chlorure. Cependant cette codéposition n'est pas simultanée vu l'éloignement des potentiels de réduction des deux éléments.

IV.II.5.3 Etude des transitoires du système Mn-Bi

Afin de mettre en évidence le type de nucléation intervenant lors de la synthèse du système Mn-Bi en couches minces, nous avons eu recours à l'étude des transitoires de ce système. Il s'agit d'effectuer des chronoampérométries à plusieurs potentiels choisis dans la gamme de potentiel permettant le dépôt des deux éléments et de faire une éventuelle comparaison aux modèles théoriques proposés dans la littérature. Dans le cas présent, nous

avons effectué des chrono-ampérogrammes à des potentiels de -1.6V/ECS , -1.65V/ECS , -1.7V/ECS et -1.75V/ECS . Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.21 suivante.

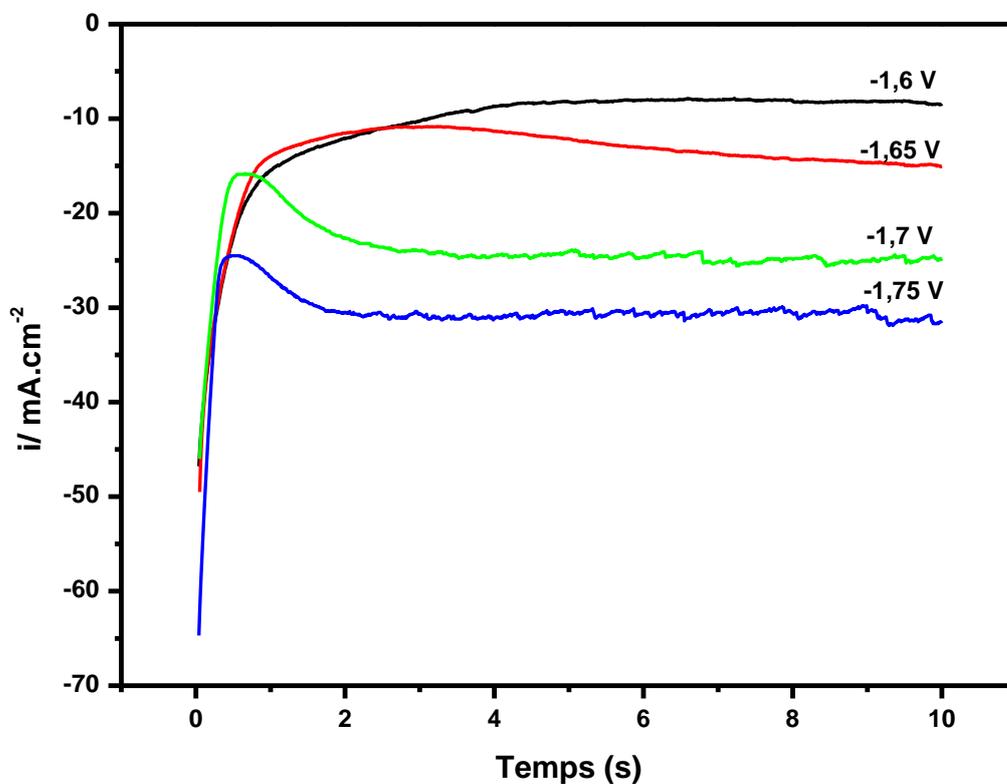


Fig.IV.21 Transitoires du dépôt du système Mn-Bi à plusieurs potentiels dans le bain complet à $3\text{M NH}_4\text{Cl}$

La figure IV.21 montre que les transitoires obtenus changent d'allure en fonction du potentiel appliqué. Pour un potentiel de $-1,6\text{V/ECS}$, on note que la densité de courant décroît rapidement dès les premiers instants de dépôt et continue à décroître jusqu'à $t = 4\text{s}$, au delà, la densité de courant se stabilise au cours du temps. L'allure de la présente courbe est similaire à celles obtenues lors de l'électrodéposition de bismuth seul. A priori, on peut dire que le dépôt des premiers germes de bismuth induit un blocage partiel de sites électroactifs de manganèse, ce qui a ralenti par conséquent le dépôt de cet manganèse comparativement au transitoires de la figure IV.13.b. Un comportement similaire est également observé sur le transitoire obtenue à $-1,65\text{V/ECS}$ où la courbe garde la même allure que celle obtenue dans la solution ne contenant que le manganèse. Mais la densité de courant reste cependant inférieure. Ce qui suggère un blocage partiel de la réduction de manganèse.

Pour des potentiels très cathodiques (-1,7V/ECS et -1,75 V/ECS), les courbes obtenues montrent une décroissance puis une croissance suivi d'une stabilisation de la densité de courant au cours du temps. Il est important de constater que la densité de courant enregistrée dans ce cas est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans une solution de manganèse seul (fig.IV.13.b). Dans ce cas, on peut dire que les sites actifs de manganèse ne sont pas bloqués par le bismuth. Ceci est attribué au fait que la vitesse du dépôt de bismuth est très faible lorsque le potentiel est suffisamment cathodique.

La modélisation des courbes précédentes a permis d'aboutir aux résultats présentés sur la figure IV.22.

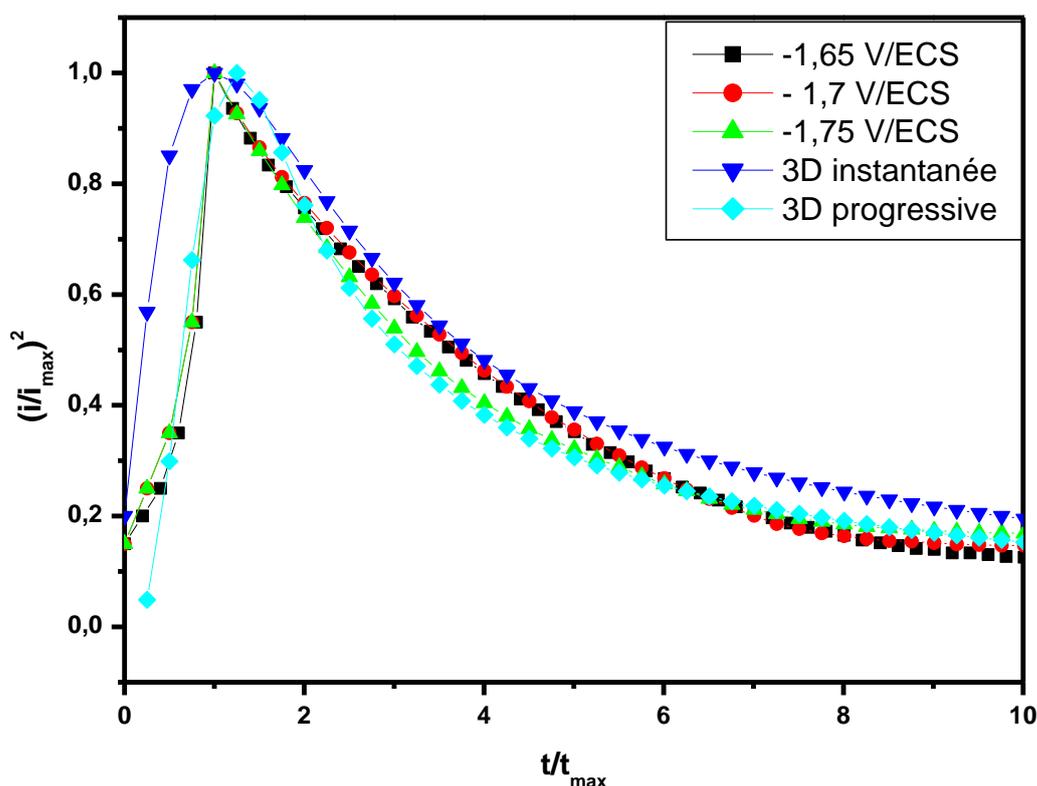


Fig.IV.22 Courbes de nucléation du système Mn-Bi obtenues à partir des courbes chronoampérométriques réalisées sur carbone vitreux à différents potentiels comparées au modèle de Sharifker Hills.

Les résultats de la modélisation précédente montrent que les courbes expérimentales convergent beaucoup plus vers le modèle de nucléation de type 3D progressive, surtout aux premiers instants de dépôt. Par la suite, on peut noter que les courbes expérimentales se situent dans un domaine intermédiaire des deux types de la nucléation. On peut dire donc que l'électrocristallisation du système Mn-Bi est régie par un régime de nucléation mixte.

IV.II.6 Conclusion

Les résultats obtenus dans la deuxième partie de ce chapitre nous ont permis de tirer un ensemble de conclusions :

- L'étude de la cinétique de réduction des ions H^+ dans l'électrolyte support nous a permis de visualiser la gamme de potentiel correspondante à l'évolution de l'hydrogène.
- L'étude de l'effet de chlorure d'ammonium sur la réduction du proton dans l'électrolyte support ainsi que sur l'électrodéposition du manganèse a montré que la présence de cet additif dans le bain est une condition cruciale pour obtenir un dépôt de manganèse de bonne qualité. En revanche, le rôle de cet additif change en fonction de sa concentration. Il a été constaté qu'une concentration optimale de 3 M permet d'obtenir un dépôt de manganèse avec un rendement convenable. Par contre, lorsque cet additif est introduit en forte concentration dans le bain, il favorise plutôt l'évolution de l'hydrogène, ce qui a induit une diminution importante du rendement de dépôt.
- L'analyse voltampérométrique de la cinétique du dépôt de manganèse et de bismuth pris séparément nous a permis de déterminer le potentiel auquel démarre le dépôt de chaque élément ainsi que leurs potentiels de dissolution. En effet, le dépôt de manganèse commence à partir de $-1.58V/ECS$, alors que sa dissolution apparaît à un potentiel de $-1.45V/ECS$. Quant au bismuth, sa réduction est caractérisée par un palier de diffusion débutant à partir d'un potentiel de $-0.3V/ECS$, sa dissolution commence à $-0.2V/ECS$. Donc, le manganèse se dépose à des potentiels très cathodiques comparativement au bismuth. Les valeurs de potentiels d'équilibre mesurées pour les deux systèmes électrochimiques (Mn^{2+}/Mn et Bi^{3+}/Bi) concordent parfaitement avec les valeurs calculées par la relation de Nernst.

- L'étude des transitoires de la réduction du manganèse a révélé que l'électrodéposition de ce dernier est régie par une nucléation de type 3D instantanée alors que les transitoires relatives au bismuth nous n'ont pas permis d'effectuer une éventuelle modélisation.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt du système Mn-Bi à partir d'un bain complet nous a permis de mettre à profit une plage de potentiel pour laquelle l'électrodéposition du système Mn-Bi est possible.
- L'étude des transitoires relatives à l'électrocristallisation du système Mn-Bi ont démontré une nucléation de nature mixte.

IV.II.7 Bibliographie

- [1] P. Diaz-Arista, G. Trejo, Surf. Coat.Technol. 201 (2006) 3359
- [2] P. Wei, O. E. Hileman Jr, M. Reza Bateni, X. Deng, A. Petric, Surf.Coat.Technol. 201 (2007) 7739
- [3] S. J. Hearne, J. A. Floro, M.A. Rodriguez, R.T. Tissot, S. Frazer, L. Brewer, P. Hlava, S. Foiles, J. Appl. Phys. 99 (2006) 053517
- [4] J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R.S. Gemmen, X. Liu, Electrochim. Acta 54 (2008) 793
- [5] P. Diaz-Arista, Z. I. Ortez, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo, Surf. Coat. Technol., 203 (2009) 1167
- [6] C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, PH. Refait, J. Creus, Mater. Sci.Eng. A 430 (2006) 165
- [7] J. Gong, G. Zangari, J. Electrochem.Soc. 149 (4) (2002) C 209
- [8] Y. X. Gan, J. Sweetman, J. Lawrence, Mater. Lett. 64 (2010) 449
- [9] Y. Peng, D. H. Qin, R. J. Zhou, H. L. Li, Mater. Sci. Eng. B 77(2000) 246
- [10] S. I. Codoba, I.A.Carlos, J. Electroanal. Chem., 4414 (1996) 11
- [11] S. Jiang, Y. H. Huang, F.Luo, Nan Du, C.H.Yan, Inorg. Chem. Commun. 6 (2003) 781
- [12] M. Fukudo, K.Imayoshi, Y.Matsumoto, Electrochim. Acta 47 (2001) 459
- [13] S. Sandnes, M. E. Williams, U. Bertocci, M. D. Vaudin, G.R. Stafford, Electrochim. Acta 52 (2007) 6221
- [14] H. Sato, T. Homma, H. Kudo, T. Izumi, T. Osaka, S. Shoji, J. Electroanal. Chem. 584 (2005) 28-33
- [15] W.J. Li, K.L. Hsueh, Thin Solid Films 515 (2007) 7847
- [16] M. Bernard, F. Bushot; Usuel de Chimie Générale et Minérale, Ed Dunod, Paris 1996,
- [17] R. M. Smith, A. E, Martell, Critical Stability Constants, Vol.4, Plenum, Press, New York, 1979

- [18] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Nace International Cebelcor, (1974).
- [19] G. Charlot "Les reactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions" 7^{eme} Edition, Masson (1983) p 229.
- [20] P. Diaz-Arista, R. Antano-Lopez, Y. Meas, R. Ortega, E. Chaînet, P. Ozil, G.Trejo, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4393.
- [21] D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C.Savall, J. Creus, Ph. Refait, *J. Appl. Electrochem.*, 35 (2005) 1133.
- [22] E. Budvesky, G. Staikov, W. J. Lorenz , *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2559.
- [23] B. Benfedda, N.Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, *Electrochim.Acta* 56 (2011) 1275
- [24] J. H. Jacobs, P. E. Churchward, R.G. Knickerbocker, Eighty-Sixth General Meeting, held at Buffalo on October 14th, (1944) 383.
- [25] P. Gianfranco, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 937.
- [26] M.A. Qazi, J. Leja, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 548.
- [27] C. A. Jeffrey, S.H. Zheng, E. Bohannan, D.A. Harrington, S. Morin; *Surf. Sci.* 600 (2006) 95.
- [28] Y. P. Perelygin, S. Y. Kireev, A. Y.Kireev, *Russian, J. Appl. Chem.* 79 (2006)1200
- [29] M. Fukuda, K. Imayoshi, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 459
- [30] L. Li, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1223
- [31] L. Li, Y. Yang, X. Fang, M. Kong, G. Li, L. Zhang, *Solid State Commun.* 141(2007) 492
- [32]A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*, ED MASSON, Paris, (1983).

CHAPITRE V

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DE Mn-Bi

V.1 Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la cinétique du dépôt des deux éléments Mn et Bi pris séparément et celle du dépôt du système binaire Mn-Bi. A travers cette étude, nous avons pu mettre en évidence une gamme de potentiel pour laquelle le dépôt de ces éléments est possible. Nous avons alors effectué puis caractérisé des dépôts de ce système en couche minces à plusieurs potentiels. Le but recherché dans cette partie est de mettre en évidence l'influence du potentiel sur la composition chimique du matériau. Plus précisément, l'objectif recherché est la mise au point d'un potentiel de dépôt permettant l'obtention de la stœchiométrie recherchée pour ce composé métallique. Les résultats obtenus nous ont alors amenés à tester un autre type de dépôt, en l'occurrence le dépôt de bicouches Mn/Bi.

L'ensemble de ces études est présenté dans les paragraphes ci-dessous.

V.2 Dépôt continu des couches minces Mn-Bi

V.2.1 Caractérisation physico-chimique et morphologique

Des couches minces de Mn-Bi ont été élaborées sur des substrats Cu/Si à différents potentiels. Les images MEB obtenues avec l'analyse en électrons secondaires sur des dépôts effectués pendant 100s sont représentées sur La figure V.1.

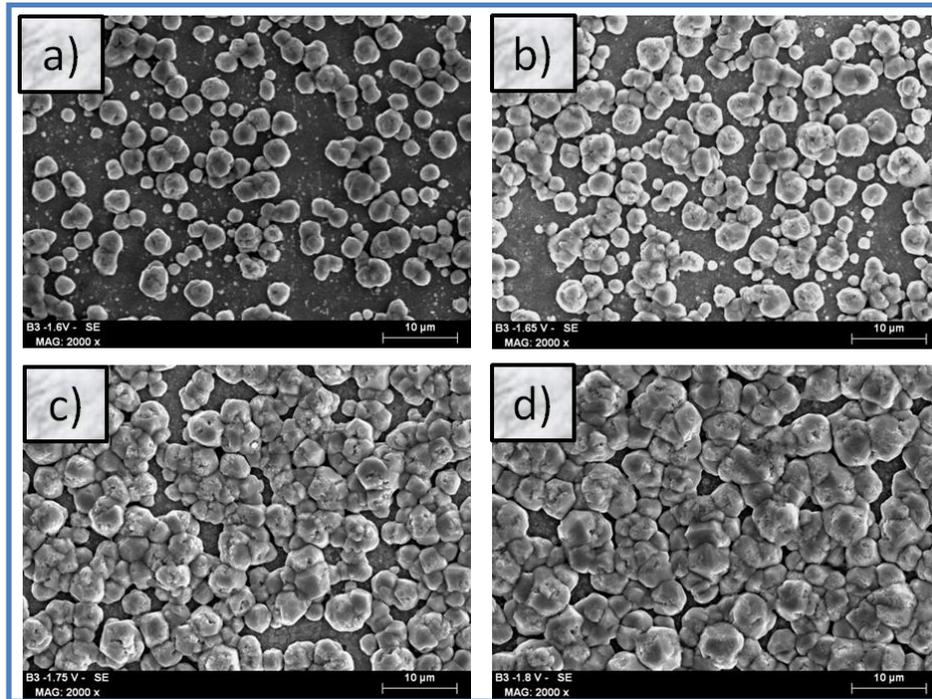


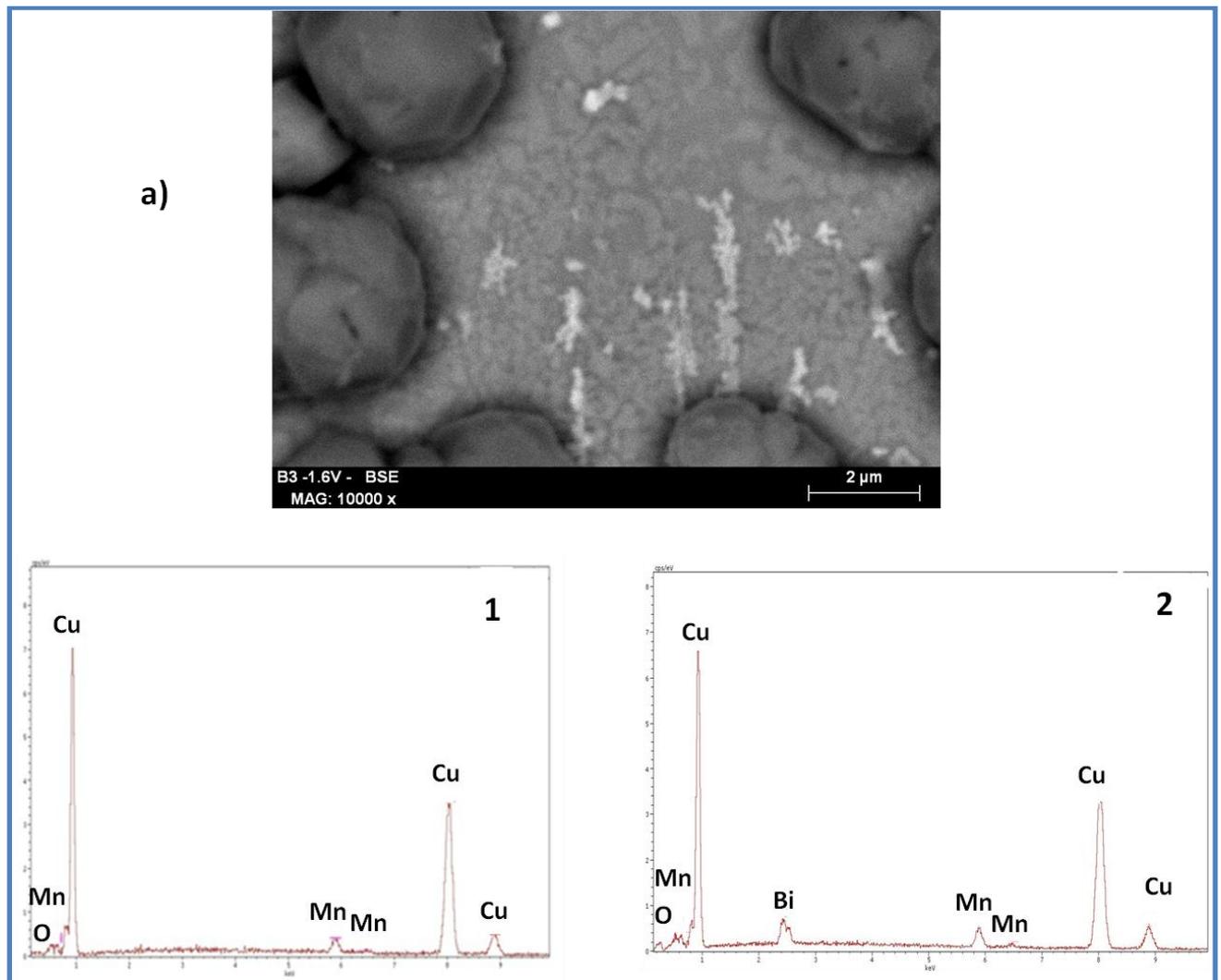
Fig.V.1 Images MEB de couches minces de Mn-Bi obtenues à plusieurs potentiels de dépôt dans un bain complet, $t_{dép} = 100$ s

(a) -1.6 V/ECS, (b) -1.65V/ECS, (c) -1.75V/ECS, (d) -1.8 V/ECS

D'une manière générale, ces images révèlent un aspect morphologique identique pour les différents potentiels utilisés. En effet, sur les différentes micrographies on voit un dépôt de type granulaire, constitué de petites cristallites dont la taille est relativement inférieure à 5 μm et dont le taux de coalescence augmente avec le potentiel de dépôt. En effet, pour des potentiels moins cathodiques (-1.6V/ECS et -1.65 V/ECS), la surface n'est pas recouverte d'une façon uniforme, les cristallites y sont éparpillés laissant des aires vides du substrat. Pour des potentiels plus cathodiques (-1.75 V/ECS et -1.8 V/ECS), la surface du substrat est de plus en plus recouverte par le dépôt et la coalescence des cristallites est de plus en plus importante, formant ainsi une couche de plus en plus compacte.

Par ailleurs l'analyse en électrons rétrodiffusés et en microanalyse X a montré que le dépôt est plutôt de nature hétérogène. Il est constitué de deux phases distinctes : une phase sombre en manganèse dont les grains sont assez larges et une phase claire en bismuth dont les grains sont très fins et agglomérés pour former un dépôt tridimensionnel (fig. V.2.a). L'analyse EDX a détecté les pics caractéristiques du manganèse, du bismuth et également de

cuivre (substrat). L'intensité de ces pics change en fonction du potentiel et de la position sur l'échantillon : en effet, pour un potentiel moins cathodique ($E = -1.6$ V/ECS) (fig. V.8.a), on met en évidence une zone sombre avec des grains assez larges de manganèse ainsi qu'une phase très claire qui contient des grains très fins de bismuth. Des pics intenses de cuivre sont encore observés signe que la surface n'est pas bien recouverte. Par contre pour un potentiel de dépôt de -1.8 V/ECS (fig.V.2.b), la surface du substrat est parfaitement recouverte du dépôt qui est constitué de grains assez larges de manganèse (zone sombre) sur lesquelles s'accroche un dépôt fin et d'aspect spongieux de bismuth (zone claire). L'absence de pics de cuivre sur les spectres EDX est signe d'une répartition homogène du dépôt sur pratiquement toute la surface. Dans ces conditions, l'analyse de la composition chimique n'est pas accessible vu d'une part le dépôt est relativement hétérogène et d'autre part le volume à analyser est très petit ($1\mu\text{m}^3$ environ).



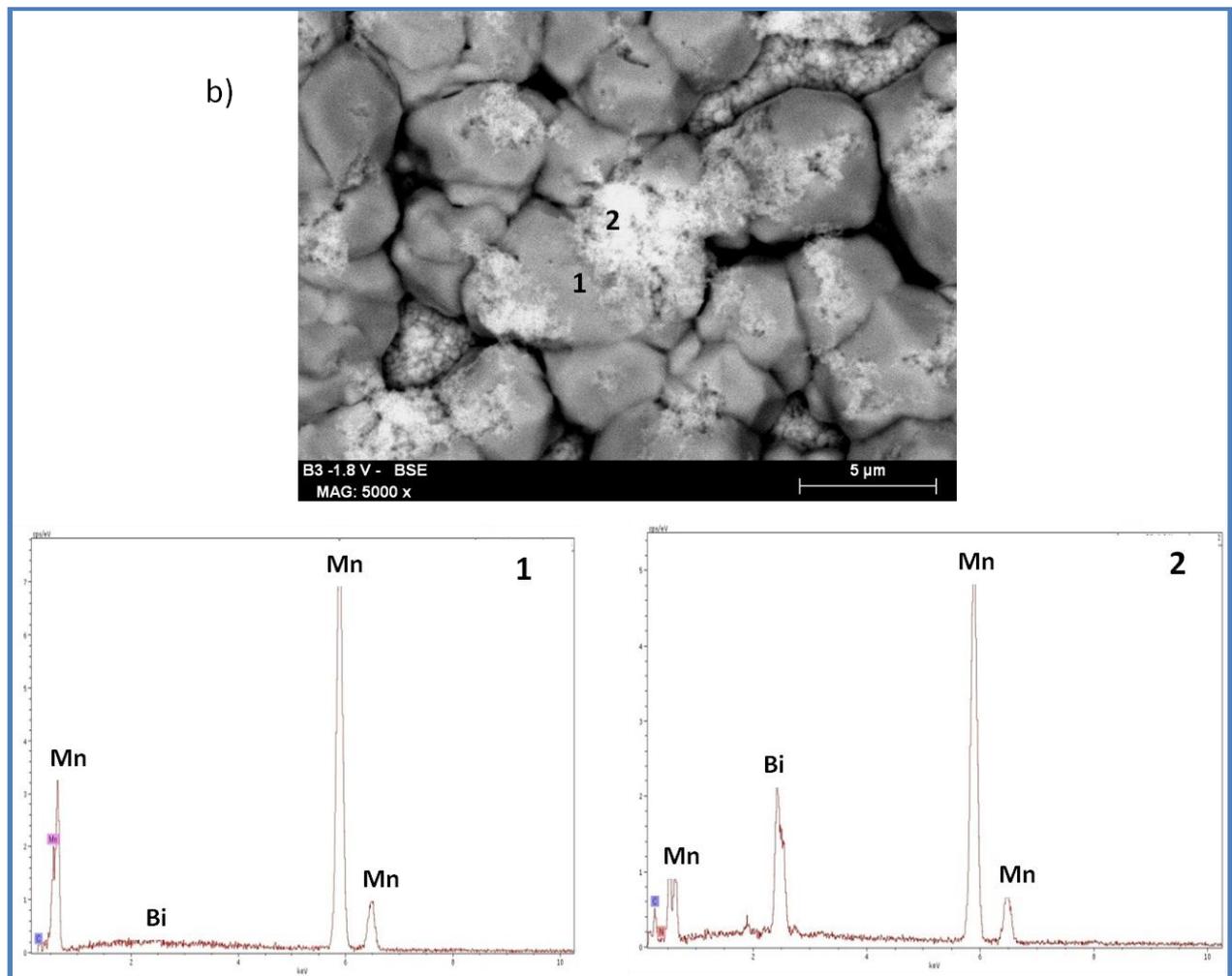


Fig.V.2 Image MEB en électrons rétrodiffusés et les spectres EDX correspondant obtenus sur des dépôts de 100s de Mn-Bi élaboré à différents potentiels, (a) -1.6V/ECS, (b) -1.8 V/ECS

V.2.2 Caractérisation structurale

L'analyse structurale des couches minces de Mn-Bi électrodéposées à différents potentiels a été effectuée par diffraction des rayons X. La figure V.3 présente les différents spectres obtenus.

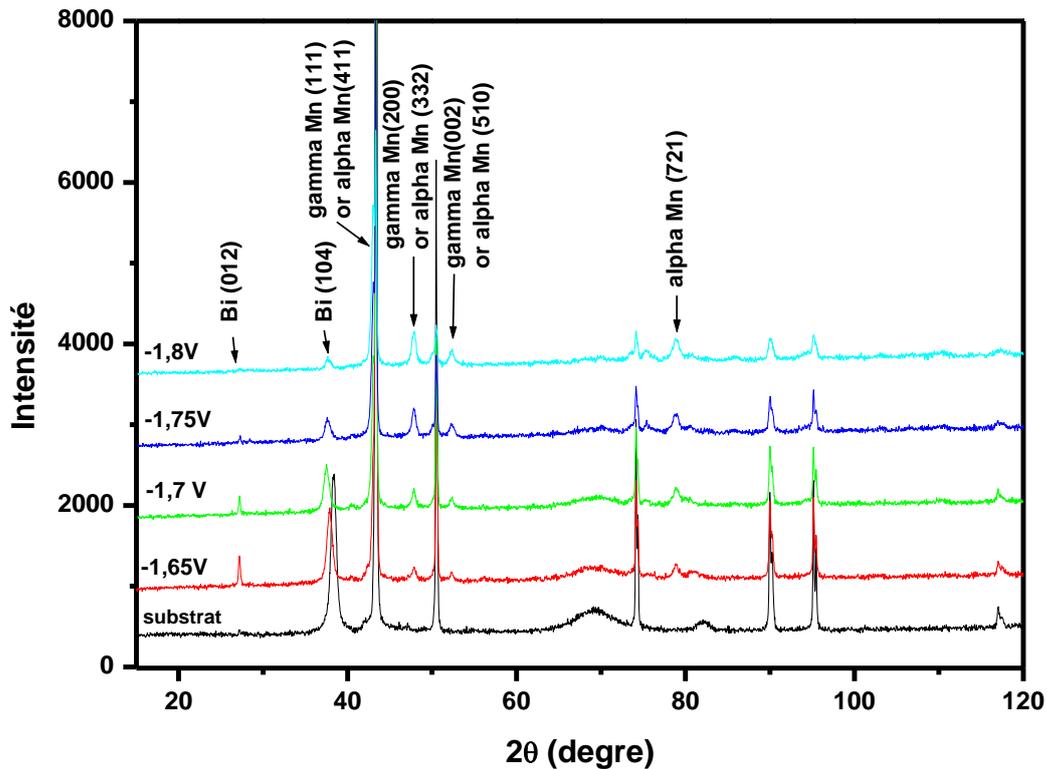


Fig.V.3 Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur les couches minces de Mn-Bi élaborées à différents potentiels sur des substrats en Cu/Si [4]

Sur les différents spectres obtenus, on met en évidence les raies caractéristiques du substrat qui est le cuivre en forte intensité. Ce dernier se texture préférentiellement selon la direction [111]. Concernant le dépôt, les spectres révèlent la présence des raies caractéristiques du manganèse et du bismuth. Le manganèse se présente sous forme de deux phases allotropiques différentes, la phase gamma (système tétragonal) et la phase alpha (système cubique centré). Les raies caractéristiques de ces deux phases apparaissent presque aux mêmes valeurs de 2θ . A cet effet, la distinction entre les deux phases est relativement difficile. Des résultats semblables ont été largement évoqués dans la littérature [1-4]

Quant au bismuth, les spectres mettent en évidence les raies caractéristiques de sa structure rhomboédrique en l'occurrence la raie (012) à $2\theta = 27,08$ et la raie (104) à $2\theta = 37$. Le dépôt a une texture selon deux directions différentes : la direction [012] et [104]. Ces

résultats concordent parfaitement avec ceux publiés dans de nombreux travaux portant sur l'électrodéposition du bismuth seul [5-7].

L'intensité des pics principaux relatifs au dépôt change considérablement en fonction du potentiel. Quand le potentiel tend vers des potentiels très cathodiques, les raies de manganèse augmentent d'intensité alors que celles de bismuth ont tendance à diminuer (fig.V.4.a). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la caractérisation électrochimique où on avait constaté que le dépôt de Mn s'effectue à une vitesse importante à des potentiels suffisamment cathodiques alors que le dépôt de bismuth s'effectue principalement à des potentiels moins cathodiques.

Aucune raie relative au système binaire MnBi n'a été observée. Ce comportement est prévisible vu que la formation d'une phase intermétallique MnBi ne peut pas se faire à température ambiante. Cela nécessiterait par conséquent des recuits sous vide pour permettre l'interdiffusion entre les deux éléments en question.

Pour mieux voir les pics caractéristiques de manganèse et de bismuth, nous avons effectué un élargissement des spectres dans l'intervalle d'angle allant de $2\theta = 20^\circ$ à $2\theta = 40^\circ$ et de 30° à 45° (fig. V.4.a et b).

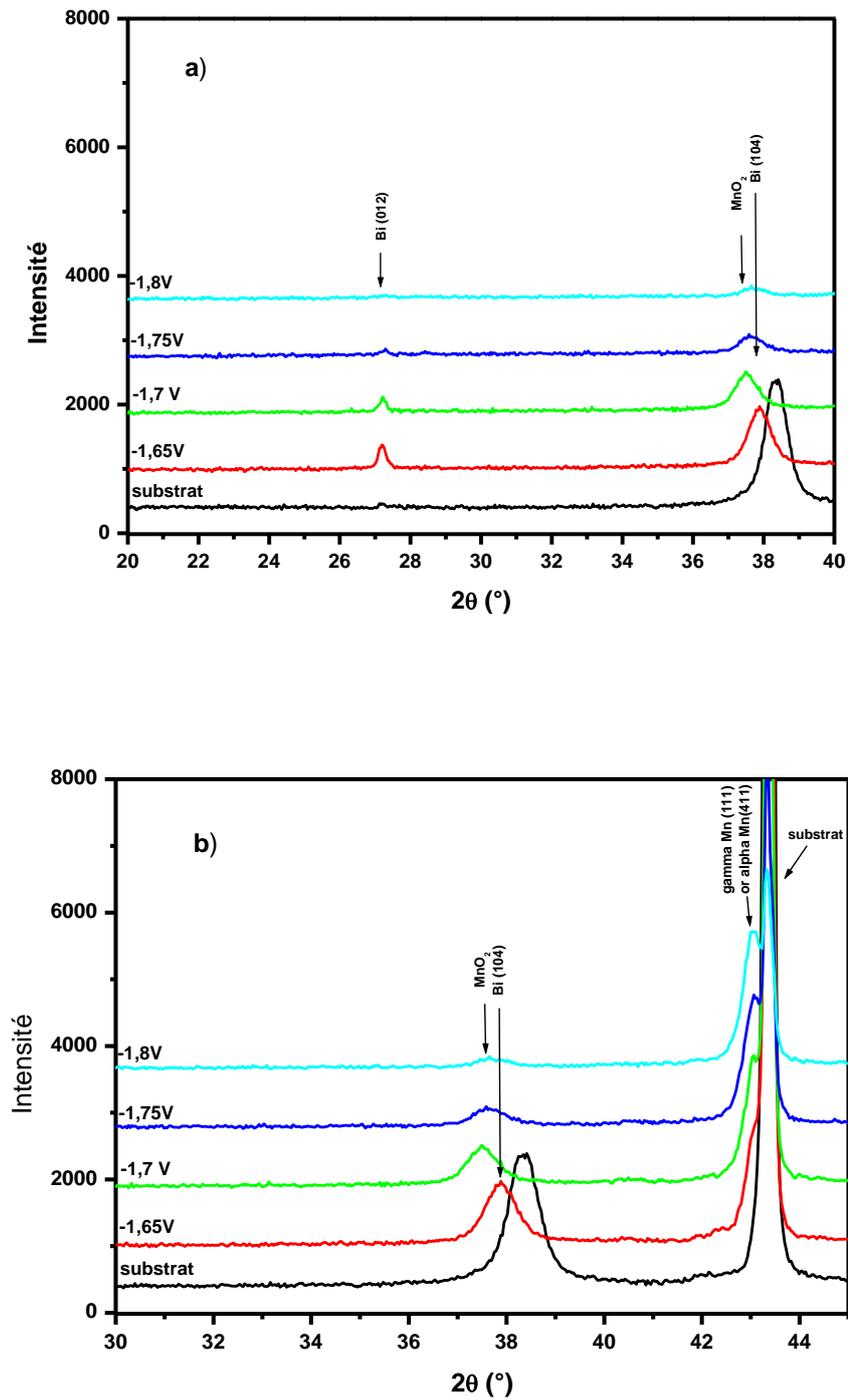


Fig. V.4 Elargissement des spectres de diffraction, (a) autour de $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$, (b) $2\theta = 30^\circ$ et $2\theta = 45^\circ$

Sur la figure V.4.b, les pics principaux des phases de manganèse sont bien marqués et on note une évolution proportionnelle de leurs intensités en fonction du potentiel de dépôt. Le tracé de spectres précédents nous a permis de faire une distinction plus facile entre les trois pics observés essentiellement entre 37.5° et 38.5° . On distingue clairement le pic relatif au substrat ainsi que les pics relatifs au Bi(104) de la structure rhomboédrique et aux oxydes de manganèse. Leurs apparitions sont dues probablement à l'oxydation superficielle des dépôts.

L'ensemble de ces résultats nous montre que nous avons un dépôt hétérogène riche en manganèse, avec aucune miscibilité entre le bismuth et le manganèse. Nous avons alors augmenté la concentration du bismuth dans le bain ; à titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure V.5 ci-dessous, une image MEB et l'analyse EDX correspondante prise sur un échantillon de Mn-Bi élaboré dans une solution où la concentration en Bi a été augmentée à 10^{-2}M , on voit que les grains de bismuth (phase claire) sont plus nombreux mais que ceux-ci forment toujours un agglomérat tridimensionnel éparpillé au dessus des cristallites de manganèse. Ce résultat a été reproductible pour l'ensemble des concentrations de bismuth utilisées Fig. V.6.

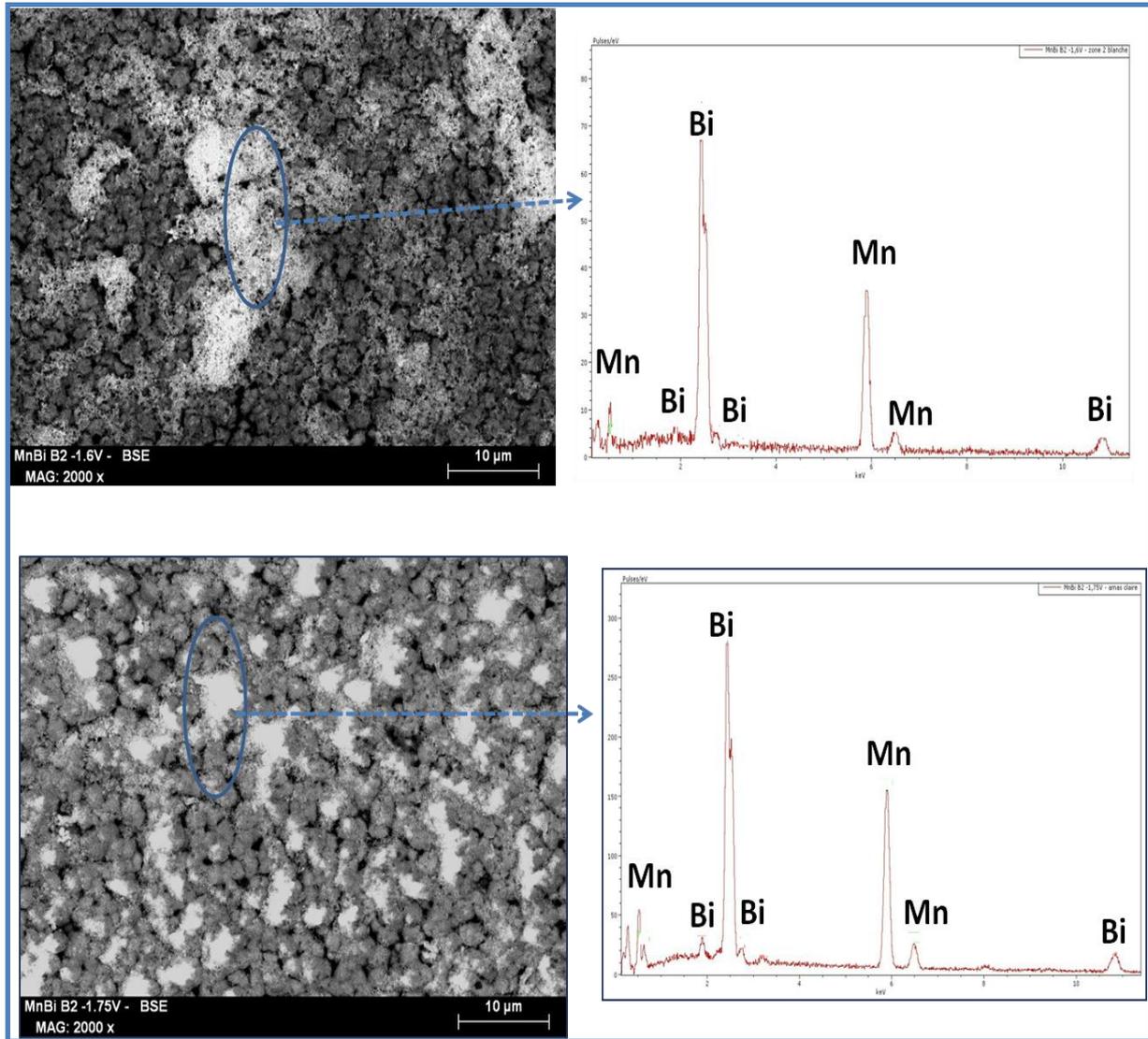


Fig .V.5 Images MEB et spectres EDX obtenus sur les couches minces de Mn-Bi élaborées dans un bain chlorure ($10^{-2} M BiCl_3$, $0,4 M MnCl_2$, $3 M NH_4Cl$), $pH = 2$, (a) $E_{dépôt} = -1,6V/ECS$, (b) $E_{dépôt} = -1,75V/ECS$

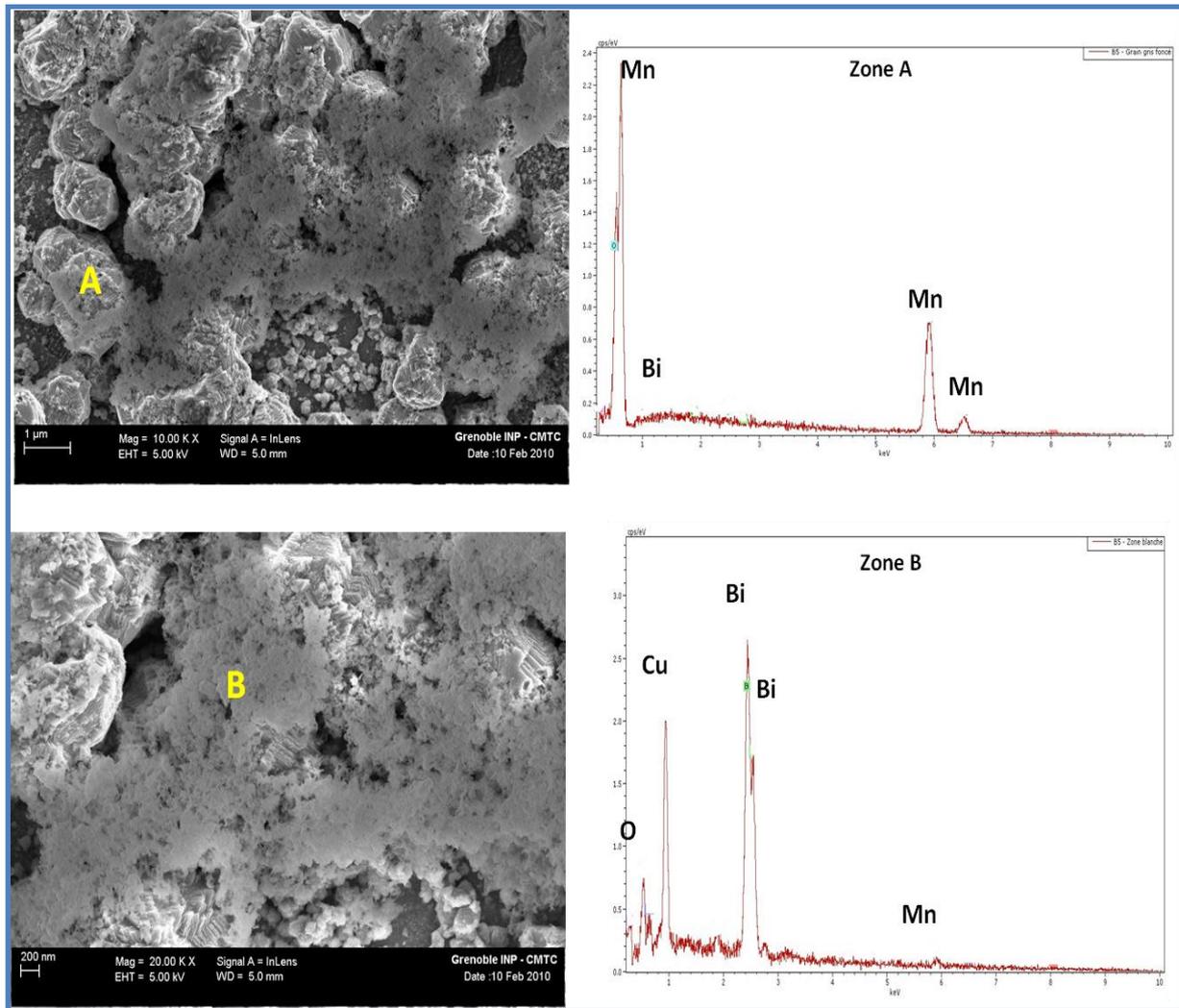


Fig.V.6 Images MEB-FEG et spectres EDX obtenus sur les couches minces de Mn-Bi élaborées dans un bain chlorure (10^{-2} M BiCl_3 , 0,2 M MnCl_2 , 3 M NH_4Cl), pH = 2, $E_{\text{dépot}} = -1,75\text{V/ECS}$

Le dépôt de bismuth est toujours tridimensionnel, il ne recouvre pas entièrement la surface du manganèse, ce qui rendrait l'interdiffusion difficile même avec les recuits. D'ailleurs, nous avons effectué des essais de recuit à 300°C pour ces couches minces. Les images MEB et les analyses EDX correspondantes sont représentées sur la figure V.7. Le traitement thermique n'a pas permis une interdiffusion entre les deux phases Mn et Bi. Par contre, il a favorisé une coalescence plus importante des grains de bismuth donnant ainsi des nodules de forme circulaire.

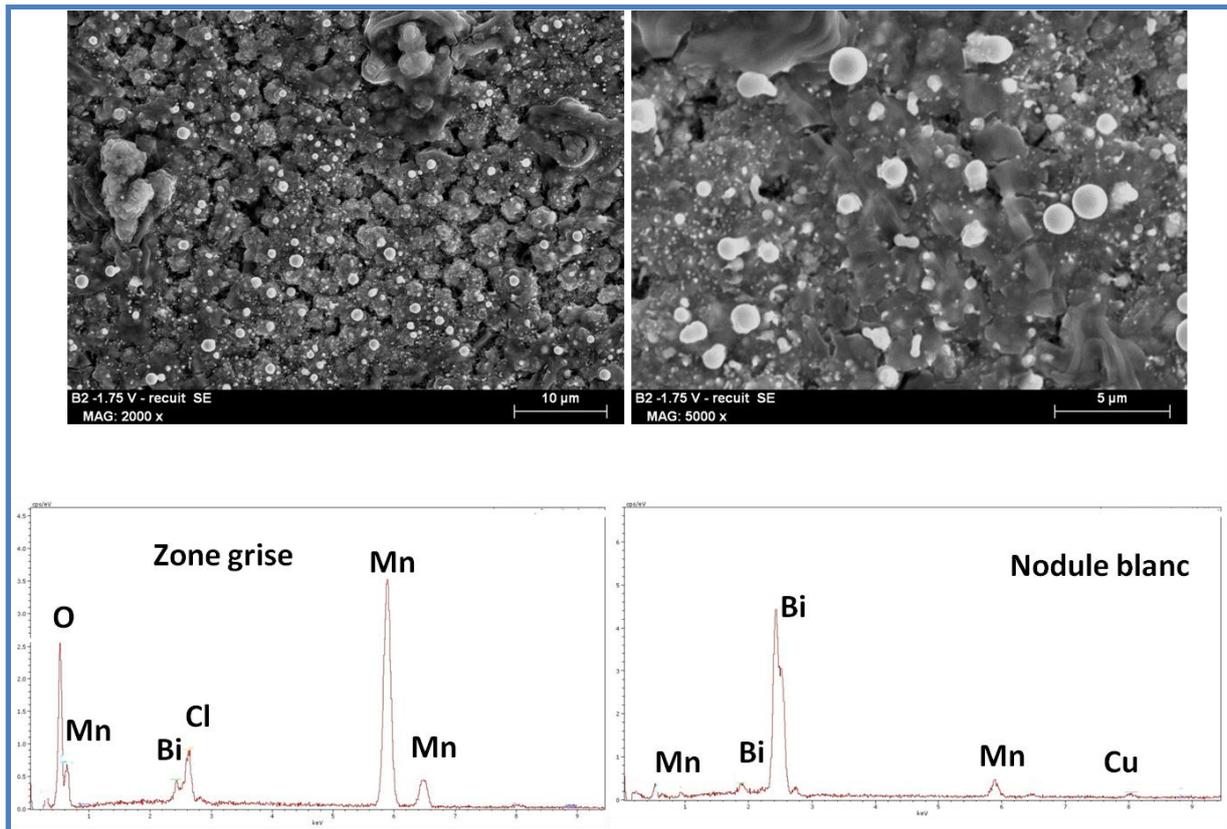


Fig.V.7 Images MEB obtenues sur les couches minces de Mn-Bi élaborées dans un bain chlorure (10^{-2} M BiCl_3 , 0,4 M MnCl_2 , 3 M NH_4Cl) recuites à 300°C pendant 1 h, $\text{pH} = 2$, $E_{\text{dépot}} = -1,75\text{V/ECS}$

Pour des concentrations plus élevées en bismuth (0,1 M), les dépôts ne sont plus adhérents, ce qui nous a conduit à maintenir une faible concentration en bismuth.

V.3 Dépôt en bicouches Mn/Bi

Il ressort de la partie précédente que les dépôts continus des couches minces de Mn-Bi sont constitués de gros grains hétérogènes, ce qui a engendré une difficulté majeure dans le contrôle et la détermination de la composition chimique en fonction du potentiel. A cet effet, l'analyse quantitative dans de telles conditions n'est pas accessible, on peut juste dire que le dépôt est riche en manganèse et est constitué de deux phases bien séparées ; une phase de manganèse et une phase de bismuth. Pour tenter d'avoir un mélange plus intime des deux éléments, avec des grains plus fins, nous avons été amenés à développer un autre mode de

dépôt qui est le dépôt d'une bicouche Mn/Bi. Pour cela, on fait une double chronoampérométrie en imposant deux potentiels de dépôt, un premier potentiel E_1 pendant un temps t_1 pour le dépôt du Bi et un potentiel E_2 pendant un temps t_2 pour le dépôt de Mn. Dans ce cas, on forme d'abord une couche de Bi sur laquelle on fait croître le manganèse. L'intérêt de l'élaboration de ce type système sous forme de bicouches réside non seulement dans la possibilité d'avoir des grains très fins mais aussi d'élaborer la phase intéressante avec des recuits aux températures adéquates. Ces hypothèses ont été largement affirmées dans de nombreux travaux portant sur l'élaboration de Mn-Bi par voie physique [8-10]. En effet, d'après la littérature le pré dépôt de Bi semble favoriser la croissance de la phase hexagonale de MnBi [10-12].

La figure V.8 montre une double chronoampérométrie correspondant à l'électrodéposition d'une bicouche de Bi/Mn sur un substrat Cu/Si. Dans ce cas les deux potentiels imposés à l'électrode de travail, sont -0.55V/ECS pendant 100 s et -1.65 V/ECS pendant 100s.

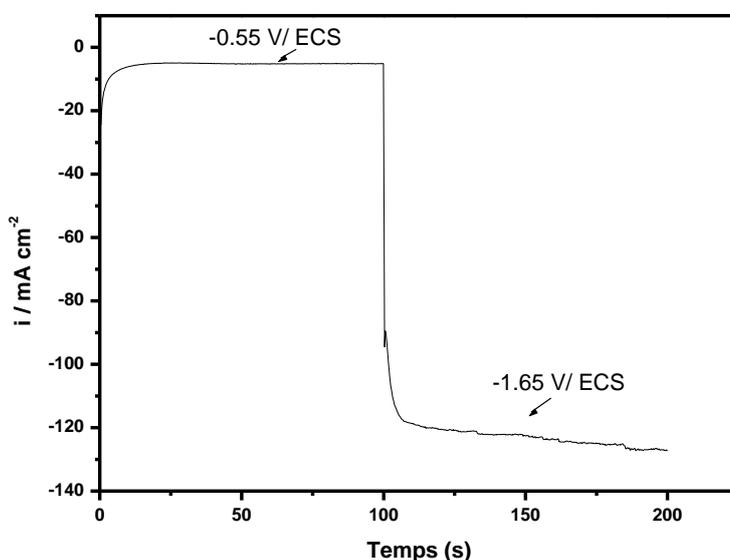


Fig. V.8 Double chronoampérométrie correspondante à l'électrodéposition d'une bicouche Mn/Bi sur un substrat en Cu/Si

La première vague révèle une densité de courant quasiment stable au cours du temps, elle est associée à la nucléation et la croissance d'un dépôt de bismuth sur le cuivre. La deuxième vague révèle une densité de courant non constante au cours du temps indiquant une vitesse de dépôt variable. Cette réponse est attribuée à la réduction de plusieurs espèces notamment le

manganèse, le bismuth et la décharge des ions H^+ . Dans ce cas, on forme un dépôt de manganèse avec quelques germes de Bi.

L'écart important entre les deux densités de courant enregistrées est lié à la différence de vitesse de dépôt des deux éléments.

V.3.1 Caractérisation morphologique et chimique

L'étude de l'influence du potentiel sur l'aspect morphologique et la composition chimique des dépôts de bicouches Bi/Mn a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X (EDS). Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure V.9 a et b.

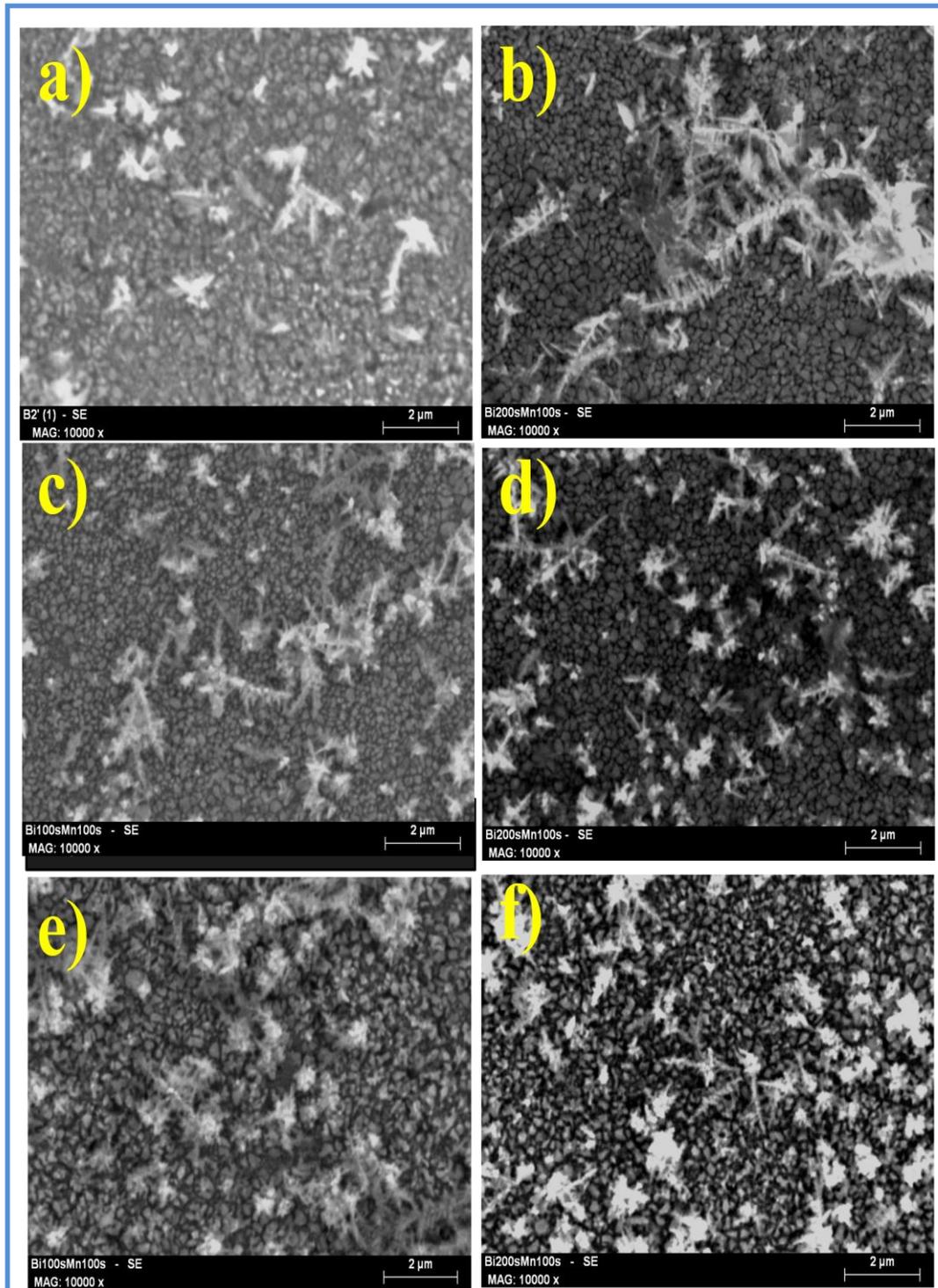


Fig.V.9 Images MEB des bicouches élaborées à différents potentiels de dépôt de bismuth dans un bain chlorure, (a) Bi100sMn100S (-0.55V, -1.65V), (b) Bi200Mn100 (-0.55V,-1.65V), (c) Bi100sMn100S (-0.6V, -1.65V), (d) Bi200Mn100 (-0.6V,-1.65V), (e) Bi100sMn100s (-0.7V, -1.65V), (f) Bi200sMn100s (-0.7V, -1.65V)

Les images MEB obtenues sur les bicouches Bi/Mn ont révélé un aspect morphologique complètement différent de celui correspondant au dépôt continu et pulsé des couches minces Mn-Bi. Dans ce cas, la taille des grains a considérablement diminuée et le dépôt semble couvrir pratiquement toute la surface. Cette diminution semble avoir un effet bénéfique sur la coalescence des grains. Dans de telles conditions, on peut dire que le dépôt est assez homogène de point de vue morphologique. On observe également une croissance dendritique du bismuth sur le dépôt principal. Ce comportement n'est pas étrange vis-à-vis des considérations thermodynamiques vu que le dépôt de manganèse entraîne la codéposition inévitable de bismuth. Dans ces conditions, nous avons fixé le potentiel de dépôt du manganèse à -1.65V/ECS , et nous avons fait varier le potentiel et le temps de dépôt de bismuth dans le but d'augmenter la quantité de cet élément dans le dépôt. A travers les analyses morphologiques, il est clair que les dépôts de bicouches ont pratiquement le même aspect morphologique et cela pour les différents potentiels appliqués ; néanmoins, une différence notable est observée sur la répartition dendritique du dépôt de bismuth sur la surface principale de dépôt. On note en effet, que plus le potentiel augmente, plus on a tendance à avoir moins de dendrites sur le dépôt, ce comportement est lié probablement à la diminution de la vitesse de dépôt de bismuth en faisant augmenter le potentiel cathodique, à cause de la contribution de la réaction de l'évolution de l'hydrogène qui commence à partir de $-0,5\text{V/ECS}$ (voir fig10 chap IV courbe rendement de Bi).

Etant donné que les dépôts obtenus dans de telles conditions ont des grains assez fins, nous avons effectué des observations morphologiques à l'aide d'un MEB-FEG ce qui a permis d'obtenir des images à haute résolution à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure V.10 les images obtenues sur une bicouche de Bi100s/Mn100s élaborée avec des potentiels suivants : $-0,55\text{V/ECS}$ et $-1,65\text{V/ECS}$.

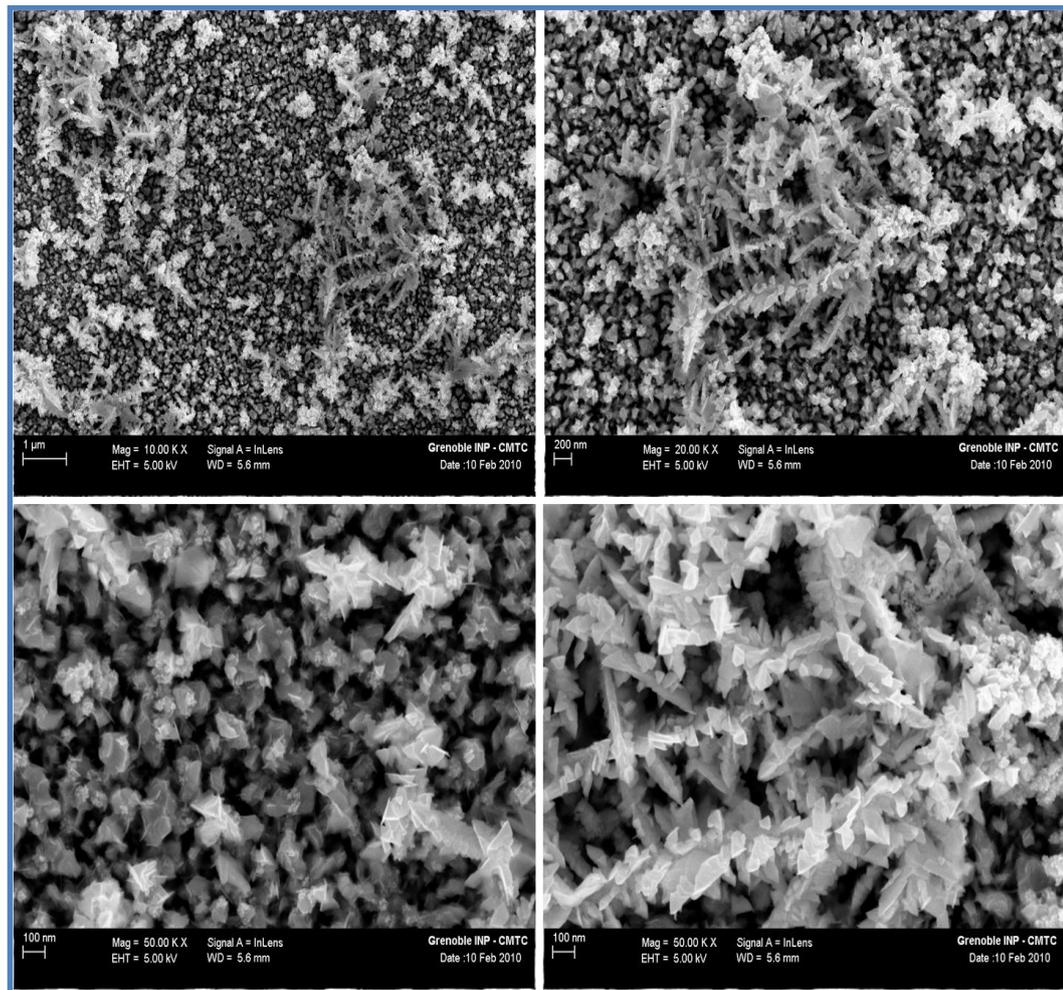
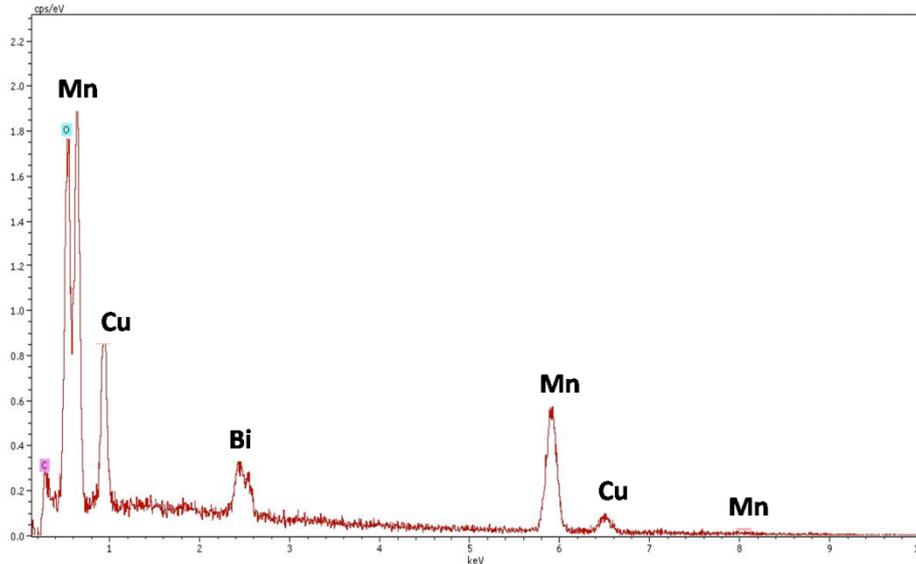


Fig.V.10 Images MEB-FEG obtenues sur une bicouche Bi/Mn élaborée à deux potentiels, $E_1 = -0.55V/ECS$, $E_2 = -1.65V/ECS$ sur Cu/Si à partir d'un bain chlorure

A travers ces images à haute résolution, on peut noter que la croissance du bismuth se fait sous forme de dendrites. La cristallisation du bismuth s'opère par la croissance des grains existant déjà, par conséquent l'augmentation du temps de dépôt ne permet pas d'activer de nouveaux sites de nucléation. Un résultat similaire a été mis en évidence dans la littérature à partir d'un bain nitrate [5].

Par ailleurs, la microanalyse globale effectuée sur cet échantillon a montré une composition chimique assez proche pour les deux éléments manganèse et bismuth (spectre Fig.V.11). Une analyse chimique semi quantitative a donné une composition de 48.11% en manganèse et 51.89% en bismuth. De plus, on constate la présence de pics de cuivre et d'oxygène. L'apparition de pic de cuivre est vraisemblablement due à la faible épaisseur de la

bicouche alors que le pic d'oxygène, témoigne d'une légère oxydation superficielle des dépôts.



*Fig.V.11 Spectre EDX d'une bicouche de Bi/Mn élaborée sur Cu/Si à des potentiels de :
 $E1 = -0.55V/ECS$, $E2 = -1.65V/ECS$ à partir d'un bain chlorure*

V.3.2 Caractérisation structurale

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les profils de diffraction des rayons X relatifs aux bicouches Mn/Bi élaborées dans un bain chlorure pour différents potentiels et durées de dépôt en bismuth. Ces analyses nous permettront par la suite de mettre en évidence l'influence du potentiel de bismuth sur la structure cristalline des bicouches. Les différents résultats sont schématisés sur la figure V.12.

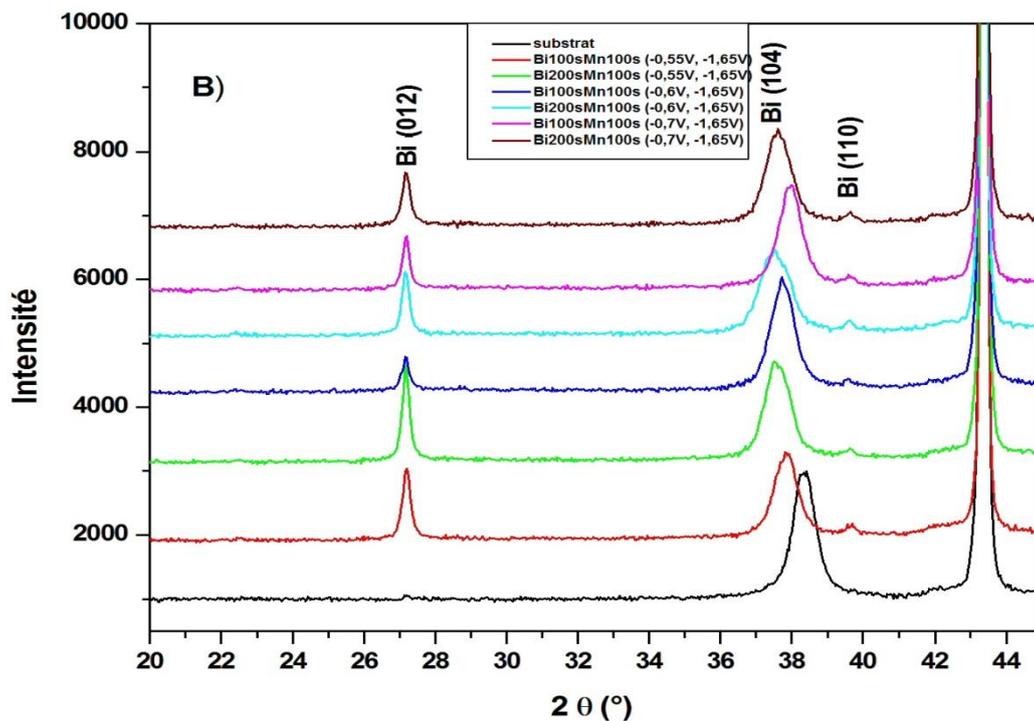
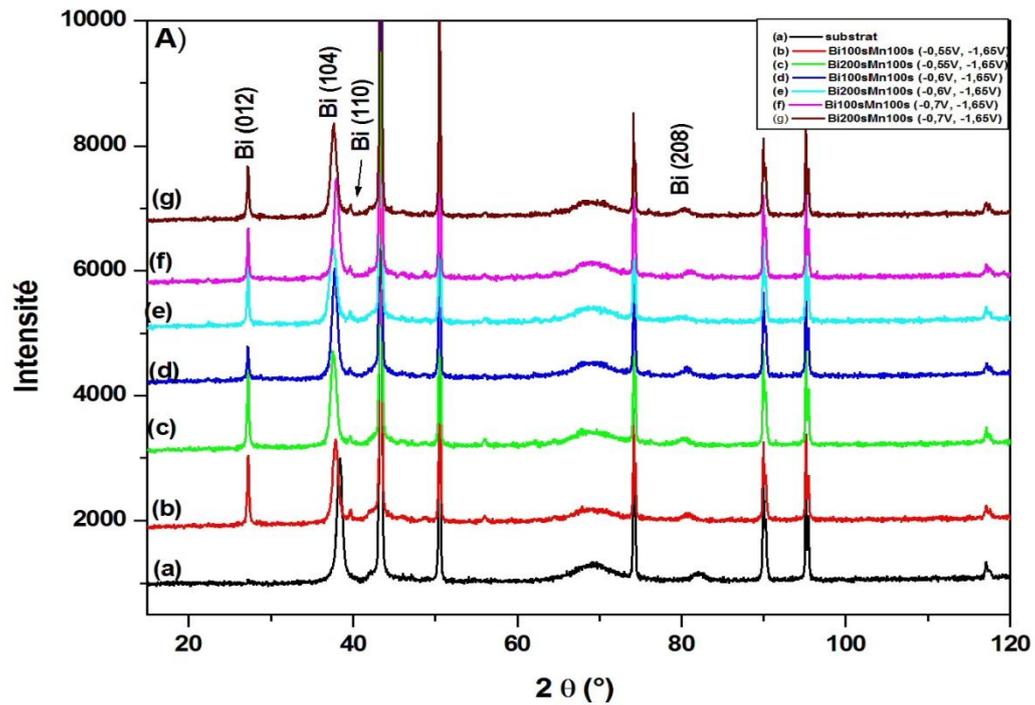


Fig.V.12 A) Profils de diffraction de rayons X sur les bicouches élaborées à différents potentiel de dépôt de Bi, B) Elargissement de pics principaux dans l'intervalle allant de $2\theta = 25^\circ$ à $2\theta = 60^\circ$

Les spectres de diffractions relatifs aux bicouches Bi/Mn brutes révèlent uniquement les raies caractéristiques de la structure rhomboédrique de bismuth. Celui-ci se texture selon deux directions différentes : [012] et [104] (raies situées respectivement à 27,2° et 37°). L'intensité des pics relatifs au bismuth montre une évolution significative selon le temps et le potentiel de dépôt. L'absence des raies caractéristiques de manganèse est signe d'une absence de cristallisation de cet élément. Ce comportement est lié au fait que dans ces conditions, le dépôt de manganèse s'effectue sur un dépôt de bismuth, ce qui est tout à fait différent des résultats obtenus sur les couches minces où la cristallisation de manganèse a été bien marquée sur le substrat de cuivre. A travers ces résultats, on peut dire que la cristallisation du dépôt de manganèse dépend fortement de la nature du substrat (nature de la cathode).

V.4 Recuits des bicouches

V.4.1 Caractérisation structurale

En vue de réaliser une éventuelle inter-diffusion entre le manganèse et le bismuth pour former une phase intermétallique Mn_xBi_{1-x} , nous avons effectué des recuits à plusieurs températures pour les différentes bicouches synthétisées. Notons que les recuits ont été effectués sous un vide secondaire pendant une durée constante. Par la suite, des caractérisations structurales ont été effectuées sur les bicouches recuites dans le but de mettre en évidence l'influence de recuits sur la structure cristalline. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure V.13 les profils de diffraction de rayons X obtenus sur les bicouches Bi200SMn100S recuites à différentes températures sous un vide secondaire. Notons que ces bicouches ont été synthétisées à des potentiels de -0,55 V/ECS, -0,7V/ECS et -1,65 V/ECS correspondant respectivement aux potentiels de dépôt de bismuth et de manganèse.

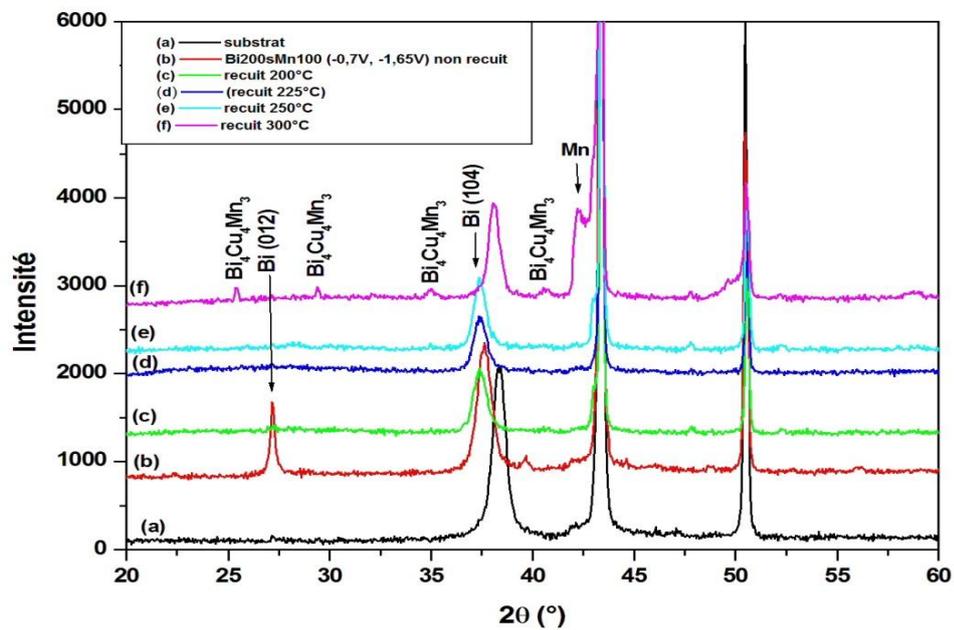
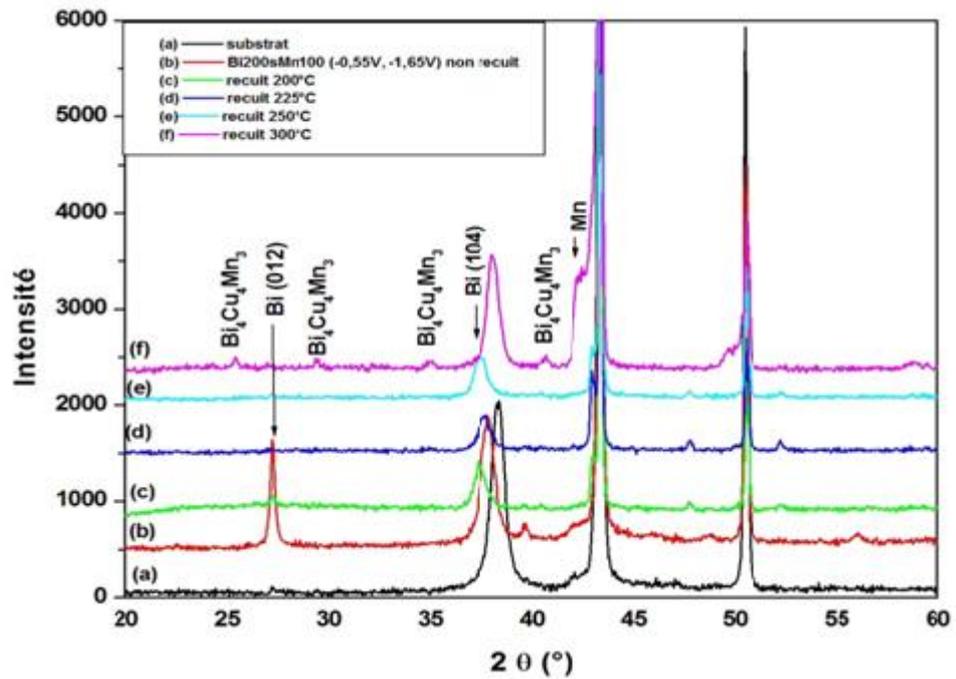


Fig.V. 13 Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur les bicouches Bi/Mn élaborées à différents potentiels de dépôt en élément bismuth et recuites à plusieurs températures allant de 200° à 300°

Les spectres précédents montrent d'une manière générale une forte évolution de la structure cristalline des bicouches en fonction du traitement thermique. On note en effet, que le pic (012) de la structure rhomboédrique de bismuth a complètement disparu et cela est observé pour les différentes températures de recuit alors que le pic (104) a diminué en intensité. A travers les spectres précédents, on note qu'aucune phase MnBi n'a été observée aux températures inférieures à 300°. Par contre, à 300°, une phase $\text{Bi}_4\text{Mn}_3\text{Cu}_4$ a été mise en évidence. Cette dernière cristallise dans un système cubique à faces centrées. La présence de cuivre dans la phase précédente est la conséquence d'une inter-diffusion de cet élément dans le système Mn-Bi. Il est important de souligner qu'à 300°C, les pics caractéristiques de manganèse commencent à apparaître signe d'un début de cristallisation de ce dernier.

V.4.2 Caractérisation morphologique

Pour mettre en évidence l'influence du recuit sur l'aspect morphologique des bicouches Bi/Mn, des observations MEB ont été effectuées sur les bicouches recuites à différentes températures. A travers l'analyse structurale, on a observé qu'à partir de la température de 300° C on commence à former un mélange intime entre le manganèse et bismuth même si ce dernier n'est pas tout à fait à l'état pur. La figure V.14 illustre les images MEB obtenues sur les bicouches recuites à 300° C.

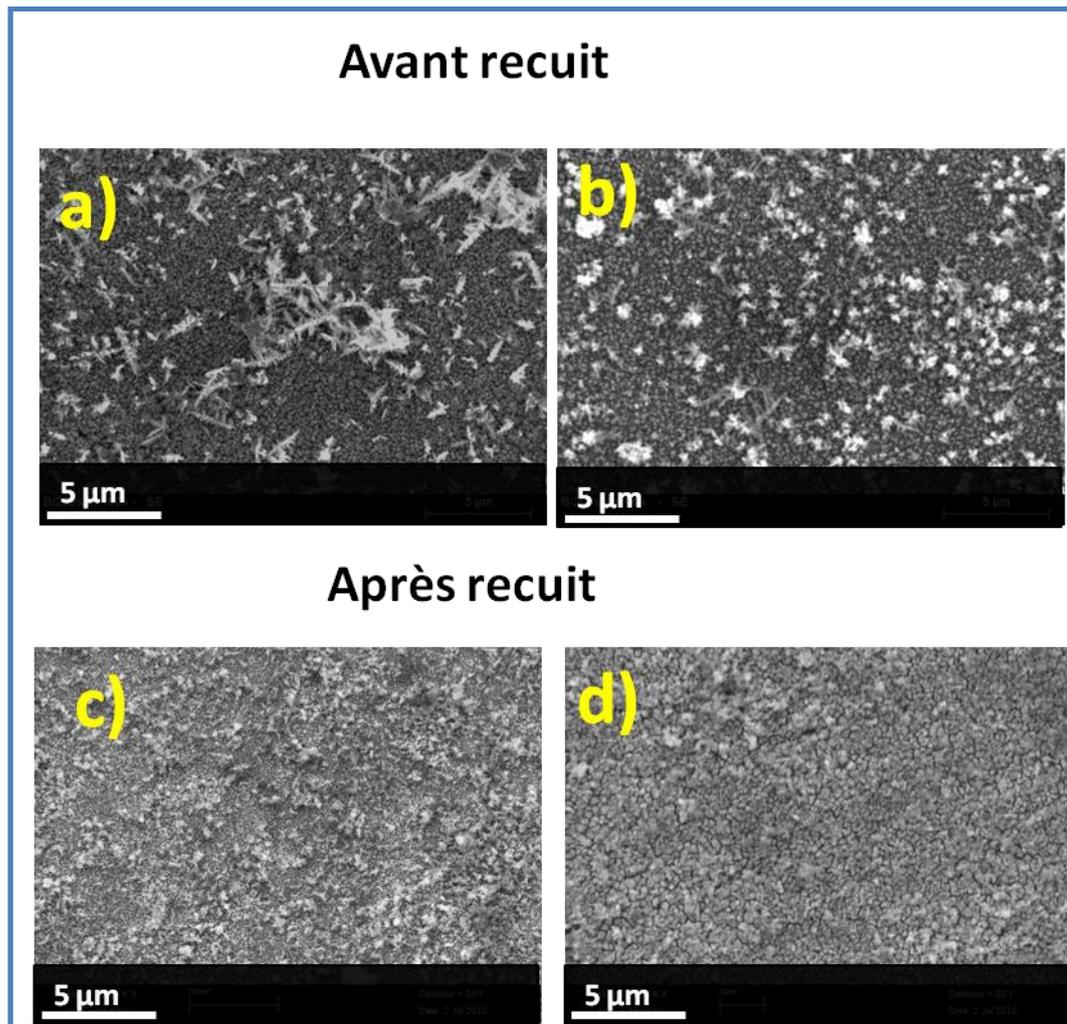


Fig.V.14 Images MEB de bicouches Bi/Mn élaborées dans un bain chlorure,

(a) Bi200SMn100s $E_{\text{Dépôt Bi}} = -0,55\text{V}$, $E_{\text{dépôt Mn}} = -1,65\text{V}$, (b) Bi200sMn100s) $E_{\text{Dépôt Bi}} = -0,7\text{V}$, $E_{\text{dépôt Mn}} = -1,65\text{V}$ avant recuit

(c) Bi200SMn100s, (d) Bi200sMn100s) après recuit à 300

Les résultats présentés sur la figure V.14 mettent bien en évidence l'effet notable du recuit sur l'aspect morphologique des bicouches. On observe en effet, qu'après recuit, l'aspect du dépôt est pratiquement homogène sur toute la surface. Dans ce cas, les grains ont tendance à avoir une forte coalescence comparativement aux bicouches non recuites. Il est important de constater l'absence de la dispersion dendritique de bismuth sur la surface de dépôt, conséquence de la réaction d'inter-diffusion entre le manganèse et le bismuth, ce qui conduit à la formation d'une couche assez homogène avec des tailles de grains suffisamment réduites. Ce phénomène est très prononcé pour la bicouche Bi200sMn100s pour laquelle la quantité de

bismuth est la plus importante. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que le recuit permet non seulement d'homogénéiser le dépôt en favorisant l'inter-diffusion entre le manganèse et le bismuth mais conduit à la formation d'une phase intermétallique entre ces deux éléments.

V.5 Conclusion

Dans la partie précédente, nous avons présenté les résultats relatifs aux différentes caractérisations effectuées sur le système Mn-Bi élaboré en couches minces et en bicouches. Ces résultats nous ont permis de tirer un certain nombre d'informations sur la morphologie, la structure cristalline et de la composition chimique des couches minces et des bicouches :

- Le système Mn-Bi élaboré sous forme de couches minces est un dépôt de nature hétérogène. Ce dernier est constitué de deux phases bien séparées : une phase de manganèse et une phase de bismuth et ce quelque soit le potentiel appliqué. Dans ce cas, les grains de manganèse constituant le dépôt sont assez larges alors que le bismuth a une croissance tridimensionnelle. La détermination de la composition chimique dans de telles conditions n'est pas accessible, vu l'hétérogénéité de ce système. Quant à la caractérisation structurale, cette dernière a mis en évidence une cristallisation à la fois du manganèse et du bismuth. Pour le manganèse, on note en effet la présence de ses deux phases allotropiques alpha et gamma cependant, la phase gamma semble être prépondérante. Le bismuth, quant à lui, se texture selon deux directions [012] et [104] caractéristiques de la structure rhomboédrique
- Les dépôts du système Mn-Bi élaborés sous forme de bicouches Mn/Bi ont révélé un aspect morphologique complètement différent de ceux synthétisés en couches minces. En effet, le dépôt obtenu est assez homogène de point de vue morphologique et il présente un pouvoir couvrant sur pratiquement toute la surface. La taille des grains de manganèse a par ailleurs considérablement diminuée et le bismuth a une croissance dendritique. Ce qui a induit par conséquent une meilleure coalescence. La caractérisation structurale de ces dépôts a révélé uniquement les raies caractéristiques de la structure rhomboédrique du bismuth. Celui-ci s'oriente selon les directions [012] et [104]. Aucune raie relative au manganèse n'a été détectée. Ce comportement est dû probablement au changement du mode de dépôt. Les recuits effectués sur les bicouches à plusieurs températures ont permis de constater que la formation d'une phase intermétallique entre le manganèse et le bismuth est possible à partir d'une

température de 300° C. De plus, il est important de souligner, que le recuit de bicouches Bi/Mn effectué à 300°C a permis non seulement d'homogénéiser le dépôt mais aussi de favoriser la cristallisation du manganèse.

- Les recuits effectués sur les bicouches ont également engendré une interdiffusion avec le cuivre et la formation d'une phase intermétallique MnBiCu, qui est attribuée à l'épaisseur fine du dépôt.

V.6 Bibliographie

- [1] P. Diaz-Arista, R. Antano-Lopez, Y. Meas, R. Ortega, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4393
- [2] P. Diaz-Arista, G. Trejo, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3359.
- [3] D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, PH. Refait, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1133.
- [4] B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1275
- [5] S. Sandnes, M. E. Williams, U. Bertocci, M. D. Vaudin, G. R. Stafford, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6221.
- [6] Y. Peng, D.H. Qin, R. J. Zhou, H. L. Li, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 246
- [7] L. Li, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1223
- [8] K. U. Harder, D. Menzel, T. Widmer, J. Schoenes, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 3625.
- [9] U. Rudiger, H. Berndt, A. Schirmeisen, P. Fumagalli; G. Guntherodt, *J. Appl. Phys.* 78 (9) (1995) 5391
- [10] M. Nakada, M. Okada, *IEEE Trans. Magn.* 30 (1994) 4431
- [11] B. Tsujiyama, S. Yoshii, K. Nishiguchi; *Intermag. Conf. Kyoto, Japan, 10-13 Apr. 1972*, *IEEE Trans. Magn. Sep.* (1972) 603
- [12] K. Kang, A. R. Moodenbaugh, L. H. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 153112-1

CHAPITRE VI

ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOFILS DE Bi ET DE Mn/Bi

VI.1 Introduction

Dans les deux parties précédentes, nous avons présenté les résultats relatifs aux différentes caractérisations effectuées à la fois sur les couches minces et sur les bicouches du système Mn-Bi. A travers ces résultats, il est clair que les propriétés structurales et physicochimiques des deux dépôts sont différentes. En effet, celles relatives aux bicouches sont beaucoup plus intéressantes que celles obtenues sur les couches minces. De ce fait, nous avons été amenés à retenir le dépôt du système Mn-Bi sous forme de bicouches Mn/Bi pour faire croître les nanofils de ce système dans la matrice d'alumine. Pour ce faire l'étude de l'électrodéposition de nanofils de Bi dans nos conditions opératoires nous paraît comme une étape préliminaire indispensable avant tout dépôt ultérieur. Une fois les conditions de dépôt de bismuth à l'intérieur des pores bien définies, celles-ci seront appliquées au processus d'électrodéposition des nanofils des bicouches Mn/Bi. Dans les paragraphes suivants, nous décrirons les différentes étapes suivies et les différents résultats obtenus sur l'élaboration et la caractérisation de nanofils de bismuth et également de Mn/Bi.

VI.2 Protocole expérimental d'électrodéposition de nanofils

Pour réaliser les nanofils de bismuth et de Mn/Bi, nous avons utilisé les membranes d'alumine nano-poreuses. La préparation et la caractérisation de ces membranes ont fait l'objet de la première partie de cette thèse (Chap.III). Ces membranes constituent alors une matrice nanostructurée, qui joue le rôle d'un moule lors de la fabrication de nanofils. C'est un élément déterminant, qui influence directement les caractéristiques des nanofils, notamment, leurs tailles, leurs morphologies et également leur organisation. Pour réussir une synthèse d'un dépôt sous forme de nanofils, il est indispensable de réussir la fabrication de supports d'alumine hautement ordonnés.

Les membranes d'alumines nano-poreuses sont isolantes, donc afin de réaliser des dépôts de nanofils par électrodéposition, il est nécessaire de métalliser une des faces de la membrane pour la rendre conductrice. Dans notre cas ceci a été effectué en déposant une fine couche d'or ou d'argent par pulvérisation cathodique. La métallisation de nos membranes a été effectuée à l'institut NEEL du CNRS de Grenoble. Les faces métallisées de la membrane ont été par la suite collées sur des plaquettes en cuivre à l'aide de la laque d'argent. L'ensemble est ensuite enrobé à l'aide d'un scotch isolant pour délimiter la surface active de la membrane servant comme cathode. Pour la synthèse des nanofils, nous avons au préalable retenu le même bain que nous avons exploité pour l'élaboration des couches minces.

Toutefois, nous avons rencontré certains problèmes lors du remplissage des trous ; en effet dès le début de l'électrodéposition un précipité blanc se forme sur les membranes ce qui provoque l'obstruction des pores empêchant ainsi leur remplissage. L'analyse EDS du précipité blanc (Fig.VI.1) a mis en évidence la présence du bismuth et du chlore. L'ajout de certains additifs semble alors indispensable pour empêcher et/ou minimiser la formation de ce précipité et faire croître un réseau de nanofils régulier. Dans notre cas, nous avons étudié l'influence de l'acide tartrique et de l'acide lactique sur le processus de remplissage des pores par le dépôt de bismuth et de Mn/Bi. Ces additifs sont connus pour leurs bonnes propriétés tampon et également pour leurs pouvoirs complexant [1-6].

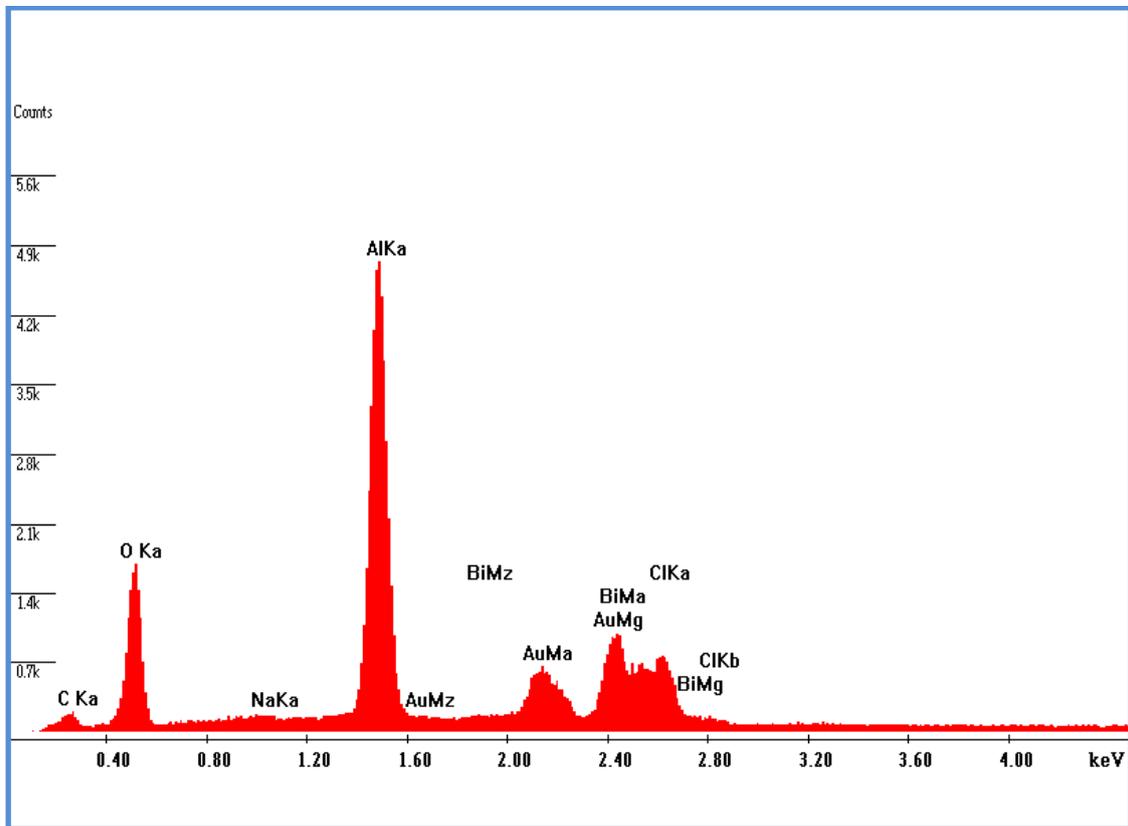


Fig.VI.1 Spectre EDX obtenu sur le précipité présent sur la surface de la membrane

VI.3 Elaboration de nanofils de bismuth

Pour mieux cerner l'effet de l'additif, nous avons préféré commencer par un bain simple ne contenant que des chlorures de bismuth (10⁻² M) et l'électrolyte support.

VI.3.1 Etude en absence de l'acide tartrique

Pour réaliser le dépôt électrochimique de Bi sous forme de nanofils, nous avons opté pour le mode potentiostatique comme dans le cas des couches minces. La figure VI.2 illustre l'évolution du courant en fonction du temps lors de l'application d'un potentiel $E = -0,5$ V/ECS correspondant à la réduction du bismuth. La durée de dépôt a été fixée à 3 heures, pour permettre une croissance des nanofils de longueur importante.

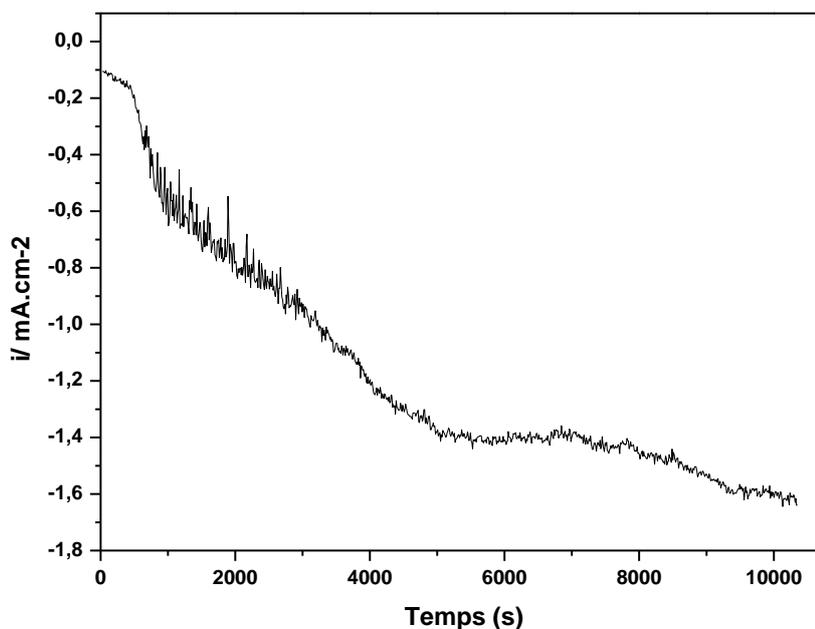


Fig. VI.2 chrono-ampérométrie relative à l'électrodéposition de nanofils de Bi dans la membrane d'alumine, à partir d'un bain chlorure contenant uniquement les sels de bismuth, E dépôt = -0,5 V/ECS, pH = 2

On remarque sur la courbe chrono-ampérométrique que l'évolution de la densité de courant est instable au cours du temps. On note en effet, la présence de plusieurs pentes qui sont probablement la conséquence de la réduction de plusieurs espèces avec le bismuth, en effet vue la durée élevée du dépôt, un changement du pH inter-facial a pu provoquer une évolution importante de l'hydrogène, ce qui a induit une forte précipitation de bismuth sur la

surface de la membrane. Ce phénomène a été bien visible sur la surface de l'électrode de travail au cours du processus d'électrodéposition.

VI.3.1.1 Caractérisation morphologique

La figure VI.3 illustre les images MEB obtenues sur les nanofils de bismuth enchevêtrés dans la matrice d'alumine. Celles-ci permettent de visualiser la qualité des nanofils électrodéposés et de remonter à leur longueur.

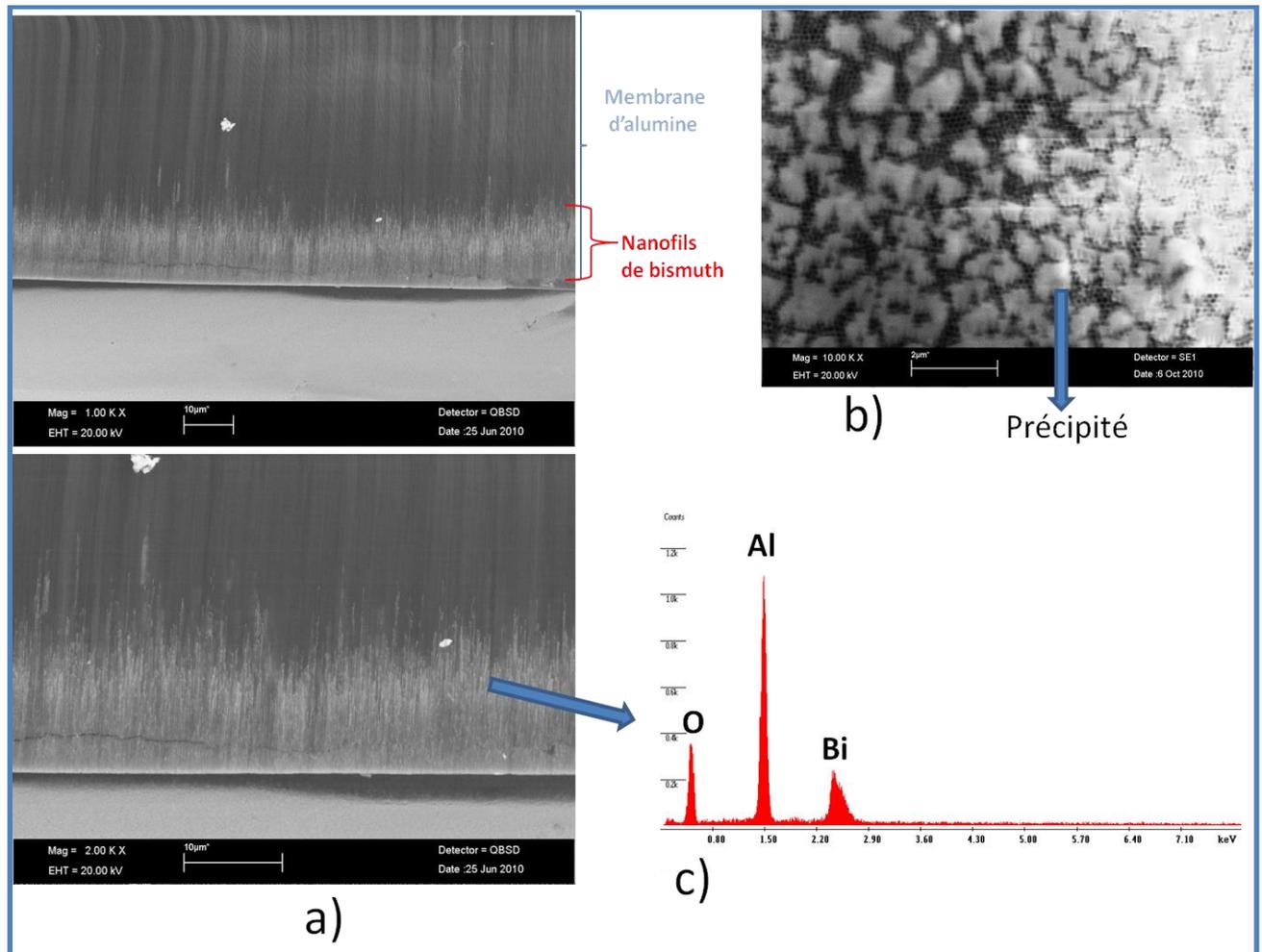


Fig. VI.3 a) Images en coupe transversale des membranes d'alumine en présence d'un dépôt de bismuth, (a) analyse en électrons rétrodiffusés, (b) analyse surfacique de la membrane, (c) Spectre EDX relatif au dépôt de nanofils de Bi

Les images présentées sur la figure VI.3.a reflètent bien la présence d'un dépôt de bismuth à l'intérieur des pores. Ceci se traduit par un contraste chimique important mettant en évidence le remplissage de pores. On note par ailleurs, que les pores ne sont pas remplis d'une manière uniforme vu que, dans ces conditions, on assiste souvent au phénomène de précipitation de bismuth comme cela a été mis en évidence sur la figure IV.3.b. La longueur

moyenne des fils ainsi obtenus est de l'ordre de $17\mu\text{m}$ pour un temps de dépôt de 3 heures. Ces résultats permettent d'estimer à $1,6\text{ nm/s}$ la vitesse de croissance des fils de bismuth dans les pores.

Le spectre de microanalyse X effectué sur le dépôt de Bi à l'intérieur des pores est schématisé sur la figure VI.3.c. On y voit le pic caractéristique du bismuth ainsi que les pics caractéristiques de l'aluminium et de l'oxygène provenant de l'alumine. Pour confirmer les irrégularités de remplissage de pores évoquées précédemment, nous avons caractérisé le dépôt de Bi inséré encore dans la matrice d'alumine avec un microscope électronique à effet de champ (MEB-FEG).

L'utilisation d'un MEB-FEG permet en plus de caractériser des dépôts très fins, en donnant plus d'informations sur le détail d'un tel dépôt. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure VI.4.

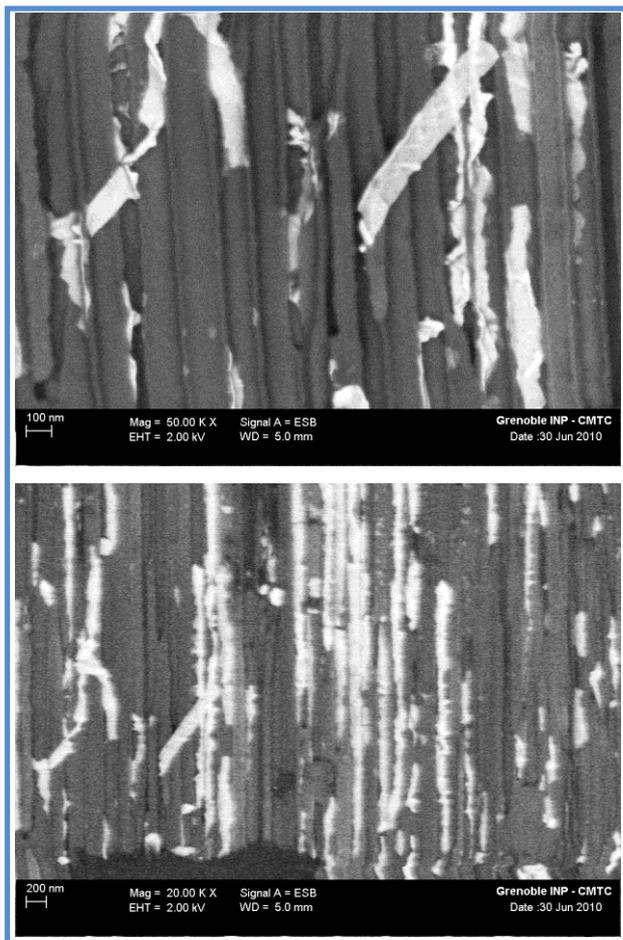


Fig.VI.4 Images MEB-FEG obtenues sur les nanofils de Bi enchevêtrés dans la matrice d'alumine, analyse en électrons rétrodiffusés

Sur les images MEB-FEG obtenues, on note effectivement un remplissage non uniforme des pores, ce qui a induit une discontinuité sur les fils ainsi synthétisés. Le diamètre des fils obtenus dans ces conditions est de 100nm (le même ordre de grandeur que la taille des pores).

Nous avons par la suite procédé à la libération des nanofils de bismuth pour les observer avec un MEB-FEG. Pour se faire, nous avons dissous la matrice d'alumine dans une solution de 1M de NaOH. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure VI.5.

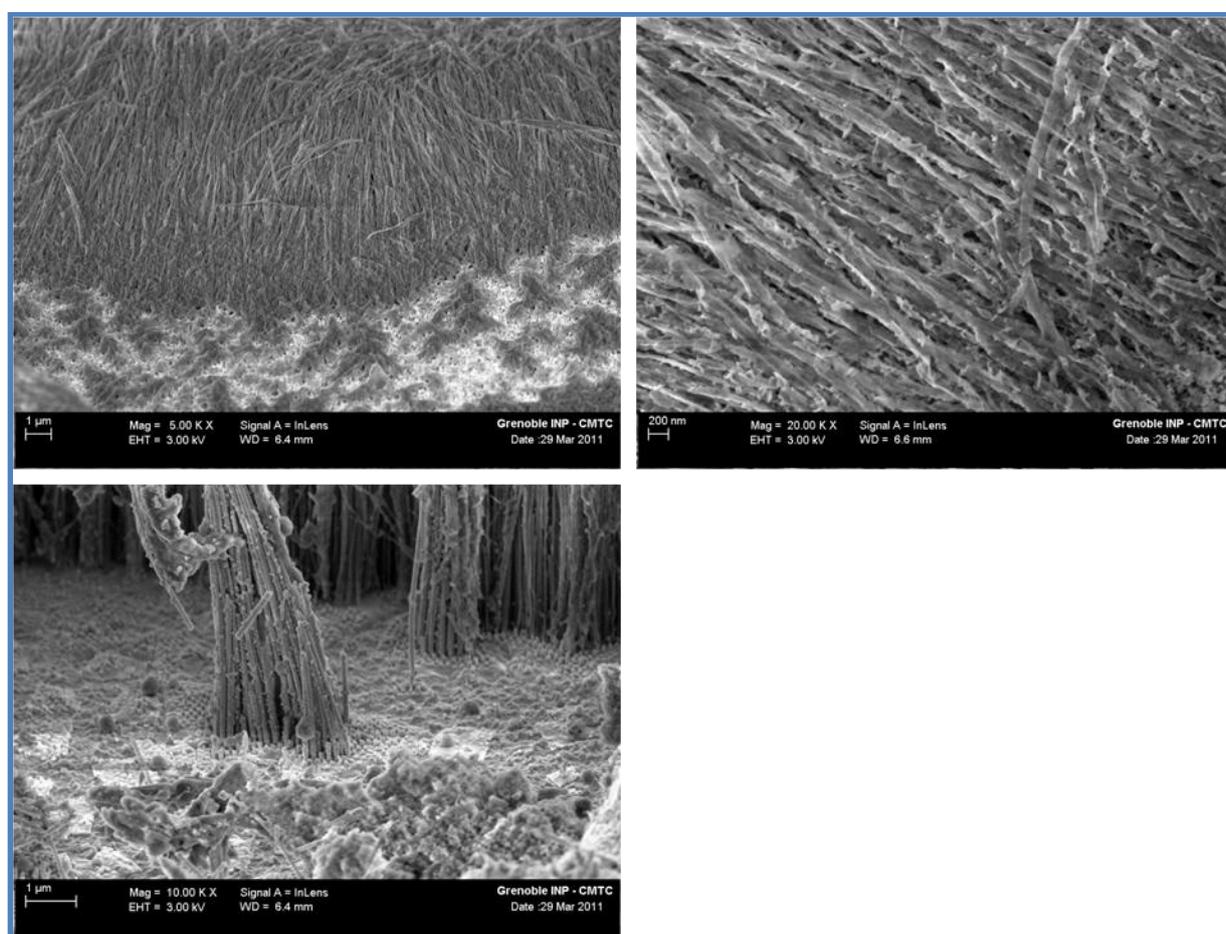


Fig.VI.5 Images MEB-FEG obtenues sur les nanofils de bismuth libérés

La figure VI.5 montre la morphologie des fils de bismuth libérés. On peut constater que les nanofils de bismuth ayant une longueur d'une dizaine de micromètres sont accrochées sur la couche de métallisation d'argent qui porte encore l'emprunte de la membrane d'alumine. Les nanofils de Bi sont perpendiculaires à la surface. Cette dernière semble plus

au moins homogène et on observe clairement des endroits exempts de dépôt. La discontinuité des fils est également mise en évidence sur ces images, confirmant le remplissage inhomogène des pores.

VI.3.1.2 Caractérisation structurale

Pour mettre en évidence la structure cristalline des nanofils de bismuth, nous avons effectué une caractérisation structurale par diffraction de rayons X sur les fils encore dans la membrane. Le spectre de diffraction obtenu est schématisé sur la figure VI.6

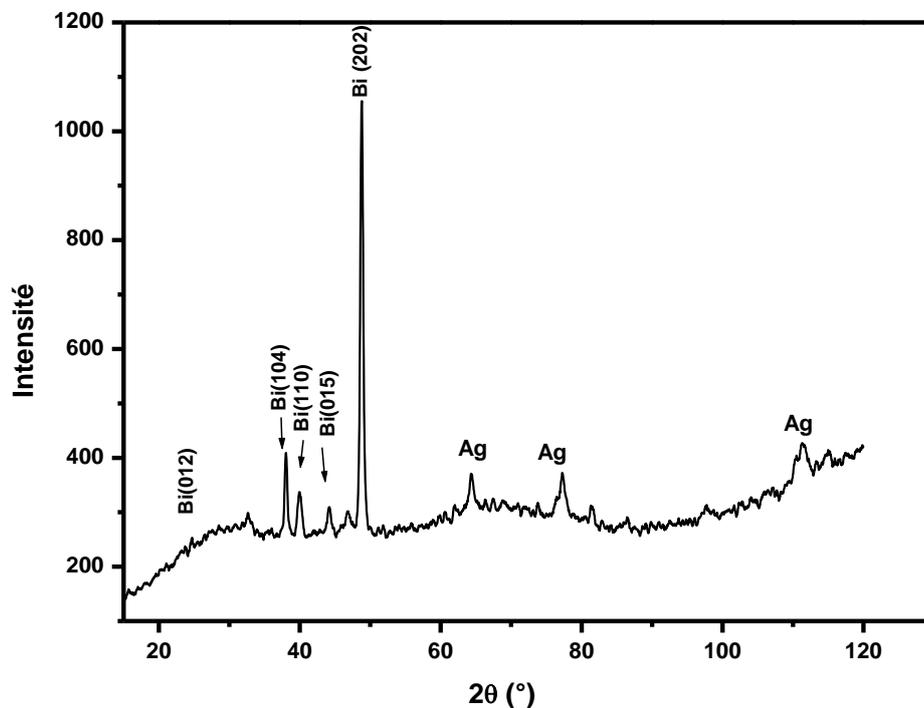


Fig. VI.6 Spectre de diffraction de rayons X de nanofils de bismuth élaborés à $-0,5V/ECS$ à partir d'un bain chlorure sans acide tartrique

Le spectre de la figure VI.6 montre des raies caractéristiques de la structure rhomboédrique du bismuth. On note que le dépôt se texture préférentiellement selon la direction [202]. Cette texture est différente de celle obtenue sur les couches minces de bismuth élaborée dans les mêmes conditions. On peut attribuer ce comportement soit à la différence de la nature de l'électrode métallique (Les membranes utilisées dans cette partie sont métallisée avec une couche d'argent alors que les dépôts de couches minces étaient

effectués sur des substrats de cuivre), soit à la différence de la géométrie de la surface de l'électrode servant de sites actifs pour l'électrocristallisation du dépôt. En effet la distribution des lignes de courant n'est plus la même entre les couches minces et les membranes poreuses. Les résultats de notre étude sont largement comparables à ceux évoqués dans la littérature [4, 5,8] bien que le bain que nous avons utilisé est beaucoup plus simple que celui reporté dans ces références (un bain chlorure en présence d'acide tartrique, chlorure de sodium, glycérol). Le spectre précédant met également en évidence les raies d'argent relatives au substrat.

VI.3.2 Etude en présence de l'acide tartrique

VI.3.2.1 Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique

Compte tenu de la non stabilité de cations métalliques Bi^{3+} lors de la synthèse de nanofils de bismuth et de la forte précipitation de cet élément sur la surface de la membrane au cours du dépôt, nous avons introduit un additif organique dans le bain d'électrolyse. Ces additifs ont la particularité d'avoir de bonnes propriétés tampons (stabilisants de pH) et des pouvoirs complexant importants [1-5]. Pour mettre en évidence la contribution de cet acide au cours du processus d'électrodéposition des nanofils de bismuth, nous avons effectué une étude voltampérométrique sur une électrode à disque tournant pour différentes concentrations en acide tartrique (Fig.VI.7)

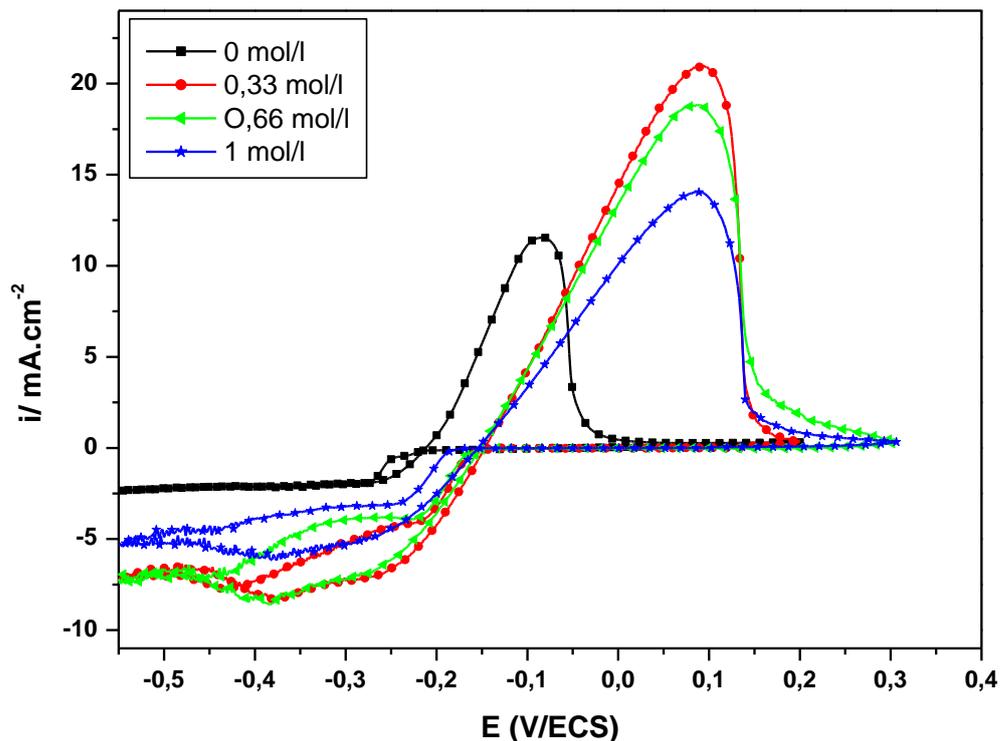


Fig.VI.7 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth obtenus à partir d'un bain chlorure sur une électrode au carbone vitreux à différentes concentrations en acide tartrique, $\text{pH} = 2$, $\omega = 250 \text{ rpm}$, $v_b = 20 \text{ mV/s}$

D'une manière générale, les voltammogrammes obtenus ont la même allure pour les différentes concentrations en acide tartrique utilisées. On note, en revanche, une différence notable sur l'évolution des pics de dissolution. On observe également que les voltammogrammes obtenus en présence de l'acide tartrique se décalent légèrement par rapport à celui obtenu en absence de cet acide. Ce comportement peut être attribué au changement de l'état de surface de l'électrode (phénomène d'adsorption de cet additif sur la surface cathodique). Concernant l'évolution des pics de dissolution, nous remarquons que l'intensité des pics enregistrée pour les concentrations 0,33 et 0,66 M en acide tartrique est pratiquement la même, cependant, elle est nettement supérieure à celle obtenue en absence de cet acide (0 M), ce qui signifie que cet acide a contribué à l'inhibition partielle de la réaction d'évolution de l'hydrogène en favorisant d'avantage le processus du dépôt de bismuth. Ce qui se traduit sur la partie anodique des voltammogrammes par une augmentation considérable de quantité de bismuth déposée. Nous pouvons donc associer pour cet acide un effet tampon pour

cette gamme de concentration. Par contre pour une concentration de 1 M, l'intensité du pic de dissolution diminue. On peut conclure à un effet de blocage des sites actifs ou à une légère inhibition de l'électrocristallisation du bismuth par cet additif à partir d'une certaine concentration (1 mol/l).

VI.3.2.2 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie

Afin de compléter l'étude précédente, nous avons élaboré les nanofils de bismuth dans des membranes d'alumine à différentes concentration en acide tartrique. Notons que cette série d'essai a été effectuée pour un potentiel de dépôt fixe de $-0,5\text{V/ECS}$ pour une durée de dépôt estimée à 3 heures. Les différents chrono-ampérogrammes obtenus sont regroupés sur la figure VI.8.

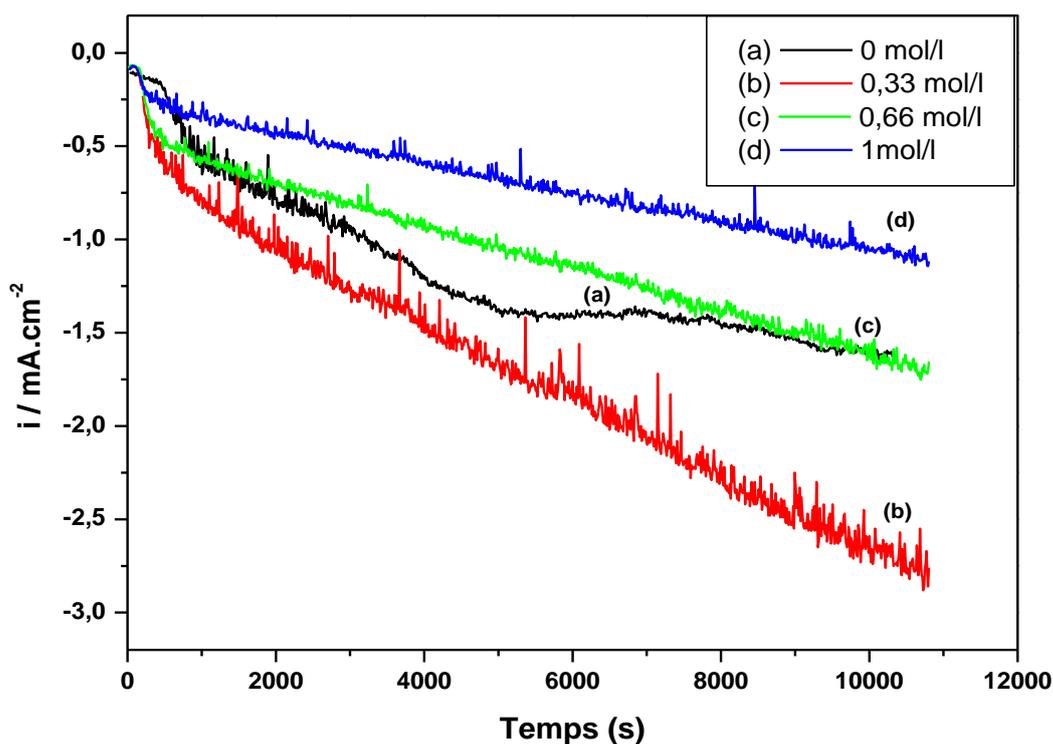


Fig. VI.8 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition de nanofils de Bi dans la membrane d'alumine, à partir d'un bain chlorure contenant uniquement les sels de bismuth à différentes concentration en acide tartrique, E dépôt = $-0,5\text{ V/ECS}$, $\text{pH} = 2$

Sur les courbes $i(t)$ de la figure VI.8, nous remarquons que la densité de courant enregistrée montre une variation notable en fonction de la concentration en acide

tartrique. On constate en effet, que les densités de courant sont inversement proportionnelles à la concentration en acide, autrement dit, la densité de courant diminue lorsque la concentration en additif croît. Parallèlement, les fluctuations observées sur les chronoampérogrammes diminuent fortement avec l'augmentation de la concentration en acide tartrique. Ces fluctuations associées à une augmentation en densité de courant sont probablement la conséquence d'une évolution considérable de l'hydrogène au cours du dépôt, ce qui a provoqué un changement du pH interfacial et par conséquent la précipitation de bismuth. Ces phénomènes ont été traduits sur la courbe $i(t)$ par l'apparition de plusieurs pentes (courbe a). En augmentant la concentration en acide tartrique, on obtient des courbes $i(t)$ plus stables, plus lisses avec moins de fluctuations tout au long du dépôt. Cet effet est nettement prononcé pour la courbe obtenue à 0,66 mol/l en acide tartrique. Dans ce cas la diminution enregistrée en densité de courant pourrait être associée à la diminution du courant additionnel de décharge de l'hydrogène. Pour une concentration supérieure (1 mol/l) de légères fluctuations commencent à réapparaître sur la courbe et on observe en parallèle une nette diminution en densité de courant, compte tenu de l'étude voltampérométrique, on peut penser que dans ce cas la vitesse de dépôt de bismuth diminue et la réduction de l'hydrogène commence à réapparaître.

VI.3.2.3 Caractérisation morphologique et physicochimique

Afin de visualiser la longueur et la qualité des nanofils électrodéposés, nous avons effectué des observations au MEB et des caractérisations en microanalyse X. Ces analyses ont été effectuées sur les nanofils enchevêtrés dans la matrice d'alumine. Notons que cette série d'essais a été effectuée pour différentes concentrations en acide tartrique. Cette étape complète l'étude électrochimique précédente sur le rôle de l'acide tartrique lors de l'électrodéposition de bismuth à l'intérieur des pores. La figure VI. 9 illustre les images obtenues.

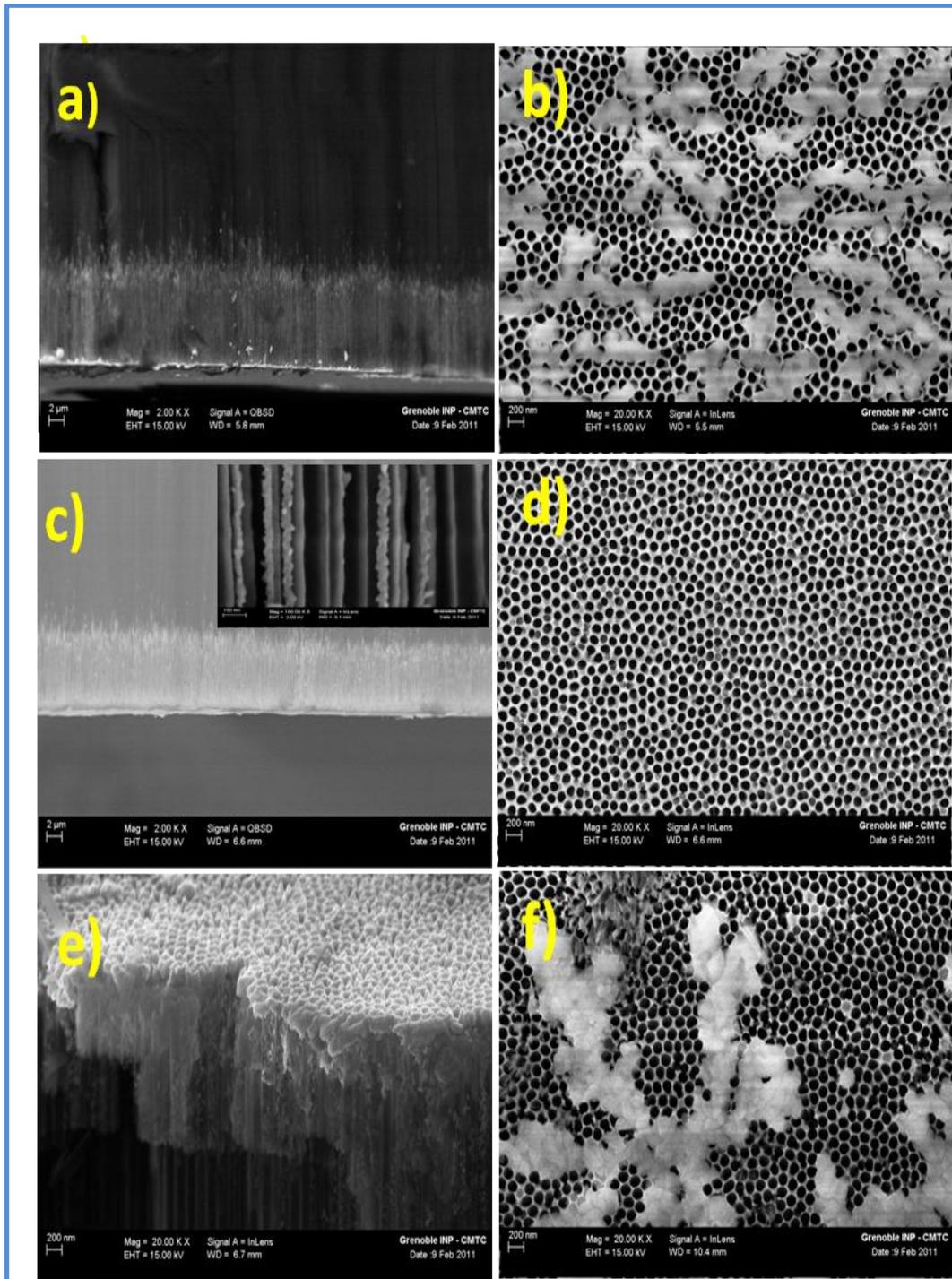


Fig. VI. 9 Images MEB-FEG des nanofils de bismuth enchevêtrés dans les membranes d'alumine : analyse en coupe transversale et analyse surfacique des membranes à différentes concentrations en acide tartrique a-b : 0,33mol/l, c-d : 0,66mol/l et e-f : 1mol/l

Les images MEB-FEG présentées sur la figure VI.9 mettent bien en évidence l'effet de l'acide tartrique sur le processus de remplissage des pores par un dépôt de bismuth. On note en effet, que le taux de remplissage dépend fortement de la concentration de cet additif. Pour une concentration de 0,33mol/l, les nanofils obtenus sont assez denses, cependant les pores ne sont pas remplis d'une manière uniforme, ceci se traduit par l'apparition de quelques lacunes dans le dépôt vu en coupe transversale. La longueur des fils est estimée à 10 μ m. On voit clairement sur les images MEB prises sur la surface de la membrane (Fig.9-b) l'apparition du précipité blanc qui obstrue les pores et qui induit par conséquent un remplissage incomplet de la membrane. Quant à la concentration de 0,66mol/l, elle s'avère plus adéquate pour un remplissage maximal des pores. En effet dans ce cas (fig.9.c), les pores sont pratiquement tous remplis, aucune cavité n'a été détectée. La longueur des fils est de 12 μ m, légèrement supérieure à celle obtenue dans le cas précédent. Parallèlement, aucun précipité n'a été détecté sur la surface de la membrane (fig9.d). Dans ce cas, on peut dire qu'à cette concentration, cet additif est un bon tampon et également un bon complexant permettant d'éviter la précipitation du bismuth.

Pour une concentration plus importante en acide tartrique (1mol/l), aucun dépôt n'a été observé au fond des pores. Dans de telles conditions, nous avons constaté une forte précipitation de bismuth la surface de la membrane (fig.9.e). Ce qui a induit un blocage total des pores par ce précipité qui est assez dense (Fig.9.f). On peut dire donc, que lorsque cet additif est introduit dans le bain en forte concentration au-delà de 0,66 mol/l, il s'adsorbe fortement sur la surface de la membrane ce qui a engendré une forte accumulation du précipité de bismuth dessus. Ce phénomène a contribué d'une manière considérable à l'inhibition de dépôt à l'intérieur des pores. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à travers la caractérisation électrochimique où on a avait observé une diminution importante de la densité de courant et du pic de dissolution à 1mol/l en acide tartrique.

A priori, la concentration de 0,66mol/l semble être la valeur optimale, pour laquelle on obtient le meilleur taux de remplissage de pores.

La figure VI.10 présente les spectres EDX associés au dépôt de bismuth à l'intérieur des pores pour différentes concentrations en acide tartrique. On y voit clairement les pics caractéristiques du bismuth et du support d'alumine.

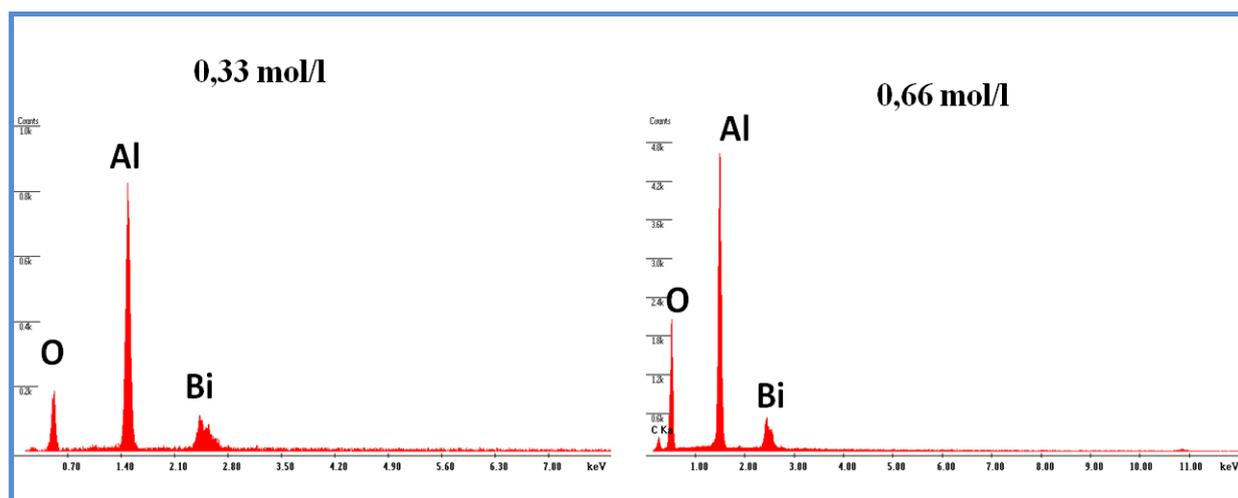


Fig.VI.10 Spectres EDX relatifs aux nanofils de bismuth enchevêtrés dans les membranes d'alumine à différentes concentrations en acide tartrique

La figure VI. 11 illustre les images MEB-FEG obtenues sur nanofils de bismuth libérés après dissolution de la membrane d'alumine. On voit clairement ici des fils plus dense conséquence d'un remplissage plus important des pores. On remarque également que les fils obtenus sont assez fins, leur diamètre est estimé à 45 nm.

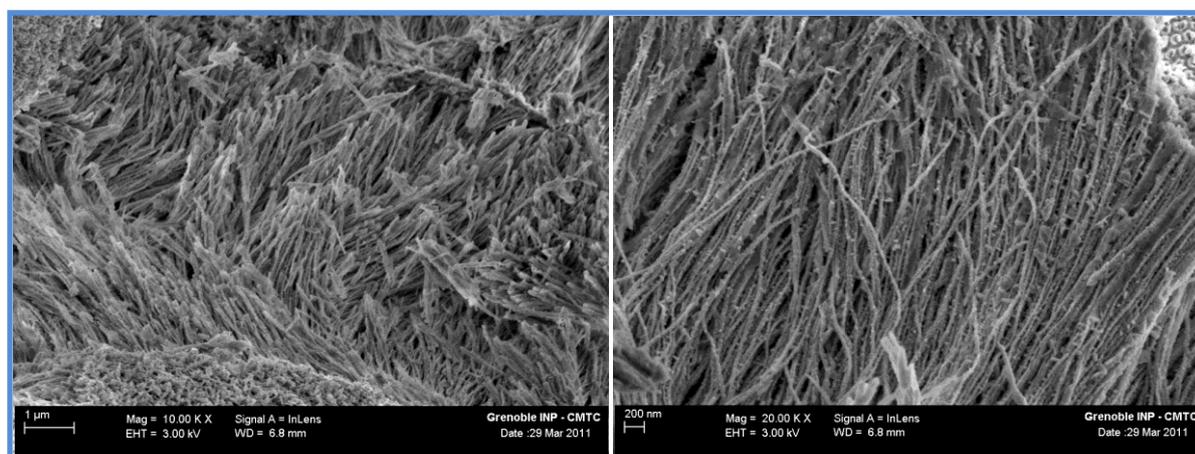


Fig.VI.11 Images MEB-FEG des nanofils de bismuth libérés, obtenus dans un bain chlorure, $E = 0,5V/ECS$, $pH = 2$, $0,66mol/l$ en acide tartrique

VI.3.2.4 Caractérisation structurale

La figure VI.12 illustre les profils de diffraction de rayons X obtenus sur les nanofils de bismuth synthétisés à différentes concentrations en acide tartrique pour un potentiel de dépôt de $-0,5V/ECS$ et pendant une durée d'électrodéposition de 3 heures.

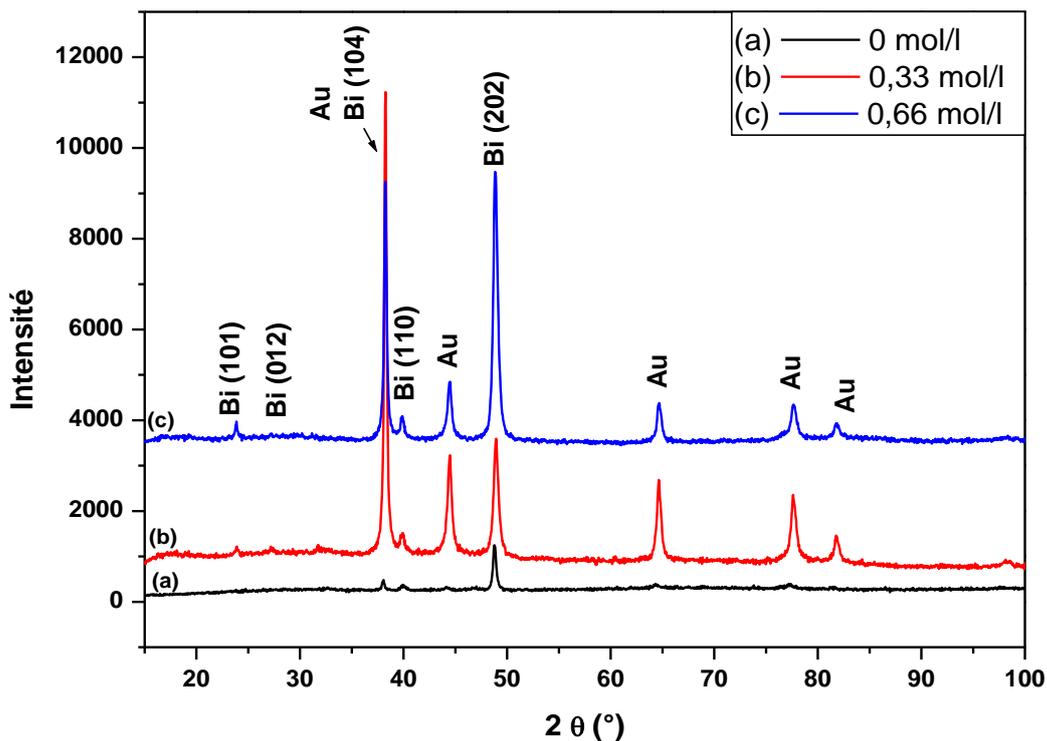


Fig. VI.12 Profils de diffraction des rayons X obtenus sur les nanofils de bismuth élaborés à différentes concentration en acide tartrique, $E = -0,5V/ECS$, $t_{dépôt} = 3h$

Les deux spectres obtenus, font apparaître les raies caractéristiques de l'or provenant du substrat (couche de métallisation des membranes) ainsi que les raies caractéristiques du bismuth. Celui-ci révèle une forte orientation selon la direction [104]. On note également une légère augmentation de l'intensité des pics de bismuth quand la concentration en acide tartrique croît. Cette évolution pourrait s'expliquer par le taux de remplissage des pores qui

est différent pour les deux concentrations utilisées. Ces résultats sont compatibles avec les résultats électrochimiques et également physico-chimique.

VI.4 Elaboration des nanofils de bicouches Mn/Bi

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les résultats de l'étude consacrée à la synthèse des nanofils de Mn/Bi. Pour mener à bien cette étude, plusieurs additifs ont été testés. Au départ, nous avons tenté d'élaborer les nanofils de ce système à partir d'un bain chlorure en présence de l'acide tartrique, compte tenu de l'étude précédente mais au cours de la préparation de la solution support à base de chlorure d'ammonium et d'acide tartrique, nous avons constaté un problème de solubilité des sels avec la présence d'un précipité blanc dans la solution, et cela quelque soit le pH et quelque soit la concentration en acide tartrique ; il semblerait donc qu'il y a une forte immiscibilité entre le chlorure d'ammonium et l'acide tartrique. Comme le dépôt de manganèse s'effectue préférentiellement en présence de chlorure d'ammonium (voir Chap.IV), nous avons été obligés d'abandonner l'acide tartrique et de le remplacer par l'acide lactique [1]. Dans ce cas, tous les sels y compris les sels métalliques sont solubles et la solution finale est exempte de précipité. Nous avons donc retenu l'acide lactique comme étant un additif lors de la synthèse des nanofils Mn/Bi. La concentration utilisée a été fixée à 0,4 mol/l [1]. Cette concentration est du même ordre de grandeur que celle de l'acide tartrique utilisée dans l'étude précédente.

VI.4.1 Etude en présence de l'acide lactique

VI.4.1.1 Etude électrochimique par voltammétrie cyclique

Pour mettre en évidence le rôle de l'acide lactique dans le bain utilisé pour la synthèse des nanofils de Mn/Bi, nous avons effectué en premier lieu une étude voltampérométrique en absence et en présence de cet acide. Les voltammogrammes ainsi obtenus sont schématisés sur la figure VI.13

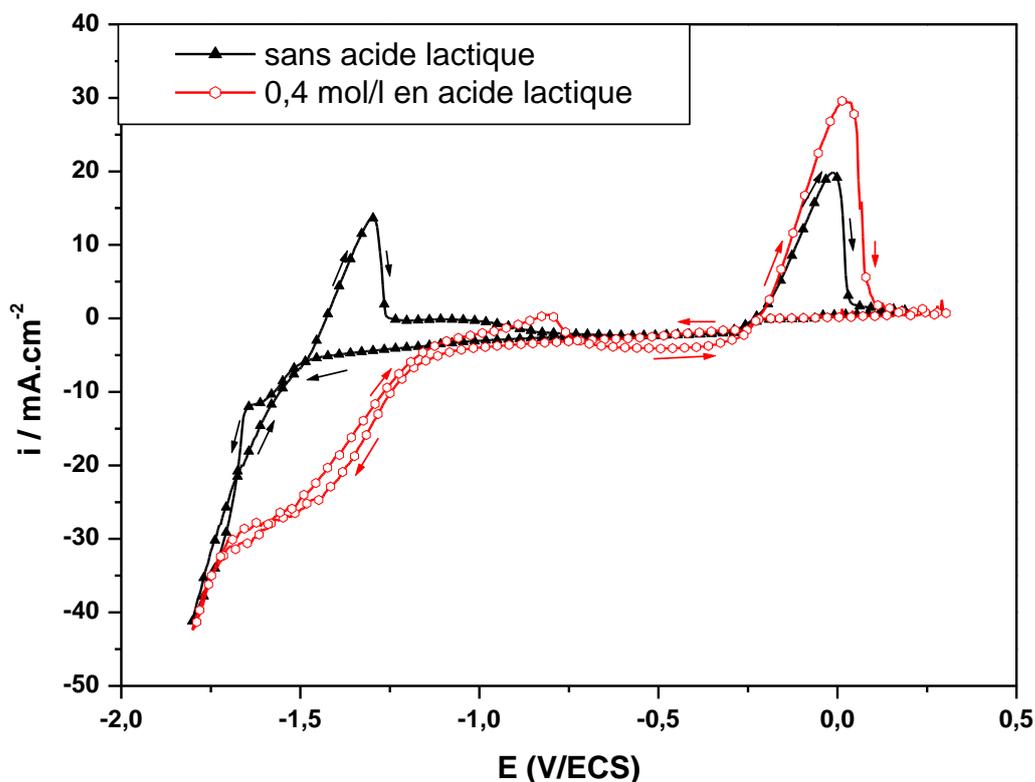


Fig.VI.13 Voltammogrammes de la réaction d'oxydo-réduction du système Mn-Bi obtenus sur une électrode en carbone vitreux à partir d'un bain chlorure : en absence et en présence d'acide lactique, $\text{pH} = 2$, $V_b = 20\text{mV/s}$, $\omega = 250\text{rpm}$

Les résultats obtenus indiquent que l'acide lactique influence considérablement la cinétique du dépôt du système Mn-Bi. Plus précisément, nous remarquons que le pic de dissolution de manganèse a complètement disparu en présence de cet acide et que la densité de courant de réduction de l'hydrogène a fortement augmenté. Ce qui pourrait induire un changement de pH. Parallèlement, nous remarquons l'apparition d'un petit pic de dissolution aux environs de -1 V/ECS . Ce pic pourrait être attribué aux hydroxydes de manganèse (Voir chapitre IV). Quant au pic relatif au bismuth, son potentiel d'apparition n'a pas changé vis-à-vis de la présence de cet acide dans le bain. En revanche, son intensité a révélé une augmentation considérable.

VI.4.1.2 Etude électrochimique par chronoampérométrie

En vue de mettre en évidence l'effet de l'acide lactique sur le processus d'électrodéposition de nanofils de Mn/Bi, nous avons effectué des dépôts de bicouches Mn/Bi dans les membranes d'alumine en absence et en présence de cet acide. La figure VI.14 illustre les courbes courant-temps ainsi enregistrées. Notons que les bicouches ont été élaborées à $-0,5\text{V/ECS}$ et $-1,65\text{V/ECS}$ correspondant aux potentiels de dépôt de bismuth et de manganèse respectivement.

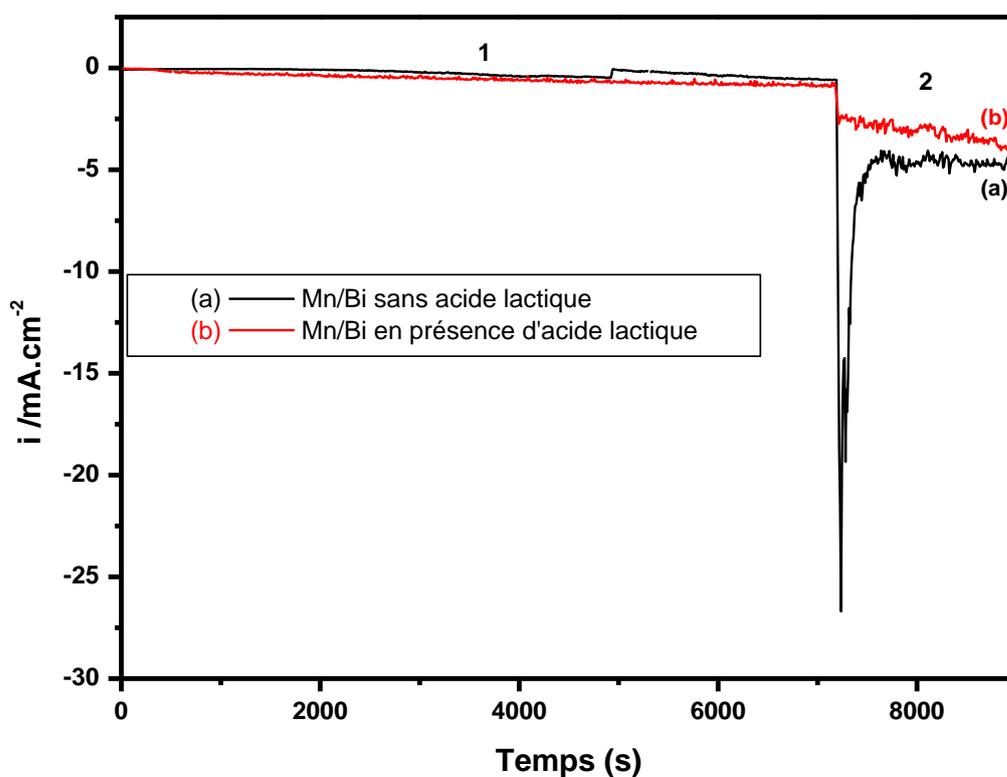


Fig. VI. 14 Double chronoampérométrie correspondant à l'électrodéposition de bicouches Mn/Bi dans les membranes d'alumine à partir d'un bain chlorure en présence et absence de l'acide lactique (0,4 mol/l)

Ces courbes mettent en évidence deux étapes réactionnelles importantes. La première étape, correspondant à la réduction du bismuth, est caractérisée par une faible densité de courant dont l'évolution est pratiquement constante au cours du temps. Quand à l'étape 2,

correspondant à la réduction du manganèse, elle montre une densité de courant légèrement supérieure à la précédente et une évolution au cours du temps, signe de réactions parasites additionnelles telles que la réduction de l'hydrogène.

On remarque ici que contrairement à l'effet de l'acide tartrique, les densités de courant de réduction de bismuth enregistrées en présence et en absence de l'acide lactique sont pratiquement les mêmes. Ce qui indique que la réaction de réduction de bismuth n'est pas sensible à la présence de l'acide lactique dans le bain d'électrolyse bien que cet additif a joué un rôle majeur dans la solubilité des sels de bismuth dans le bain. Concernant l'étape 2, la densité de courant a considérablement diminuée en présence de l'acide lactique Ceci pourrait être associé à un blocage partiel des sites actifs de réduction du manganèse. Ce qui a permis de diminuer la densité de courant de cette étape.

VI.4.1.3 Caractérisation physico-chimique et morphologique

La morphologie et la composition chimique des nanofils de Mn/Bi électrodéposés dans les matrices d'alumine (Bi2hMn1h) ont été étudiées par microscope électronique à balayage. Leur présence à l'intérieur des pores se manifeste par un fort contraste chimique et celui-ci est observé sur la matrice d'alumine vue en coupe transversale. La figure VI.15 illustre les images MEB obtenues sur les nanofils de Mn/Bi élaborés en présence et en absence de l'acide lactique.

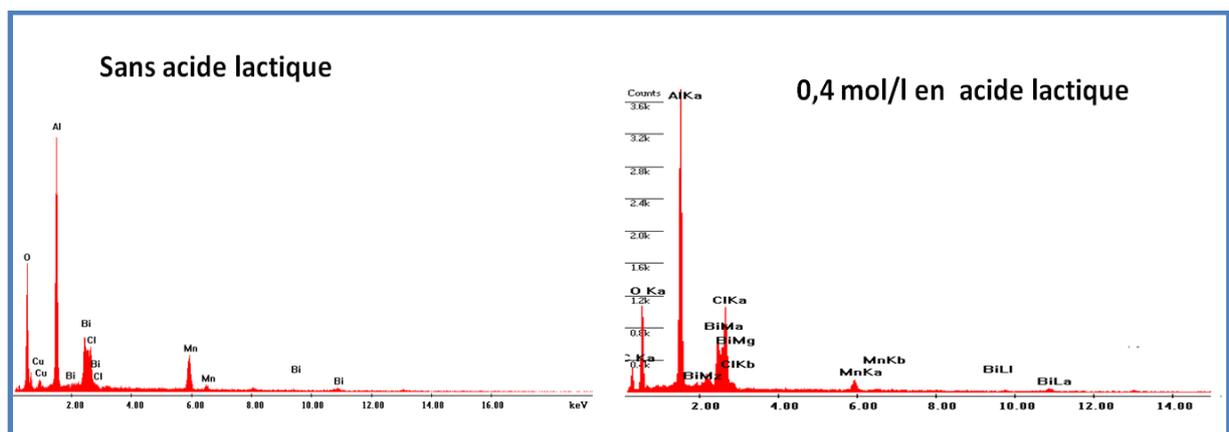
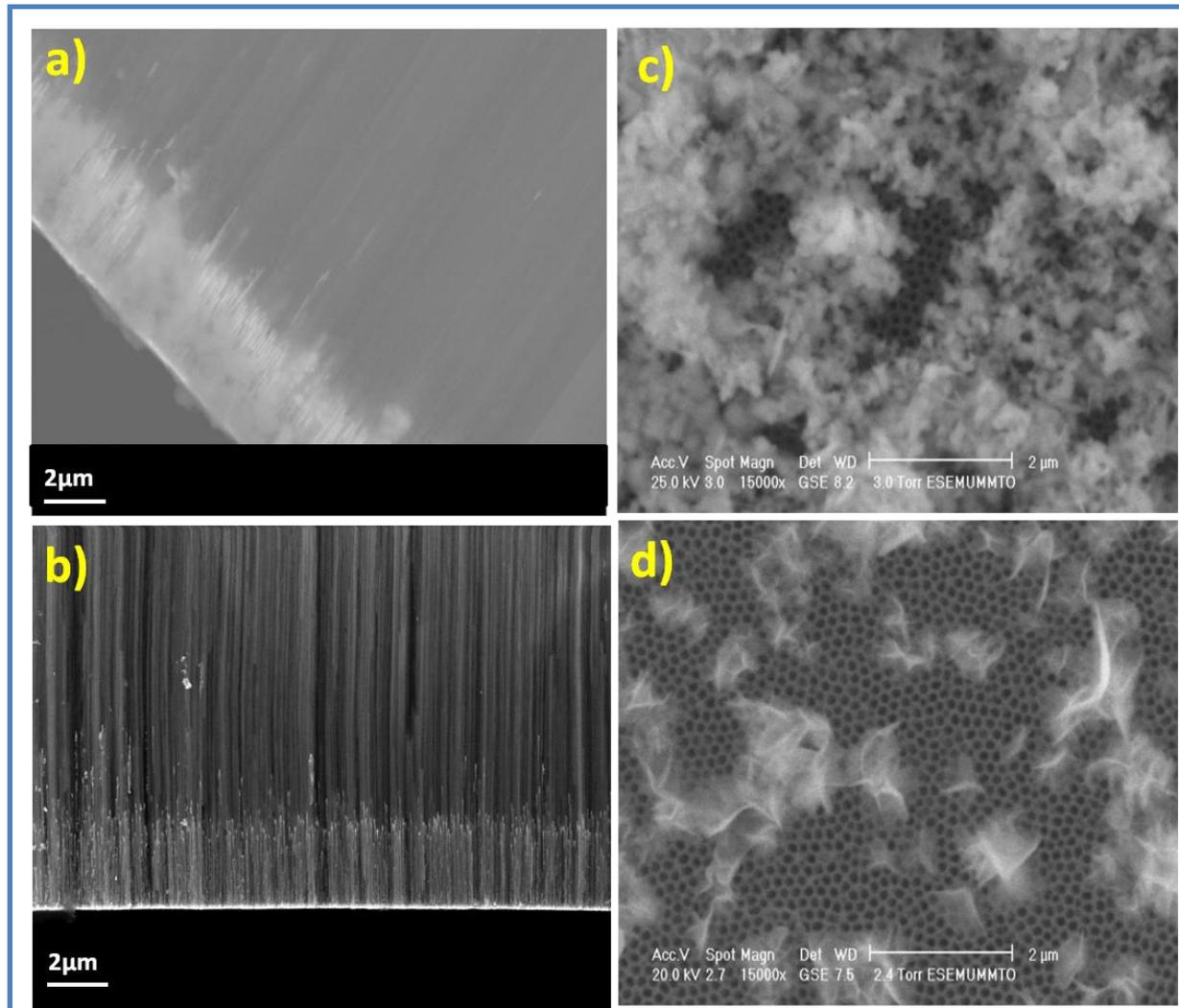


Fig.VI.15 Images MEB et spectres EDX relatives au dépôt de nanofils de Mn/Bi enchevêtrés dans la matrice d'alumine obtenus à partir d'un bain chlorure, $E_{\text{dépôt Bi}} = -0,5\text{V/ECS}$ et $E_{\text{dépôt Mn}} = -1,65\text{V/ECS}$ pendant des durées de dépôt respectives de 2h et 1h, a) sans acide lactique, b) en présence de 0,4 mol/l d'acide lactique, (c,d) analyse surfaciques des membranes sans et avec l'acide lactique respectivement

Les images MEB illustrées sur la figure VI.15 mettent bien en évidence la présence d'un dépôt à l'intérieur des pores aussi bien en absence de l'acide lactique qu'en sa présence. Les spectres de microanalyse obtenus sur ces dépôts montrent bien les pics caractéristiques de bismuth et du manganèse. On note toutefois, une différence sur le taux de remplissage des pores et sur la longueur des fils. En effet, en absence de l'acide lactique, le remplissage des pores par un dépôt de Mn/Bi n'est pas tout à fait homogène ce qui a engendré une discontinuité sur les fils ainsi obtenus. Dans ce cas la longueur des fils est de $6\mu\text{m}$. On remarque aussi la présence d'un précipité autour des nanofils. Notons que ce précipité a été également observé sur la surface de la membrane au cours de la manipulation (fig.VI.15.c). Ce dernier est vraisemblablement la conséquence du changement du pH interfacial ce qui a contribué à la précipitation de bismuth

Quant au dépôt réalisé en présence de l'acide lactique, on peut noter que presque la totalité des pores est remplie par un dépôt de Mn/Bi, ce qui a induit un dépôt homogène au fond des pores. A cet effet, on estime un taux de remplissage assez considérable comparativement au dépôt obtenu en absence d'acide lactique. La longueur des fils dans ce cas est de l'ordre de $8\mu\text{m}$. Il est important de souligner que dans ce cas la présence du précipité sur la membrane au cours de la manipulation a été fortement minimisé comme le montre la figure VI.15.d. Rappelons que ce précipité attribué au chlorure bismuth a été relié au changement de pH au cours du dépôt.

On remarque également sur les spectres EDX que les pics de Mn sont plus importants en absence de l'acide lactique qu'en sa présence. Comme il a été signalé lors de l'étude électrochimique, cet additif bloque des sites actifs correspondant au dépôt de Mn.

VI.4.2 Etude en présence de l'acide borique

VI.4.2.1 Etude voltampérométrique

A travers des résultats de l'étude précédente, il est clair que l'ajout de l'acide lactique dans le bain n'a pas résolu tous les problèmes relatifs au processus d'électrodéposition des nanofils de Mn/Bi à l'intérieur des pores : en effet le dépôt se manifeste toujours par une légère précipitation des chlorures de bismuth sur la surface de la membrane et l'acide lactique a tendance à freiner l'électrodéposition du manganèse à l'intérieur des membranes. Dans le but d'améliorer encore les conditions d'électrodéposition des bicouches Mn/Bi dans les matrices d'alumine, nous avons été amenés à introduire dans le bain précédent de l'acide

borique. Ce dernier est connu pour ses bonnes propriétés tampon et également inhibitrice de la réaction de dégagement de l'hydrogène [7]. Nous avons évité de l'introduire dans le bain initial (Chap. IV) pour mieux cerner le rôle du chlorure d'ammonium seul. Pour mettre en évidence l'effet de cet additif lors de la synthèse électrochimique des nanofils de Mn/Bi, nous avons tout d'abord effectué une étude voltampérométrique en absence et en présence de 0,4 mol/l d'acide borique et de 0,4 mol/l d'acide lactique. Les différents voltammogrammes ainsi obtenus sont représentés sur la figure VI.16.

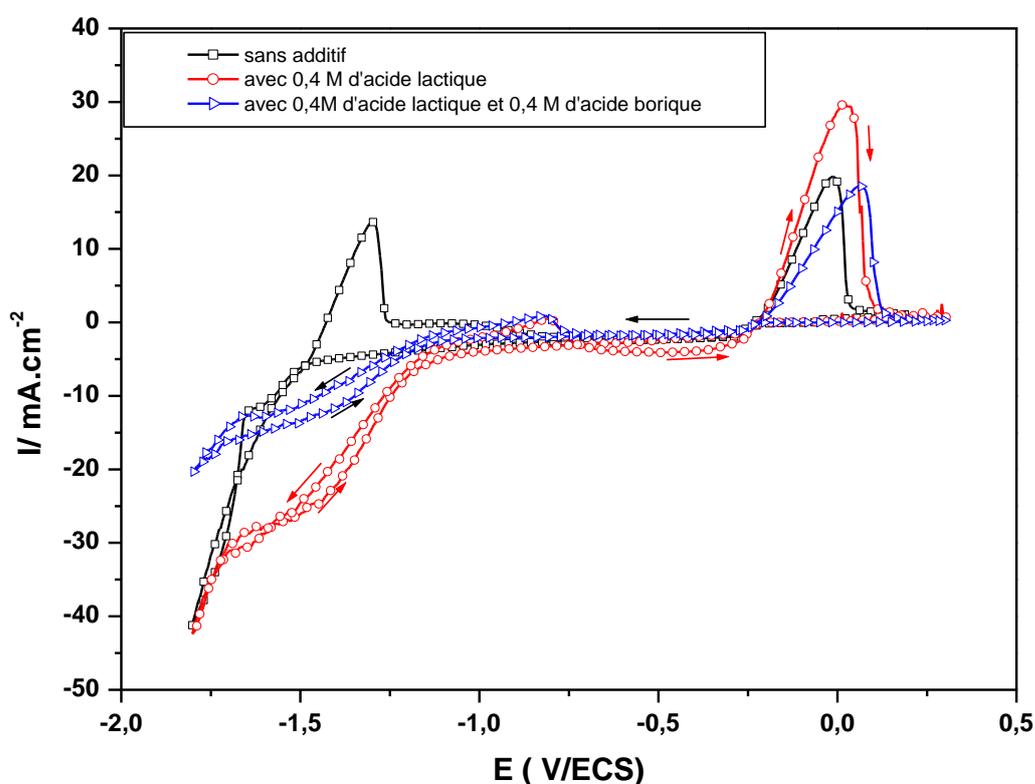


Fig. VI.16 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du système Mn-Bi obtenus sur une électrode au carbone vitreux à partir d'un bain chlorure : (a) en absence d'additif, (b) en présence de 0,4 mol/l d'acide lactique, (c) 0,4 mol/l d'acide lactique + 0,4 mol/l d'acide borique, $\text{pH} = 2$, $V_b = 20\text{mV/s}$, $\omega = 250$ rpm

L'introduction de l'acide borique dans le bain précédent a montré un effet notable sur le processus d'électrodéposition du système Mn-Bi. On note en effet, que la densité de

courant enregistrée dans la partie cathodique du voltammogramme a considérablement diminué (courbe en présence de l'acide borique), signe d'une diminution probable de la vitesse de réduction de l'hydrogène. Aussi nous remarquons que le pic de dissolution attribué aux hydroxydes de manganèse garde presque la même allure et la même intensité comparativement à celui enregistré en absence de l'acide borique. Quand au pic de bismuth, son intensité a légèrement diminué en présence de l'acide borique pour retrouver la même intensité que sans aucun additif.

A priori, on peut dire que cet acide influe d'une façon considérable un processus électrochimique s'effectuant à des tensions suffisamment cathodiques tel la réaction de décharge de l'ion H^+ . Cet acide inhibe le processus d'évolution du pH inter-facial. Ce qui permet par la suite d'éviter la précipitation de bismuth.

VI.4.2.2 Etude chronoampérométrique

La figure VI.I7 présente une série de courbes réalisées par chronoampérométrie en milieu chlorure enregistrées en présence de différents additifs notamment l'acide lactique et l'acide borique. Notons que cette série d'essai a été réalisée pour les mêmes valeurs de potentiels correspondant au dépôt de bismuth et de manganèse. Le but de cette partie est de cerner le rôle de l'acide borique au cours de la synthèse des nanofils de Mn/Bi.

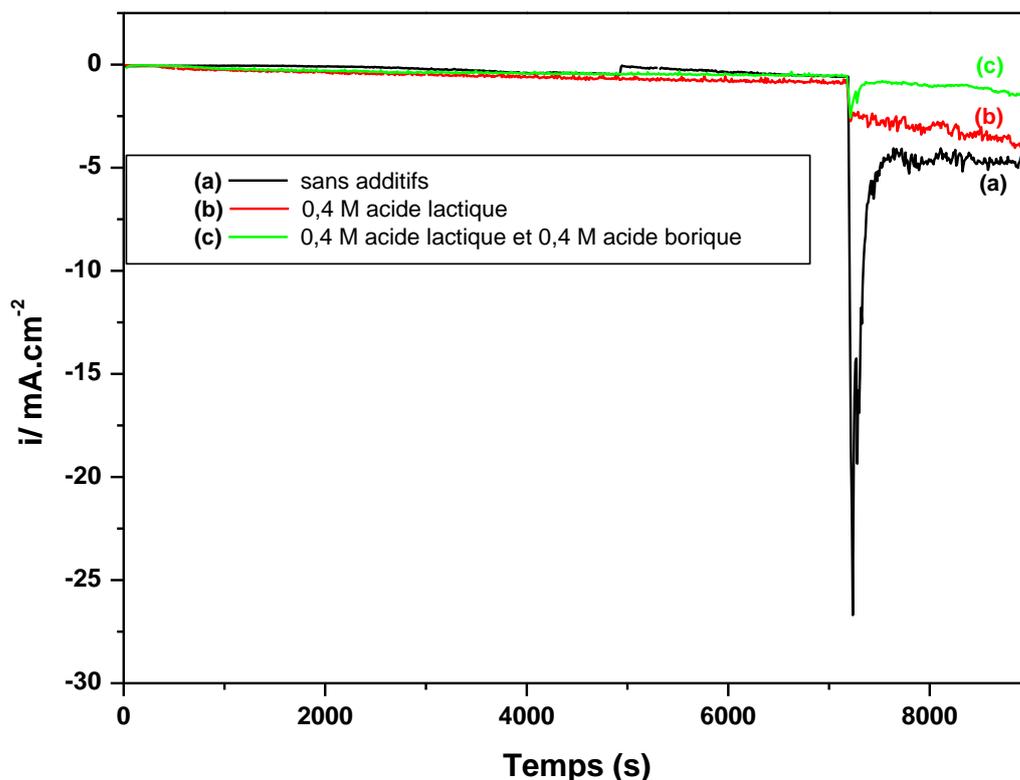


Fig.VI.17 Double chronoampérométrie relative au dépôt de bicouches Mn/Bi dans la matrice d'alumine à partir d'un bain chlorure, $E_{\text{dépot Bi}} = -0,5\text{V/ECS}$, $E_{\text{dépot Mn}} = -1,65\text{V/ECS}$, (a) sans additif, (b) en présence de l'acide lactique, (c) en présence de l'acide lactique et de l'acide borique

Comparativement aux résultats de la figure VI.I4, les courbes sont caractérisées par deux étapes réactionnelles, la première étape correspond à la réduction de bismuth. Quant à la deuxième, elle est associée à la réduction des ions H^+ , des ions de bismuth et également de ceux du manganèse. Nous remarquons sur les courbes $i(t)$ de la figure VI.I7 que les densités de courant enregistrées révèlent une évolution notable selon le type d'additif utilisé. En effet, la densité de courant de l'étape 1 ne montre pas une variation significative vis-à-vis des additifs introduits dans le bain d'électrolyse. Ce qui indique que la réaction de réduction du bismuth n'est pas fortement influencée par leur présence dans le bain. Par contre la densité de courant de l'étape 2, change en fonction du type d'additif. La densité de courant enregistrée dans ce cas diminue en présence de l'acide lactique et diminue encore en présence de l'acide

borique. Cette diminution est attribuée vraisemblablement à l'inhibition de la réaction de réduction des ions H^+ . Ce qui a induit une meilleure stabilisation du pH interfacial et par conséquent une diminution de la précipitation du bismuth en présence de l'acide borique (voir photos MEB ci-dessous) ou encore à la diminution de la densité de courant de réduction de manganèse.

VI.4.2.3 Caractérisation morphologique et chimique

Nous avons effectué des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champs (MEB-FEG) sur les dépôts de nanofils de Mn/Bi obtenus en présence de l'acide lactique et également en présence des deux additifs ensemble, l'acide lactique et l'acide borique. La figure VI.18 illustre les images obtenues en coupe transversale et en coupe surfacique.

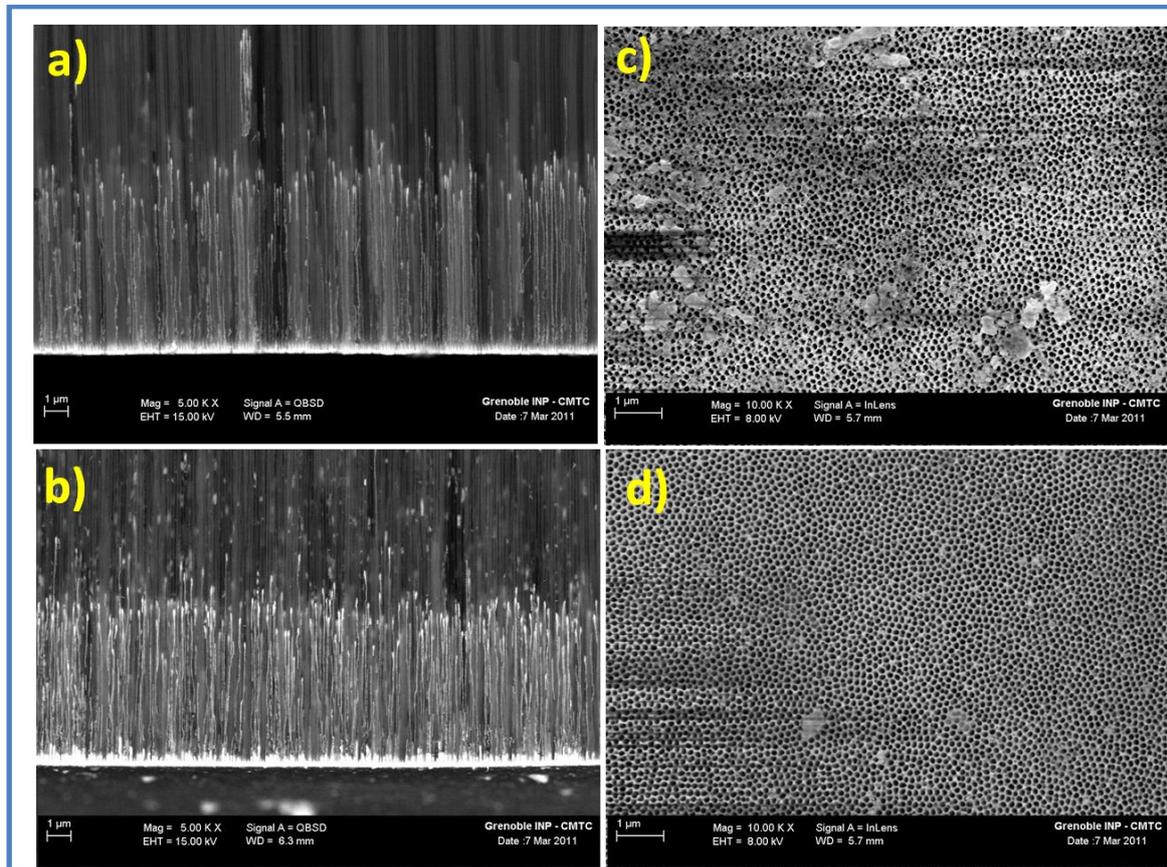


Fig.V.18 Images MEB-FEG obtenues sur le dépôt de bicouches Mn/Bi enchevêtrées dans la matrice d'alumine, (a, c) coupe transversale et analyse surfacique en présence de l'acide lactique, (b,d) coupe transversale et analyse surfacique en présence de l'acide lactique et de l'acide borique

Les images FEG-MEB de la figure VI.18 mettent bien en évidence l'effet notable de l'acide borique sur le taux de remplissage des pores. On remarque en effet, que les pores de la matrice d'alumine sont totalement remplis par les nanofils Mn/Bi (fig.VI.18.b) comparativement à la figure (VI.18.a) où on avait évoqué un remplissage incomplet des pores en présence de l'acide lactique. Aussi nous constatons que le contraste chimique est beaucoup plus marqué dans le cas (b), ce qui reflète une quantité de dépôt assez considérable. Dans de telles conditions les nanofils ont une morphologie très dense. La longueur des fils dans ce cas est estimée à 9 μm légèrement supérieure à celle obtenue dans le cas (a).

Parallèlement pour confirmer ces constatations, nous avons procédé à l'observation de l'état de surface de membranes. Il en résulte qu'en présence de l'acide lactique seul, la surface de la membrane révèle la présence de quelques amas correspondant principalement au précipité de bismuth (fig.VI.18 c). La présence de ce précipité à la surface témoigne d'une légère évolution du pH. Alors que dans le cas du dépôt obtenu en présence des deux additifs (fig. VI.18 d), l'état de surface de la membrane correspondante est pratiquement propre et exempte de précipité. D'après ces résultats, on confirme ainsi le rôle important de l'acide borique lors de la synthèse des nanofils de Mn/Bi.

Les spectres de microanalyse X obtenus sur les dépôts précédents sont schématisés sur la figure VI.19 ci-dessous.

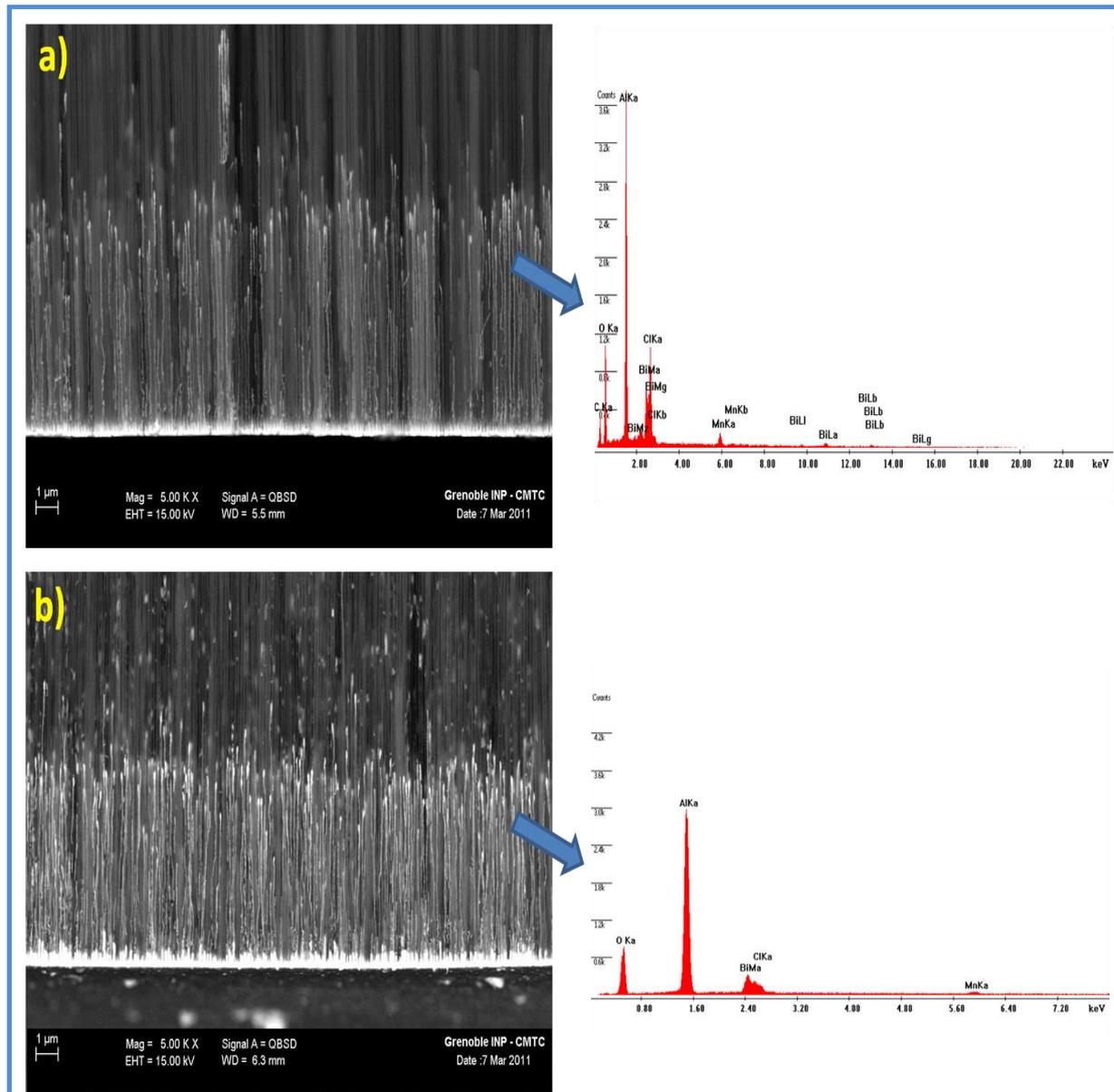


Fig. VI.19 Images MEB-FEG obtenus sur les nanofils Mn/Bi obtenus à partir d'un bain chlorure et leurs spectres EDX correspondant, (a) Mn/Bi en présence de l'acide lactique, (b) Mn/Bi en présence de l'acide lactique avec l'acide borique

Les résultats de la figure VI.19 mettent bien en évidence les pics caractéristiques de manganèse et également de bismuth. On remarque cependant que le pic relatif au manganèse a diminué avec l'ajout de l'acide borique bien que jouant un important rôle tampon qui minimise la précipitation du bismuth, cet additif a tendance à bloquer des sites actifs pour la réduction du manganèse.

Dans cette partie, nous avons également procédé à la libération de nanofils Mn/Bi synthétisés en présence de l'acide lactique et de l'acide borique. Pour se faire, la matrice d'alumine a été immergée dans une solution de NaOH ayant une concentration 1M. Au bout de 10 min, nous avons récupéré la couche de métallisation. Cette dernière a été soigneusement rincée à l'eau bi-distillée et en suite à l'éthanol. Des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champs (MEB-FEG) ont été effectuées sur la couche de métallisation sur laquelle sont accrochés les nanofils électrodéposés. Les différentes images obtenues sont schématisées sur la figure VI.20

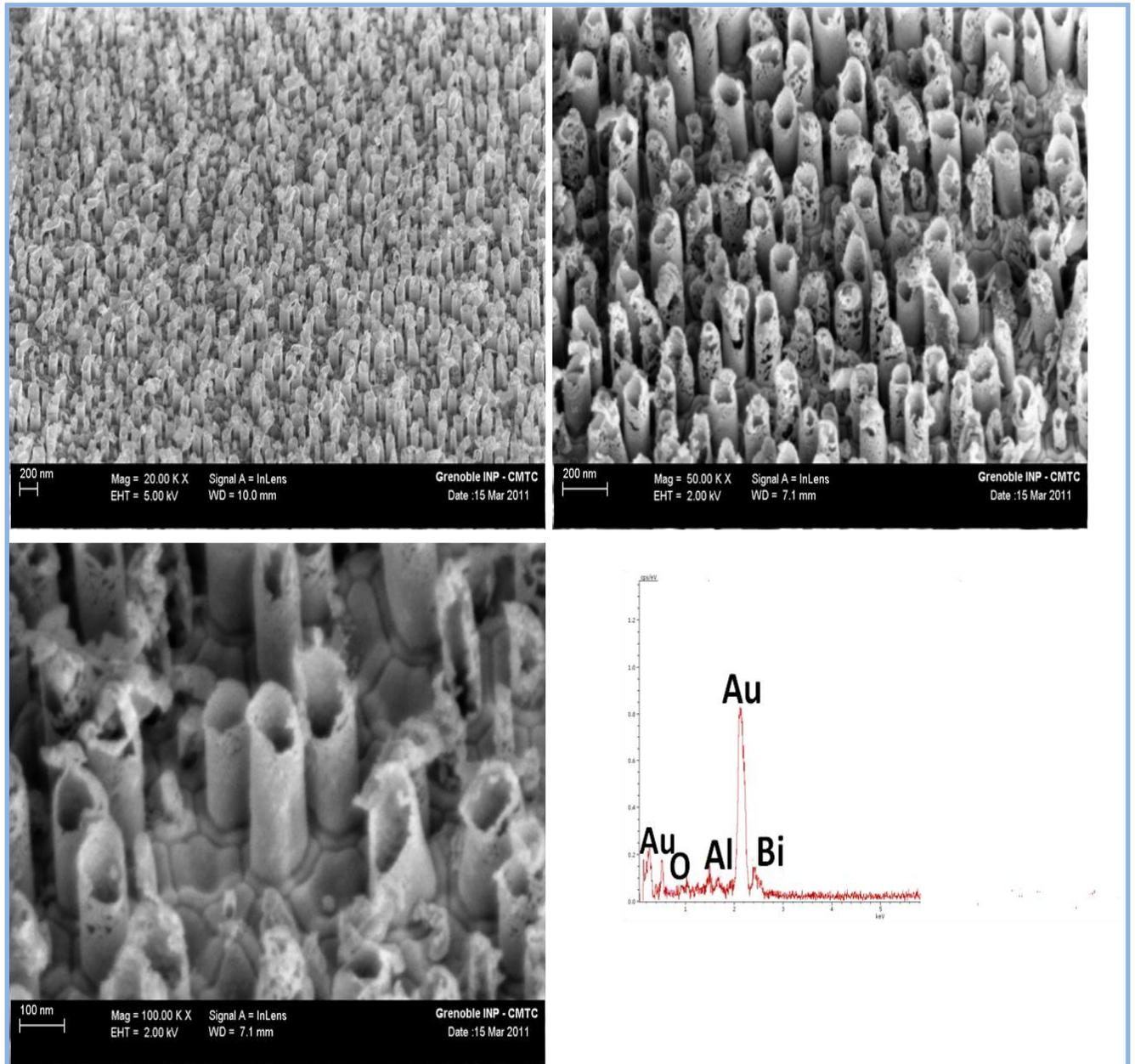


Fig.V.20 Images MEB-FEG et spectre EDX correspondant aux nanofils Mn/Bi libérés après dissolution complète de la matrice d'alumine

Nous pouvons constater que les dépôts obtenus dans de telles conditions sont plutôt sous forme de nanotubes au lieu de nanofils. A priori, d'après ces résultats on peut dire que le dépôt de bicouches Mn/Bi à l'intérieur des pores s'effectue préférentiellement sur les parois de la membrane. Ceci peut être attribué à la nature d'additifs introduit dans le bain, qui augmenterait la tension de surface des membranes. Le diamètre des nanotubes obtenus est de

même ordre de grandeur que la taille des pores, il est de 100 nm environ. L'analyse EDX effectuée sur ces nanotubes a révélé les pics caractéristiques de l'or en forte intensité. Concernant le dépôt, on fait apparaître uniquement le pic de bismuth. L'absence des pics caractéristique de l'élément manganèse est vraisemblablement due à une attaque chimique de cet élément par le NaOH, d'autant plus qu'il était présent en faibles proportions dans les fils non libérés (spectre EDX fig.VI.19 b). D'ailleurs, nous pouvons constater sur les photos MEB (fig.VI.20) que la longueur des nanotubes libérés est relativement inférieure aux nanotubes encore insérés dans la matrice d'alumine. Ce qui confirme qu'une attaque partielle des ces nano-objets a eu lieu dans la solution de NaOH.

VI.4.2.4 Caractérisation structurale

Afin de mettre en évidence la structure cristalline des nanofils (ou plutôt nanotubes) Mn/Bi, nous avons effectué une série d'analyse en diffraction des rayons X sur les bicouches Mn/Bi enchevêtrées dans la matrice d'alumine et recuites à différentes températures. Rappelons que les dépôts concernés par ces mesures ont été réalisés à partir d'un bain chlorure en présence à la fois de l'acide lactique et de l'acide borique pour les potentiels de dépôt de bismuth et de manganèse de $-0,5\text{V/ECS}$ et de $-1,65\text{V/ECS}$ respectivement et pour une durée de dépôt correspondant à (Bi2hMn1h).

L'objectif envisagé à travers les recuits est de provoquer une éventuelle interdiffusion entre le bismuth et le manganèse pour aboutir à la formation d'une phase intermétallique entre ces deux éléments. Compte tenu de la faible quantité de matière déposée dans les pores, les mesures ont été effectuées avec des vitesses d'acquisition relativement lentes. Le spectre de RX enregistré sur les nanofils de Mn/Bi à l'état brut est présenté sur la figure VI.21 ci-dessous.

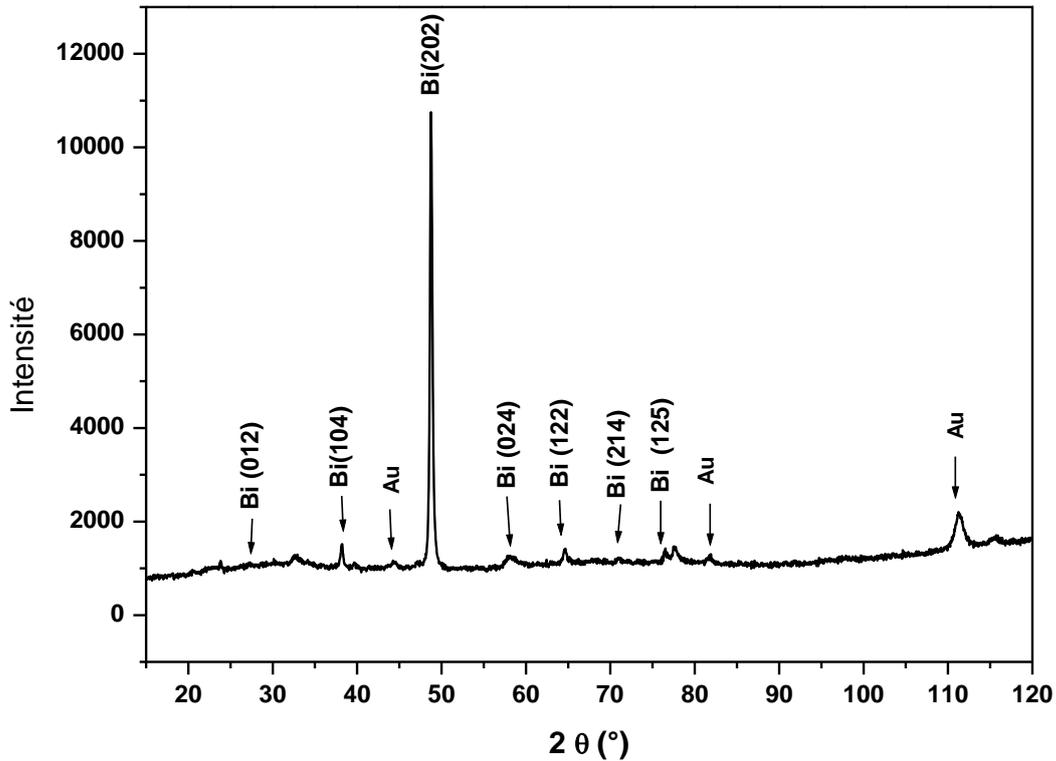


Fig.VI.21 Diffractogramme d'un réseau de nanofils Mn/Bi, non recuit, inséré dans une matrice d'alumine

On peut constater sur le spectre de la figure VI.21 la présence de pics d'or et également de bismuth. Les pics d'or sont relatifs à la couche de métallisation. Quant au dépôt, on note que le bismuth est fortement orienté selon la direction [202]. La raie de cette orientation apparaît à $2\theta = 49^\circ$. Aucune raie caractéristique de manganèse n'a été observée. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur les bicouches déposées sur un substrat de cuivre où on avait signalé l'absence de pics de manganèse.

La figure VI.22 regroupe une série de spectre DRX obtenus sur un réseau de nanofils Mn/Bi recuit à différentes températures sous un vide secondaire pendant une durée de 1heure. On rappellera que ces recuits ont été réalisés sur les échantillons avec les fils encore dans la matrice d'alumine.

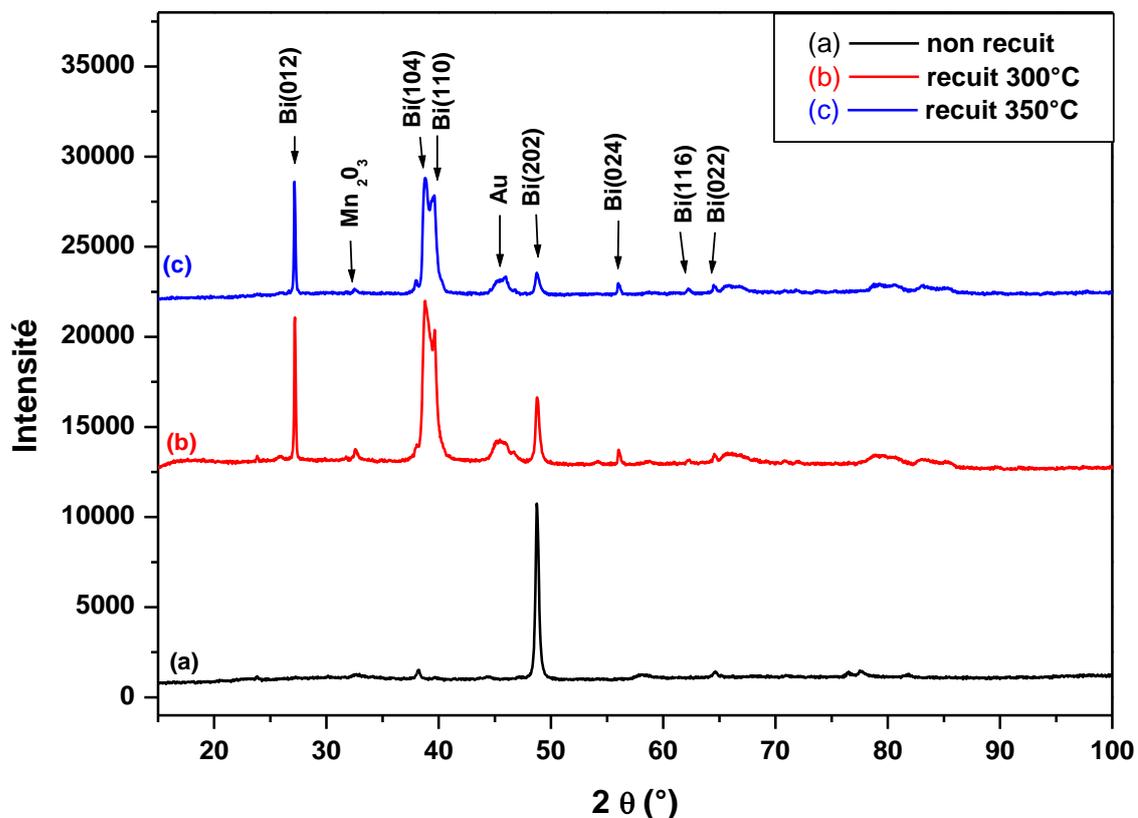


Fig. VI.22 Spectres de la diffraction de rayons X obtenus sur les nanofils Mn/Bi recuits à différentes températures

Les résultats de la diffraction des rayons X présentés sur la figure VI.22 révèlent d'une manière générale une forte orientation de bismuth selon une direction préférentielle et cela pour les différents températures de recuit. On note toutefois que la direction privilégiée change considérablement avec la température de recuit. En effet au fur et à mesure que la température de recuit augmente, on note une émergence des pics (104), (012) et (110) de Bismuth. L'orientation préférentielle du dépôt change donc en fonction du recuit alors que le système cristallin est toujours de type rhomboédrique, dans la gamme des températures utilisées.

Aussi nous remarquons sur les spectres précédents qu'aucune raie relative à une phase intermétallique entre le manganèse et le bismuth n'a été observée comparativement aux bicouches élaborées en couches minces où on avait constaté une formation d'une phase entre

le manganèse et le bismuth pour une température de recuit de 300°C. On peut attribuer ce comportement à la faible quantité de manganèse dans les dépôts et à son oxydation rapide, on note en effet un pic attribué à Mn_2O_3 à $2\theta = 32^\circ$.

VI.5 Conclusion

Ce dernier chapitre est consacré à l'élaboration de nanofils de Bi et de Mn/Bi et à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et structurales, les différents résultats obtenus nous ont permis de cerner les points suivants:

- Le processus d'électrodéposition de nanofils de bismuth à l'intérieur d'une matrice d'alumine se manifeste régulièrement par un changement de pH interfacial d'où une précipitation importante de chlorure de bismuth sur la surface de la membrane. Ce phénomène a contribué d'une grande partie au remplissage incomplet des pores et également à la discontinuité dans les fils ainsi synthétisés. Les nanofils obtenus dans de telles conditions sont caractérisés par une structure cristallographique polycristalline mais avec tout de même une orientation préférentielle dans la direction [202].
- L'introduction de l'acide tartrique dans le bain d'électrolyse permettant la synthèse de nanofils de Bi a montré un effet notable sur le processus de dépôt de bismuth dans les membranes d'alumine et cet effet dépend fortement de sa concentration dans le bain. En effet, la concentration de 0,66 mol/l semble être une valeur optimale pour laquelle la réaction de précipitation de bismuth est largement réduite et les pores parfaitement remplis. Le diamètre des nanofils ainsi obtenu est de 45nm et leur longueur est de 12 μm . La caractérisation structurale effectuée sur ces nanofils a révélé une forte orientation cristalline de bismuth dans les directions [104] et [202] de son système rhomboédrique.
- L'électrodéposition de bicouches Mn/Bi dans les membranes d'alumine est un processus très délicat voir complexe vue d'une part, la forte précipitation du bismuth sur la surface de la membrane suite au changement du pH interfacial et d'une autre part, la nécessité d'appliquer un potentiel très cathodique pour provoquer le dépôt du manganèse qui est par conséquent accompagné d'une forte réaction d'évolution de l'hydrogène. L'association de l'acide tartrique nécessaire pour éviter la précipitation du bismuth et le chlorure d'ammonium nécessaire pour avoir un dépôt de manganèse

pur avec un rendement convenable, n'était pas possible, en effet avec ces deux additifs ensemble, les sels restent insolubles dans la solution électrolytique.

- L'alternative consistant à introduire d'autres additifs notamment l'acide lactique et l'acide borique a permis d'améliorer le processus de dépôt de bicouches Mn/Bi à l'intérieur des pores. Néanmoins ces additifs ont contribué à l'inhibition des sites actifs de la réduction du manganèse et la quantité de Mn électrodéposée à l'intérieur des pores a de ce fait fortement diminué.
- La morphologie du dépôt de Mn/Bi obtenu sur les membranes d'alumine est plutôt sous forme de nanotubes ce qui indique que la croissance d'un tel dépôt s'effectue essentiellement sur les parois de la membrane. Ce changement de morphologie de nanofils à nanotubes pourrait être attribué à une modification de la tension superficielle sur la paroi des pores de la membrane en fonction des additifs introduit dans la solution.
- L'analyse structurale effectuée sur les nanotubes de Mn/Bi à l'état brut a révélé uniquement les raies caractéristiques de bismuth, celui-ci montrant une forte orientation selon la direction privilégiée [202].
- Les analyses DRX effectuées sur les nanotubes Mn/Bi recuits à différentes températures ont révélé de manière significative une forte dépendance de l'orientation préférentielle de bismuth en fonction de la température de recuit. De plus, cette analyse n'a pas mis en évidence les raies de manganèse ni celles d'une phase intermétallique entre le manganèse et le bismuth. Ce comportement est dû en grande partie à la faible quantité de manganèse dans les dépôts et/ ou à son oxydation dans la matrice d'alumine.

VI.6 Bibliographie

- [1] Y. Peng, D. H. Qin, R. J. Zhou, H. L. Li, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 246
- [2] L. Li, Y. Zhang, G. Li, L. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 244
- [3] L. Li, Y. Zhang, G. Li, X. Wang, L. Zhang, *Mater. Lett.* 59 (2005) 1223
- [4] L. Li, Y. Yang, X. Fang, M. Kong, G. Li, L. Zhang, *Solid State Commun.* 141(2007) 492
- [5] B. O'Brien, M. Plaza, L. Y. Zhu, L. Perez, C. L. Chien, P. C. Searson, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 12018
- [6] Y. P. Perelygin, S. Y. Kireev, A. Y. Kireev, *Russian J. Appl. Chem.*, 79 (7) (2006) 1200
- [7] N. Zech, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3461
- [8] S. Sandnes, M. E. Williams, U. Bertocci, M. D. Vaudin, G. R. Stafford, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6221

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail de la présente thèse est consacré d'une part, à l'élaboration et à la caractérisation de membranes d'alumine nanoporeuses et d'autre part, à l'électrodéposition des nanofils de Bi et de Mn-Bi. Les objectifs visés étaient : la mise au point d'un bain d'électrolyse pour l'élaboration du système Mn-Bi, le contrôle de la structure et de la composition chimique de l'alliage, la réalisation de nanofils et enfin l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et structurales. Pour mener à bien ce travail, plusieurs tentatives expérimentales ont été testées afin de cerner les conditions expérimentales adéquates permettant la synthèse de dépôt de phase alliée compte tenu ce dernier n'a jamais été élaboré par voie électrochimique. A cet effet, une étude électrochimique a été menée en faisant varier plusieurs conditions expérimentales. Parallèlement, cette étude a été complétée par différentes caractérisations physico-chimiques et structurales. Dans ce travail, nous avons développé une approche expérimentale à travers laquelle nous avons mis en évidence pour la première fois les conditions expérimentales permettant l'élaboration électrochimique des couches minces et des nanofils du système Mn-Bi. L'ensemble des résultats obtenus ont permis de tirer un certain nombre de conclusions :

La première partie de cette thèse est consacrée à la préparation des membranes d'alumine nanoporeuses. Au cours de cette partie, des films poreux d'aluminium anodisé ont été élaborés dans deux milieux acides différents et cela pour plusieurs potentiels d'anodisation. Les résultats obtenus ont montré que la taille des pores, l'épaisseur et la distance interpores présentent une forte dépendance non seulement en fonction du potentiel mais aussi en fonction de la nature du bain d'électrolyse. Les membranes obtenues dans nos conditions ont des structures très ordonnées, leurs épaisseurs varient entre 20 et 70 μm ce qui nous a permis de les manipuler sans aucun problème. Elles nous ont servi de support pour faire croître les nanofils de bismuth et également des bicouches Mn/Bi.

Dans la deuxième partie de cette thèse, le travail effectué a consisté à étudier la cinétique électrochimique du dépôt du système Mn-Bi pour explorer les conditions expérimentales permettant la synthèse de ce système sous forme de couches minces et de nanofils.

- Dans un premier temps, une étude thermodynamique a été menée sur le bain d'électrolyse contenant les ions de manganèse et de bismuth en milieu complexant. Le ligand utilisé est l'ion Cl^- , vu que le bain est suffisamment concentré en chlorure d'ammonium. Les études de spéciation montrent que ce ligand permet de solubiliser les ions de manganèse et de bismuth sous forme de complexes très stables. A travers cette étude nous avons pu déterminer les espèces électro actives ainsi que leurs concentrations et leur stabilité en fonction du pH. Le tracé des diagrammes de Pourbaix a montré que les espèces majoritairement présentes en solution, MnCl_3^- et BiCl_6^{3-} sont stables pour un $\text{pH} \leq 2$.
- L'introduction du chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse a permis non seulement de stabiliser les cations métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} dans le bain mais également de minimiser le dégagement de l'hydrogène lors du processus d'électrodéposition du manganèse. Il est important de souligner que la présence du chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse est une condition cruciale pour obtenir un dépôt de manganèse de bonne qualité. L'étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du manganèse pour plusieurs concentrations en chlorure d'ammonium nous a permis de distinguer deux effets extrêmes de cet additif. En effet, lorsque ce dernier est introduit en concentration moyenne (3M), il minimise le dégagement de l'hydrogène en favorisant un dépôt de manganèse avec un rendement convenable. Par contre, à forte concentration, il favorise plutôt l'évolution de l'hydrogène au détriment du dépôt de manganèse.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément nous a permis de cerner leur potentiel de dépôt et leur potentiel de dissolution. De plus, cette étude nous a permis de constater que la cinétique de dépôt du bismuth est sous contrôle diffusionnel.
- L'étude des transitoires de manganèse a révélé que l'électro-cristallisation de ce dernier est régie par une nucléation de type 3D instantanée alors que les transitoires relatives au bismuth nous n'ont pas permis d'effectuer une éventuelle modélisation vue que la forme des chronoampérogrammes diffère des modèles déjà existants.
- L'étude de la cinétique de dépôt du système Mn-Bi à partir d'un bain complet par mesures voltampérométriques a révélé la présence de deux pics de dissolution attestant le dépôt des deux éléments, la position des ces derniers concorde parfaitement avec les potentiels d'équilibres du manganèse et du bismuth. A travers

cette étude, nous avons cerné une plage de potentiels pour la quelle l'électrodéposition du système Mn-Bi est possible.

- L'étude des transitoires relatives à l'électro-cristallisation du système Mn-Bi ont permis de mettre évidence une nucléation de nature mixte.
- Des couches minces de Mn-Bi ont été élaborées sur des substrats en Cu/Si, leurs caractérisations morphologiques associées à l'analyse chimique ont révélé que les dépôts sont composés de grains assez larges de manganèse sur les quels s'accrochent un dépôt spongieux de bismuth. L'augmentation du potentiel de dépôt a provoqué une coalescence assez importante entre les grains de manganèse alors que les grains de bismuth restent agglomérés en formant des îlots isolés.
- La caractérisation structurale des couches minces de Mn-Bi a révélé l'existence de deux phases allotropiques du manganèse : la phase alpha dont le système est cubique à faces centrées et la phase gamma dans son système tétragonal, cette dernière semble être prépondérante. Cette caractérisation a mis également en évidence les raies caractéristiques de la structure rhomboédrique du bismuth. On note également l'évolution de l'intensité de ces raies de diffraction lorsque la composition chimique des dépôts change.
- Dans ce travail, nous avons également élaboré les bicouches Mn/Bi sur des substrats Cu/Si. Ces dernières ont révélé un aspect morphologique complètement différent de celui obtenu pour les couches minces. Dans ces conditions, la taille des grains a considérablement diminué. L'analyse structurale a révélé uniquement les raies caractéristiques de la structure rhomboédrique de bismuth. Celui-ci se texture préférentiellement selon la direction [012]. L'absence des raies relatives au manganèse est signe que la cristallisation de ce dernier ne se fait pas sur un dépôt de bismuth.
- Les différentes bicouches obtenues ont été recuites à plusieurs températures sous un vide secondaire. A travers les analyses structurales effectuées sur ces bicouches, nous avons constaté que la température de 300°C semble favorable pour former un mélange intime entre le manganèse et le bismuth. Cependant, la diffusion du cuivre dans cet alliage a été bien observée, ce qui a provoqué la formation d'un alliage triphasé $\text{Bi}_4\text{Cu}_4\text{Mn}_3$.
- L'électrodéposition du bismuth dans les membranes d'alumine a été effectuée. Au cours de ce processus plusieurs contraintes ont été rencontrées notamment la précipitation du bismuth sur la surface de la membrane reliée au changement du pH interfacial, ce qui a engendré une discontinuité lors du remplissage de pores. L'ajout

de l'acide tartrique dans le bain d'électrolyse a montré un effet notable sur le processus de remplissage des pores. Cet additif a joué le rôle d'un tampon pour le pH. En effet, la concentration de 0,66 mol/l semble intéressante pour obtenir un remplissage uniforme des pores suite à l'inhibition de la précipitation du bismuth. Les nanofils obtenus sont assez denses, leur diamètre est de 45 nm. L'analyse structurale effectuée sur ces nanofils a révélé une orientation préférentielle selon la direction [104].

- Des bicouches de Mn/Bi ont été également élaborées dans les membranes d'alumines. Les résultats obtenus ont montré que le processus de dépôt à l'intérieur des pores est relativement délicat voir complexes vu que le bismuth précipite sur la surface de la membrane d'une part et que le dépôt de manganèse s'accompagne par un fort dégagement d'hydrogène d'autre part, ce qui provoque une évolution du pH interfacial. Ces deux phénomènes ont contribué à l'inhibition du dépôt des bicouches Mn/Bi dans les membranes. L'association de l'acide tartrique, utilisé pour le dépôt de bismuth seul, et du chlorure d'ammonium, nécessaire pour le dépôt de manganèse s'avèrent impossible : les sels étant insolubles dans ces conditions. L'introduction d'autres additifs notamment l'acide lactique et l'acide borique a permis d'améliorer le processus de dépôt des bicouches Mn/Bi à l'intérieur des pores avec cependant une forte diminution de la quantité de manganèse électrodéposée. Le rôle de ces additifs a été attribué à un blocage des sites actifs de la réduction de l'hydrogène mais aussi de manganèse.
- L'examen morphologique des nanofils de Mn/Bi libérés a révélé que le dépôt est plutôt sous la forme de nanotubes. Ceci est la conséquence probable de la croissance du dépôt sur les parois de la membrane. La nature des additifs introduits dans le bain d'électrolyse a une grande influence sur la morphologie des dépôts à l'intérieur des pores. Dans ce cas l'acide lactique et l'acide borique ont sûrement contribué à l'augmentation de la tension superficielle des parois des membranes d'où l'obtention de nanotubes au lieu de nanofils. Le diamètre des nanotubes correspond au diamètre des pores de la membrane, soit 100 nm.
- L'analyse structurale des nanotubes de bicouches Mn/Bi dans l'alumine a révélé une forte orientation du bismuth selon la direction préférentielle [202]. L'absence des raies de manganèse est due à la faible quantité de manganèse à l'intérieur des pores.
- L'analyse structurale des nanotubes Mn/Bi recuits à différentes températures a montré une forte dépendance de l'orientation préférentielle du bismuth en fonction de la

température de recuit, on voit en effet apparaître deux orientations préférentielles [012] et [104]. Aucune phase intermétallique MnBi n'a été mise en évidence, ceci est dû à la faible quantité de manganèse à l'intérieur des pores.

Au vu des résultats obtenus dans ce travail, il serait intéressant de compléter cette étude préliminaire sur ce système afin d'aboutir à la phase recherchée du système Mn-Bi ; à cet effet, plusieurs perspectives sont envisageables :

- Optimiser les conditions d'élaboration en faisant appel à un dépôt en mode pulsé, cela permettrait en effet d'obtenir des grains plus fins. Ce qui favoriserait une meilleure interdiffusion entre le manganèse et le bismuth lors des recuits.
- Faire des essais sur d'autres additifs permettant d'éviter le changement du pH et la précipitation du bismuth et d'éviter l'inhibition de la réduction du manganèse.
- Essayer d'autres bains d'électrolyse à base de sulfates, citrates, et essayer de complexer les deux couples redox Mn^{2+}/Mn et Bi^{3+}/Bi pour rapprocher leurs potentiels de réduction.
- Compléter les recuits de bicouches enchevêtrées dans la matrice d'alumine et faire des caractérisations structurales et magnétiques.
- Effectuer des mesures de transport et également thermoélectriques sur les nanofils de bismuth élaborés dans nos conditions.

ANNEXES

ANNEXE 1

I. Calcul du potentiel d'équilibre des couples Mn^{2+}/Mn et Bi^{3+}/Bi dans le bain complet

Calcul de la concentration des différentes espèces présentes dans le bain complet après complexation des cations métalliques

La concentration totale en Cl^- dans le bain complet est donnée par :

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = 3.8 \text{ M}, \text{ donc un } \text{pCl} = -0.58$$

En présence des cations métalliques Mn^{2+} et Bi^{3+} , plusieurs complexes sont susceptibles de se former notamment MnCl^+ , MnCl_2 , MnCl_3^- , BiCl^{2+} , BiCl_2^+ , BiCl_3 , BiCl_4^- , BiCl_5^{2-} et BiCl_6^{3-} .

Dans un bain chlorure, à l'équilibre, la concentration totale en ions chlorure s'écrit comme suit:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} (\text{non complexé}) + [\text{MnCl}^+] + 2[\text{MnCl}_2] + 3[\text{MnCl}_3^-] + [\text{BiCl}^{2+}] + 2[\text{BiCl}_2^+] + 3[\text{BiCl}_3] + 4[\text{BiCl}_4^-] + 5[\text{BiCl}_5^{2-}] + 6[\text{BiCl}_6^{3-}].$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{tot}} - [\text{MnCl}^+] - 2[\text{MnCl}_2] - 3[\text{MnCl}_3^-] - [\text{BiCl}^{2+}] - 2[\text{BiCl}_2^+] - 3[\text{BiCl}_3] - 4[\text{BiCl}_4^-] - 5[\text{BiCl}_5^{2-}] - 6[\text{BiCl}_6^{3-}].$$

La concentration des différentes espèces ci-dessus sont déterminées à partir du diagramme de spéciation (partie I- Chapitre IV) et pour un $\text{pCl} = -0.58$. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Espèces	Mn^{2+}	MnCl^+	MnCl_2	MnCl_3^-
Conc (mol.L^{-1})	1.63×10^{-3}	0.0246	0.1486	0.225

Espèces	Bi^{3+}	BiCl^{2+}	BiCl_2^+	BiCl_3	BiCl_4^-	BiCl_5^{2-}	BiCl_6^{3-}
Conc. (mol.L^{-1})	6.14×10^{-14}	5.86×10^{-11}	2.8×10^{-9}	8.48×10^{-7}	1.62×10^{-5}	2.44×10^{-4}	7.38×10^{-4}

A la lumière de ces résultats, on constate que les espèces $MnCl^+$, $BiCl^{2+}$, $BiCl_2^+$, $BiCl_3$, $BiCl_4^-$ $BiCl_5^{-2}$ sont négligeables.

Donc pour l'élément manganèse, l'espèce électro-active est $MnCl_3^-$ et pour le bismuth, l'espèce électro-active est $BiCl_6^{-3}$.

Calcul de la concentration en Cl à l'équilibre

Les résultats ci-dessus nous permettent de remonter à $[Cl^-]_{eq}$

$$\text{donc } [Cl^-]_{eq} = [Cl^-]_{tot} - 2[MnCl_2] - 3[MnCl_3^-] - 6[BiCl_6^{3-}]$$

$$[Cl^-]_{eq} = 3.8 - 2 \times 0.148 - 3 \times 0.22502 - 6 \times 7.33 \times 10^{-4} = 2.8 \text{ M}$$

$$[Cl^-]_{eq} = 2.8 \text{ M}$$

Calcul des coefficients d'activité de chaque espèce :

La force ionique du bain est donnée par la relation suivante:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

$$I = \frac{1}{2} [[C_{Mn^{2+}} (+2)^2 + C_{Cl^-} (-1)^2] + [C_{Bi^{3+}} (+3)^2 + C_{Cl^-} (-1)^2] + C_{H^+} (+1)^2 + [C_{NH_4^+} (+1)^2 + C_{Cl^-} (-1)^2]]$$

Le coefficient d'activité est calculé à partir de la relation de Davies suivante:

$$\log \gamma_i = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

La force ionique dans le bain complet est de 4.198, ce qui donne $\sqrt{I} = 2.049$

Les coefficients d'activité de chaque espèce sont donnés par :

$$\gamma_{Cl^-} = 0.457$$

$$\gamma_{MnCl_3^-} = 0.457$$

$$\gamma_{BiCl_6^{3-}} = 8.33 \cdot 10^{-4}$$

Donc, les activités de chaque espèce se calculent de la manière suivante :

$$(\text{MnCl}_3^-) = \gamma_{\text{MnCl}_3^-} [\text{MnCl}_3^-]$$

$$(\text{BiCl}_6^{3-}) = \gamma_{\text{BiCl}_6^{3-}} [\text{BiCl}_6^{3-}]$$

$$(\text{Cl}^-) = \gamma_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$$

Calcul des potentiels d'équilibre dans le bain d'électrolyse

Les potentiels standard relatifs aux couples Mn^{2+}/Mn et Bi^{3+}/Bi sont respectivement:

$$E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1.185 \text{ V/ESH} \quad \text{et} \quad E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = +0.308 \text{ V/ESH.}$$

A travers les calculs de la concentration de chaque espèce (étude présentée ci-dessus), nous constatons que le manganèse et le bismuth sont stables sous forme MnCl_3^- et BiCl_6^{3-} respectivement, donc on tiendra compte des couples $\text{MnCl}_3^-/\text{Mn}$ et $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}$ lors du calcul de potentiel d'équilibre de chaque couple. Avant de calculer la valeur du potentiel d'équilibre, nous calculerons tout d'abord les potentiels standards des couples redox apparents $E^{\circ}_{\text{MnCl}_3^-/\text{Mn}}$ et $E^{\circ}_{\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}}$

Calcul des potentiels standards des couples $\text{MnCl}_3^-/\text{Mn}$ et $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}$

1. Pour le couple $\text{MnCl}_3^-/\text{Mn}$



$$E_{\text{éq}} = E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 + \frac{0.06}{2} \log[\text{Mn}^{2+}] \quad (2)$$

Après complexation, l'ion Mn^{2+} se trouve se forme de MnCl_3^- selon la réaction suivante:



Cette réaction est caractérisée par une constante β_3 (cste de formation du complexe MnCl_3^-)

$$\beta_3 = \frac{(\text{MnCl}_3^-)}{(\text{Mn}^{2+})(\text{Cl}^-)^3} \quad (4)$$

La réaction du couple redox correspondant à l'espèce majoritaire peut s'écrire de la manière suivante :



Le potentiel de ce système est donné par

$$E_{eq} = E_{MnCl_3^-/Mn}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(MnCl_3^-)}{(Cl^-)^3} \quad (6)$$

Les équations (2) et (6) sont équivalentes, ce qui donne

$$E_{MnCl_3^-/Mn}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(MnCl_3^-)}{(Cl^-)^3} = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0.06}{2} \log (Mn^{2+})$$

$$E_{MnCl_3^-/Mn}^0 = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(Mn^{2+})(Cl^-)^3}{(MnCl_3^-)} \quad (7)$$

L'insertion de l' eq. (4) dans l' eq. (7) donne

$$E_{MnCl_3^-/Mn}^0 = E_{Mn^{2+}/Mn}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{\beta_3}, \quad (8)$$

La valeur de β_3 donnée dans la littérature est de $\beta = 10^{0.4}$

$$\Rightarrow E_{MnCl_3^-/Mn}^0 = -1.197 \text{ V/ESH} \quad (9)$$

2. Pour le couple $BiCl_6^{3-}/Bi$



$$E_{eq} = E_{Bi^{3+}/Bi}^0 + \frac{0.06}{3} \log (Bi^{3+}) \quad (11)$$

La réaction de la formation du complexe $BiCl_6^{3-}$ est la suivante :



et

$$\beta_6 = \frac{(BiCl_6^{3-})}{(Bi^{3+})(Cl^-)^6} \quad (13)$$

La réaction du couple redox correspondant à l'espèce majoritaire peut s'écrire de la manière suivante :



Le potentiel de la réaction précédente est donné par

$$E_{eq} = E'_{BiCl_6^{3-}/Bi} + \frac{0.06}{3} \log \frac{(BiCl_6^{3-})}{(Cl^-)^6} \quad (15)$$

L'égalité entre les équations (11) et (15) donne

$$E'_{Bi^{3+}/Bi} + \frac{0.06}{3} \log (Bi^{3+}) = E'_{BiCl_6^{3-}/Bi} + \frac{0.06}{3} \log \frac{(BiCl_6^{3-})}{(Cl^-)^6} \quad (16)$$

Donc,

$$E'_{BiCl_6^{3-}/Bi} = E'_{Bi^{3+}/Bi} + \frac{0.06}{3} \log (Bi^{3+}) - 0.02 \log \frac{(BiCl_6^{3-})}{(Cl^-)^6}$$

$$E'_{BiCl_6^{3-}/Bi} = 0.308 + 0.02 \log \frac{(Bi^{3+})(Cl^-)^6}{(BiCl_6^{3-})} \quad (17)$$

L'insertion de l'équation (13) dans l'équation (17) donne

$$E'_{BiCl_6^{3-}/Bi} = 0.308 + 0.02 \log \frac{1}{\beta_6} \quad (18)$$

$$\Rightarrow \quad E'_{BiCl_6^{3-}/Bi} = 0.176 \text{ V/ESH}$$

Calcul du potentiel d'équilibre de chaque couple

Couple $MnCl_3^-/Mn$

$$E_{eq} (MnCl_3^-/Mn) = E'_{MnCl_3^-/Mn} + 0.03 \log \frac{(MnCl_3^-)}{(Cl^-)^3}$$

$$E_{eq} (MnCl_3^-/Mn) = -1.197 + 0.03 \log \frac{[MnCl_3^-] \gamma_{MnCl_3^-}}{[Cl^-]^3 \gamma_{Cl^-}}$$

$$E_{eq} (MnCl_3^-/Mn) = -1.197 + 0.03 \log \frac{0.225 \times 0.457}{(2.8)^3 (0.457)^3}$$

$$E_{eq} (MnCl_3^-/Mn) = -1.236 \text{ V/ESH} = -1.236 - 0.240 = -1.476 \text{ V/ECS}$$

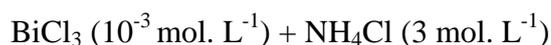
$$\mathbf{E_{eq} (MnCl_3^-/Mn) = -1.476 \text{ V/ECS}}$$

Couple $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}$

$$\begin{aligned}
 E_{eq \text{ BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} &= E'_{\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} + 0.02 \log \frac{(\text{BiCl}_6^{3-})}{(\text{Cl}^-)^6} \\
 &= 0.176 + 0.02 \log \frac{\gamma_{\text{BiCl}_6^{3-}} [\text{BiCl}_6^{3-}]}{(\gamma_{\text{Cl}^-})^6 [\text{Cl}^-]^6} \\
 &= 0.176 + 0.02 \log 8.33 \times 10^{-4} \times 7.384 \times 10^{-4} / (0.457 \times 2.8)^6
 \end{aligned}$$

$$E_{eq \text{ BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} = 0.038V/ESH = 0.038 - 0.240 = -0.202 V/ECS$$

$$E_{eq \text{ BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} = -0.202V/ECS$$

II. Calcul du potentiel d'équilibre du couple $\text{BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}$ dans une solution de bismuth seul :

$$I = 3 \text{ mol. L}^{-1}; \sqrt{I} = 1.73$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = 3.003, \text{ la valeur du } p\text{Cl} \text{ est de } -0.477$$

La concentration de l'espèce électroactive BiCl_6^{3-} est :

$$[\text{BiCl}_6^{3-}] = 6.34 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{tot}} - 3 \times 6.34 \times 10^{-4} = 3.003 - 0.00189 = 3 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les valeurs des coefficients d'activité correspondant sont:

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.476$$

$$\gamma_{\text{BiCl}_6^{3-}} = 1.25 \cdot 10^{-3}$$

$$E_{eq \text{ BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} = 0.176 + 0.02 \log \frac{\gamma_{\text{BiCl}_6^{3-}} [\text{BiCl}_6^{3-}]}{(\gamma_{\text{Cl}^-})^6 [\text{Cl}^-]^6}$$

Ce qui donne: $E_{eq \text{ BiCl}_6^{3-}/\text{Bi}} = -0.204 V/ECS$

III. Calcul du potentiel d'équilibre du couple $\text{MnCl}_3^-/\text{Mn}$ dans une solution de manganèse seul

Un même raisonnement a été appliqué pour une solution de manganèse seul et cela pour les différentes concentrations en chlorure d'ammonium, les valeurs des potentiels d'équilibre obtenues sont regroupées dans le tableau suivant :

NH_4Cl] (M)	0	1	2	3	4	5
E $\text{MnCl}_3^-/\text{Mn}$ (V/ECS)	-1.468	-1.448	-1.467	-1.478	-1.487	-1.495

ANNEXE 2

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

04-010-9927

Mar 12, 2009 2:31 PM

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Bi
 Weight %: Bi100.00 Atomic %: Bi100.00 Compound Name: Bismuth

Radiation: CuK α 1 : 1.5406 d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 6.86

Reference: "Refinement of the crystal structure of Bi-II, at 2.54 GPa". Akselrud, L.G., Hanfland, M., Schwarz, U. Z Kristallogr.-New Cryst. Struct. 218, 415,416 (2003). Calculated from LPF using POWD-12++.

SYS: Monoclinic SPGR: C2/m (12) AuthCellVol: 126.10 Z: 4.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 6.67256(1) AuthCell-b: 6.1108(2) AuthCell-c: 3.30013(9)
 AuthCell.: 110.4120(20) AuthCellVol: 126.10] Dcalc: 11.007 Dstruc: 11
 SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 33) R-factor: 0.087 Reference: Ibid.

Space Group: I2/m (12) Z: 4.00 Molecular Weight: 208.98
 Crystal Data [XtlCell-a: 6.329 XtlCell-b: 6.111 XtlCell-c: 3.300 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.00 XtlCellVol: 126.10] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.0357 c/b: 0.5400]
 Reduced Cell [RedCell-a: 3.300 RedCell-b: 4.524 RedCell-c: 4.524 RedCell.: 84.97
 RedCell.: 75.10 RedCell.: 75.10 RedCellVol: 63.00]

TF Type: U

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	ITF	AET
Bi	1	4i	m	0.2518	0.0	0.149	1.0		

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	2	-x,-y,-z	3	x,-y,z	4	-x,y,-z

Anisotropic Temperature Factors:

Atom	Num	ATF11	ATF22	ATF33	ATF12	ATF13	ATF23
Bi	1	0.049	0.049	0.069	0.0	0.028	0.0

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC4.00 LPF Prototype Structure: Bi,mS4,12

Subfile(s): Inorganic, LPF Pattern, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 11/15/2006

Last Modification Date: 12/13/2006 Cross-Ref PDF #'s: 00-055-0401 (Primary), 03-065-6203 (Primary)

Database Comments: Color: black. LPF Collection Code: 1904958. Sample Preparation: STARTING MATERIALS
 Cell Data Source: Powder Diffraction.

04-010-9927 (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
20.3018	4.370600	1	1	1	0	77.3337	1.232860	4	4	0	1	103.6155	0.980074	6	-1	5	2
28.5231	3.126790	999	2	0	0	77.8047	1.226570	1m	5	1	0	104.0963	0.976858	4	0	2	3
28.8423	3.092910	336	0	0	1	77.8047	1.226570	m	2	0	2	105.3904	0.968391	8m	2	6	0
29.2042	3.055400	932	0	2	0	78.3763	1.219050	26	-3	3	2	105.3904	0.968391	m	-5	1	3
31.0603	2.876910	933	-1	1	1	79.137	1.209230	16	3	3	1	105.5494	0.967369	3	0	6	1
32.8422	2.724780	237	-2	0	1	80.7626	1.188940	7	2	4	1	106.8092	0.959414	2m	-3	3	3
39.5533	2.276550	382	1	1	1	81.8723	1.175610	25	-5	1	2	106.8092	0.959414	m	4	4	1
41.2785	2.185300	572	2	2	0	84.1532	1.149460	12	1	3	2	107.2899	0.956443	1	2	4	2
41.5103	2.173630	210	0	2	1	84.6096	1.144420	13	-1	5	1	107.6892	0.954002	4m	-1	3	3
44.5161	2.033590	159	-2	2	1	85.1734	1.138280	2	2	2	2	107.6892	0.954002	m	-2	6	1
45.6157	1.987090	248	-3	1	1	86.9521	1.119510	8	-4	4	1	107.877	0.952862	6m	-3	5	2
46.8704	1.936780	1	1	3	0	87.4022	1.114900	13m	-2	4	2	107.877	0.952862	m	1	1	3
48.0112	1.893390	43	2	0	1	87.4022	1.114900	m	-5	3	1	108.1839	0.951011	5	3	3	2
52.9583	1.727580	125	-1	3	1	87.6871	1.112010	11	-6	0	1	108.6621	0.948154	4	3	5	1
55.8311	1.645300	35	-4	0	1	88.9133	1.099820	4	-2	0	3	110.0661	0.939959	4	-7	1	1
56.3848	1.630450	5	-2	0	2	89.5213	1.093920	10	1	5	1	112.4965	0.926427	3	5	3	1
57.189	1.609420	40	2	2	1	89.6534	1.092650	16	4	4	0	113.9907	0.918502	3	1	5	2
58.1785	1.584380	97	-1	1	2	90.2661	1.086820	1	0	4	2	114.5621	0.915548	7	-7	1	2
58.8818	1.567120	77	1	3	1	92.0716	1.070170	1	-3	1	3	116.008	0.908258	2	-6	0	3
59.0358	1.563400	101	4	0	0	92.5564	1.065830	1	5	3	0	116.8188	0.904283	1	4	2	2
59.7478	1.546460	4	0	0	2	92.8759	1.063000	1	-1	1	3	117.5888	0.900582	3	-5	5	1
60.5577	1.527700	55	0	4	0	93.3159	1.059140	6	3	1	2	117.9113	0.899053	3	-6	4	1
62.8894	1.476550	80	-3	1	2	93.6244	1.056460	11	-3	5	1	118.3616	0.896938	3m	2	6	1
63.5614	1.462550	59	-3	3	1	93.8736	1.054310	4	3	5	0	118.3616	0.896938	m	6	0	1
63.7244	1.459200	76	3	1	1	94.3028	1.050640	1	-6	0	2	119.3073	0.892574	3	-2	4	3
64.2453	1.448620	37	-4	2	1	94.9776	1.044950	7	-6	2	1	119.6425	0.891052	1	2	0	3
64.7542	1.438460	6	-2	2	2	95.071	1.044170	6	-4	0	3	121.2722	0.883832	1m	7	1	0
67.208	1.391780	66	4	2	0	95.3007	1.042260	9	6	0	0	121.2722	0.883832	m	-5	3	3
67.8709	1.379790	5	0	2	2	96.2085	1.034820	6	-2	2	3	123.5767	0.874119	1	5	5	0
68.2736	1.372630	62	2	4	0	96.4786	1.032640	13	-5	3	2	124.1371	0.871842	1	1	3	3
68.4388	1.369720	48	0	4	1	96.6867	1.030970	4	0	0	3	124.4445	0.870607	4	-6	2	3
68.8586	1.362390	4	-4	0	2	97.3773	1.025490	5	5	1	1	125.6186	0.865979	2m	-6	4	2
69.1394	1.357540	34	1	1	2	98.2801	1.018470	5	0	6	0	125.6186	0.865979	m	-4	6	1
70.627	1.332550	19	-2	4	1	98.4979	1.016800	3	-4	4	2	126.1861	0.863792	1	-2	6	2
72.5689	1.301600	30	-5	1	1	101.6619	0.993543	1	-6	2	2	126.6788	0.861919	5m	-4	4	3
74.154	1.277650	29	-1	3	2	102.4452	0.988064	6	-4	2	3	126.6788	0.861919	m	-7	3	1
76.4939	1.244290	2	-4	2	2	102.679	0.986449	9	6	2	0	126.9293	0.860976	5m	6	4	0

04-010-9927

Mar 12, 2009 2:31 PM (guest)

2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l	2	d(Å)	l	h	k	l
126.9293	0.860976	m	6	2	1	136.3595	0.829726	1	-8	0	1	141.7717	0.815225	m	-4	0	4
128.4107	0.855525	5m	-5	5	2	137.4219	0.826693	1	-7	1	3	143.0187	0.812210	1	-3	5	3
128.4107	0.855525	m	2	2	3	138.9665	0.822448	2m	1	7	1	143.7525	0.810491	1	3	1	3
128.6744	0.854577	2	0	4	3	138.9665	0.822448	m	-8	0	2	144.3756	0.809063	1	-1	5	3
129.0147	0.853363	6	4	6	0	139.7997	0.820238	1	-2	0	4	145.1367	0.807358	1	3	5	2
132.06	0.842980	5m	-1	7	1	140.6105	0.818140	1	7	3	0	145.6795	0.806168	2	-3	7	1
132.06	0.842980	m	-7	3	2	140.9053	0.817390	1	-3	1	4	146.1228	0.805212	1	3	7	0
135.6041	0.831940	1	5	1	2	141.7717	0.815225	1m	-4	6	2	148.2987	0.800726	1	-8	2	1

2) Manganèse

Status Deleted	QM: Blank (B)	Pressure/Temperature: Ambient	Chemical Formula: Mn														
Weight %: Mn100.00	Atomic %: Mn100.00	Compound Name: Manganese	Common Name: δ-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 AuthCellVol: 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 [XtiCell-a: 8.908 XtiCell-b: 8.908 XtiCell-c: 8.908 XtiCell.: 90.00 XtiCell.: 90.00																	
XtiCell.: 90.00 XtiCellVol: 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
40.8046	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	79.0788	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

Status Primary	QM: Indexed (I)	Pressure/Temperature: Ambient	Chemical Formula: Mn														
Weight %: Mn100.00	Atomic %: Mn100.00	Compound Name: Manganese	Common Name: δ-Mn														
Radiation: CuKα1 : 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 [XtiCell-a: 2.672 XtiCell-b: 2.672 XtiCell-c: 3.550 XtiCell.: 90.00 XtiCell.: 90.00																	
XtiCell.: 90.00 XtiCellVol: 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) L'alliage MnBi

01-072-5604

Mar 12, 2009 2:36 PM (g

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Bi Mn
 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 I/Ic: 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). Calc 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 [XtlCell-a: 5.945 XtlCell-b: 7.520 XtlCell-c: 4.340 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.0
 XtlCell.: 90.00 XtlCellVol: 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 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: Bi Mn. ICSD Collection Code: 58806. Polymorphism/Phase Transition: High temperature form. Calculated I. 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 3 dimension. Minor test comments from ICSD exist. Total SOF on at least one site differs from unit cell (SOF < 0.997 resp. SOF > 1.003). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

01-072-5604 (Fixed Slit 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	1m	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	16m	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	63m	3	1	2	100.8451	0.998372	1	3	2	4
30.0375	2.972500	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	103.0567	0.983860	21m	4	2	2
32.3588	2.764370	1	0	1	2	75.8694	1.252970	43m	0	6	0	103.0567	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	5	0	106.2739	0.962764	1m	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	1m	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	0	2	1	82.7121	1.165790	6m	2	2	4	108.3106	0.947274	1	3	6	0
44.3924	2.038970	m	1	3	1	82.7121	1.165790	m	2	4	4	109.3403	0.944160	1m	4	1	3
46.0972	1.967450	1	2	1	1	83.6943	1.154590	84m	3	1	3	109.3403	0.944160	m	4	3	2
47.4028	1.916260	4m	0	3	2	83.6943	1.154590	m	3	3	2	110.1063	0.939728	1m	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	1m	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	156m	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	12m	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
53.0506	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	1.588560	82m	0	4	2	91.6619	1.073880	m	0	3	5	117.4244	0.901366	15m	1	3	6
58.0108	1.588560	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	1m	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	0.835556	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						

A l'heure actuelle, l'étude des nanomatériaux magnétiques est activement menée par la communauté scientifique et fait l'objet d'intenses travaux de recherche tant à l'échelle fondamentale qu'appliquée. En effet, les systèmes de faibles dimensions (les couches minces nanostructurées et les nanofils) présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leurs tailles assez réduite. Ce travail de thèse rentre dans ce cadre, les objectifs visés étant : la réalisation de nanofils de Bi et de Mn-Bi : Le Bismuth est un semi-métal connu pour ses propriétés de transport inhabituelles, il présente en effet une très large magnéto-résistance géante. Quant au système Mn-Bi, il trouve son intérêt dans le fait que l'alliage équi-atomique MnBi est un matériau magnétique dur avec une grande anisotropie magnétocristalline et des propriétés magnéto-optiques intéressantes lorsqu'il est cristallisé dans sa phase hexagonale. Dans la première partie de cette thèse, des membranes d'alumine nanoporeuses ont été élaborées dans différentes solutions d'acides à différents potentiels d'anodisation. Ces membranes sont caractérisées par une structure poreuse très régulière, permettant de faire croître un réseau de nanofils. Les résultats de notre étude ont montré que la taille des pores, l'épaisseur et la distance interpores dépendent du potentiel d'anodisation et de la nature du bain d'électrolyse. Les membranes obtenues dans nos conditions ont des structures très ordonnées. Leurs épaisseurs varient entre 20 et 70 μm et leurs diamètres de pores varient entre 20 et 100 nm. Dans la seconde partie, l'étude des conditions d'électrodéposition du Mn, du Bi et du système Mn-Bi a été effectuée par une étude voltampérométrique à partir d'un bain chlorure. La gamme de potentiel pour laquelle le dépôt du système Mn-Bi est possible a été déterminée. Ce système a par la suite été élaboré sous forme de couches minces Mn-Bi ainsi que sous forme de bicouches Mn/Bi et les différents dépôts obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). Les résultats obtenus ont révélé que le dépôt est hétérogène avec des grains séparés de manganèse et de bismuth. La taille des grains dépend fortement du mode de dépôt. Un recuit de bicouches à 300°C sous un vide secondaire a permis de former une phase intermétallique entre le manganèse et le bismuth. Enfin, nous avons élaboré un réseau de nanofils de bismuth et également de bicouches Mn/Bi dans les membranes d'alumine préparées. Le rôle de certains additifs organiques sur le taux de remplissage des pores a été mis en évidence. La structure des fils obtenus a été analysée par MEB-FEG, DRX et microanalyse X.

Mots clés : Mn-Bi, Bi, électrodéposition, alumine nanoporeuse, nanofils, MEB-FEG, DRX, EDS

Abstract

Currently, magnetic nanomaterials study is the subject of intense researches in both fundamental and technological scale. Indeed, because of their relatively small sizes, nanostructured materials have very interesting magnetic properties. This work fits in this context; the main purpose of this thesis is to prepare Bi nanowires and Mn-Bi nanowires by electrodeposition: Bismuth (Bi) is a semi-metallic element with unusual transport properties like a very large magnetoresistance effect. The interest of Mn-Bi is related to that the equi-atomic MnBi alloy is a hard magnetic material with high uniaxial magnetic anisotropy and good magneto-optical properties. In the first part of this work, nanoporous alumina membranes have been prepared in different appropriate acidic solutions with various anodization potentials. The geometric structure of the anodic alumina membranes is very promising to grow nanowires with a high aspect ratio. The results of our study showed that the pore size, thickness and interpore distance relative to each membrane are strongly dependent on the anodizing voltage and the chosen electrolyte. A highly ordered porous alumina arrays has been obtained in our conditions. Their thickness varies from about 20 to 70 μm and their pore diameter between 20 to 100 nm. In the second part, the electrochemical kinetics of the Mn-Bi electrodeposition has been studied in a chloride based acidic bath. The potential range where occurs the deposition of both manganese and bismuth is surrounded. Subsequently, thin layers of the Mn-Bi system and Mn/Bi bi-layers were elaborated. The deposits obtained are characterized by X-ray diffraction (XRD) and FEG-scanning electron microscope (FEG-SEM). The results revealed a heterogeneous surface aspect with small separate grains of manganese and bismuth. The grain size depends strongly on the deposition mode. Annealing at 300°C at high vacuum is necessary to induce interdiffusion between the two species. Finally, we have elaborated Bi nanowires and Mn/Bi nanowires in the alumina membranes previously prepared. Their structure has been analysed by XRD and FEG-MEB microscopy and the role of some organic additives on the pore filling has been highlighted.

Key words: Mn-Bi, Bi, electrodeposition, porous alumina, cyclic voltammetry, nanowires, XRD, FEG- SEM, EDS