

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire de Master

Spécialité : CHIMIE

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^{elle} REKEB Leyla

Thème

**Elaboration électrochimique des couches minces
du fer et caractérisations physicochimiques**

Soutenu le 22/09/2014 devant le jury composé de :

Mme HAMADOU Lamia	Maître de Conférences A-U.M.M.T.O	présidente
Mme MELLIL Baya	Maître de Conférences B-U.M.M.T.O	Rapporteur
Mme BENBRAHIM Nassima	Professeur U.M.M.T.O	Examinatrice
Mr CHAOUCHI Ahcene	Maître de Conférences A-U.M.M.T.O	Examinateur

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

*Je tiens à exprimer tout particulièrement ma profonde reconnaissance à Mr le professeur **KADRI Aziz** directeur du laboratoire, de m'avoir donné l'opportunité de faire ce travail, pour ses conseils et son accueil.*

*Mes vifs remerciements et ma profonde reconnaissance s'adressent à Mme **MELLIL Baya** pour m'avoir proposé et suivi ce travail. Je la remercie aussi bien pour ses encouragements, sa disponibilité et sa gentillesse ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie aussi Mme **BENBRAHIM Nassima** Professeur de l'Université Mouloud Mammeri d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire, pour le temps accordé à la lecture et à l'analyse de mon travail.*

*Mes remerciements vont également à Mme **HAMADOU Lamia** MCA de l'Université Mouloud Mammeri pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de présider mon jury de soutenance.*

*Ma gratitude s'adresse à Mr **BOUDINAR Salem**, pour son aide que ce soit dans mes manipulations ou dans les trucs d'informatique, pour ses réponses à mes questions et ses conseils efficaces.*

*Je tiens à remercier, Melle **MANSOURI Naima** et Melle **MERZOUH Lynda** pour leurs aides et pour le temps qu'elles ont consacré afin de m'expliquer certaines choses malgré les vacances.*

*Mes sincères remerciements vont à l'ingénieur du laboratoire Mr **MARZOUK Tahar** pour ses conseils et ses encouragements et Mr **AMIROUCHE Saïfi** l'ingénieur du MEB pour les analyses morphologiques des dépôts.*

*Je remercie Mr **BENIDIRI Lahcene**, technicien à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa de m'avoir accordé les analyses de la DRX.*

*J'aimerais également remercier mon fiancé **Amar** et sa famille pour leurs soutiens et leurs encouragements. Sans oublier mes copines, **Hania, Cylia, Rouza, et Nadia**.*

Je ne peux oublier aussi ma famille, un remerciement spécial à mes parents et mes deux frères qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études autant financièrement que moralement.

Merci beaucoup à vous tous !

Tables des matières

Introduction générale	2
Bibliographie.....	5
<u>CHAPITRE I : Etude bibliographique</u>	
I.1 Introduction.....	7
I.2 Le fer.....	7
I.2.1 Généralités sur le fer	7
I.2.2 Propriétés structurales	8
I.2.3 Principaux oxydes de fer	9
I.2.5 Propriétés magnétiques	9
I.2.6 Les alliages de fer.....	10
I.2.7 Synthèse bibliographique sur les différents travaux effectués sur le fer	11
A. Effet du pH et de la nature du bain	12
B. Effet du Potentiel et de la densité de courant	13
C. Effet des additifs.....	14
I.2.8 Mécanisme d'électrodéposition du fer	16
I.3 Acide tartrique.....	17
I.3.1 Généralité sur l'acide tartrique	17
I.3.2 Isomérie	17
I.3.3 Synthèse bibliographique sur les différents travaux effectués en présence de l'acide tartrique.....	18
I.4 Les couches minces.....	20
I.4.1 Méthodes d'élaboration	20
I.4.1.1 Techniques de dépôts sous vide	20
I.4.1.2 Electrodeposition	21
A. Historique et application de la méthode.....	21
B. Principe de l'électrodéposition.....	22
I.5 Notions d'électrochimie.....	23
1.5.1 Interface électrode-électrolyte	23
I.5.2 Potentiel de Nernst	24
I.5.3 Surtension d'électrode.....	25
I.5.4 Cinétique à l'interface électrode-électrolyte.....	26

I.5.5 Electrocrystallisation (mécanisme d'électrodéposition)	27
I.6 Conclusion	29
I.7 Bibliographie	30

CHAPITRE II : Techniques et méthodes expérimentales

II.1 Techniques d'élaboration	34
II.1.1 Dispositif expérimental de mesures électrochimiques	34
II.1.1.1 Cellule d'électrolyse	34
II.1.1.2 Electrodes	35
II.1.1.3 Electrolytes	38
II.1.2 Méthodes de caractérisation électrochimique	39
II.1.2.1 Voltampérométrie cyclique	39
II.1.2.2 chronoampérométrie	41
II.2 Méthodes de caractérisations physicochimiques des films déposés	42
II.2.1 Microscopie électronique à balayage	42
A. Image en électrons secondaire (secondary Electrons (SE))	42
B. Image en électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons (BSE))	42
II.2.2 Microscope optique	43
II.2.3 Diffraction des rayons X	44
II.3 Conclusion	45
II.4 Bibliographie	46

CHAPITRE III : Résultats expérimentaux

III.1 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de fer	48
III.1.1 Etude thermodynamique du bain d'électrolyse	48
III.1.1.1 Introduction	48
III.1.1.2 Formation des complexes	48
III.1.1.2.1 Etude des complexes du fer dans un milieu sulfate	49
III.1.1.3 Domaine de stabilité des espèces électro-actives en fonction de pH	52
III.1.1.3.1 Diagramme E-pH du fer	52
III.1.1.4 Conclusion	57
III.1.2 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du fer	57
III.1.2.1 Introduction	57

III.1.2.2 Effet de l'acide tartrique sur la réduction de l'électrolyte support	57
III.1.2.2.1 Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en absence de l'acide tartrique	58
A. Electrode en carbone vitreux.....	58
B. Electrode en platine	59
III.1.2.2.2 Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en présence de l'acide tartrique	61
III.1.2.3 Analyse voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer	62
III.1.2.3.1 Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer en absence de l'acide tartrique	62
A. Electrode en carbone vitreux.....	62
a. Effet de la borne cathodique.....	62
b. Effet de la vitesse de balayage	64
B. Electrode en platine	65
C. Evolution du rendement de dépôt du fer	67
III.1.2.3.2 Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer en présence de l'acide tartrique	69
III.1.2.4 Analyse chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de fer	72
III.1.2.4.1 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en absence de l'acide tartrique	72
III.1.2.4.2 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en présence de l'acide tartrique	73
III.2 Caractérisation morphologique et structurales des dépôts de fer	75
III.2.1 Caractérisation morphologique.....	75
III.2.1.1 Influence du temps de dépôt	75
III.2.1.2 Influence du potentiel.....	76
III.2.1.3 Influence de la concentration en acide tartrique	77
III.2.2 Caractérisation structurale	78
III.3 Conclusion.....	79
II.4 Bibliographie	80
Conclusion générale	82

Listes des figures et tableaux

CHAPITRE I

❖ Les figures

<i>Figure I.1 : Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I.2 : Les stéréo-isomères de l'acide tartrique.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure I.3 : Schéma de principe du dépôt électrochimique.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure I.4 : Schéma d'une interface électrode-électrolyte.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure I.5 : Représentation de la réduction (a) et de l'oxydation (b) de l'espèce A en solution</i>	<i>25</i>
<i>Figure I.6 : Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure I.7 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge.....</i>	<i>29</i>

❖ Les tableaux

<i>Tableau I.1 : Propriétés physicochimique du fer.....</i>	<i>8</i>
---	----------

CHAPITRE II

❖ Les figures

<i>Figure II.1 : Dispositif de mesures électrochimiques.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure II.2 : Cellule d'électrolyse.....</i>	<i>35</i>
<i>Figure II.3 : Electrode de référence au calomel saturé (ECS).....</i>	<i>37</i>
<i>Figure II.4 : Photographie relatives aux bains d'électrolyse préparés à différentes concentrations en acide tartrique.....</i>	<i>39</i>
<i>Figure II.5 : Principe des méthodes électrochimique.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure II.6 : Image d'un microscope optique relie à un microordinateur.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure II.7 : Photo d'un substrat en cuivre après polissage.....</i>	<i>44</i>

❖ Les tableaux

<i>Tableau II.1 : Composition des bains d'électrolyse pour l'étude de dépôt de fer.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau II.2 : Composition des bains pour l'étude de l'électrolyte support.....</i>	<i>39</i>

CHAPITRE III

❖ Les figures

<i>Figure III.1: Distribution des complexes de fer en milieu sulfate.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure III.2 : Echelle des potentiels d'équilibre thermodynamiques.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure III.3 : Diagramme E-pH préliminaire du fer.....</i>	<i>53</i>

Figure III.4 : Diagramme E-pH de fer à 25°C.....	56
Figure III.5 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs potentiels cathodiques sur une électrode en carbone vitreux, en absence d'acide tartrique ; pH = 2, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	58
Figure III.6 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs potentiels cathodique sur une électrode en platine, en absence d'acide tartrique, pH = 2, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	59
Figure III.7 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène sur différents substrat: carbone vitreux et platine ; pH = 2, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	60
Figure III.8 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs concentration en acide tartrique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ; pH = 2, $E = -1,75\text{ V/ECS}$, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	61
Figure III.9 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer pour différentes bornes cathodiques et en absence de l'acide tartrique ; pH = 2 $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	63
Figure III.10 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer pour différentes vitesse de balayage ; pH = 2, $w = 250\text{ rpm}$	64
Figure III.11 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer pour différentes bornes cathodiques sur un embout en platine ; pH = 2 $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	65
Figure III.12 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer sur différents substrat: carbone vitreux et platine, $E = -1.6\text{v}$; pH = 2, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	67
Figure III.13 : Evolution du rendement faradique du dépôt de fer sur les deux substrats a)-Cv et b)-Pt en fonction de la borne cathodique.....	68
Figure III.14 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer obtenus pour plusieurs concentrations d'acide tartrique pH = 2, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$	69
Figure III.15 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer obtenus pour plusieurs concentrations d'acide tartrique pH = 2, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{ rpm}$, $E = -1,6\text{V/ECS}$	70
Figure III.16 : Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du fer à partir d'un bain sulfate à différents potentiels, en absence d'additifs, pH= 2, $t_{\text{dépôt}} = 80\text{ s}$	72
Figure III.17 : Chronoampérogrammes du dépôt de fer à plusieurs temps de dépôt; pour une borne cathodique fixe (-1.2v), pH = 2.....	73

Figure III.18 : Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du fer à partir d'un bain sulfate à différentes concentrations en acide tartrique, $E_{\text{dépôt}} = -1,3 \text{ V/ECS}$ 74

Figure III.19 : Images MEB des couches minces de fer obtenues à différents temps de dépôts, $E = -1.3 \text{ V/ECS}$, (a) 80s, (b) 100s, (c) 200s, (d) 400s.....75

Figure III.20 : Images MEB des couches minces de fer obtenue à plusieurs potentiels de dépôts, $t_{\text{dép}} = 80\text{s}$, (a) -1.1V/ECS, (b) -1.2V/ECS, (c) -1.3V/ECS, (d) -1.35V/ECS, (e) -1.4V/ECS et (f) -1.5V/ECS.....76

Figure III.22 : Images MEB des couches minces de fer obtenue à plusieurs concentrations d'acide tartrique, $t_{\text{dép}} = 1200\text{s}$, (a) 0M, (b) 0.1M, (c) 0.3M, (d) 0.6M, et (e) 0.8M.....77

Figure III.23 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur une couche mince de fer élaborée dans un bain sulfate, $E = -1.3\text{V/ECS}$, $\text{pH} = 2$, $T_{\text{dép}} = 80\text{s}$78

❖ Les tableaux

Tableau III.1 : Pourcentage des espèces présentes dans un bain sulfate pour une valeur de pSO_4 de 0.096.....50

Liste des abréviations

ECS	<i>Electrode au calomel saturé</i>
ESH	<i>Electrode Standard à hydrogène</i>
ESM	<i>Electrode de sulfate de mercure</i>
MEB	<i>Microscope Electronique à Balayage</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
EPMA	<i>Electron Probe Micro Analysis</i>
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i>
EDTA	<i>Ethylène Diamine Titra Acétate</i>

Introduction générale

Introduction générale

Les systèmes de faibles dimensions comme les nanostructures et les couches minces à bases de métaux de transition (Fe, Co, Ni...) font l'objet d'un grand intérêt et suscitent de nombreuses recherches en raison de leurs éventuelles applications dans divers domaines telle que l'électronique, l'optoélectronique, l'enregistrement magnétique...etc.

Du fait de leurs tailles réduites, les matériaux élaborés sous forme de couches minces présentent des propriétés physiques (structurales et magnétiques) souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs dont sont constituée. La manifestation de ces nouvelles propriétés offre la possibilité d'induire des phénomènes nouveaux et exotiques telle qu'une augmentation spectaculaire du moment magnétique, et surtout, l'apparition d'une anisotropie magnétiques extrêmement grande par rapport au matériau cible. Ce qui a permis leurs utilisations dans le domaine de l'enregistrement magnétique (augmentation de la densité de stockage, fabrication de têtes de lecture et d'écritures d'enregistrement moderne et medias pour les disques dur ...etc.).

Dans la pratique, l'obtention de matériaux avec des propriétés magnétiques spécifiques dépend fortement de la méthode et des conditions d'élaboration. Vu l'intérêt des matériaux à dimension réduite, une grande variété de méthodes est exploité pour l'élaboration et la caractérisation de ces matériaux. Les méthodes physiques telles que l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique permettent la réalisation de structures de grande pureté ainsi qu'une croissance lente favorisant l'épitaxie. Ces techniques présentent l'avantage d'effectuer des dépôts sur des substrats non conducteurs et de pouvoir suivre in situ la croissance et la caractérisation du dépôt réalisé. Cependant, ces méthodes induisent de nombreux défauts de structure car elles se font à température élevée (phénomène d'interdiffusion) ainsi un dépôt épais ne peut pas être obtenu, et la caractérisation mécanique n'est pas possible puisqu'il faudra quelques dizaines de micromètres.

A l'échelle industrielle, ces méthodes demeurent contraignantes et onéreuses, vu qu'elles sont difficiles à mettre en œuvre et les conditions d'ultra vide qu'elles requièrent. C'est pourquoi l'emploi d'un procédé économiquement intéressant s'avère indispensable, notamment, l'électrodéposition. En effet, la technique de dépôt électrochimique a pu émerger et se faire une place non négligeable dans plusieurs travaux consacrés à l'élaboration de couches minces en général et de nanomatériaux en particulier. 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 été amené à la retenir pour réaliser nos dépôts de couches minces. Elle présente aussi l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain,... De plus, elle permet de travailler à des températures ordinaires [1]. En effet, les couches minces électrodéposées sous plusieurs conditions opératoires présentent différentes propriétés (morphologie, structure, composition chimique, propriétés magnétiques...). Le grand succès de cette méthode réside dans la possibilité de déposer aussi des semi-conducteurs et des polymères [2, 3].

Le présent travail est consacré à l'élaboration électrochimique des couches minces du fer. Plus précisément, l'objectif visé est de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dépôt du fer et sur ses propriétés physicochimiques et structurales.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Dans ce cas, nous donnerons quelques généralités sur le fer ainsi que son intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Par la suite, une synthèse des différents travaux effectués sur le fer et ses alliages sera présentée. Les principes électrochimiques appliqués au dépôt électrolytique ainsi que les aspects théoriques seront également évoqués dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce mémoire. 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 microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique de la cinétique de dépôt du fer. La première partie de ce chapitre concerne l'étude thermodynamique du bain d'électrolyse que nous avons utilisé dans le cadre de ce mémoire. 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 du fer. L'étude de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique de dépôt du fer sera bien élucidée. Les différentes caractérisations morphologiques et structurales des couches minces du fer seront également présentées.

Nous clôturerons ce travail par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats ainsi que les perspectives.

Bibliographie

- [1] H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T1, Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [2] S. Kawai and R. Ueda; J. Electrochem. Soc., 122, 32 (1975).
- [3] C. R Martin, Science 266, 1961 (1994).

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Ce chapitre concerne l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Dans un premier temps, nous décrivons les propriétés principales du fer, nous présentons également un aperçu sur les différents travaux relatifs à l'électrodéposition du fer et ses alliages, puis nous allons donner une description de l'acide tartrique et son rôle durant l'électrodéposition des métaux ou alliages métalliques. Enfin, nous allons présenter un bref aperçu sur les différentes techniques d'élaboration à savoir les méthodes physiques et chimiques. Nous détaillerons en particulier la technique de dépôt électrochimique que nous avons été amenés à utiliser dans le cadre de ce mémoire.

I.1 Introduction

De nos jours, la recherche d'un matériau de qualité pour le stockage magnétique de l'information est devenue une nécessité face à une grande demande, de part de milieu scientifique que de grand public de plus en plus exigeant en matière de densité de stockage et de fiabilité.

A cet effet, le fer est classé en tête de la liste des métaux les plus réponsives dans l'industrie informatique et notamment la technologie de stockage de données puisque il constitue l'un des principaux composants des alliages magnétiques connus (FeNi, FeCo) qui possèdent d'excellentes propriétés magnétiques douces.

Les intérêts des alliages métalliques à base de fer sont leurs facilités de préparation. Ils sont bien adoptés à un dépôt par voie électrochimique. En modifiant les compositions des alliages et en jouant sur les paramètres (composition du bain, densité de courant...etc.), il est possible de modifier la concentration des particules ou leurs tailles, et donc de faire évoluer leurs propriétés magnétiques (l'aimantation à saturation et le champ coercitif).

I.2 Le fer

I.2.1 Généralités sur le fer

Le fer est un métal de transition gris sombre, dur, plus résistant que le bronze [1]. Il peut être obtenu par électrolyse d'un sel de fer ou par réduction d'un oxyde de fer (II). Il est moins bon conducteur de l'électricité et de la chaleur que le cuivre et l'aluminium. Cet élément est très intéressant du point de vue magnétique, il est largement utilisé dans plusieurs domaines dont les plus importantes sont la métallurgie des poudres, les alliages métalliques, les oxydes de fer, systèmes pour l'enregistrement magnétique ou magnéto-optique et la catalyse. A l'état métallique, il réagit au contact de l'humidité et de l'air en formant un revêtement d'oxydes et d'hydroxydes de surface par corrosion ou passivation [2]. Le fer est très ductile et très malléable. L'addition d'une faible proportion d'impureté modifie assez fortement ses propriétés physiques et mécaniques [3]. Il est principalement utilisé dans la fabrication des fontes et des aciers. Il est allié à différents métaux pour la production d'aciers divers.

Le tableau 1 ci-dessous présente des propriétés physico-chimiques de fer

Tableau I.1 : Propriétés physicochimique du fer

Symbole	Fe
Numéro atomique	26 avec les isotopes : 54-56-57-58
Masse atomique	55.845g/mole
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Température d'ébullition	2861°C
Température de fusion	1535°C
Température de curie	770°C
Etat magnétique	Ferromagnétique
Densité à 22°C	7,9 kg/m ³
Résistivité électrique à 20°C	9,7.10 ⁻⁸ .mA

I.2.2 Propriétés structurales

Certaines espèces chimiques peuvent donner des cristaux appartenant à des systèmes ou à des groupes différents en fonction des conditions de température et de pression. On dit que ces espèces sont polymorphes et qu'elles correspondent à des variétés allotropiques. Ainsi, le fer peut exister à l'état solide sous plusieurs formes cristallines :

- Le fer alpha (α-fer) : est une forme dont le réseau est cubique centré (CC), qui est stable en dessous de 906°C, il est ferromagnétique jusqu'à 768°C.
- Le fer gamma (γ-fer) : possède une structure de type cubique à face centrée (CFC), il est stable entre 906°C et 1503°C et il est non magnétique. En présence du carbone ou du nickel, sa stabilité diminue considérablement.
- Le fer delta (δ-fer) : est un réseau identique au fer alpha, il est stable entre 1403°C et la température correspondante à son point de fusion.

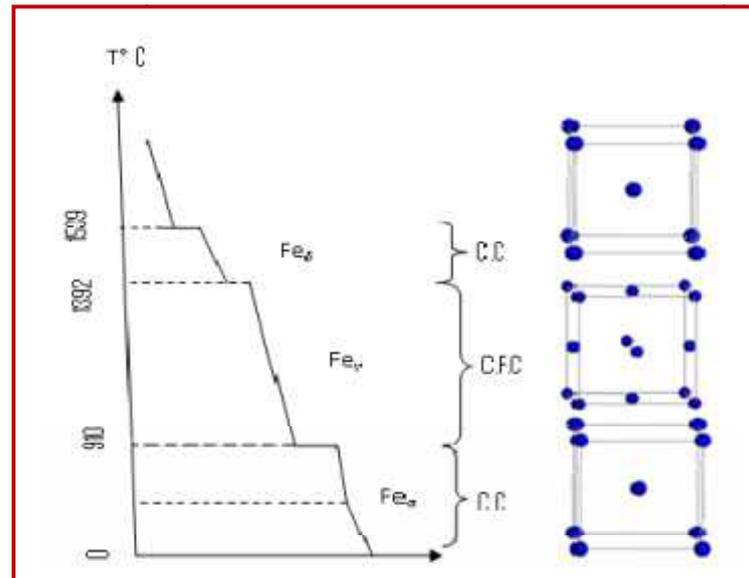


Figure I.1 : Variation de la structure cristalline du fer en fonction de la température [3]

I.2.3 Principaux oxydes de fer

La propriété principale du fer métallique est le ferromagnétisme. Son inconvénient majeur est son oxydation très facile qui provoque la perte de ses propriétés. On distingue trois types d'oxydes [4] :

- L'oxyde de fer (III) ou Fe_2O_3 (hématite) ; il correspond aux ions Fe^{3+} et O^{2-} , on l'obtient par action d'un oxydant énergétique, lorsque la température n'est pas très élevée.
- Le moins riche en oxygène est l'oxyde de fer (II), ou monoxyde de FeO (wustite), il correspond aux ions Fe^{2+} et O^{2-} . On ne l'obtient qu'à température élevée et en présence d'un composant peu énergétique.
- L'oxyde magnétique Fe_3O_4 (magnétite), il est largement répandu dans la nature dont la roche est naturellement aimantée, on l'appelle également l'oxyde intermédiaire.

I.2.5 Propriétés magnétiques

Le fer est ferromagnétique, il s'aimante fortement lorsqu'il est soumis à l'action d'un champ magnétique, c'est-à-dire les moments magnétique s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ. Il conserve moins bien son aimantation que l'acier (faible induction coercitive). Comme les autres corps ferromagnétiques (Co, Ni), il perd toute aimantation au-delà d'une

certaine température appelée température de curie 770 C ; il retrouve cette aimantation par refroidissement.

I.2.6 Les alliages de fer

L'étude des alliages de fer déposés sous forme de films minces ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche, en mettant en œuvre de plus en plus de techniques sophistiquées. Ces alliages ont la particularité de présenter des propriétés meilleures par rapport à ceux des métaux à l'état pur. Les alliages électrodéposés peuvent être plus résistants à la corrosion et ils ont des propriétés catalytiques et magnétiques meilleurs [5] ; ce qui leur confère donc la possibilité d'être utilisés dans plusieurs domaines d'application. Parmi ces alliages on peut citer :

Le permalloy (alliage cristallin composé de 80% de nickel et de 20% de fer) est le premier matériau magnétique doux déposé électrolytiquement en 1970 dans un bain Watt et utilisé dans les têtes de « lecture-écriture ». Il présente de bonnes propriétés magnétiques ($H_c = 1.2 \text{ Oe}$, $B_s = 10 \text{ KGauss}$). Cependant, la magnétostriction est très élevée, son aimantation à saturation et sa résistivité sont insuffisantes pour les nouveaux supports magnétiques [6].

Les études de Liao et Tolman [7] se sont portées par la suite en 1988 sur l'alliage binaire CoFe avec 10% de fer. En effet, le remplacement de Ni par le Co a permis d'augmenter l'aimantation à saturation soit deux fois plus élevée que celle du permalloy, une magnétostriction proche de zéro et forte perméabilité ont été observées. Cependant les résultats de la caractérisation magnétique montre un champ coercitif H_c de 4 Oe beaucoup plus élevé.

Dans la suite de ces travaux, Chang et Andricacos [8] ont observé une forte dépendance du champ coercitif avec la teneur en fer dans l'alliage. L'analyse microstructurale a révélé que la diminution de champ coercitif est due à l'existence d'un mélange de deux phases cristallines du fer cubique à faces centrées et cubique centrée. Toutefois, la valeur du champ coercitif pour l'alliage $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$, ainsi que sa résistance à la corrosion restent à améliorer. Pour ce faire, l'ajout d'un troisième élément tels que (Cu, Cr, B, P, et Ni) c'est avéré indispensable. Cela a permis la naissance des alliages ternaires.

Anderson et Chesnutt [9] ont élaboré l'alliage ternaire $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ qui possède une magnétostriction proche de zéro, une forte perméabilité et des propriétés magnétiques satisfaisantes ($B_s = 1.6 \text{ T}$, $H_c = 1.5 \text{ Oe}$). Dans le but d'améliorer le champ coercitif et de maintenir les bonnes propriétés obtenues, Chesnutt a introduit un quatrième l'élément qui est le bore sous forme de diméthyle amine borane ou DMAB dans le bain d'électrolyse. Les résultats magnétiques obtenus dans ce cas ont montré une diminution spectaculaire de la valeur du champ coercitif de 1.5 Oe à 0.6 Oe .

Sano et al. [10] ont montré que l'addition des éléments tels que In, Sb et Bi au système NiFeCo permet d'augmenter la stabilité des propriétés magnétique avec la température.

Par ailleurs, Omata et al. [11] a élaboré des alliages à base de fer de composition $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{35}$ avec des propriétés intéressantes, excepté la magnétostriction. Deux ans plus tard, le même auteur [12] a constaté que l'ajout du chrome au système $\text{Fe}_{54}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{35}$ a permis d'obtenir des dépôts rugueux. Cette rugosité a été interprétée par la faible densité de courant utilisée.

Dubarry [13] a montré que l'ajout du cuivre à l'alliage binaire $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ permet de diminuer sensiblement le champ coercitif. En effet, la taille des grains diminue considérablement en présence de cuivre.

Par ailleurs, l'utilisation du fer dans les alliages ne se limite pas aux couches minces magnétiques mais il rentre également dans les systèmes multicouches, l'apparition de l'effet de magnétorésistance a été observée pour la première fois dans les super réseaux de Fe/Cr [14] et récemment, le fer constitue un élément appréciable qui rentre dans les nano fils FePt [15], ce qui confirme l'intérêt non négligeable porté pour cet élément.

I.2.7 Synthèse bibliographique sur les différents travaux effectués sur le fer

Le processus de l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques dépend de nombreux paramètres, en l'occurrence, la composition chimique du bain, la nature du bain, la densité de courant, la température ...etc.

Plusieurs travaux concernant l'effet de ces paramètres sur les caractéristiques du dépôt (taille des grains, texture, uniformité,... etc.) ont été largement évoqués dans la littérature. On se

propose dans les paragraphes suivants de donner un bref aperçu sur quelques travaux effectués dans ce domaine.

A. Effet du pH et de la nature du bain

En général, le pH et la nature du bain sont des paramètres qui jouent un rôle prépondérant durant l'électrodéposition de fer. Cela revient en principe à la forte dépendance entre ses deux paramètres et la réaction l'évolution d'hydrogène.

Selon une étude menée par Drazic [16], les hydroxydes de fer se forment facilement sur la surface du fer même à pH faible, la participation d'espèces d'hydroxyde de fer durant l'électrodéposition de fer a été également mise en évidence.

Par ailleurs, La cinétique d'électrodéposition du fer à partir d'une solution d'acide sulfurique sur une électrode de platine a été étudiée par Diaz et al. [17]. L'effet du pH sur la réduction du fer a été étudiée au moyen des courbes de polarisation cathodique. Il a été constaté que ces courbes sont caractérisées par la présence de deux régions distinctes indépendamment du pH. Dans la première région, à faibles potentiel cathodique, une augmentation du pH conduit à une diminution de la densité de courant. Dans la deuxième région, à des potentiels suffisamment cathodiques, les densités de courant augmentent dans ce cas. Il a été également observé que le potentiel de dépôt du fer se décale vers des potentiels moins cathodiques lorsque le pH augmente.

Les mécanismes de nucléation du fer sur une électrode en carbone vitreux à partir d'un bain sulfate et d'un bain chlorure ont été étudiées par Crujic et pesic [18] à l'aide de techniques électrochimiques complétés par les mesures AFM. A travers l'analyse voltampérométrique, il a été constaté que le dépôt du fer s'effectue à des potentiels moins cathodiques dans un bain chlorure comparativement au bain sulfate. Il a été également observé que le dépôt du fer est plus cathodique à pH 2 qu'à pH 5. Ceci a été expliqué par la réaction d'évolution intense de l'hydrogène à pH 2 qu'à pH de 5 dans les deux milieux. Le dégagement intense d'hydrogène dans le milieu sulfate était responsable de la faible densité de courant observée. A pH 5, la réaction du dépôt se poursuit éventuellement par la formation d'hydroxyde de fer. Selon les modèles théoriques, la nucléation de fer est régi par les mécanismes de nucléation progressive dans les deux milieux (sulfate et chlorure) et cela pour les différentes valeurs de pH.

L'analyse par AFM a révélé la présence de noyaux discrets de fer tridimensionnels avec des orientations cristallographiques (101) et (200). Une augmentation de la concentration de fer avait généralement un effet positif à la fois sur la taille de noyaux et sur la densité de population dans les deux systèmes.

D'autres études consacrées à l'électrodéposition du fer Grand et Talbot [19], ont montré que la densité de courant relative à l'évolution d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration de FeSO_4 dans le bain sulfate.

Corredor et al. [20] ont élaboré des couches minces de fer à partir d'un bain sulfate en présence d'ammonium sur une électrode d'argent. La caractérisation des films de fer a été effectuée par divers techniques notamment la microsonde électronique (EPMA) et la diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus indiquent que le film avait une épaisseur approximative de 20 μm , qui est principalement composé du fer métallique avec une structure cristalline cubique centrée (*bcc*). L'analyse EPMA a révélé la formation d'agrégat de l'argent éparpillés sur la surface du dépôt en formant des îlots de 1 à 6 microns. Ces derniers ont permis d'inhiber la formation des oxydes de fer durant le processus relatif à la croissance des dépôts.

Lounas et al. [21] ont effectués une étude comparative de la cinétique du dépôt de fer dans deux milieux différents aqueux et organique. Notons que les deux études ont été réalisées sur une électrode en carbone vitreux. Les résultats obtenus ont mis en évidence un effet notable de la nature du milieu sur le processus du dépôt de fer. En effet, la cinétique de dépôt de l'élément fer en milieu aqueux est lente avec une évolution simultanée du dégagement d'hydrogène, ce qui a engendré par conséquent le changement du pH interfacial qui à son tour favorise la formation d'hydroxyde au voisinage immédiat de l'électrode. Par contre dans le milieu organique, la cinétique du dépôt de fer est plus rapide car dans ce cas le dégagement d'hydrogène pourrait être supprimé. Il a été également constaté que l'épaisseur de la couche de fer déposée à partir d'un milieu organique est beaucoup plus importante que celle déposée en milieu aqueux.

B. Effet du Potentiel et de la densité de courant

Lors de l'électrodéposition en mode continu, le paramètre électrique permettant d'affiner la taille des grains est la densité de courant ou le potentiel de dépôt. En effet, ces deux paramètres sont dépendants. Les propriétés magnétiques dépendent fortement de ce

paramètre. Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'effet de ce paramètre sur l'électrodéposition de fer. Dans ce qui suit, on se propose de citer quelques études.

Cow et Hutton [22] ont préparés des couches de fer d'épaisseurs environ 25 μm à partir d'un bain sulfate contenant du chlorure de sodium comme électrolyte support. Il a été constaté que la densité de courant joue un rôle primordial sur les propriétés morphologiques des films électrodéposés. En effet, l'analyse par microscopie électronique à transmission a montré qu'il est possible d'obtenir à faibles densités de courant des films présentant de gros grains avec une texture fibreuse (112). Par contre, les films obtenus à fortes densités de courant sont caractérisés par une structure fibreuse assez marquée (111). Dans ce cas, les grains constituant le dépôt sont assez fins.

Dans une autre étude faite par Gow et al. [23] où la synthèse électrochimique a été réalisée dans un milieu mixte (sulfate-chlorure) et cela à des densités de courant allant de 3 à 7A/dm². Il a été observé que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Pour des densités de courant de 20A/dm², la morphologie de dépôt a été considérablement modifiée.

Les travaux de Heusler et Knoedler [24] se sont basés sur l'élaboration des dépôts du fer à partir d'un bain sulfate en mode potentiostatique. Leurs résultats ont mis en évidence la formation des pyramides de croissance tétragonale pour de faible surtension et trigonale pour des surtensions élevées sur la surface du fer.

C. Effet des additifs

Dans la pratique moderne, lors de l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques dans le bain d'électrolyse conduit à des changements plus ou moins importants de la qualité des dépôts élaborés. C'est pourquoi l'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est indispensable afin d'améliorer les propriétés du dépôt telles que la microstructure, les propriétés mécaniques et également électrochimiques.

Selon Zarpellon et al. [25], L'addition de la saccharine de sodium dans les solutions de sulfate d'ammonium tend à inhiber la réaction d'interdiffusion entre le Fe et Si, et permet d'améliorer la protection contre l'oxydation. L'abaissement important du champ coercitif en

présence de la saccharine dans les solutions est attribué au changement de la structure cristalline, et de la taille des grains. De plus, la présence de cet additif dans le bain d'électrolyse a permis également l'obtention des dépôts de bonne qualité.

D'après Kieling [26], l'ajout de l'acide ascorbique dans le bain permettant le dépôt de l'alliage FeNi empêche l'oxydation du fer au cours de l'électrodéposition. En revanche, la formation d'hydroxydes n'est pas totalement exclue. De plus, la composition chimique des dépôts n'est pas sensible à la présence de cet additif dans la solution d'électrolyse. Ces résultats sont en accord avec ceux évoqués par d'autres auteurs [29, 30].

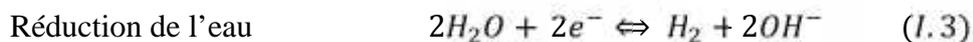
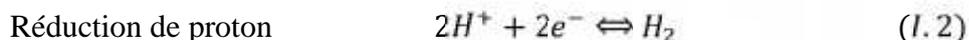
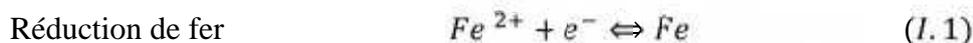
Evreinove [27] a remarqué que l'addition de l'acide aminoacétique (glycine) dans le bain permettant la synthèse des dépôts de fer affecte non seulement la cinétique de dépôt de cet élément mais également la qualité des dépôts. L'analyse morphologique des couches minces a révélé clairement l'effet notable de cet additif. En effet, les dépôts obtenus en absence de la glycine sont gris et poreux. Il a été également observé que ces dépôts se fissurent à fortes densités de courant 30mA/cm^2 alors qu'en présence de cet additif, les dépôts ont un aspect lisse et brillant même à fortes densité de courant environ 50mA/cm^2 . De plus, une augmentation de la concentration de la glycine permet d'augmenter le rendement mais ce dernier diminue quand la concentration dépasse 0.1 M.

L'analyse voltampérométrique de la cinétique de dépôt du fer a mis en évidence une inhibition partielle du processus d'électrodéposition du fer et également celui correspondant à l'évolution de l'hydrogène. La diminution de la vitesse de dépôt du fer en présence de la glycine est attribuée à la complexation du fer par la glycine en formant des composés très stables, empêchant la décharge du cation en question. Quant au ralentissement du dégagement de l'hydrogène, celui-ci a été interprété par le phénomène d'adsorption de cet additif sur la surface cathodique en bloquant les sites actifs de la décharge du proton. Dans ce cas, la glycine ont lui a attribué un caractère tampon.

Aussi, l'auteur a constaté que la présence de la glycine avec une concentration de 0.2 M dans la solution d'électrolyse a permis d'augmenter considérablement le caractère tampon de cet additif. Dans ce cas, les bains sont très stables même après six mois de manipulation.

I.2.8 Mécanisme d'électrodéposition du fer

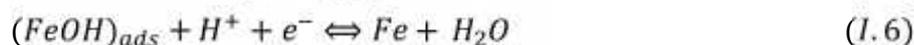
Lors de l'électrodéposition de fer en milieux aqueux plusieurs réactions sont mises en jeu :



La réaction de réduction est beaucoup plus compliquée qu'elle ne paraît dans les équations précédentes, il faut préciser que ces réactions se font en plusieurs étapes, un seul électron étant transféré à la fois. Chaque étape ne se produit pas à la même vitesse, la réaction qui est la plus lente sera la réaction limitante et c'est elle qui va déterminer l'évolution globale du courant. En réalité les réactions à l'électrode sont souvent beaucoup plus complexes. Ainsi dans le cas du fer, elles dépendent du pH de la solution [28, 29].

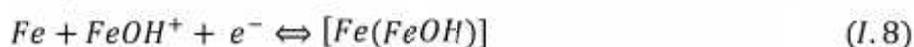
En effet, plusieurs mécanismes intégrant cette dépendance ont été proposés et cités dans la littérature.

Dans un milieu acide et pour des valeurs de $\text{pH} < 2.4$, la décharge des ions ferreux prend place au début de la décharge de l'hydrogène. En conséquent, la concentration des protons dans la double couche diminue, ce qui mène à une augmentation de pH interfaciale. Dans cette gamme de pH ; les mécanismes suivant ont été proposés [30] :



Les réactions (I.4) et (I.6) sont rapides alors que la réaction (I.5) est lente. De ce fait, la réaction de formation de $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ est l'étape cinétiquement déterminante.

Dans un milieu moins acide i.e. pour des $\text{pH} > 3.3$, on cite la formation d'un composé $[\text{Fe}(\text{FeOH})]$ à l'interface, celui-ci est le résultat d'une réaction électrochimique. En présence des mono hydroxydes de fer, ce dernier joue en effet le rôle d'un catalyseur selon la réaction (I.8) dans ce cas un autre mécanisme a été proposé [30] :

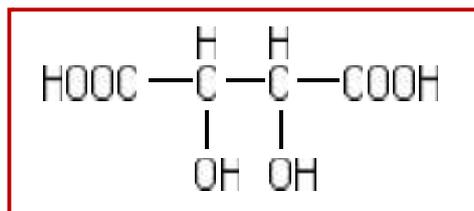


En général, lors de la réduction de fer, quel que soit la valeur du pH, la plupart des chercheurs se sont mis d'accord sur la formation du mono hydroxyde de fer comme première étape de réduction.

I.3 Acide tartrique

I.3.1 Généralité sur l'acide tartrique

L'acide tartrique est sous forme de cristaux blancs (ou poudre cristalline blanche), stables en contact de l'air et en présence de la lumière. Son nom usuel est l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque, qui a pour formule brute $C_4H_6O_6$, son poids moléculaire est de 150g/mole. Sa formule semi-développée est :



Il a été découvert en 1769 par le chimiste suédois Scheele, qui fit bouillir du tartre (bitartrate de potassium) avec de la craie et décomposa le produit en présence d'acide sulfurique.

I.3.2 Isomérisie

L'acide tartrique possède deux atomes de carbone asymétriques mais ne possède que trois stéréoisomères et non quatre car les configurations (2R, 3S) et (2S, 3R) sont les mêmes. Ce dernier composé achiral dit "méso" car, il possède deux atomes de carbone asymétriques tout en ayant un centre de symétrie.

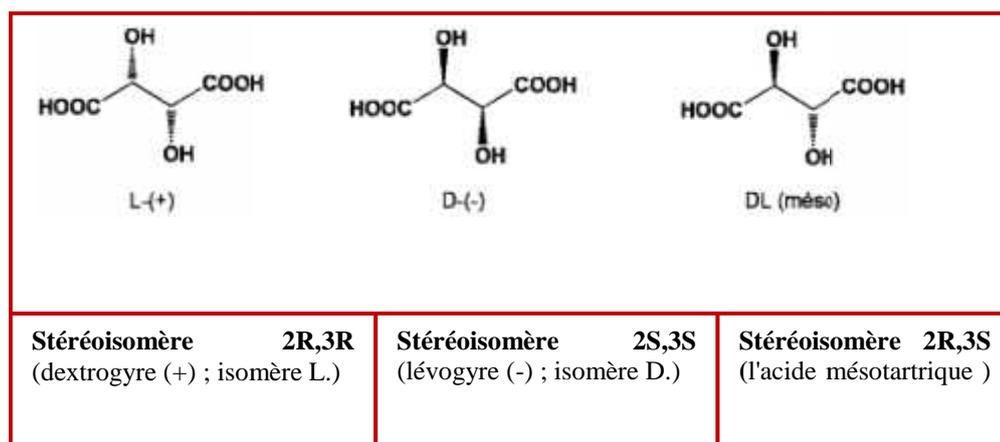


Figure I.2 : Les stéréoisomères de l'acide tartrique

L'acide tartrique existant dans la nature est l'isomère L(+), c'est un composé souvent extrait des résidus naturels qui proviennent de la vinification. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool mais il est insoluble dans l'éther.

L'acide tartrique préparé au laboratoire est un mélange racémique (équimolaire), des formes dextrogyre (+) et lévogyre (-).

Les applications courantes de l'acide tartrique L(+) se situent dans de nombreux secteurs, notamment, le secteur alimentaire, pharmaceutique, vinicole. Il est largement utilisé pour le polissage et le nettoyage des métaux [31] et également exploité comme additif dans le cas de dépôt des métaux et alliages métalliques.

Dans les paragraphes suivants nous présentons un résumé bibliographique sur le rôle de l'acide tartrique durant l'électrodéposition de métaux et alliages métalliques.

I.3.3 Synthèse bibliographique sur les différents travaux effectués en présence de l'acide tartrique

L'élaboration des dépôts métalliques par voie électrochimique nécessite dans plusieurs cas l'utilisation des additifs, ces derniers sont généralement à base de substances organiques. Selon leurs natures et leurs concentrations, ils peuvent permettre d'améliorer la qualité du dépôt ou bien de faciliter l'élaboration de celui-ci. Cependant l'ajout d'additifs peut s'avérer gênant dans certaines mesures par exemple si la vitesse de croissance du film est plus rapide par rapport à la vitesse de désorption de ceux-ci.

Lokahande et al. [32] ont étudié l'effet de différents agents complexant, notamment, EDTA, acide oxalique, acide tartrique, acide citrique et thiocyanate durant l'électrodéposition de samarium à partir d'un bain nitrate. Il a été observé que l'acide oxalique est le meilleur agent complexant dans telles conditions.

Dans une autre étude qui a été faite par Jundhale et Lockhande [33], où l'acide tartrique est considéré comme étant le meilleur agent complexant pendant le processus de dépôt de samarium sur ITO. L'analyse électrochimique par voltampérométrie à différentes concentrations en additif a mis en évidence un effet notable de cet acide sur la réduction des ions Sm^{2+} . En effet, il a été constaté que la concentration optimale est de 1M. L'examen morphologique des dépôts obtenus en absence sont lisses avec des grains assez fins tandis que ceux obtenus en présence sont rugueux, plus épais et présentent de gros grains.

D'après Zarkadas et al. [34], il est possible d'obtenir des dépôts d'argent lisses et compacts à partir de solutions AgNO_3 en utilisant un mélange de solvants (eau et méthanol) seulement en présence d'acide tartrique. Des résultats similaires ont été observés dans des solutions $\text{AgNO}_3\text{-H}_2\text{A}$ dans l'eau [35] ou dans un mélange de solvant dioxine et l'eau [36]. Ainsi, il a été constaté que l'association entre Ag^+ et HA forment un composant actif qui est responsable de l'inhibition de la croissance des dépôts. En raison de sa neutralité électrique $\text{Ag}(\text{HA})$, ce composé doit être transporté vers la cathode par convection. En effet, les caractéristiques structurales telles que la taille des grains, la rugosité de surface et le degré d'orientation préférée (110) dépendent de la concentration de ce complexe. Par conséquent les caractéristiques structurales des dépôts peuvent être modifiées en changeant la concentration en $\text{Ag}(\text{HA})$ dans la solution.

Dans une autre étude effectuée par Torrent-Burgués et al. [37] où ils ont élaboré des dépôts de zinc sur le carbone vitreux à partir d'un sulfate en présence de l'acide tartrique (0.12M). Les résultats obtenus montrent que cet additif n'a aucun effet sur l'électrolyte support. En revanche, un effet notable a été marqué en présence des espèces électro-actives (Zn^{2+}). Dans ce cas, le potentiel de réduction des ions Zn^{2+} est déplacé vers des zones plus cathodiques. De plus, l'intensité du pic d'oxydation a considérablement augmenté en présence de cet acide.

Xiao et al [38], ont étudié l'effet de l'acide tartrique sur la réduction d'étain dans un bain sulfate, suffisamment acide. Ils ont constaté que l'augmentation de la teneur en acide tartrique dans le bain d'électrolyse provoque un déplacement de potentiel de réduction vers les valeurs les plus positives avec une diminution importante de la densité de courant. Ce comportement a été expliqué par le fait que les ions Sn^{2+} forment des complexes avec l'acide selon la réaction suivante : $n \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6]_n$. En effet, la formation de ces complexes induit un appauvrissement en ions Sn^{2+} au voisinage immédiat de l'électrode. Ce qui permet par conséquent une augmentation de l'énergie d'activation de la réaction de réduction d'étain. De plus, il a été montré que la présence de cet acide avec une concentration de 3 g/L a un effet positif sur la stabilité des bains d'électrolyse en empêchant le phénomène d'oxydation.

D'autre part, Carlos et al [39], ont mis évidence l'influence de teneur en tartrate sur le vieillissement et les conditions de dépôt de l'alliage Cu-Sn. Il a été observé que

lamorphologie des dépôts d'alliages Cu-Sn a été considérablement modifiée en présence de cet additif.

Récemment, Shamokawa et al [40] ont étudié l'effet de l'acide tartrique sur les propriétés structurales et magnétiques de l'alliage FeNi. Les résultats obtenus à travers cette étude ont révélé qu'une augmentation de la concentration en acide tartrique induit une augmentation de la teneur en fer dans les alliages de 18% à 45%. Ce qui a permis par conséquent une diminution considérable de la coercivité de 400 à 20 A/m.

L'analyse DRX a montré que l'augmentation de la teneur en acide tartrique provoque un déplacement de l'angle de diffraction, ce qui suggère un changement dans le paramètre de maille de l'alliage FeNi. L'élargissement des pics de diffraction est signe d'une diminution importante de la taille des grains. Cette étude a également mis en évidence une diminution considérable du rendement de dépôt lorsque la concentration en acide tartrique augmente.

I.4 Les couches minces

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom. Les propriétés des couches minces sont beaucoup plus intéressantes que celles observées sur un matériau à l'état massif. Par exemple, Il est possible de produire à température ambiante des couches minces de fer qui possèdent une structure (cfc) alors que le fer massif présente une structure (cc) et n'exhibe la structure qu'à des températures $T > 910 \text{ C}^\circ$ [41].

I.4.1 Méthodes d élaboration

La mise en œuvre de la technologie de fabrication des couches minces conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration et la protection des surfaces. Selon le type d'application, les couches minces peuvent être obtenues par de nombreuses techniques. On se propose dans ce qui suit de décrire le principe de ces techniques.

I.4.1.1 Techniques de dépôts sous vide

On distingue deux grandes catégories d'élaboration en phase vapeur :

- **Le mode PVD (Physical Vapor Deposition)**

Ce mode regroupe plusieurs techniques de fabrication physique dont les plus utilisées sont :

- **Epitaxie par jet moléculaire (MBE)** : son principe consiste à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une

croissance épitaxiale [42]. Elle est utilisée pour déposer plusieurs couches minces de différents matériaux. La technologie par croissance épitaxiale offre de grands avantages pour la fabrication des matériaux destinés aux applications de la micro et l'optoélectronique [43].

- **Pulvérisation cathodique** : est un procédé déjà ancien dans lequel une cible bombardée par des ions de haute énergie libère des atomes de nature spécifique. Ces atomes vont se déposer sur un substrat préalablement choisi [44]. Si la pulvérisation est due à des bombardements d'ions positifs, on parle alors de la pulvérisation cathodique.

- **Ablation laser (PLD)** : Cette technique dite PLD appelée aussi Flash évaporation, utilisée notamment pour le dépôt de plusieurs matériaux, en l'occurrence, les céramiques [45, 46]. Son principe est assez simple : un laser pulsé vient bombarder le matériau cible (le matériau à déposer). Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface. Cette matière se déposera par la suite sur un substrat préalablement chauffé [47].

- **Le mode CVD (Chemical Vapor Deposition)**

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats [48]. Le métal est déposé sur un substrat par l'intermédiaire d'une réaction chimique. Cette méthode d'élaboration nécessite de travailler à des températures suffisamment élevées, comprises entre 600 et 1400°C. Ce mode d'élaboration a l'avantage d'avoir un rendement important et de ne pas être limitatif. Il permet également de réaliser tout type de matériau. Cependant, les couches obtenues sont peu denses et sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issue de la réaction chimique. L'inconvénient principal de cette technique réside dans le fait d'utiliser des produits de réaction très dangereux.

D'une manière plus générale, ces méthodes de fabrication, CVD ou PVD, sont très onéreuses et difficiles à mettre en œuvre, vu les conditions d'ultra vide qu'elles requièrent [49].

I.4.1.2 Electrodeposition

A. Historique et application de la méthode

C'est une méthode de croissance de métaux, découverte par Faraday en 1833, elle est utilisée actuellement dans de nombreux procédés de revêtement de surface. Ses applications s'étendent de la déposition d'un revêtement pour la protection contre la corrosion à l'électrodeposition de couches minces pour l'industrie électronique. Brenner [50], qui a été

un des pionniers dans la réalisation de dépôts d'alliages par voie électrochimique, a recensé un grand nombre de systèmes pouvant être électrodéposés. Actuellement, cette technique demeure la plus exploitée pour fabriquer de nombreux types de matériaux, vu qu'elle est simple et moins coûteuse. Un aspect particulièrement intéressant de la croissance électrochimique est la possibilité d'élaborer des alliages à composition modulée. Cette technique a connu un grand essor depuis 1984, avec les travaux de Tench et al. [51].

B. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser le dépôt sur un substrat (**Fig. I.3**). Son principe exige un substrat conducteur ou semi conducteur sur lequel croit le dépôt. La polarisation des électrodes provoque une migration des ions métalliques vers le substrat. Par la suite, l'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons fournis par la cathode qui se dépose sur celle-ci sous forme de métal M selon la demi réaction suivante :

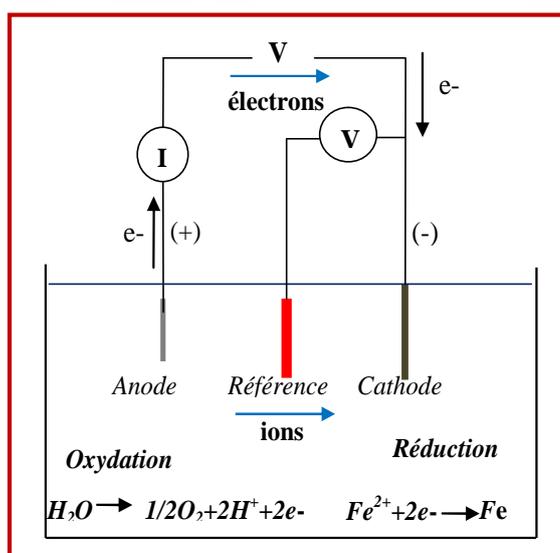


Figure I.3 : Schéma de principe du dépôt électrochimique

En vue de mieux comprendre le principe de l'électrodéposition, on devrait connaître les concepts de base de l'électrochimie. Pour cela, nous nous proposons dans les paragraphes suivants de présenter quelques notions fondamentales d'électrochimie.

I.5 Notion d'électrochimie

1.5.1. Interface électrode-électrolyte

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface métal/solution (conducteur électronique et conducteur ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou de plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôt métallique, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). La réaction électrochimique agit en tant que commutateur entre les deux types de conducteur.

L'interface électrode -électrolyte est donc le cœur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques.

L'approche classique d' Helmholtz (1874) décrit la double couche électrique d'une interface métal-électrolyte comme un condensateur plat de dimensions moléculaires (**Fig. I.4**). Le premier plan est la surface du métal avec un excès de charge. Les autres plans sont constitués par les ions solvatés. Les ions solvatés qui forment le plan externe d' Helmholtz (OHP) et qui sont retenus par les forces purement électrostatiques sont principalement des cations solvatés. Tandis que le plan interne de Helmholtz (IHP) est déterminé par les anions spécifiquement adsorbés [52, 53].

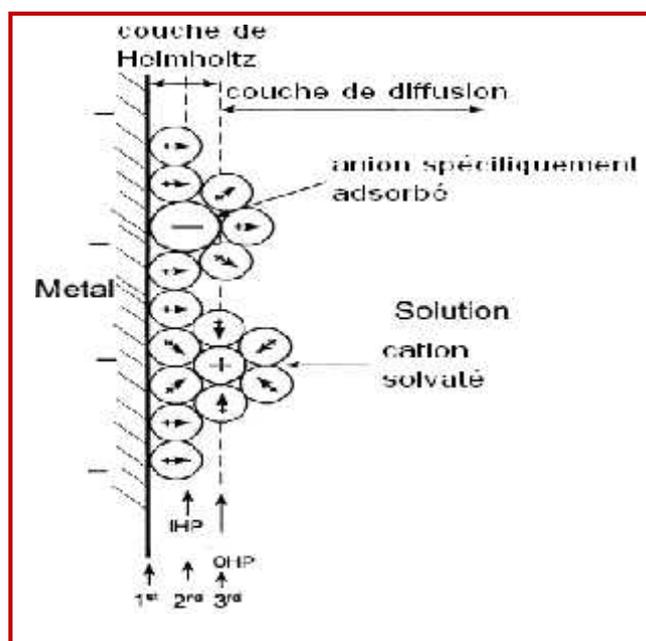
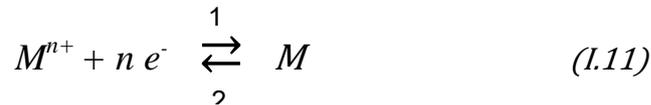


Figure I.4 : Schéma d'une interface électrode-électrolyte

I.5.2 Potentiel de Nernst

Si une électrode composée d'un métal M est plongée dans une solution électrolytique contenant un de ses sels (ions) M^{n+} un échange électronique peut s'établir à l'interface électrode-électrolyte entre les atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte (I.11).



La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produit simultanément, cette réaction se traduit par un équilibre électrochimique. Le potentiel de ce dernier se détermine par la relation de Nernst (Eq. I.1) [54].

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (eq. I.1)$$

Avec E_0 : le potentiel standard caractéristique du système électrochimique considéré.

F : constante de Faraday, (96500 C/mole).

n : nombre d'électrons mis en jeu.

R : constante des gaz parfaits, (8.314 J.K⁻¹mol⁻¹.)

T : température absolue.

α : L'activité des espèces Ox et Red.

Pour des solutions électrolytiques très diluées, l'équation (eq. I.1) devient

$$E_{eq} = E^0 + \frac{0.058}{n} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \quad (eq. I.2)$$

La production d'une réaction électrochimique nécessite des conditions rendant le potentiel d'électrode E_l différent du potentiel d'équilibre E_{eq} . L'imposition d'un potentiel E différent du potentiel d'équilibre permet de modifier la composition de la solution au voisinage immédiat de l'électrode.

En portant l'électrode à des potentiels plus négatifs, l'énergie des électrons est accrue et ils peuvent éventuellement atteindre un niveau d'énergie suffisant pour occuper des positions vacantes qui existent sur certaines espèces dans l'électrolyte. On aura ainsi un flux d'électron qui circule de l'électrode vers la solution (un courant de réduction) (**Fig. I.5.a**). La

réaction (I.11) se déplace dans le sens 1, il s'agit alors d'une réduction de l'ion métallique en solution et le dépôt du métal sur l'électrode

Inversement, on peut diminuer l'énergie des électrons en imposant un potentiel plus positif. Dans ce cas, les électrons relatifs aux solutés dans l'électrolyte trouvent des conditions d'énergie favorable dans l'électrode et y sont transférés. Leur flux se déplace de la solution vers l'électrode (courant d'oxydation) (**Fig. I.5.b**). La réaction (I.11) se déplace dans le sens 2, il se produit une oxydation et le métal M passe en solution [54]. La figure I.5 illustre les diagrammes énergétiques correspondant aux réactions de réduction et d'oxydation de l'espèce A.

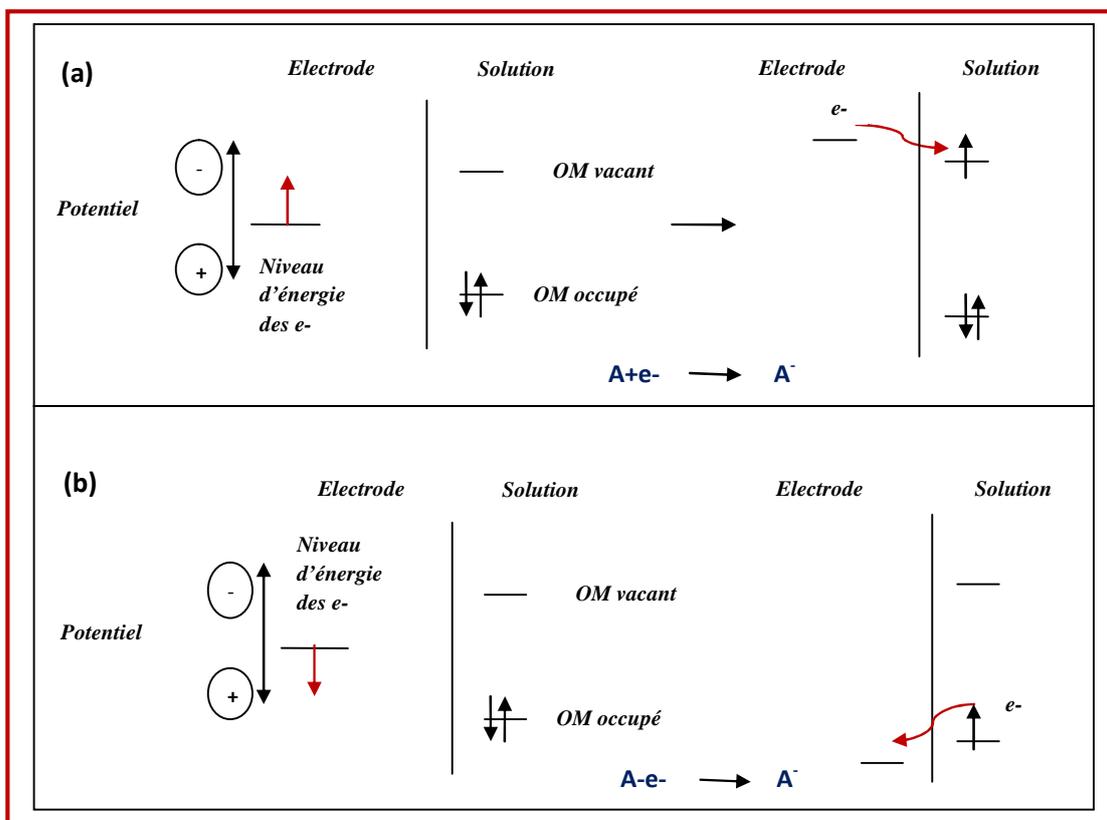


Figure I.5 : Représentation de la réduction (a) et de l'oxydation (b) de l'espèce A en solution [54]

I.5.3 Surtension d'électrode

On définit une surtension d'électrode comme étant la différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode traversée par un courant et le potentiel d'équilibre à courant nul. Elle s'écrit de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (\text{eq. I.3})$$

Expérimentalement, la surtension mesurée s'écrit comme suit :

$$\eta = E_l - E_{eq} - IR_S \quad (\text{eq. I.4})$$

Avec

E_l : le potentiel appliqué (V)

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

(),

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

IR_s : représente le terme de la chute ohmique

I.5.4 Cinétique à l'interface électrode-électrolyte

L'origine de la surtension doit être recherchée dans le mécanisme de transformation électrochimique. Cette dernière est la résultante d'une série d'étapes consécutives, la vitesse du processus global étant alors celle de la transformation la plus lente, appelée étape cinétiquement déterminante. Le schéma de la figure I.6 illustre les différentes étapes du processus électrochimique.

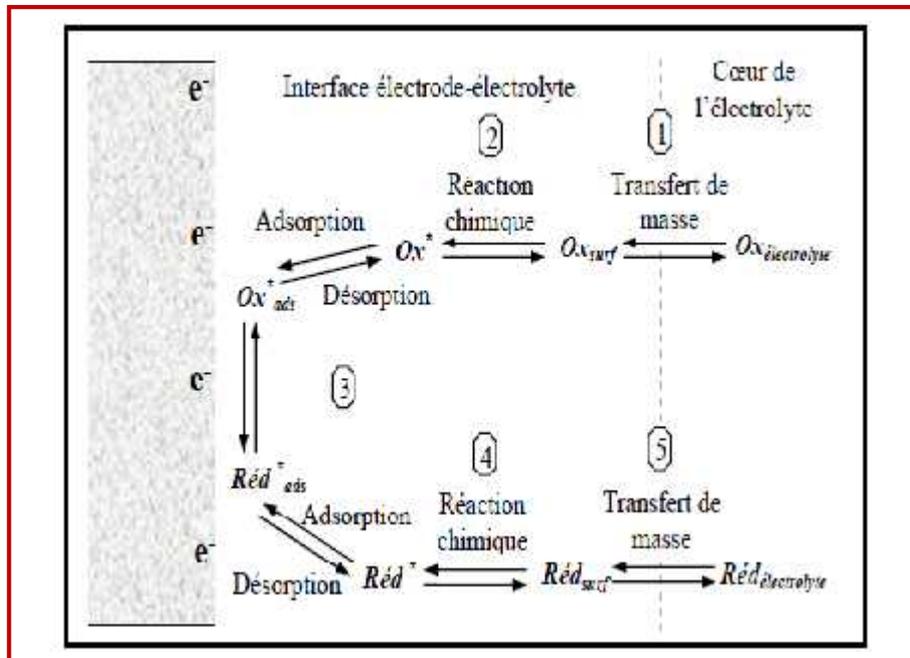


Figure I.6 : Description des différentes étapes du processus électrochimique au niveau d'une électrode [55]

Selon la nature de chacune des étapes du processus, on distingue différents types de

surtension, chacune d'elles participant à la surtension globale [52, 56]:

- **Transport de masse** η_{tm} : au cours de ce processus les substances consommées ou produites durant la réaction à l'électrode sont transportées de la solution vers la surface de l'électrode ou de la surface vers la solution.
- **Réactions chimiques** η_r : certaines réactions chimiques peuvent avoir lieu à l'interface de l'électrode notamment, les réactions d'adsorption, désorption, complexation, précipitation...etc.
- **Transfert de charge** η_{tc} : ce type de réaction implique le transfert d'électrons à travers la double couche électrochimique, ce transfert se fait entre l'électrode et les espèces électroactives.
- **Cristallisation** η_c : c'est le processus où se fait l'incorporation des atomes dans les couches cristallines.

La surtension η de la réaction globale est donc considérée comme la somme des quatre surtensions partielles décrites précédemment.

$$\eta = \eta_{tc} + \eta_{tm} + \eta_r + \eta_c \quad (\text{eq.1.6})$$

I.5.5 Electrocrystallisation (mécanisme d'électrodéposition)

Au cours de la réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les espèces électroactives présentes dans l'électrolyte sont transférées vers l'interface où il aura réduction d'ions métalliques avec formation d'un dépôt métallique sur la surface de l'électrode. Ce processus correspond à l'électrocrystallisation. Il comprend trois étapes principales : transfert de masse, transfert de charge et la cristallisation.

- **Transfert de masse**

La réduction des espèces métalliques impose au préalable le transport des espèces électroactives du cœur de la solution jusqu'à la surface de l'électrode. L'apport du cation métallique peut se faire selon trois mécanismes distincts :

La migration : il s'agit du mouvement des espèces chargées sous l'effet d'un gradient de potentiel existant entre les électrodes. Ce mode de transport est dû au passage de courant dans l'électrolyte et dépend de la charge de l'espèce électroactive, il n'affecte que les espèces chargées.

La diffusion : C'est le mouvement des espèces sous l'influence d'un gradient de

potentiel chimique, provoqué essentiellement par un gradient de concentration établi entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient est la conséquence de la réaction électrochimique qui induit la consommation des espèces au niveau de l'interface. La diffusion permet ainsi le réapprovisionnement de l'interface en espèce électroactive et permet la poursuite de l'électrolyse.

La convection : C'est le déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de force; agitation mécanique (vibration, choc..) ou thermique. Elle concerne également les ions et les molécules.

- ***Transfert de charge***

Le transfert de charge est considéré comme étant un phénomène complexe car il comprend en général une succession d'étapes souvent difficilement identifiables de manière isolée. Ce processus se déroule essentiellement dans la double couche électrochimique. Les ions situés dans cette zone subissent différentes interactions intermédiaires avant qu'ils réagissent. Plusieurs théories ont été mises à profit pour interpréter un tel processus.

La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvatent, s'adsorbent et se déchargent.

L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [57, 58]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent 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 [59].

La figure (I.7) suivante illustre les différentes étapes réactionnelles correspondantes au transfert de charge.

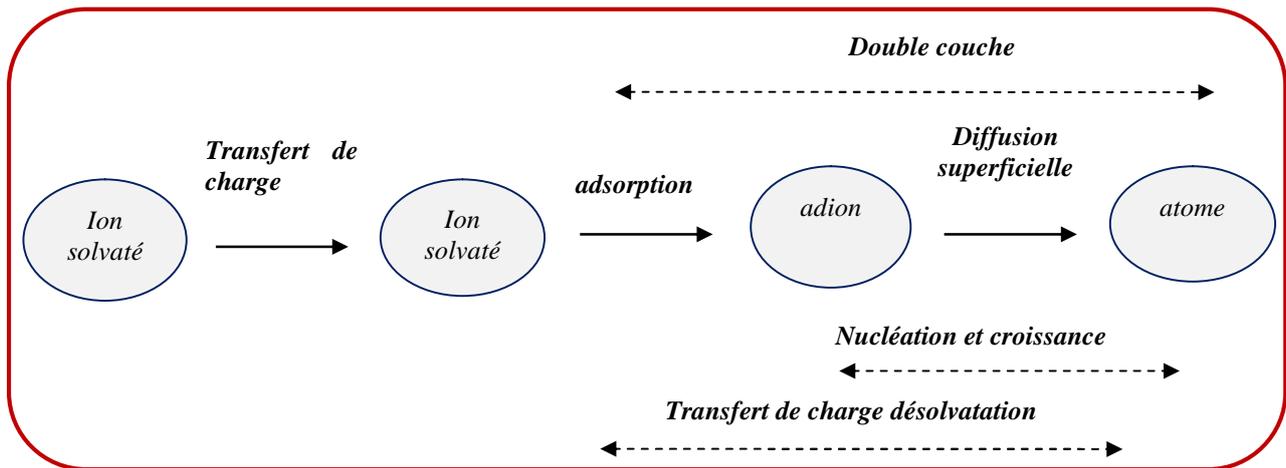


Figure I.7 : Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge [60]

- **Cristallisation**

Généralement, la formation du dépôt métallique fait intervenir deux phénomènes fondamentaux [61] :

- **Croissance** : les cristaux existants grossissent, par addition de nouveaux atomes du métal, en respectant la structure cristalline. Autrement dit, en prenant place dans des sites définis, qui prolonge le cristal initial.
- **Germination ou nucléation** : formation de nouveaux cristaux, à partir de germes produits spontanément sur la surface, indépendamment des autres cristaux préexistants. Dans le cas où la vitesse de germination est supérieure à celle de croissance des germes, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux.

La nucléation et la 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 [62].

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Cette étude nous a permis de résumer les principales propriétés de l'élément fer ainsi que son intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétiques. De plus, elle nous a permis de faire une synthèse bibliographique des différents travaux effectués sur l'électrodéposition du fer. Ces derniers nous permettront par la suite de choisir les bonnes conditions pour élaborer nos couches minces. De plus les notions d'électrochimie que nous avons évoquée dans ce chapitre vont nous permettre par la suite de mieux comprendre le principe de la méthode utilisée « électrodéposition » et la cinétique de dépôt du fer.

I.7 Bibliographie

- [1] J. B. Diard, B. L. Correc, C. Moutella, Cinétique électrochimique, Ed. (1996).
- [2] M. Grafoute ; Thèse de doctorat, Université du Maine, (2004).
- [3] N. Bouaouadja, matériaux métalliques, Office Des Publications Universitaires.
- [4] A. Cros et G. Arribet; Initiation à la chimie moderne, Paris (1960).
- [5] F. Enders, D. MacFarlane, A. Abbott ,WILEY- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [6] L. T. Romankiw, M. I. Croll, et al.; IEEE Transactions on Magnetics, 6 (1970) 597.
- [7] S. H. Liao ; US Patent, 4 (1988) 756.
- [8] J. W. Chang and P.C. Andricacos; J. Electrochem. Soc., 90 (8) (1989) 361.
- [9] R. Chesnutt; J. App. Physic. , 73 (10) (1993) 6223.
- [10] M. Sano, K. Mistuoka, K. Morijiri, M. Narishinges, M. Hanazona, T. Yashidu ; US Patent, 4 (1988) 780.
- [11] Y. Omata; IEEE Transactions on Magnetics, 5 (1990) 17.
- [12] Y. Omatta, N. Kaminaka, PV 92-10, Proceeding of the second international symposium on magnetic Materials, 255 (1992).
- [13] C. Dubarry ; INPG, Grenoble, (2001).
- [14] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Pettrof, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazel ; Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [15] L. Cagon, Y. Dahmane, J. Voiron, S. pairis, M. Bacia, L. Ortega, N. Benbrahim, A. Kadri ; J. Magn. and Magn. Mart., 310 (2007) 2428.
- [16] D. M. Drazic, in: B. E. Conway, J. O'M Bockris, R.E. White (Eds.), Modern Aspect of Electrochemistry, no. 19, New York, (1989) 69.
- [17] S. L. Diaz, J. A. Caldero n, O. E. Barcia, O.R. Mattos; J. Electrochem. Acta, 53 (2008) 7426.
- [18] D. Crujicic, B. Pesic ; J. Electrochem. Acta, 50 (2005) 4405.
- [19] W. C. Grand et J. B. Talbot ; Proc. Second Int. Symp. On Mag. Metr., Processes and devices, L. T. Romankiw and Herman; J. Electrochem. Soc., Nj, 90-98 (1990) 437.
- [20] J. Corredor, G. Jorge, C. Rojas; J. Electrochimic Acta, 27(3) (2009) 329.
- [21] A. Lounas, R. Delimi, M. Saidi, L. Sekhri; J. Scienc. Technol. A31 (2010) 09.
- [22] K. V. Gow et G. J. Hutton ; J. Electrochem. Acta, 17 (1972) 1797.
- [23] K. V. Gow, S. P. Iyer, H. H. Wu, K. M. Castelliz, G. J. Hutton ; J. surf. Technol., 8 (1979) 333.
- [24] K. E. Heusler, R. Knoedler; J. Electrochem. Acta, 15 (1970) 243.
- [25] J. Zarpellon, H.F. Jurca, J.J. Kelein, W.H. Schreiner, N. Mattoso, D. H. Mosca; J. Electrochem. Acta, 53 (2007) 2002.
- [26] V. C. Kieling; Surf. Coat. Technol.; 96 (1997) 135.
- [27] N. V. Evreinove, I. A. Shoshina, N. V. Naraev, and K. I. Tikhonov; J. App. Chem., N°7 (81) (2008) 1180.

- [28] A. R. Despic; J. Electrochim. Acta, 4 (1961) 325.
- [29] D. M. Drazic; J. Electrochim. Acta, 7 (1962) 293.
- [30] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy; Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York (1970).
- [32] A. Charchar ; Mémoire magister, Université de Science et Technologie d'Oran, (2008).
- [32] C. D. Lokande, R. D. Madhale and S.H. Pawar ; Metal and Finishing, Aug. (1988) 93.
- [33] S. B. Jundhale and C.D. Lockhande ; Materials chemistry and physics, 27 (1991) 265.
- [34] G. M. Zarakadas, A. Stergiou and G. Papanastasiou ; J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 607.
- [35] G. Papanastasiou, D. Jannakoudakis, J. Amblard and M. Froment ; J. Appl. Electrochem. 15 (1985) 71.
- [36] G. M. Zarkadas, A. Stergiou and G. Papanastasiou ; J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 1251.
- [37] J. Torrent-Burgués, E. Gaaus ; J. Appl. Electrochem. 37 (2007) 643.
- [38] F. Xiao, X. Shen, F. Ren and A. A. VolinsKy ; J. Miner., Metal. and Mat. 20 (2013) 472.
- [39] I. A. Garlos, E. D .Bidioia, E .M. J. A. Pllone, M.R.H.Almeidda, C. AC. Sauza; Surf. Coat. Technol. 157 (2002) 14.
- [40] T. Shimokawa, T. Yanai, K. Takanhashi, M. Nakano and H. Fukunaga ; J. Phy. Soc., 62 (2013) 1963.
- [41] M. Gerl, J-P. Issi, Traité des matériaux : Physique Des Matériaux, vol.8, Presses polytech- niques et universitaires romandes (1997).
- [42] T. Pottier and G. Maurin , J. appl. Electrochem. 19 (1989) 361.
- [43] L. B. Freund, S. Suresh, Thin film materials stress, defect formation & surface svolution, Defense ; University Research Initiative in Nano Technology, (2003).
- [44] V. Richoux; Thèse doctorat, Université Paul Verlaine –METZ, (2008).
- [45] A-S. Loir ; Thèse doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2004).
- [46] A. Marty et S. Andrieu ; Journal de physique IV Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, 6, novembre (1996).
- [47] S. LIE BUS ; Thèse de doctorat (Limoges); (2003).
- [48] V. M. Jiang ; Thèse de doctorat, Université de Paris sud, centre d'Orsey, (1992).
- [49] J. Mallet; Thèse doctorat Université de Reems champagne-Ardenne, (2004).
- [50] A. Brenner; Academic Press, New York, (1963).
- [51] D. Tench & J. White.; J. Metal. and Mat. Tran. A, N°11(15) (1984) 2039.
- [52] M. Paunovic, M. Schlesinger , John Wiley & Sons Inc. second edition (2006).
- [53] W. Schmickler, "Interfacial Electrochemistry" Oxford University Press (1996).
- [54] A. J. Bard, L. R. Faulkner ; "Electrochimie, Principes, méthodes et applications", Ed. MASSON, Paris, (1983).
- [55] J. Sarrazin, M. Verdaguer, "L'oxydoréduction Concepts et expériences", édition Ellipses, Paris (1991).
- [56] W. Plieth "Electrochemistry for Materials Science" Elsevier (2008).

- [57] J. Bockris, G. A. Razumney, ; Plenum press, New-York (1967), p.27.
- [58] J. Bockris, B. E. Conway; J. Electrochim. Acta, 3 (1961) 340.
- [59] K. Sato, “Advances in crystal Growth research”, Elsevier (2001).
- [60] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de Métaux, “ Corrosion, Industrie”, (1972) 557.
- [61] B. Trémillon, “ Electrochimie analytique et réactions en solution” Masson, Tome 2 (1993).
- [62] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. Physik Chem.150A (1930) 201.

CHAPITRE II

Techniques et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir, les techniques d'élaboration et les techniques de caractérisation. Dans un premier temps, nous donnons une brève description du dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures électrochimiques. Il sera également question de décrire de manière succincte les techniques de caractérisation électrochimique notamment la voltammetrie cyclique et la chronoampérométrie. Dans un second temps, nous présentons les différentes techniques de caractérisation physicochimiques et structurale mises en œuvre pour analyser les couches minces du fer, à savoir, le microscope optique, la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X.

II.1 Techniques d'élaboration

II.1.1 Dispositif expérimental des mesures électrochimiques

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce mémoire est composé d'un potentiostat / galvanostat (EG&G Princeton Applied Research) modèle 273 A. Ce dernier est relié à un micro-ordinateur par l'interface GPIB (IEEE). La cellule d'électrolyse est connectée au potentiostat via un électromètre. L'acquisition des données se fait à l'aide d'un logiciel Power Suite. Ce dernier permet de contrôler les données expérimentales selon le type de la mesure qu'on souhaite effectuer. La figure II.1 montre le schéma du dispositif de mesures électrochimiques.

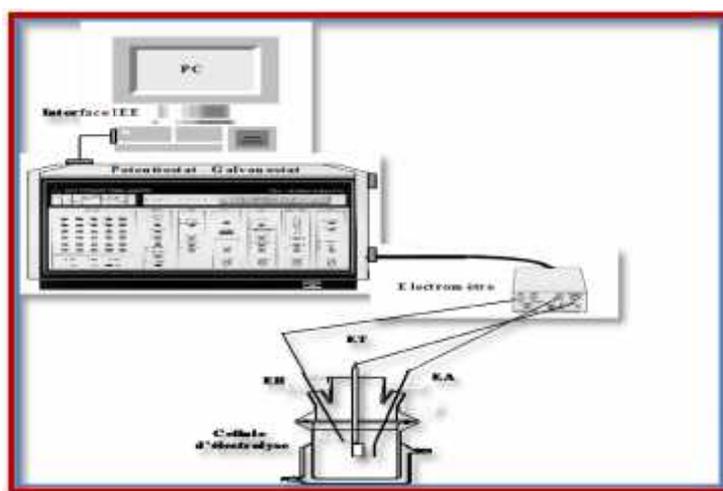


Figure II.1 : Dispositif de mesures électrochimiques

Le potentiostat-galvanostat permet d'effectuer des mesures en mode potentiostatique et également en mode galvanostatique. Dans la présente étude ; toutes nos mesures électrochimiques ont été faites en mode potentiostatique.

II.1.1.1 Cellule d'électrolyse

Les différentes mesures électrochimiques effectuées dans le présent travail ont été réalisées dans une cellule classique à trois électrodes. Cette cellule est un récipient en verre pyrex de volume suffisamment important pour pouvoir supposer que les concentrations des espèces mises en jeu ne varient pas durant l'électrolyse. Elle est munie d'un couvercle à cinq orifices dont trois permettent l'insertion des électrodes (électrode de travail, l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence). Les deux autres orifices supplémentaires sont réservées pour l'entrée et la sortie d'un gaz inerte afin d'éliminer l'oxygène dissous. La sortie de gaz se fait à travers un bulleur d'eau permettant de vérifier l'étanchéité de circuit et d'éviter la rétrodiffusion de l'oxygène de l'air. De ce fait, on peut travailler sous un flux de gaz inerte.

La figure (II.2) montre le schéma d'une cellule d'électrolyse.



Figure II.2 : Cellule d'électrolyse

II.1.1.2 Les électrodes

a. Electrode de travail

C'est l'électrode sur la quelle s'effectue un processus électrochimique (réaction électrochimique ou réaction d'électrode). Elle constitue en effet la surface d'échange entre les électrons et les espèces électroactives. Dans le cas de l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques, elle porte couramment le nom de la cathode.

Pour une réaction électrochimique donnée, le choix judicieux de l'électrode de travail correspond à un matériau présentant une faible surtension vis à vis de la réaction souhaitée et une forte surtension vis à vis des réactions parasites.

Dans la plupart des procédés électrochimiques, le matériau d'électrode idéale doit répondre à un certain nombre de critères [1]:

- Etre stable vis-à-vis des réactifs, des produits de la réaction et des intermédiaires apparaissant lors de l'électrolyse.
- Etre insensible à la corrosion électrochimique et un bon conducteur.
- jouer un rôle de catalyseur pour la réaction désirée et si possible d'inhibiteur pour la ou les réactions parasites.
- posséder une rigidité mécanique suffisante.

Deux types d'électrodes sont utilisés pour la réalisation de ce travail:

-Electrode à disque tournant: ce type d'électrode est utilisé principalement pour suivre les mesures voltampérométriques de la cinétique du dépôt de fer. Pour cela, nous avons utilisé deux embouts différents (carbone vitreux et le platine) afin d'engager une étude comparative de la cinétique d'électrodéposition du fer sur les deux types d'électrode et de mettre en évidence le potentiel au quel démarre le dépôt du fer.

-Substrat en cuivre: après avoir fixé les conditions de dépôt du fer à travers l'étude voltampérométrique, nous avons utilisé des substrats en cuivre massif pour élaborer les couches minces du fer.

- **Préparation des électrodes de travail**

D'une manière générale, l'état de surface de l'électrode de travail joue un rôle important durant l'électrolyse. En effet, la vitesse d'un processus interfacial dépend fortement de cet état surface. Donc, il est primordial de contrôler l'état de surface des différentes électrodes de travail.

-Les embouts en carbone vitreux et en platine

Avant chaque utilisation, les deux embouts sont polis mécaniquement sur un feutre imprégné de pâte diamant 0.05 μm et dégraissés à l'éthanol sous ultrasons puis rincés soigneusement à l'eau dé-ionisée et séchées.

-Le cuivre

Concernant les substrats du cuivre, ces derniers ont été mécaniquement polis en utilisant du papier abrasif à différentes granulométries (180, 400, 1000, 2000). L'étape suivante du polissage consiste à lustrer les substrats en les frottant sur un feutre imprégné de pâte diamant comportant des grains à différentes tailles (9 μm , 6 μm , 3 μm , 1 μm , 0.05 μm). Ensuite, les différents substrats sont lavés à l'eau distillée puis dégraissés dans l'éthanol sous ultrasons et enfin séchés. Ces différentes étapes ont permis d'obtenir des surface de bel aspect et de haute qualité (aspect miroir et brillant). Cet état de surface est appelé également «poli miroir».

b. Electrode de référence

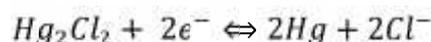
C'est une électrode non polarisable qui nous permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail au cours de la réaction à l'électrode. Dans la présente étude, nous avons choisi de travailler avec une électrode au calomel (ECS). Pour éviter son éventuelle contamination, on la place souvent dans une allonge de luggin contenant l'électrolyte support. Ce dernier est exempt d'espèces électro-actives (Fe^{2+}). En effet, ces cations métalliques ont

été remplacés par les ions Na^+ de telle façon à avoir la même force ionique que l'électrolyte de travail.

Il existe plusieurs électrodes de référence, parmi ces électrodes, on distingue l'électrode normale à hydrogène (ENH), l'électrode de chlorure d'argent (Ag/AgCl) et l'électrode de sulfate de mercure (ESM).

L'électrode primaire admise internationalement est l'électrode normale à hydrogène (ENH). En revanche, cette électrode n'est pas d'un emploi très commode d'un point de vue expérimental, les chimistes préfèrent le plus souvent utiliser l'électrode au calomel saturé. Cette dernière a la caractéristique d'avoir un potentiel constant au cours d'un processus électrochimique par la suite toute modification de potentiel enregistrée sera dû uniquement aux réactions produites sur l'électrode de travail [2].

L'électrode au calomel saturée (en KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel Hg_2Cl_2 . Ce dernier est en équilibre avec une solution de chlorure de potassium saturée (**Fig. II.3**), la réaction mise en jeu est:



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

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

Le potentiel standard de cette électrode par rapport à une électrode normale à hydrogène est de 0.240 V/ENH.

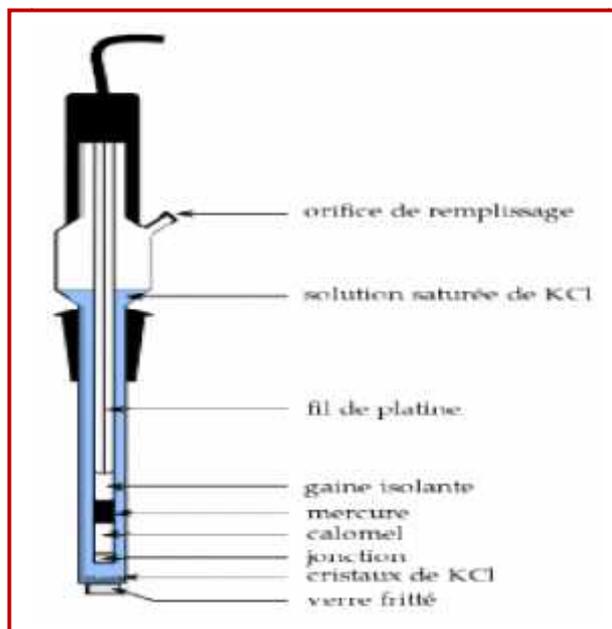


Figure II.3 : Electrode de référence au calomel saturé (ECS)

On mesure le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Pour minimiser la chute ohmique, l'électrode de référence doit être positionnée le plus proche possible de l'électrode de travail.

C. Electrode auxiliaire

Parfois appelée contre électrode, elle est généralement constituée d'un métal inerte. Dans notre cas, nous avons utilisé un fil en platine immergé dans une allonge contenant de l'électrolyte support. Ce type d'électrode fonctionne en anode lors d'un processus de dépôt sur la cathode. Elle doit être placée parallèlement à l'électrode de travail pour avoir une meilleure répartition des lignes de courant. Ce qui favoriserait l'obtention des dépôts uniformes et moins rugueux.

II.1.1.3 Electrolytes

A la lumière des différents travaux relatifs à l'électrodéposition du fer et ses alliages; on note que les bains sulfates et les bains chlorures sont les plus utilisés [3, 4]. Dans la présente étude, nous avons choisi de travailler avec un bain entièrement sulfate. En effet, ce dernier est connu pour être simple d'utilisation. La composition chimique des bains que nous avons utilisés est résumée dans les deux tableaux ci-dessous. Notons, que toutes les expériences électrochimiques sont réalisées à température ambiante. Le pH de la solution est ajusté à 2 par l'ajout de quelques gouttes d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou la soude (NaOH) et la force ionique de la solution est fixée à 2.6 M.

Tableau II.1 : Composition des bains d'électrolyse pour l'étude du dépôt de fer.

N° du bain	FeSO ₄ .7H ₂ O Sulfate de fer (mol/l)	Na ₂ SO ₄ Sulfate de sodium (mol/l)	C ₄ H ₆ O ₆ Acide tartrique		PH
			mole/l	g/l	
1	0.2	0.6	0	0	2
2	0.2	0.6	0.1	15.00	2
3	0.2	0.6	0.3	45.02	2
4	0.2	0.6	0.6	90.05	2
5	0.2	0.6	0.8	120.0	2

La figure (II.4) représente une photographie des différents bains d'électrolyse préparés à plusieurs concentrations en acide tartrique

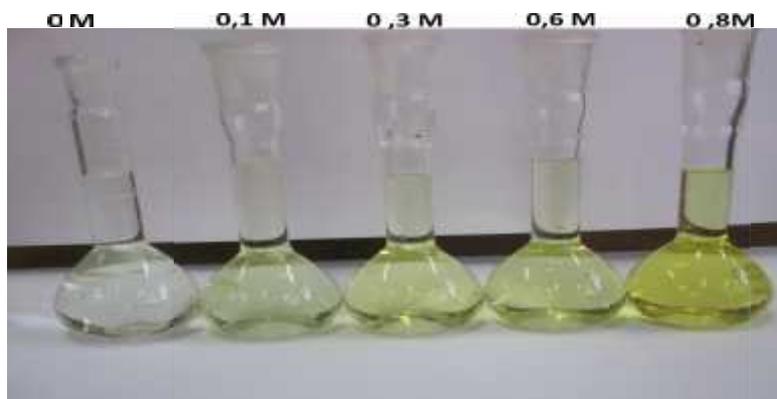


Figure II.4 : Photographies relatives aux bains d'électrolyse préparés à différentes concentrations en acide tartrique

Pour l'étude de l'électrolyte support, nous avons utilisé la composition du bain schématisé sur le deuxième tableau suivant :

Tableau II.2 : Composition des bains pour l'étude de l'électrolyte support.

N° du bain	Na ₂ SO ₄ Sulfate de sodium (mole/l)	C ₄ H ₆ O ₆		PH
		mole/l	g/l	
1	0.6	0	0	2
2	0.6	0.1	15.00	2
3	0.6	0.3	45.02	2
4	0.6	0.6	90.05	2
5	0.6	0.8	120.07	2

L'ajout d'électrolyte support au bain d'électrolyse est nécessaire puisqu'il permet [1]:

- D'augmenter la conductivité de la solution, ce qui a pour effet de diminuer la chute ohmique et de permettre ainsi de mieux contrôler le potentiel de l'électrode de travail et surtout de réduire l'importance de l'effet joule.
- De fixer la force ionique du milieu à une valeur élevée, ce qui limite les phénomènes capacitifs dans une zone de très faible épaisseur au voisinage de l'interface milieu/solide.

- De réduire l'importance de la contribution des espèces électroactives au courant de migration, ce qui simplifie les relations entre le courant et la concentration.

II.1.2 Méthodes de caractérisation électrochimique

Dans ce qui suit, nous présentons les différentes méthodes électrochimiques utilisées pour caractériser la cinétique du dépôt de fer.

II.1.2.1 Voltampérométrie cyclique

Au fil des années, la voltampérométrie cyclique a pris de plus en plus l'importance dans l'étude de nouveaux systèmes électrochimiques et dans la compréhension des réactions complexes à l'électrode [5]. Kissinger et Heineman [6] définissent cette technique comme étant la mesure de courant (I) traversant une électrode de travail soumise à un balayage de potentiel (E). La courbe de polarisation ainsi obtenue présente la variation de l'intensité du courant en fonction du potentiel. Cette courbe est appelée le plus souvent un voltammogramme (**Fig. II.5.a**). Elle est caractéristique de la cinétique de la réaction en régime stationnaire [7]. Le principe cette méthode consiste à imposer un balayage linéaire en potentiel avec une vitesse constante autour de potentiel en circuit ouvert (potentiel à l'abandon), et de mesurer l'intensité de courant faradique résultant de la réaction électrochimique. Les mesures voltampérométriques se sont basées sur deux balayages principaux en potentiel: aller et retour.

Lors d'un balayage aller, le processus démarre d'un potentiel initial E_i jusqu'à une borne cathodique de potentiel E_1 avec $E_i < E_1$. Dans ce cas, un courant négatif est enregistré par convention, on parle alors d'un processus cathodique.

Au balayage retour, le potentiel repart vers une borne anodique E_2 avant de revenir à E_i avec $E_i > E_2$, un courant positif apparaît, on parle alors d'un processus anodique.

D'une manière générale, un voltammogramme cyclique est caractérisé par les paramètres suivants:

- La vitesse de balayage V_b .
- Le potentiel E_i , correspond le plus souvent au potentiel libre de l'électrode, encore appelé potentiel en circuit ouvert (potentiel du système électrochimique à $i = 0$).
- Le potentiel cathodique E_1 , c'est le potentiel imposé à l'électrode de travail dans le sens cathodique ($E_1 < E_i$).
- Le potentiel anodique E_2 , il peut être égal ou supérieur au potentiel d'abandon.

L'intérêt de la voltampérométrie réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire à l'interface (oxydation; réduction...) dans la zone de potentiel choisie. De plus cette technique apporte des informations quantitatives sur la réversibilité des réactions et la rapidité des systèmes. Elle permet également d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires. A travers cette mesure, on peut faire une estimation du rendement de dépôt en faisant intégrer l'aire du pic anodique par rapport à l'aire du pic cathodique.

II.1.2.2 chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui fait parti des techniques transitoires. En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue de la tension d'électrode rend difficile l'interprétation des courbes $i = f(t)$. A fin de mieux suivre la réponse en courant en fonction du temps de dépôt ; il apparait donc plus simple d'opérer à un potentiel fixe. Les valeurs du potentiel permettant d'élaborer les dépôts métalliques sont déduites à partir des relevés voltampérométriques correspondants au système étudié.

Dans son principe, cette méthode consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail et d'enregistrer la réponse en courant correspondant qui évolue en fonction du temps. La courbe ainsi obtenue est appelée transitoire courant/temps ou tout simplement un chronoampérogramme (**Fig. II.5.b**). L'analyse $i(t)$ à différents potentiels permet de suivre la vitesse de la réaction électrochimique mise en jeu. L'intérêt principal de la méthode réside dans le fait où le processus s'accompagne de la formation d'une nouvelle phase, notamment, dans le cas de formation d'un dépôt métallique. Elle permet en effet, de mettre en évidence les phénomènes de nucléation, puis de croissance cristalline.

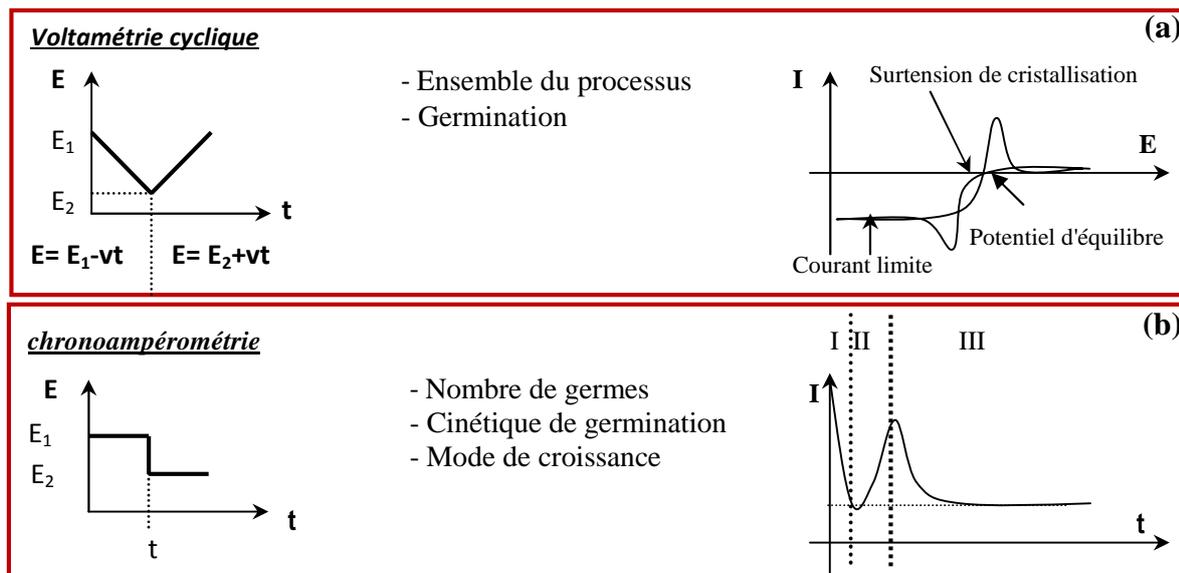


Figure II.5: principe des méthodes électrochimiques

II.2 Méthodes de caractérisations physicochimiques des films déposés

En vue de mettre en évidence l'effet de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces élaborées, nous avons analysé nos échantillons par quelques techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Dans les paragraphes suivants, nous allons donner un aperçu sur le principe de fonctionnement de ces techniques.

II.2.1 Microscopie électronique à balayage

L'analyse morphologique de l'état de surface des différents dépôts élaborés a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, ESEM XL 30 phlips) dont dispose l'Université Mouloud Mammeri.

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives avec un faisceau d'électrons très fin porté à haute énergie cinétique (1 à 40 KeV). L'interaction du faisceau d'électrons incident avec la matière provoque diverses émissions : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, Luminescence. Selon le type de détecteur sélectionné, on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface analysée (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) et sur composition chimique du matériau (rayons X).

A. Image en électrons secondaire (secondray Electrons (SE))

Les électrons secondaires ont une faible énergie, vu que le rayonnement primaire a subi une perte d'énergie avant d'exciter les atomes. Ces électrons sont recueillis par un détecteur polarisé positivement car ils sont émis d'une faible profondeur inférieure à 10 nanomètres. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, ces électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de la surface.

B. Image en électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons (BSE))

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils ressortent après une série de diffusion avec un changement de trajectoire sans perte notable de leurs énergies. Ces électrons sont récupérés par un détecteur polarisé négativement, ils ont donc une énergie relativement élevée (environ 30KeV), beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Donc ils proviennent d'une profondeur plus importante dans le matériau, ils sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. En effet, les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Par ailleurs, les zones formées d'atomes avec un nombre atomique (z) élevé apparaîtront plus brillante et plus claire qu'une zone contenant des atomes légers. De ce fait ces électrons permettent d'obtenir des images de répartition chimique ou des images avec un contraste renforcé.

II.2.2 Microscope optique

Le microscope optique est un instrument d'optique qui produit des images agrandies de l'objet minuscule avec une résolution beaucoup plus inférieure que celle obtenue par un microscope électronique à balayage. Cette analyse permet d'en dégager quelques informations préliminaires sur l'état de surface du dépôt métallique dont les détails s'échappent à l'œil nu. Cette technique est basée sur l'utilisation de la lumière visible.

Le microscope optique est composé principalement de deux éléments optiques, l'objectif et l'oculaire qui sont unis par un tube, d'un dispositif d'illumination, d'une table de l'objet et d'un trépied pour la fixation des composants optiques. Le microscope que nous avons utilisé est celui dont dispose le laboratoire LPCM, il est piloté par un microordinateur qui permet d'avoir des images à différents grossissements. La figure II.6 illustre une photographie d'un microscope optique.

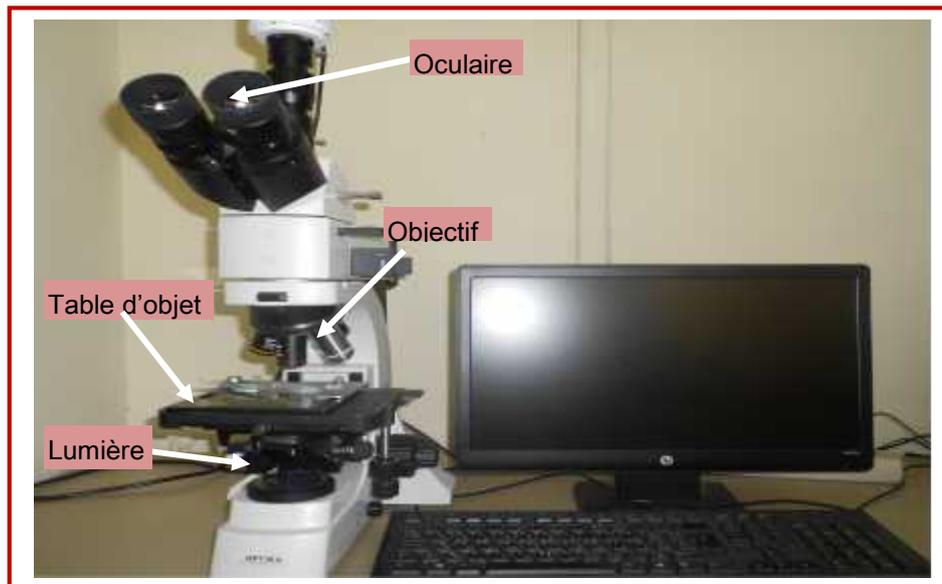


Figure II.6 : Image d'un microscope optique relie à un microordinateur

Exemple d'une analyse par le microscope optique :

La figure (II.7) montre la morphologie, vue de surface de notre substrat en cuivre après le polissage. Cette figure a été réalisée par le microscope optique avec un grossissement de 1000

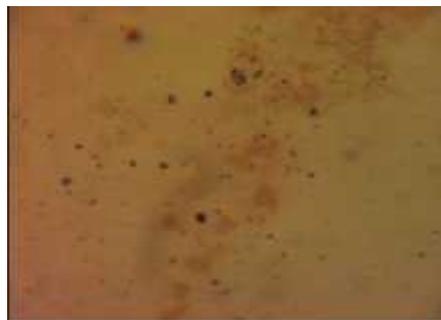


Figure II.7 : Photo d'un substrat en cuivre après polissage

II.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non-destructive, utilisées pour la caractérisation cristalline [8]. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale "ex-situ" des couches minces [9]. Elle permet d'identifier l'état cristallin des dépôts. Les informations obtenues par ce type de caractérisation sont notamment l'orientation cristalline et la taille des grains d'un dépôt réalisé sur un substrat. 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. La diffraction est possible si la relation de Bragg ci-dessous est bien vérifiée.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{eq. II.1}$$

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

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (à l'université de Béjaïa).

Les analyses structurales ont été effectuées en utilisant une anti-cathode en cuivre dont la longueur d'onde est de $1,5405 \text{ \AA}$.

II.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le dispositif expérimental mis en œuvre pour élaborer les couches minces du fer ainsi que les différentes méthodes électrochimiques que nous avons été amenés à utiliser.

Ensuite, nous avons donné une description générale des différentes techniques de caractérisation utilisées pour mettre en évidence les propriétés structurales et morphologiques des différents dépôts ainsi élaborés.

II.4 Bibliographie

- [1] A. Attour ; Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2007).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochimie, Principes, méthodes et applications”, Ed. MASSON, Paris, (1983).
- [3] K.V. Gow, G.J. Hutton, *Electrochim. Acta*, 17 (1972) 1997.
- [4] S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashim, E. Sato, *Electrochim. Acta*, 39 (4) (1994) 589.
- [5] D. Correia Ledo ; Mémoire de Maitrise, Université Québec, (2006).
- [6] P.T Kissinger, W.R Heineman, *J. chem. Ed.* 60 (9) (1983) 702.
- [7] H. H. Girault ; “ Electrochimie physique analytique”, P.P.U.R, (2001).
- [8] C. R. Brundle, C. A. Evans & Jr. Sbaun Wihon, *Encyclopædia Of Materials Characterization*, Butterworth-Heinmann,(1992).
- [9] A. Michel, Thèse ULP Strasbourg, (1995).

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux et discussions

Ce chapitre se scinde en deux parties essentielles. Dans la première partie, on s'intéressera en premier lieu à l'étude thermodynamique du bain d'électrolyse afin d'identifier les espèces électro actives et d'étudier leurs stabilités en fonction du pH. Ensuite nous allons présenter les différents résultats relatifs à l'étude électrochimique de la cinétique du dépôt de fer. Dans la deuxième partie, on exposera en particulier l'ensemble des résultats de caractérisation morphologique et structurale effectuées sur les différents dépôts de fer.

III.1 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de fer

III.1.1 Etude thermodynamique du bain d'électrolyse

III.1.1.1 Introduction

Durant le processus d'électrodéposition des métaux ou alliages métalliques à partir d'un électrolyte contenant les cations métalliques, la précipitation de certains cations s'avère un facteur gênant et par conséquent influe sur la stabilité du bain et sur le processus du dépôt. En revanche, la stabilité des ions en solution dépend non seulement de la présence ou non d'agents complexants mais également du pH. Pour s'affranchir de ce phénomène et maintenir ces ions en solution, il est donc indispensable d'étudier au préalable leurs propriétés chimiques et leurs stabilités en fonction de pH. Pour se faire, plusieurs diagrammes thermodynamiques ont été mis à profit pour prévoir les différentes réactions susceptibles de se produire au cours de la mise en solution de plusieurs réactifs. Ces diagrammes permettent également de connaître les espèces prédominantes une fois les équilibres établis. On s'intéressera dans le cadre de ce travail aux diagrammes de type C-pL et E-pH.

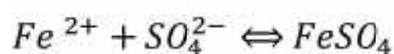
-C-pL: Evolution de la concentration des espèces en fonction du cologarithme de la concentration en ligand ($-\log [L]$).

-E-pH: Evolution du potentiel thermodynamique d'un couple redox en fonction du pH.

III.1.1.2 Formation des complexes

Généralement en solution aqueuse, les ions métalliques ont tendance à se lier à des ions chargés négativement ou à des molécules neutres, appelées ligands. Les réactions de type ion-ligand correspondent en fait aux réactions de complexation. Ces dernières permettent en effet de former des édifices poly atomiques nommés le plus souvent «complexes».

Dans la présente étude, nous avons choisi de travailler avec un bain purement sulfate. Il faut noter que la concentration en ions SO_4^{2-} est relativement élevée. A priori, dans de telles conditions, les ions Fe^{2+} peuvent former des complexes solubles avec l'ion sulfate [1]. A la lumière des différentes tables relatives aux différentes constantes de formations des complexes citées dans la littérature, nous constatons que le fer (II) ne peut former qu'un seul complexe ($FeSO_4$) en milieu suffisamment concentré en sulfate. L'équilibre de formation de ce complexe est donné par la réaction ci-dessous:



III.1.1.2.1 Etude des complexes du fer dans un milieu sulfate

Le fer (II) demeure l'élément instable en solution aqueuse, vu sa transformation rapide en Fe^{3+} en contact de l'oxygène de l'air. Dans un milieu suffisamment concentré en ions sulfate, l'équilibre de formation de complexe du fer est donné comme suit:



Dont la constante de formation est: $\beta_1 = \frac{[FeSO_4]}{[Fe^{2+}][SO_4^{2-}]} = 10 \quad (*)$

En tenant compte de la réaction de complexation (1), on peut exprimer la concentration totale en fer (II) en fonction de la concentration des différentes espèces complexées et non complexées. L'équation de conservation de masse en fer(II) en milieu sulfate s'écrit alors comme suit :

$$Fe(II)_{Tot} = C = [Fe^{2+}] + [FeSO_4] \quad \text{eq. III.1}$$

D'après (*), on peut écrire:

$$Fe(II)_{Tot} = C = [Fe^{2+}] + \beta_1 [Fe^{2+}][SO_4^{2-}] \quad \text{eq. III.2}$$

$$Fe(II)_{Tot} = C = [Fe^{2+}](1 + \beta_1[SO_4^{2-}]) \quad \text{eq. III.3}$$

A partir de l'équation (3), on peut déterminer:

-La concentration en ions $[Fe^{2+}]$ libres dans la solution :

$$[Fe^{2+}] = \frac{C}{1 + \beta_1[SO_4^{2-}]} \quad \text{eq. III.4}$$

-La concentration de l'espèce complexée dans le milieu :

$$[FeSO_4] = \frac{C\beta_1[SO_4^{2-}]}{1 + \beta_1[SO_4^{2-}]} \quad \text{eq. III.5}$$

On obtient ainsi, le diagramme de répartition de l'espèce fer dans un milieu sulfate en fonction $pSO_4 = -\text{Log}[SO_4^{2-}]$

La figure III.1 suivante présente le diagramme de répartition des complexes du fer dans un bain sulfate.

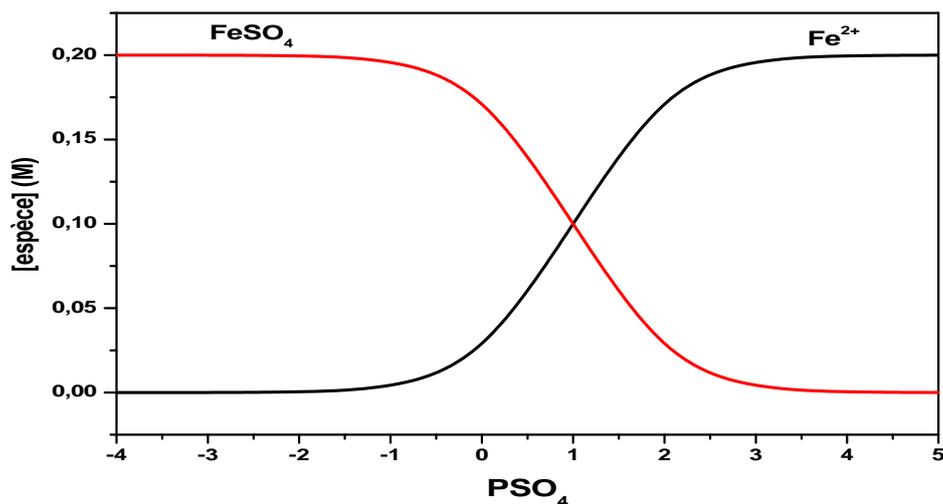


Figure III.1: Distribution des complexes de fer en milieu sulfate

Ce diagramme met en évidence qu'une seule espèce complexée de l'ion Fe^{2+} en milieu sulfate. Il est important de noter que la complexation de ce cation métallique dépend fortement de la concentration en SO_4^{2-} dans la solution. En effet, la complexation de l'ion Fe^{2+} est très favorisée pour de faibles valeurs en pSO_4 , c'est-à-dire pour des concentrations élevées en ion sulfate. Alors que pour des faibles concentrations en ions sulfate, (pSO_4 élevée), le fer existe essentiellement sous forme de cation métallique libre Fe^{2+} .

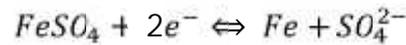
Le bain d'électrolyse que nous avons utilisé pour l'électrodéposition de fer est caractérisé par une valeur de pSO_4 de 0.096. A travers le diagramme précédent, on peut aisément évaluer la concentration ou le pourcentage des différentes espèces du fer (II). Le tableau III.1 suivant illustre les différents résultats obtenus.

Tableau III.1 : Pourcentage des espèces présentes dans un bain sulfate pour une valeur de pSO_4 de 0.096

Espèces	$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeSO}_4]}$	$\frac{[\text{FeSO}_4]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeSO}_4]}$
Pourcentage (%)	20	80

- **Les potentiels d'équilibre thermodynamique des couples redox**

A l'issue des résultats obtenus de l'étude de la spéciation précédente, on peut dire que l'espèce majoritairement présente en solution est: FeSO_4 . A priori, cette espèce correspondra à l'espèce électroactive lors de l'électrodéposition du fer. Par conséquent le processus du dépôt de fer sera basé sur la réaction électrochimique suivante :



Le potentiel d'équilibre thermodynamique du système considéré est donné par la relation de Nernst (eq. III.6).

$$E_{FeSO_4/Fe} = E^0_{FeSO_4/Fe} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[FeSO_4]}{[SO_4^{2-}]} \quad \text{eq. III.6}$$

D'autre part on a: $Fe^{2+} + e^- \rightleftharpoons Fe$ $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0.49V/ENH$

Le potentiel d'équilibre thermodynamique correspondant à cette réaction est donné par l'équation (7) suivante:

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.06}{2} \log [Fe^{2+}] \quad \text{eq. III.7}$$

Sachant qu'à l'équilibre, on peut écrire: $E_{FeSO_4/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}$

On aura donc $E^0_{FeSO_4/Fe} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[FeSO_4]}{[SO_4^{2-}]} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.06}{2} \log [Fe^{2+}]$

$$E^0_{FeSO_4/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[SO_4^{2-}][Fe^{2+}]}{[FeSO_4]} \quad \text{eq. III.8}$$

$$E^0_{FeSO_4/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{\beta_1} \quad \text{eq. III.9}$$

En remplaçant l'équation (11) dans l'équation (6), on aura alors:

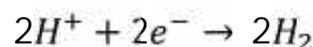
$$E_{FeSO_4/Fe} = E^0_{Fe^{2+}/Fe} + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{\beta_1} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[FeSO_4]}{[SO_4^{2-}]} \quad \text{eq. III.11}$$

$$E_{FeSO_4/Fe} = -0.47 V/ENH = -0.72V/ECS$$

Avec: $[SO_4^{2-}] = 0.8 M$

$[FeSO_4] = 0.167 M$

Etant donné que le pH du bain d'électrolyse est acide, l'électrodéposition du fer sera fortement accompagnée par la réduction des ions H^+ (évolution de l'hydrogène) selon la réaction ci-dessous :



Le potentiel d'équilibre thermodynamique du couple H^+/H_2 est donné par la relation de Nernst (eq. III.12).

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

voir la relation
eq. III.12

pH = 2, on aura alors:

$$E_{H^+/H_2} = -0.12 \text{ V/ENH} = -0,36 \text{ V/ECS}$$

La figure (III.2) schématise l'échelle des potentiels d'équilibre thermodynamiques relatifs au système étudié.

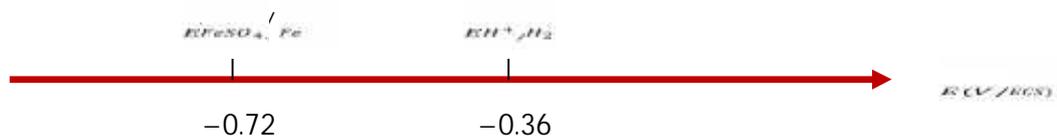


Figure III.2 : Echelle des potentiels d'équilibre thermodynamiques

Il ressort de la figure III.2 que le dégagement d'hydrogène est un processus parasite inévitable au cours de l'électrodéposition du fer (II).

III.1.1.3 Domaine de stabilité des espèces électro active en fonction du pH

En milieu aqueux, certaines espèces sont stables tandis que d'autres subissent une forme de dégradation « la corrosion », c'est pour cela lorsque il s'agit d'un processus d'électrodéposition d'un métal ou d'alliages métalliques, il est toujours intéressant de tracer au préalable le diagramme Pourbaix correspondant aux éléments à déposer. Ce diagramme permet de mieux prévoir la stabilité des espèces électro-actives en fonction du potentiel et de pH.

III.1.1.3.1 Diagramme E-pH du fer

Après avoir identifié les espèces électro-actives présentes dans le bain d'électrolyse, nous allons nous intéresser dans les paragraphes suivants à l'étude de la stabilité des ces espèces en fonction du pH. Pour se faire, on se propose de tracer le diagramme de Pourbaix (E-pH) du système Fe/H₂O à 25°C. Les espèces à prendre en considération sont :



La concentration totale en élément dissous est fixée à une valeur constante :

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0.2M$$

Pour Tracé ce diagramme, il est important de toujours commencer par déterminer les valeurs de pH qui vont induire la précipitation de certains espèces. Dans notre cas, il nous faut considérer deux équilibres de précipitation:



Le pH du début de précipitation des deux hydroxydes du fer se détermine de la manière suivante :

- **pH de début de précipitation de $Fe(OH)_2$**

$$Ks(Fe(OH)_2) = [OH^-]^2 [Fe^{2+}] \quad eq. III.13$$

$$[OH^-]^2 = \frac{Ks}{[Fe^{2+}]} \quad eq. III.14$$

$$pH = 14 + \log \sqrt{\frac{Ks}{[Fe^{2+}]}} \quad eq. III.15$$

$$PH = 6.84$$

- **pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$**

$$Ks(Fe(OH)_3) = [OH^-]^3 [Fe^{3+}] \quad eq. III.16$$

$$[OH^-]^3 = \frac{Ks}{[Fe^{3+}]} \quad eq. III.17$$

$$pH = 14 + \log \sqrt[3]{\frac{Ks}{[Fe^{3+}]}} \quad eq. III.18$$

$$PH = 1.56$$

Les domaines d'existence des espèces du fer en fonction du pH sont représentés sur les échelles suivantes:

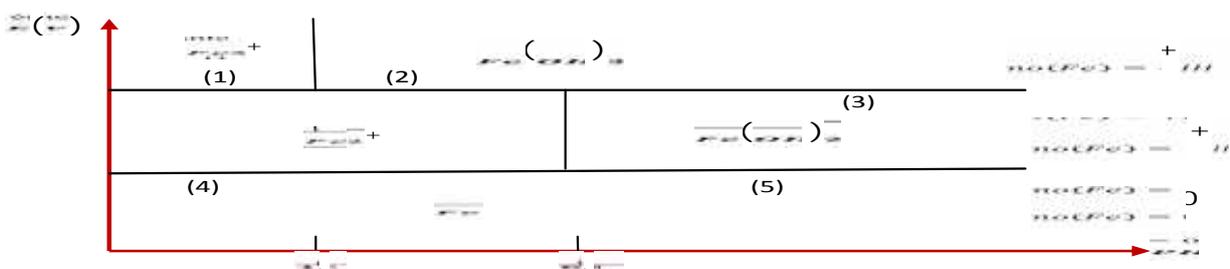


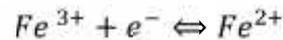
Figure III.3 : Diagramme E-pH préliminaire de fer

Etude des droites $E = f(\text{pH})$:

a- Les Droites de fer

➤ **Droite 1: Fe^{3+}/Fe^{2+}**

Pour $\text{pH} = 1.5$



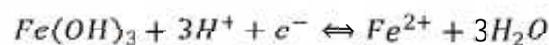
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0.77 + \frac{0.06}{2} \log \frac{0.2}{0.2}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = \mathbf{0.77V/ENH}$$

➤ **Droite 2: $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$**

Pour $1.5 < \text{pH} < 6.8$



$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]}$$

Calculons : $E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0$

Pour $\text{pH} = 1.5$, on a $E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, donc, on peut déterminer la valeur du potentiel standard apparent du couple $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ car dans les deux réactions, le fer passe d'un degré d'oxydation +3 au degré d'oxydation +2.

$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

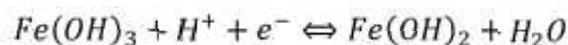
$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]} = 0.77$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^0 = \mathbf{0.99V/ENH}$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = \mathbf{1.04 - 0.18 \text{ pH}}$$

➤ **Droite 3: $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$**

Pour $\text{pH} > 6.8$



$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 + 0.06 \log [H^+]$$

Calculons: $E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0$

A pH = 6.8, on a $E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}$, ce qui permet d'évaluer le potentiel standard apparent du couple $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$.

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 + 0.06 \log[H^+] = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 + 0.06 \log[H^+] = 0,77$$

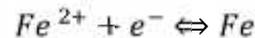
$$E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^0 = 1,19/ENH$$

$$E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}} = 1,19 - 0,06 pH$$

eq. III.21

➤ Droite 4: Fe^{2+}/Fe

Pour pH = 6.8



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

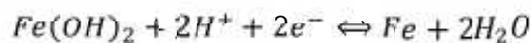
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -0.44 + \frac{0.06}{2} \log 0.2$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.46V/ENH$$

eq. III.22

➤ Droite 5: $Fe(OH)_2/Fe$

Pour pH = 6.8



$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 + \frac{0.06}{2} \log[H^+]^2$$

$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 - 0.06 pH$$

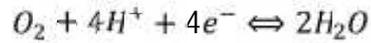
Calculons : $E_{Fe(OH)_2/Fe}^0$

Pour pH = 6.8, on a $E_{Fe(OH)_2/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}$ donc, on peut déterminer la valeur de potentiel standard apparent du couple $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ (car dans les deux réactions le fer passe d'un degré d'oxydation +2 ou degré d'oxydation 0

$$E_{Fe(OH)_2/Fe}^0 = 0.42 - 0.06 \log[H^+] = -0,052V/ENH$$

$$E_{Fe(OH)_2/Fe} = -0.052 - 0.06 pH$$

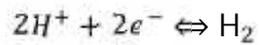
eq. III.23

b- Les Droites de solvant➤ 1) Droite O_2/H_2O 

$$E_{O_2/H_2O} = E_{O_2/H_2O}^0 - 0.06pH$$

$$E_{O_2/H_2O} = 1.23 - 0.06pH$$

eq. III.24

➤ 2) Droite H^+/H_2 

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 - 0.06pH$$

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

eq. III.25

Les différentes équations établies précédemment nous permettent de tracer le diagramme de Pourbaix relatif au fer. La figure III.3 illustre le diagramme obtenu.

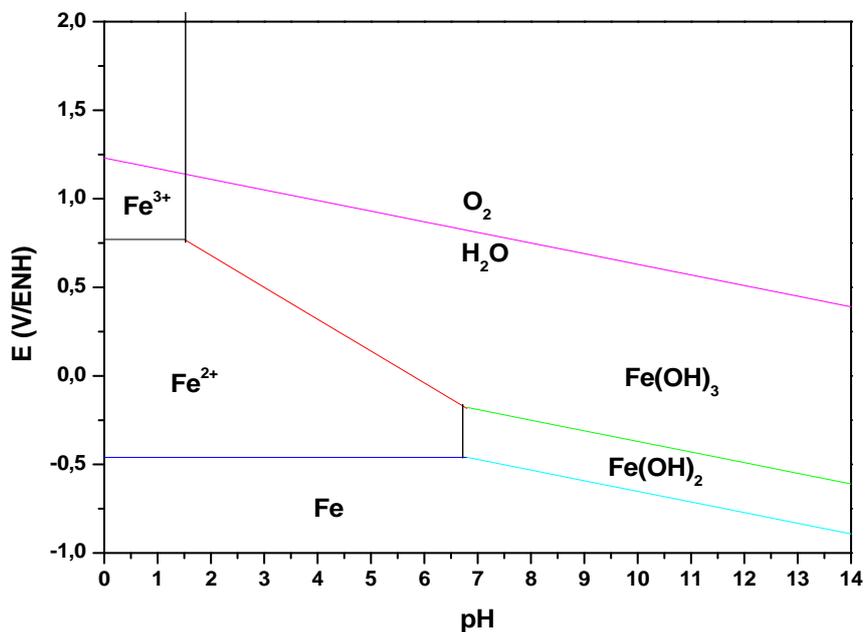


Figure III.4 : Diagramme E-pH de fer à 25°C

D'après ce diagramme, on constate que pour des valeurs de pH ≥ 2 , l'oxygène dissous oxyde les ions Fe^{2+} en Fe^{+3} , il serait donc indispensable d'introduire les sels du fer dans le bain d'électrolyse après la désaération de ce dernier.

III.1.1.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué une étude thermodynamique du bain d'électrolyse permettant la synthèse des couches minces du fer. Le tracé de diagramme de la spéciation de l'élément fer en fonction de pSO_4 nous a permis de visualiser la répartition des différentes espèces complexées et non complexée. Elle nous a permis également d'évaluer la concentration des différentes espèces pour une valeur de pSO_4 donnée. L'espèce électroactive a été également mise en évidence. Par la suite le tracé du diagramme E-pH du fer nous permis non seulement de visualiser le domaine de stabilité des différentes espèces en fonction du pH mais aussi d'effectuer un choix de pH de la solution d'électrolyse à utiliser pour l'électrodéposition du fer.

III.1.2 Etude électrochimique de la cinétique de dépôt du fer

III.1.2.1 Introduction

Nous envisageons dans les paragraphes suivants d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de fer ainsi que sur les propriétés morphologiques et structurales des couches minces du fer. Etant donné que la réduction des ions Fe^{2+} s'effectue à des potentiels plus cathodiques et que le pH de la solution est suffisamment acide, donc le processus d'évolution de l'hydrogène constitue une réaction secondaire inévitable au cours de l'électrodéposition du fer. Donc, il n'est pas possible de séparer la réduction des espèces métalliques de la réaction d'évolution de l'hydrogène. Il serait alors intéressant d'étudier cette réaction séparément afin de mieux caractériser la cinétique du dépôt du fer. Pour ce faire, nous avons effectué au préalable une étude voltampérométrique de l'électrolyte support seul en faisant varier certains paramètres.

III.1.2.2 Effet de l'acide tartrique sur la réduction de l'électrolyte support

L'étude de la réaction de réduction des ions H^+ dans l'électrolyte support permet dans un premier temps de caractériser la réaction d'évolution de l'hydrogène en étudiant l'influence de l'acide tartrique sur cette réaction. Pour cela, nous avons effectué une étude voltampérométrique via une électrode à disque tournant. Notons que cette étude a été menée sur deux embouts différents en présence et en absence de l'acide tartrique. La vitesse de

balayage est fixée à 20 mV/s tandis que la vitesse de rotation de l'électrode est réglée à 250 rpm.

III.1.2.2.1 Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en absence de l'acide tartrique

A. Electrode en carbone vitreux

La figure III.5 présente les voltammogrammes relatifs à la réduction des ions H^+ obtenus sur la surface d'une électrode tournante en carbone vitreux en contact avec un bain sulfate, en absence d'additif.

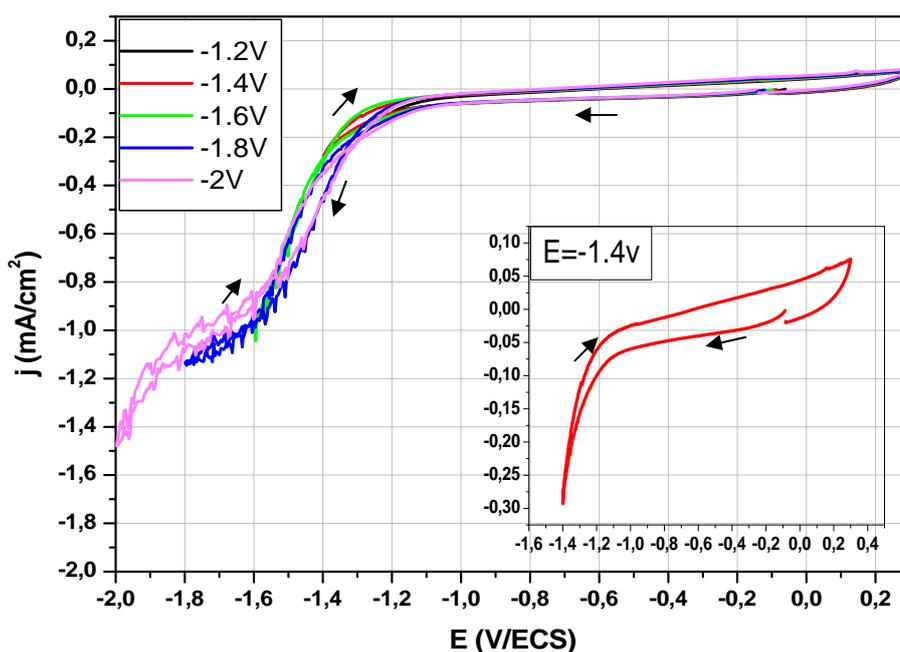


Figure III.5 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs potentiels cathodiques sur une électrode en carbone vitreux, en absence d'acide tartrique ; $pH = 2$, $v_b = 20mV/s$, $w = 250 rpm$

En partant d'un potentiel d'abandon ($E_{pco} = -0.1/ECS$) et en balayant vers des potentiels cathodiques, on note un très faible courant cathodique de l'ordre $-0.05mA/cm^2$ qui apparaît dès les premiers instants d'imposition du potentiel, ce courant peut être considéré comme étant un courant parasite, qui est dû probablement à la présence d'impuretés sur le substrat. À partir d'un potentiel de $-1 V/ECS$, on enregistre un courant notable. Ce courant est attribué à la réduction des protons. De plus, on constate qu'au fur et à mesure que le potentiel de la borne cathodique augmente, la densité de courant augmente. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que la réduction des ions H^+ est consécutive à forte tension cathodique. Ce comportement se traduit par de fortes fluctuations sur les courbes voltampérométriques.

B. Electrode en platine

La figure III.6 présente les voltammogrammes de la réduction des ions H^+ dans un bain sulfate obtenus sur la surface d'une électrode tournante en platine, en absence d'additif. La vitesse de balayage est fixée à 20mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm.

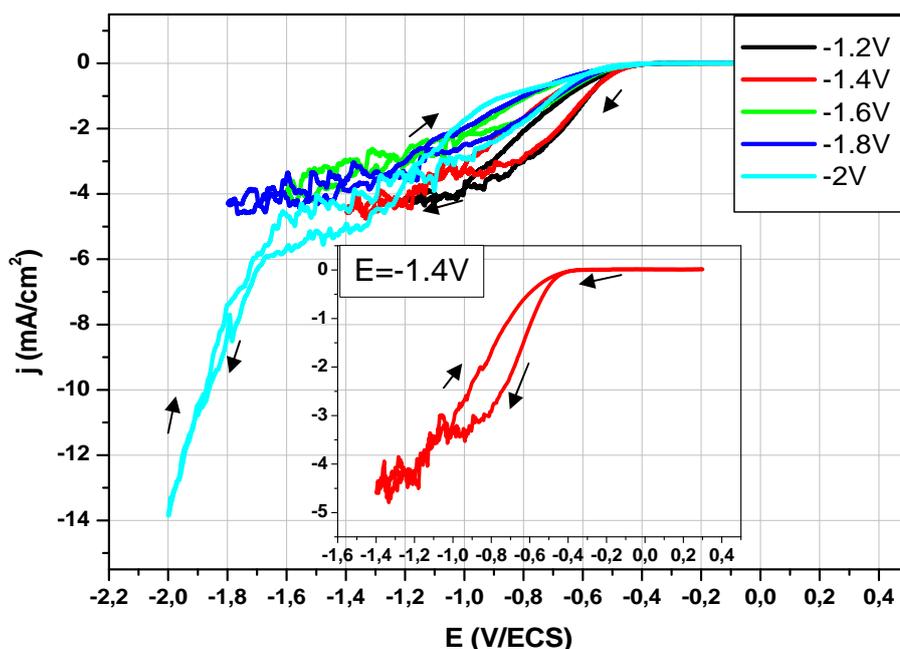


Figure III.6 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs potentiels cathodique sur une électrode en platine, en absence d'acide tartrique, $pH = 2$, $v_b = 20mV/s$, $w = 250 rpm$

Les résultats obtenus indiquent que la réduction des ions H^+ sur le platine débute à partir d'un potentiel au alentour de $-0,4 V/ECS$ et cela pour les différentes bornes cathodiques. Par ailleurs, on note que la densité de courant est pratiquement constante pour les bornes cathodiques allant de $-1,2$ vers $-1,8V/ECS$. Dans cette gamme de potentiel, les courbes obtenues sont caractérisées par la présence d'un palier de diffusion. Ce dernier est dû probablement à la réduction des ions H^+ . Par contre à un potentiel de $-2V/ECS$, le palier de diffusion est moins prononcé. Ce dernier est suivi d'une augmentation considérable de la densité de courant, cette augmentation rapide de densité de courant à $-1,6V/ECS$ peut être attribuée à la réduction des ions H^+ auquel il s'ajoute celle de la réduction de l'eau. Comparativement, aux courbes obtenues sur le carbone vitreux. Nous constatons que la surtension de réduction d'hydrogène est plus faible sur le platine. En effet, ce dernier est

connu pour être un catalyseur pour la réaction du dégagement de l'hydrogène. Nos résultats sont en accord avec ceux cités dans la littérature [2].

Pour mieux illustrer l'effet de la nature de l'électrode sur la réduction des ions H^+ , nous avons représenté sur la figure III.7 les voltammogrammes relatifs à l'électrolyte support obtenus sur les deux types d'électrode et cela pour une seule borne cathodique de $-1,6$ V/ECS.

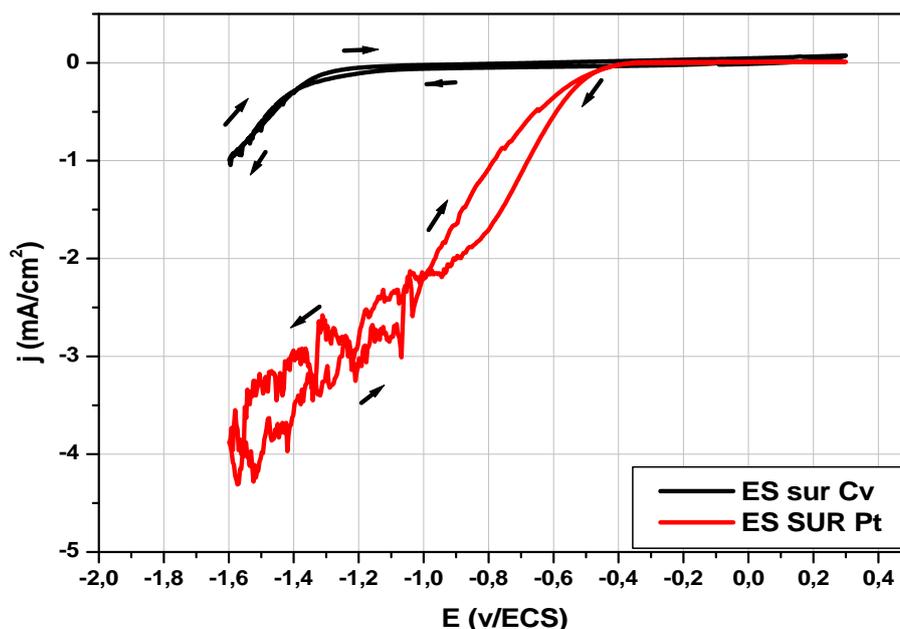


Figure III.7 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène sur différents substrats: carbone vitreux et platine ; $pH = 2$, $v_b = 20mV/s$, $w = 250$ rpm

Cette courbe met bien en évidence l'effet de la nature du substrat sur la réaction d'évolution de l'hydrogène. On note en effet, que la densité de courant enregistrée sur le carbone vitreux est moins importante que celle obtenue sur le platine. De plus, on remarque que les fluctuations sont plus prononcées sur la platine que sur le carbone vitreux. Ceci laisse à suggérer que la réaction d'évolution de l'hydrogène est très rapide sur le platine. Ce qui a permis par conséquent d'enregistrer une faible surtension de réduction sur cette électrode. Il ressort donc, de cette étude que le processus de décharge des protons s'effectue plus facilement sur le platine que sur le carbone vitreux. Car ce dernier est connu comme étant un inhibiteur pour la réaction d'évolution d'hydrogène même à des valeurs de potentiel très négatives [3]. On peut dire alors, que la HER est très sensible à la nature de substrat.

III.1.2.2.2 Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en présence de l'acide tartrique

En vue de mettre en évidence l'influence d'acide tartrique sur l'évolution de l'hydrogène, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réduction des ions H^+ dans un bain sulfate sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations en acide tartrique. Notons que la force ionique de la solution électrolytique est restée constante pour les différentes concentrations utilisées. Cette série d'essai est réalisée pour une borne cathodique fixe de $-1,6$ V/ECS. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.8.

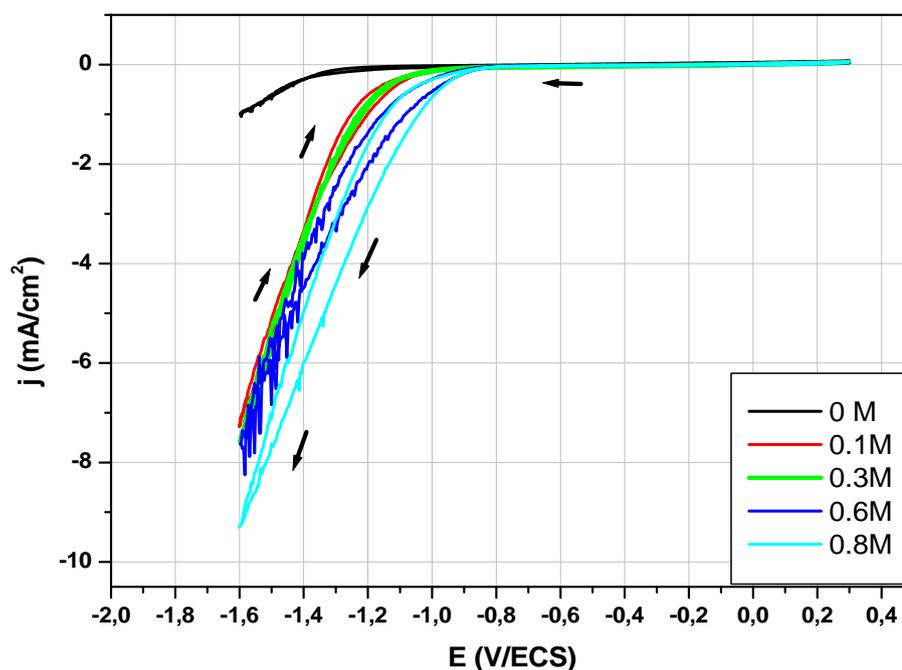
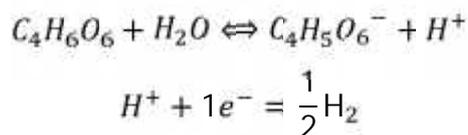


Figure III.8 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène pour plusieurs concentration en acide tartrique ($C_4H_6O_6$) ; $pH = 2$, $E = -1,6$ V/ECS,

$$v_b = 20 \text{ mV/s}, w = 250 \text{ rpm}$$

Les résultats obtenus indiquent que la réduction des ions H^+ est très sensible à la présence de l'acide tartrique dans le bain d'électrolyse. On note en effet, que le potentiel de décharge des ions H^+ est déplacée vers des potentiels anodiques comparativement aux résultats obtenus en absence de l'acide tartrique, ce décalage de potentiel est très prononcé pour une concentration élevée en cet additif (0,8 M). En effet, le courant cathodique apparaît à partir de $-0,7$ V/ECS pour une concentration de 0,8 M alors qu'en absence de cette acide; le courant n'apparaît qu'à partir de $-0,8$ V/ECS. Il est important de noter que les

courbes obtenues révèlent également une augmentation notable de la densité de courant en présence de l'acide tartrique dans le bain d'électrolyse et cela pour les différentes concentrations utilisées. Ce comportement est sûrement dû à la décharge additionnelle des ions H^+ provenant de cet acide selon la réaction suivante :



III.1.2.3 Analyse voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer

L'électrodéposition du fer n'a fait l'objet que d'un certain nombre d'articles comparativement à sa dissolution, car malgré ses propriétés magnétiques et mécaniques intéressantes, un dépôt de fer pur ne présente pas d'intérêt pratique vu son oxydation facile en contact de l'oxygène de l'air. Par contre, il constitue un élément incontournable qui rentre dans la constitution de la plupart des alliages magnétiques doux et durs destiné aux nouvelles technologies d'enregistrement magnétique.

Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier la cinétique de dépôt de l'élément fer. Plus précisément, nous allons mettre en évidence l'effet de certains paramètres sur le processus de dépôt de cet élément. Pour se faire, nous avons effectué une étude cinétique via une électrode à disque tournant.

III.1.2.3.1 Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer en absence de l'acide tartrique

A. Electrode en carbone vitreux

a. Effet de la borne cathodique

La figure III.9 présente les voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer obtenus sur une électrode à disque tournant en carbone vitreux en contact avec une solution de sulfate du fer en absence de l'acide tartrique. Notons que la vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s et que cette série de mesure a été faite à plusieurs potentiels cathodiques.

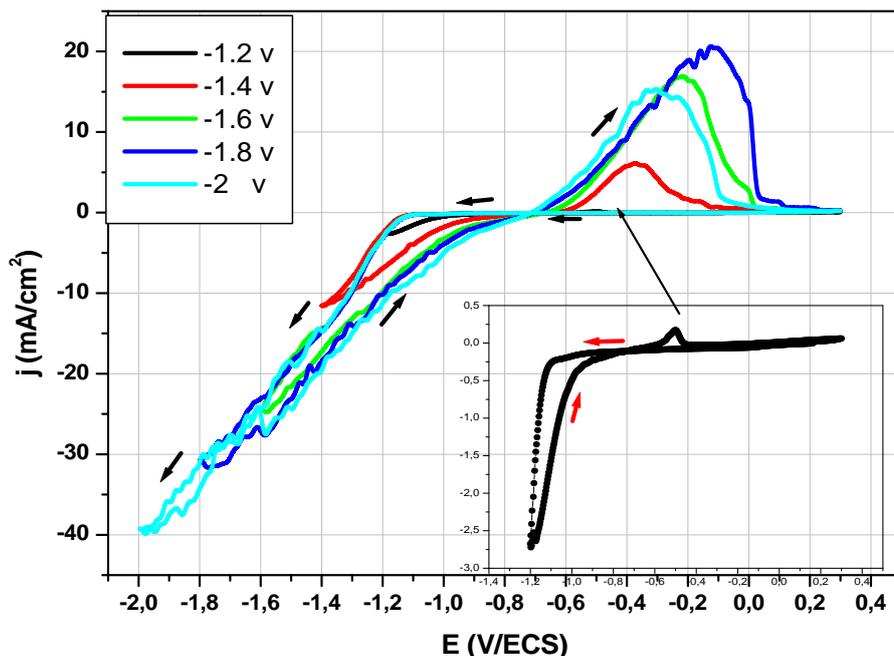


Figure III.9 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer pour différentes bornes cathodiques et en absence de l'acide tartrique ; $pH = 2$ $v_b = 20mV/s$, $w = 250 rpm$,

En partant d'un potentiel d'abandon ($E_{eq} = 0.15 V/ECS$) et en balayant vers des potentiels plus cathodiques, on note un courant cathodique qui apparaît à partir de $-1,1 V/ECS$. Cette étape correspond probablement au dépôt des premiers germes du fer. Au fur et à mesure que le potentiel de la borne cathodique augmente, la densité de courant croît. Ce qui indique que la vitesse de dépôt est conséquente à des potentiels plus cathodiques. Dans cette zone de potentiel, on enregistre également des fluctuations sur les courbes, ces dernières sont la conséquence du dégagement d'hydrogène.

Au balayage retour, le fer continue à se déposer avec une surtension plus faible (le fer se dépose plus facilement sur lui-même que sur le carbone vitreux). L'oxydation du fer commence à partir d'un potentiel de $-0,65V/ECS$. On constate également une augmentation de la hauteur du pic d'oxydation avec l'augmentation du potentiel imposé. Il est important de noter que les pics de dissolution s'élargissent et se déplacent vers des potentiels plus électropositifs. Ce comportement s'explique principalement par l'augmentation de la vitesse de dépôt du fer à des potentiels cathodiques. A cet effet, la quantité du fer va augmenter d'avantage dans cette gamme de potentiel. A travers ces résultats, on peut dire que le dépôt de fer s'effectue à des potentiels plus cathodiques.

b. Effet de la vitesse de balayage

Afin de mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition du fer, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques sur une électrode en carbone vitreux en contact d'une solution de sulfate de fer à différentes vitesses de balayage sans acide tartrique. Les résultats obtenus sont schématisés sur la figure III.10.

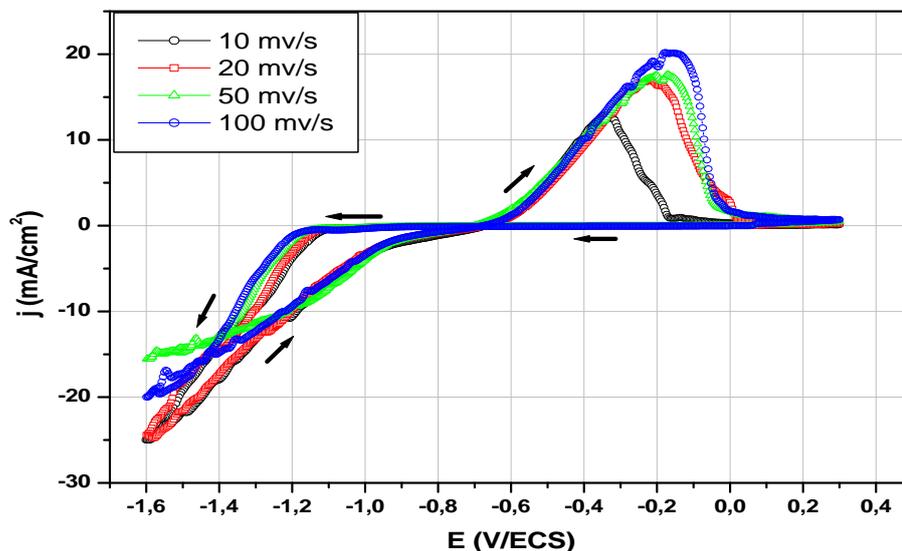


Figure III.10 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer pour différentes vitesses de balayage ; $pH = 2$, $w = 250$ rpm,

D'une manière générale, les voltammogrammes obtenus révèlent la même allure et cela pour les différentes vitesses de balayage utilisées. On note en revanche une légère différence de la densité de courant enregistrée et une variation notable de la hauteur du pic de dissolution. En effet, pour de faibles vitesses de balayage (10 et 20 mV/s), la densité de courant est pratiquement la même. Parallèlement, on note dans la partie anodique correspondante que l'intensité du pic d'oxydation augmente. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la quantité du dépôt engendrée probablement le ralentissement de la réaction d'évolution d'hydrogène. Au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente, on observe une légère diminution de la densité de courant. De plus, les pics d'oxydation correspondant s'élargissent et augmentent d'intensité. Ce comportement est en bon accord avec l'hypothèse qu'on avait avancée précédemment où on avait attribué l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution à la faible vitesse d'évolution d'hydrogène. Ce comportement a fait augmenter d'avantage la quantité du dépôt. Donc on peut dire, qu'à des fortes vitesses de balayage l'apport des espèces électroactives à la surface d'électrode est plus rapide. Ce qui

a entraîné par conséquent le blocage des sites actifs de la décharge du proton.

B. Electrode en platine

Pour mettre en évidence l'influence de la nature d'électrode sur la cinétique du dépôt de fer, nous avons effectué une série de mesures voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction de cet élément sur une électrode tournante munie d'un embout en platine. Notons que cette série d'essai a été effectuée dans une solution de sulfate de fer en absence d'additif et cela à différentes bornes cathodiques. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/S et la vitesse de rotation est réglée à 250 rpm. La figure III.11 montre les différents voltammogrammes enregistrés.

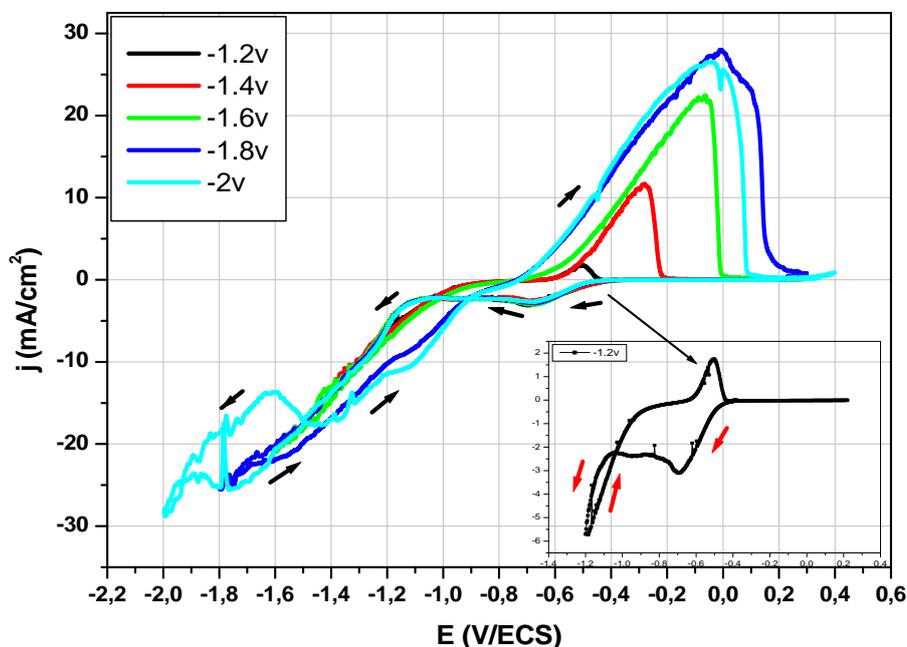


Figure III.11 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer pour différentes bornes cathodiques sur un embout en platine ; $pH = 2$ $v_b = 20mV/s$, $w = 250 rpm$

En partant d'un potentiel à circuit ouvert et en balayant vers des potentiels cathodiques, on enregistre une légère augmentation de la densité de courant à partir d'un potentiel de -0,4V/ECS et qui est suivie d'un palier de diffusion dans la zone de potentiel allant de -0,6 à -1,19V. Cette étape correspond probablement à la décharge des ions H^+ . Cette zone de potentiel est très semblable à celle correspondante à l'étude de l'électrolyte support faite sur le platine (**Fig. III.6**) où on avait constaté que la cinétique d'évolution d'hydrogène sur le platine est caractérisée par la présence d'un palier de diffusion dans cette gamme de potentiel.

A partir d'un potentiel de -1,2 V/ECS, on note une augmentation rapide de la densité de courant dont la valeur augmente avec le potentiel de la borne cathodique. Ce qui correspond probablement à la réduction des ions Fe^{2+} et également à la réduction du proton.

Au balayage retour ; le croisement des courbes observé au balayage aller et retour est signe d'un processus de nucléation sur l'électrode tournante en platine. Dans ce cas, on enregistre une surtension cathodique, ce qui pourrait être attribuée au changement de l'état de surface de l'électrode et également à la nucléation du fer.

Dans la partie anodique des voltammogrammes, on note la présence d'un pic de dissolution, attestant la présence du dépôt de fer lors du balayage cathodique. Cependant, l'intensité de ce pic évolue considérablement en fonction du potentiel de la borne cathodique. En effet, le pic de dissolution s'élargie et augmente d'intensité lorsque le potentiel imposé augmente. Cette évolution pourrait s'expliquer par l'augmentation de la vitesse de dépôt du fer. Ce qui conduit par conséquent à l'augmentation de la quantité du fer déposée. De plus, on note que les pics obtenus à des potentiels très cathodiques (-1,8V et -2V) ont tendance à avoir deux structures différentes. En effet, dans de telles conditions, on fait apparaître sur les pics des épaulements. Ces derniers sont vraisemblablement dû à l'insertion de l'hydrogène dans le fer, qui pourrait donner naissance à des hydroxydes et des oxydes de fer. Il est important de signaler que ce phénomène n'a pas été observé sur l'électrode en carbone vitreux. Ceci est évident vu que le platine favorise d'avantage le dégagement de l'hydrogène.

A partir de ces résultats, on peut dire que le dépôt du fer peut inclure des oxydes et des hydroxydes. Ceci a été signalé par plusieurs auteurs [4, 5, 6]. D'autres travaux [7,8] ont également mis en évidence la formation des oxydes et des hydroxydes durant l'électrodéposition du fer. La formation de ces espèces est la conséquence probable d'une élévation du pH interfaciale.

Pour mieux illustrer l'effet de la nature de l'électrode sur la cinétique du dépôt de fer, nous avons effectué une superposition de voltammogrammes correspondant à la réaction d'oxydoréduction du fer obtenus sur une électrode en carbone vitreux et sur une électrode en platine et cela pour une borne cathodique fixe de -1,6V/ECS. La figure III.11 schématise les deux voltammogrammes.

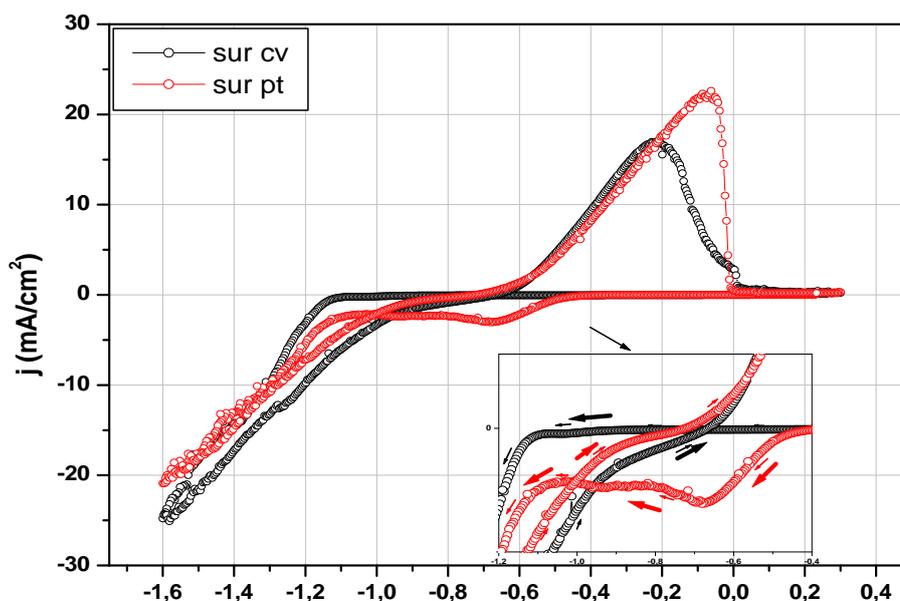


Figure III.12 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer sur différents substrat: carbone vitreux et platine, $E = -1.6\text{v}$; $\text{pH} = 2$, $v_b = 20\text{mV/s}$, $w = 250\text{rpm}$

Les voltammogrammes de la figure III.12 mettent bien en évidence l'effet du substrat sur la cinétique d'électrodéposition du fer. En effet, le voltammogramme obtenu sur le carbone vitreux révèle un pic de dissolution moins intense par rapport à celui enregistré sur le platine. De plus, le croisement de courbe à l'aller et au retour est très visible sur le platine comparativement au carbone vitreux. Ce qui signifie que la cristallisation ou la germination du fer se fait plus facilement sur le platine que sur le carbone vitreux. Ce résultat peut expliquer l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution obtenu sur le platine, engendrée probablement par l'élévation de la masse du fer déposée. De plus, nous remarquons sur les voltammogrammes que le palier de diffusion de l'hydrogène est nettement présent sur le tracé obtenu sur une électrode en platine et voir inexistant sur la volta enregistrée sur le carbone vitreux. On remarque aussi que le pic de dissolution de fer sur le platine n'est pas symétrique, par contre celui obtenu sur le carbone vitreux est très symétrique, ce qui peut s'expliquer par le fait que le fer déposé sur le platine n'est pas pur (présence d'oxydes et d'hydroxydes), engendrés essentiellement par l'évolution intense de l'hydrogène sur ce type d'électrode.

C. Evolution du rendement de dépôt du fer

Pour compléter l'étude précédente et confirmer les résultats obtenus, nous avons eu recours au calcul du rendement du dépôt de fer. Il s'agit en fait de déterminer la quantité de charge à partir des voltammogrammes obtenus à différents potentiels de la borne cathodique

et sur deux électrodes différentes (carbone vitreux et platine). Nous considérons dans ce cas que 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, appelée également charge faradique (Q_f). Le rendement sera donné par la relation:

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

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.12 ci-dessous.

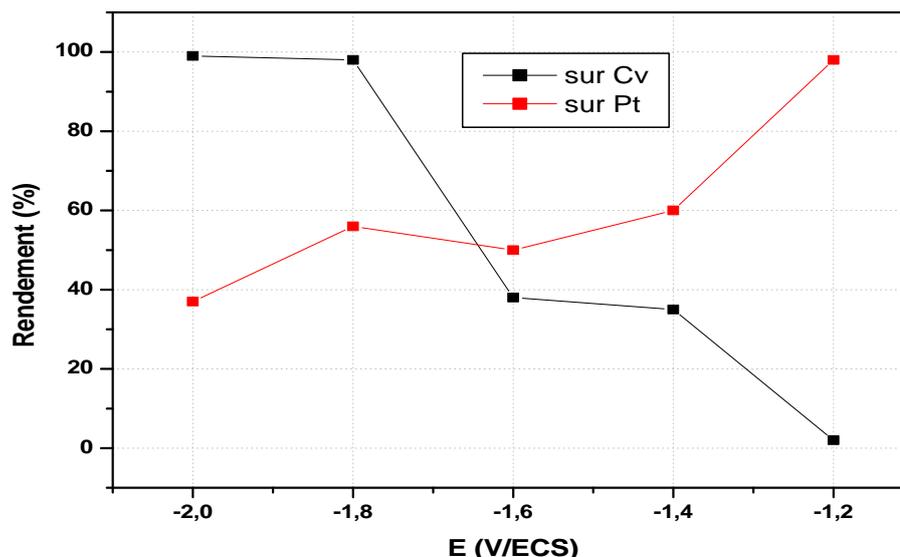


Figure III.13 : Evolution du rendement faradique du dépôt de fer sur les deux substrats a)-Cv et b)-Pt en fonction de la borne cathodique

La figure III.13 met en évidence une évolution notable du rendement du dépôt aussi bien en fonction de la nature du substrat qu'en fonction de la borne cathodique. On constate en effet, que sur le carbone vitreux, le rendement augmente quand le potentiel de dépôt tend vers des valeurs plus cathodiques. Le meilleur rendement est obtenu pour un potentiel de -2V/ECS, sa valeur est proche de 100%. Par contre sur une électrode en platine, le rendement diminue en faisant augmenter le potentiel de la borne cathodique. Ce résultat est évident, vu que sur le platine on avait constaté une évolution intense de l'hydrogène à des potentiels cathodiques au détriment du dépôt de fer. Ces résultats sont bon accord avec ceux relatifs à l'étude voltampérométrique précédente. En effet, nous avons bien précisé au paravent (**Fig.III.10**) que le dépôt de fer obtenu sur le platine peut inclure des hydroxydes ou des oxydes. De plus, on remarque que les rendements enregistrés sur les deux électrodes sont assez considérables, leurs valeurs varient entre 20 et 98 malgré l'acidité de milieu ($\text{pH} = 2$). A priori, d'après ces résultats, on peut dire que HER est pratiquement négligeable devant celle

correspondante au dépôt du fer et cela pour une solution de fer assez concentrée [9].

III.1.2.3.2 Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer en présence de l'acide tartrique

En vue de mettre en évidence l'influence de l'acide tartrique sur l'électrodéposition du fer, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du fer pour plusieurs concentrations en acide tartrique ($C_4H_6O_6$). Notons que cette série d'essais a été réalisée à différents potentiels cathodiques. Les différents voltammogrammes ainsi obtenus sont regroupés sur la figure III.14.

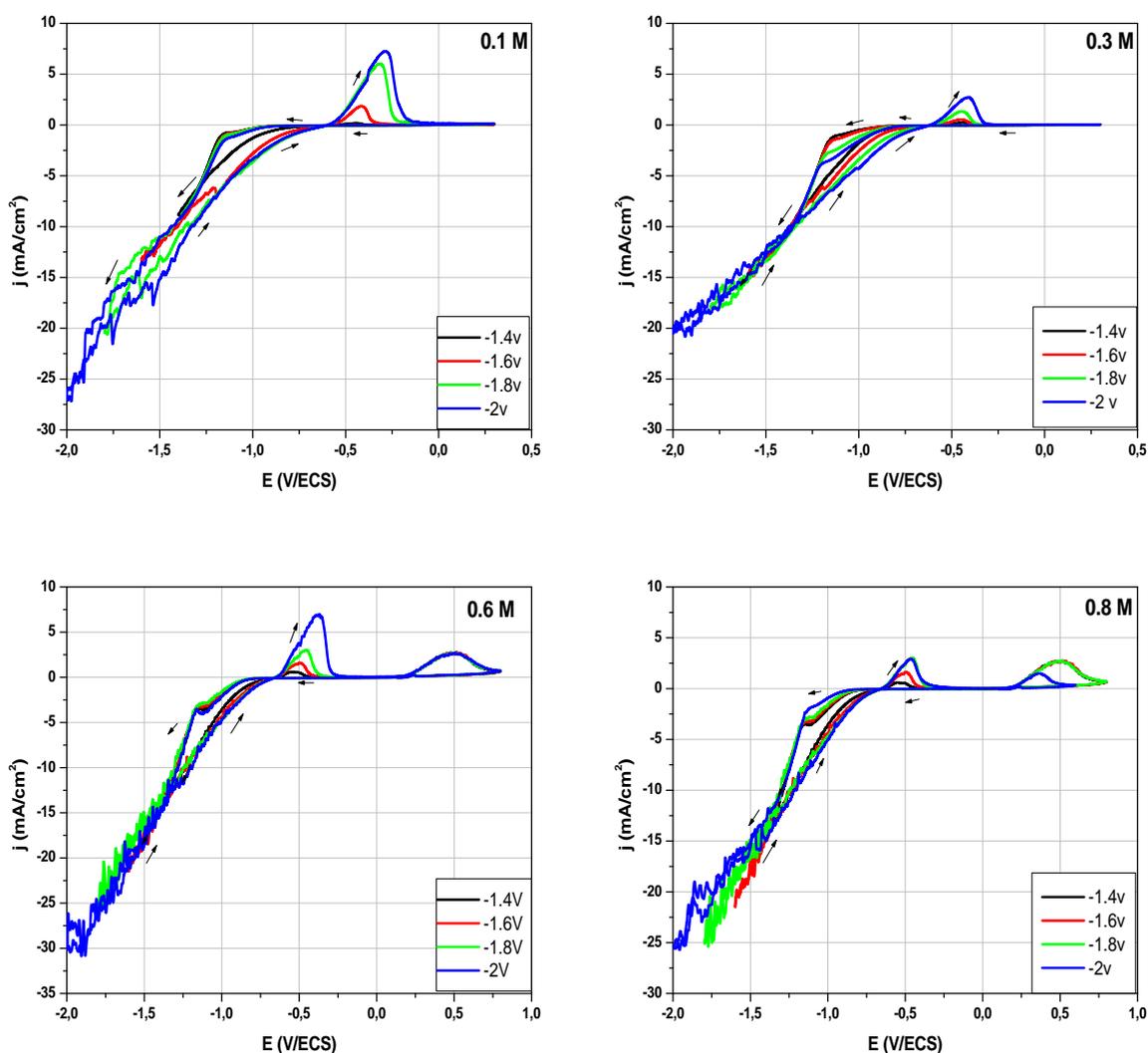


Figure III.14 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer obtenus pour plusieurs concentrations d'acide tartrique $pH = 2$, $v_b = 20mV/s$, $w = 250 rpm$

En présence de l'acide tartrique et d'une manière globale, on note que la forme des voltammogrammes change non seulement avec la concentration en additif mais aussi avec le potentiel de la borne cathodique. Il est important de constater que les densités de courant et les intensités du pic de dissolution enregistrées en présence de l'acide tartrique sont nettement inférieures à celles obtenues en absence de cet additif (**Fig. III.9**). On souligne également une légère augmentation de l'intensité du pic de dissolution en fonction du potentiel cathodique. De plus, il est important de noter que les voltammogrammes obtenus à fortes concentration en additif (0,6 et 0,8M) présentent deux pics de dissolution, attestant la dissolution de deux espèces différentes.

Pour mieux illustrer l'effet de la concentration en acide tartrique sur la cinétique du dépôt de fer, nous avons effectué une superposition de voltammogrammes pour différentes concentrations en acide tartrique et cela pour une borne cathodique fixe de -1,6 V/ECS.

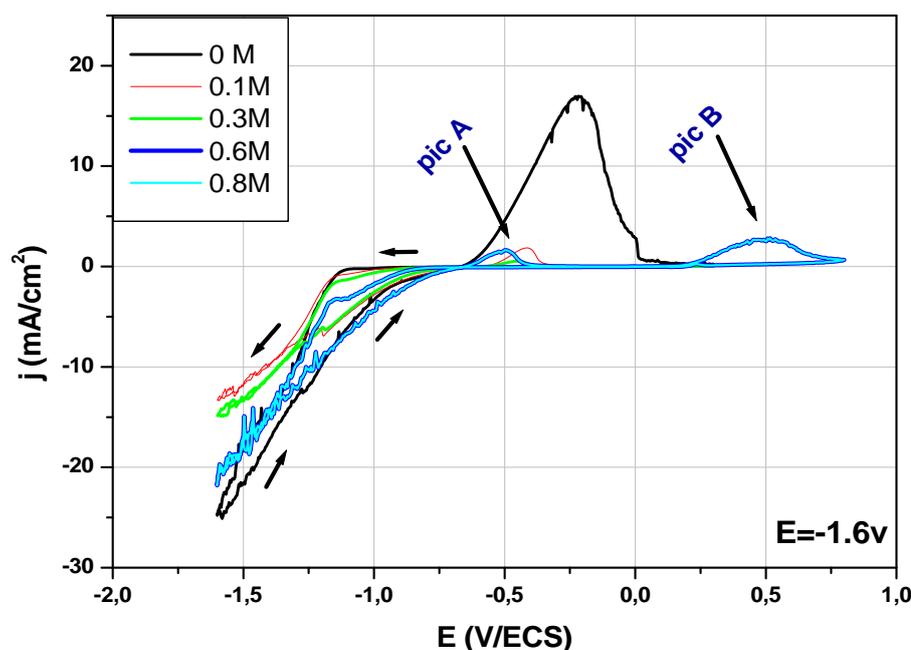


Figure III.15 : Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du fer obtenus pour plusieurs concentrations d'acide tartrique $pH = 2$, $v_b = 20mV/s$, $w = 250 rpm$, $E = -1,6V/ECS$

On peut noter sur la figure III.15 que la forme des voltammogrammes change considérablement en fonction de la concentration en acide tartrique. Au balayage aller, une faible densité de courant est observée dans le domaine de potentiel allant de -0,6V/ECS à -1,1V/ECS. Cette étape est similaire à celle observée en absence de l'acide tartrique. Elle correspond par conséquent à la réduction des ions H^+ . A partir d'un potentiel de -1,2 V/ECS

la densité de courant augmente rapidement. Si on regarde les voltammogrammes enregistrés à différentes concentrations en acide tartrique, on note que la densité de courant diminue pour les valeurs de concentrations 0,1 et 0,3 M. on note également que les voltammogrammes se décalent légèrement vers des potentiels cathodiques par rapport à celui obtenu en absence de cet additif. 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). Parallèlement, dans la partie anodique correspondante, l'intensité du pic de dissolution a considérablement diminué. Cette diminution est signe d'une faible vitesse de dépôt. Ce qui laisse à suggérer que cet acide a contribué à l'inhibition partielle du dépôt de fer. Par contre pour des concentrations de 0,6 M et 0,8 M, la densité de courant augmente et les potentiels de réduction sont décalés vers des valeurs anodiques.

Dans les voltammogramme anodique correspondante, on enregistre deux pics de dissolution (A et B). Le pic A correspond par conséquent à la dissolution du fer en tenant compte des données thermodynamiques. Quand au nouveau pic apparent B, il correspond probablement à la dissolution d'un complexe fer-acide tartrique. On peut conclure que les propriétés de cet acide sont très sensibles à sa concentration dans l'électrolyte. En effet, pour de faible concentration, on peut lui attribué un caractère tampon en s'adsorbant sur la surface d'électrode tandis que pour de fortes concentrations, il joue plutôt le rôle d'un complexant, qui peut donner naissance à d'autres espèces dans le bain d'électrolyse.

D'ailleurs, nous avons remarqué que la coloration de la solution devient de plus en plus prononcé quant la concentration en acide croit (**voir Fig. II.4**). En effet, la solution est beaucoup plus colorée pour une concentration élevée en acide (0.8M). On peut penser qu'à cette concentration, la réaction de complexation des ions Fe^{2+} est fortement favorisée.

D'une manière plus générale et à travers nos résultats expérimentaux, on peut constater que la présence de l'acide tartrique dans le bain d'électrolyse a contribué à l'inhibition partielle du dépôt de fer et de l'évolution de l'hydrogène. Par conséquent, les rendements obtenus dans de telles conditions sont nettement inférieurs à ceux obtenus en absence de cet additif. Ce qui est en accord avec les résultats de T. Shimokawa et al. [10], lors de l'électrodéposition de l'alliage FeNi. Dans cette étude, il a été constaté que l'augmentation de la concentration en acide tartrique provoque une diminution importante du rendement cathodique.

III.1.2.4 Analyse chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de fer

III.1.2.4.1 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en absence de l'acide tartrique

Après avoir mis en évidence les conditions du dépôt de fer à travers l'étude voltampérométrique, nous avons par la suite effectué plusieurs dépôts de fer à différents potentiels. Ceci dans le but de préparer des échantillons à différentes composition et d'étudier leurs propriétés morphologiques et structurales. Pour se faire nous avons effectué une série de tests chronoampérométriques à différentes bornes cathodique et pour un temps de dépôt fixe de 80 secondes. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.16.

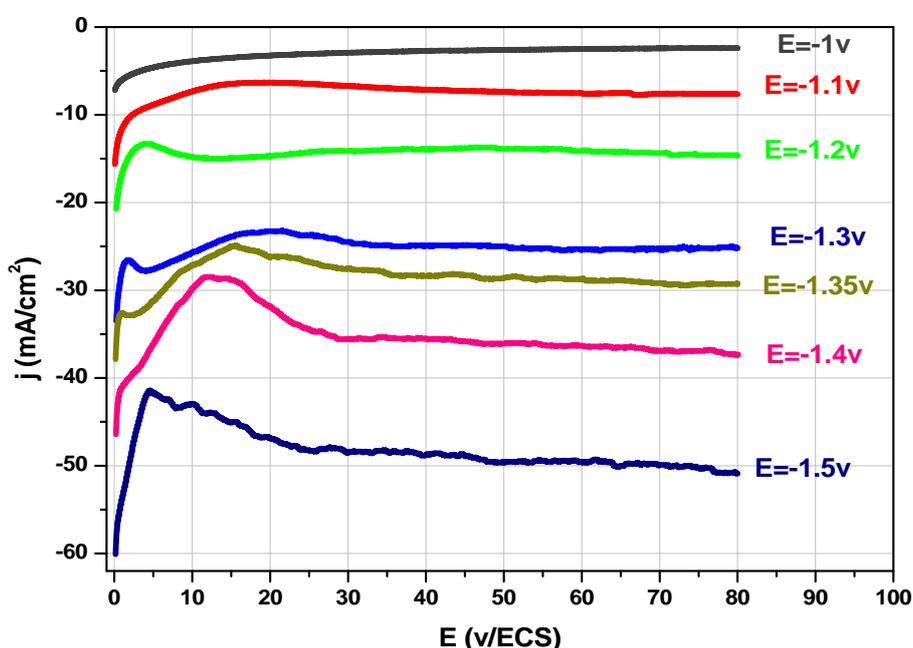


Figure III.16 : Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du fer à partir d'un bain sulfate à différents potentiels, en absence d'additifs, pH= 2, $t_{\text{dépôt}} = 80$ s

Les chronoampérogrammes de la figure III.16 montrent que la densité de courant de dépôt de fer augmente avec le potentiel de dépôt. Cette évolution de densité de courant est signe d'une augmentation de la quantité du fer déposée quand le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Ce résultat est très similaire à celui obtenu à travers l'analyse voltampérométrique où on avait constaté une augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution du fer.

Dans cette partie, nous avons également élaboré des couches minces de fer à différents temps de dépôt et pour un potentiel fixe de -1,2 V/ECS. La figure III.17 illustre les différents

chronoampérogrammes obtenus.

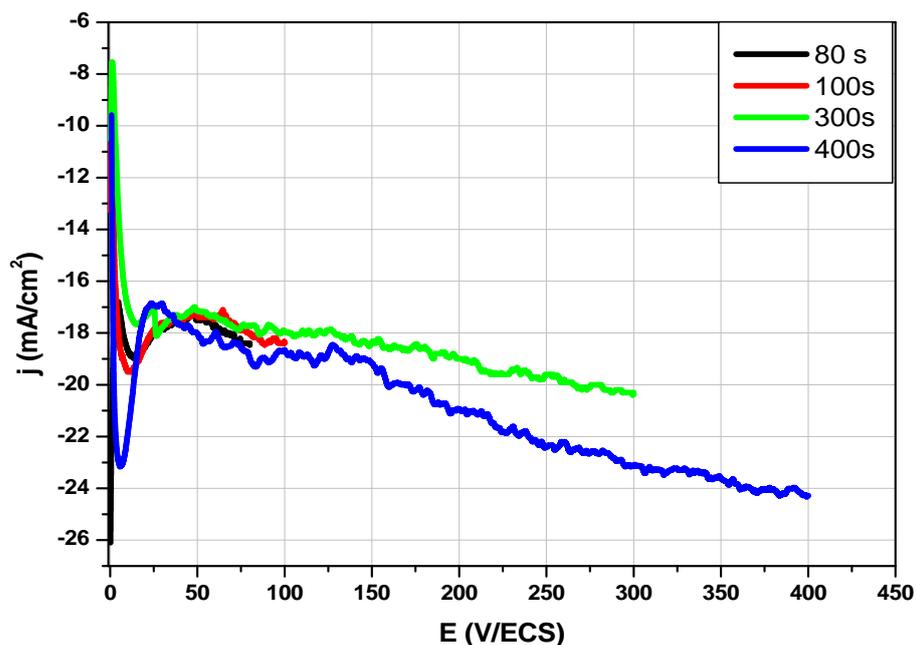


Figure III.17 : Chronoampérogrammes du dépôt de fer à plusieurs temps de dépôt; pour une borne cathodique fixe (-1.2v), pH = 2

On note sur la figure III.17 que la densité de courant enregistrée est pratiquement constante pour les différents temps de dépôt et cela est visible aux premiers stades de dépôt. Au-delà de 100s, la densité de courant augmente considérablement quand le temps croit. Cette augmentation est très prononcée pour une durée de dépôt plus longue notamment 400s. On peut expliquer cette évolution par une élévation probable de l'épaisseur de dépôt.

III.1.2.4.2 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en présence de l'acide tartrique

Afin de compléter l'étude de la cinétique du dépôt de fer en présence de l'acide tartrique, nous avons élaborés plusieurs dépôts de fer à différentes concentration en acide tartrique. Notons que cette série d'essai a été effectuée pour un potentiel de dépôt fixe de -1,3V/ECS et une durée d'électrolyse de 1200s. Les différents chronoampérogrammes obtenus sont représentés sur la figure III.18.

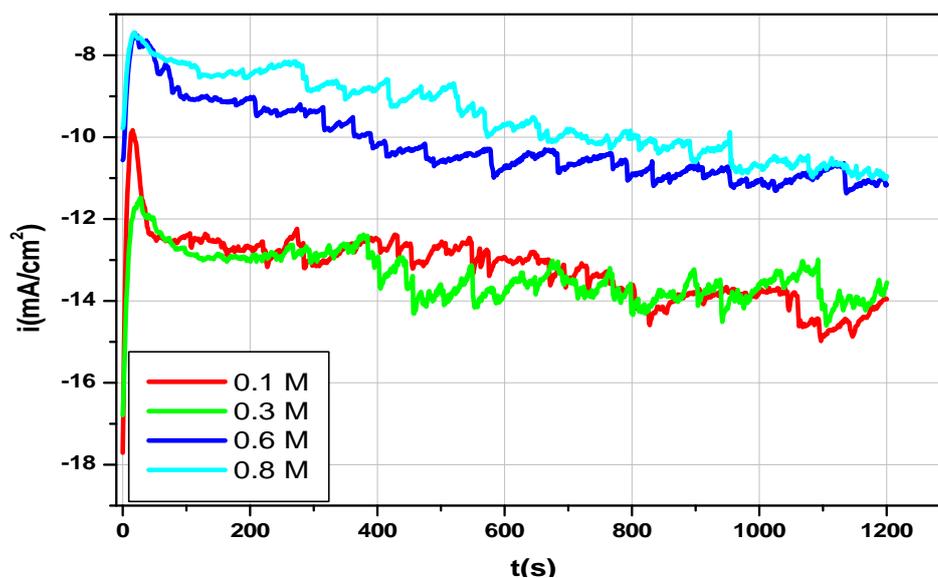


Figure III.18 : Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du fer à partir d'un bain sulfate à différentes concentrations en acide tartrique, $E_{\text{dépôt}} = -1,3 \text{ V/ECS}$

Nous remarquons sur les courbes $i(t)$ de la figure III.17 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 quand la concentration en additif croît. Parallèlement on enregistre des fluctuations importantes sur les courbes $i(t)$ en présence de l'acide et cela pour les différentes concentrations utilisées. Ces fluctuations sont associées à l'évolution intense de l'hydrogène provenant de l'acidité du bain et de celle de l'acide tartrique. La diminution de la densité de courant lorsque la concentration en acide croît est la conséquence probable d'une inhibition partielle de la réaction de dépôt de fer, engendrée par l'adsorption de cet additif sur la surface cathodique, en bloquant les sites actifs du dépôt de fer. Il est important de noter que ce phénomène est très prononcé pour de fortes concentrations en acide. Compte tenu de l'étude voltampérométrique, on peut penser que dans ce cas, la vitesse de dépôt du fer diminue fortement et que l'évolution de l'hydrogène prédomine alors. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à travers l'étude voltampérométrique. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que l'acide tartrique peut jouer le rôle d'un tampon à faibles concentrations, par contre à forte concentration, il favorise plutôt la formation de complexes volumineux qui empêchent la réduction du cation métallique en question. Il est donc, nécessaire de faire des dépôts de fer en présence de l'acide tartrique mais en utilisant de très faibles concentrations.

III.2 Caractérisation morphologique et structurales des dépôts de fer

III.2.1 Caractérisation morphologique

On se propose dans les paragraphes suivants de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur les propriétés morphologiques des couches minces de fer. Pour se faire, nous avons préparé différents échantillons sur des substrats en cuivre en faisant varier le temps de dépôt, le potentiel et la concentration en acide tartrique. Par la suite des analyses à l'aide d'un microscope électronique à balayage en mode imagerie (analyse en électrons secondaire) ont été faites sur les différents dépôts. Les résultats ainsi obtenus sont présentés ci-dessous.

III.2.1.1 Influence du temps de dépôt

Des couches minces de fer ont été élaborées sur des substrats en cuivre massif à différents temps de dépôt. Des images MEB obtenues avec l'analyse en électrons secondaires sont représentées sur la figure III.19.

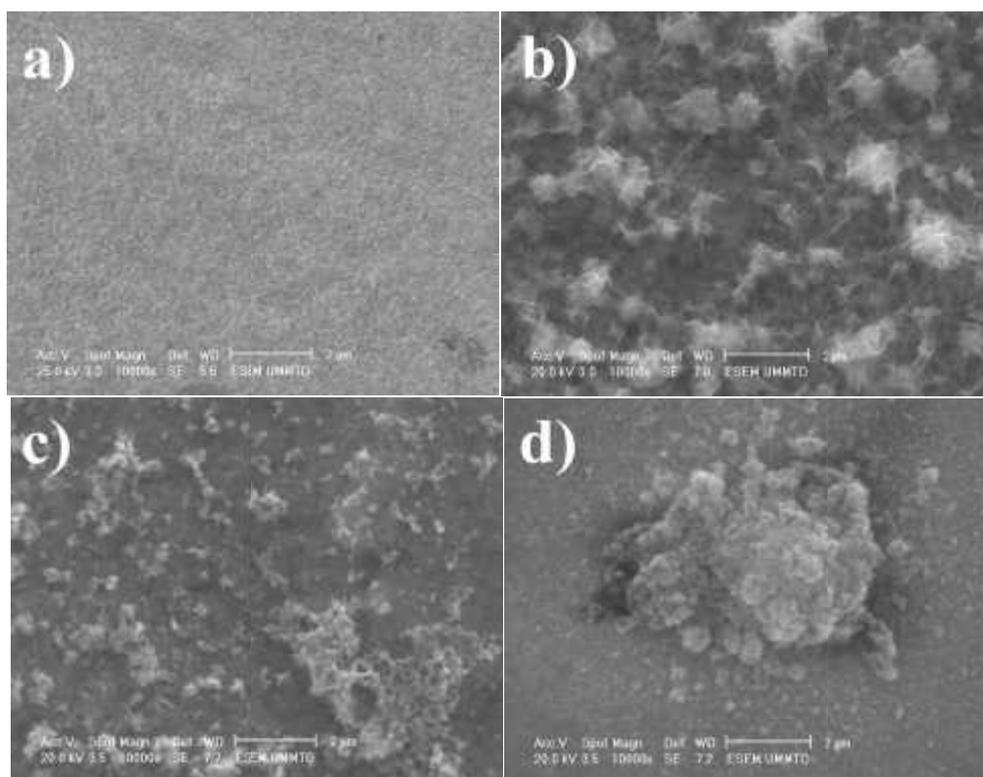


Figure III.19 : Images MEB des couches minces du fer obtenues à différents temps de dépôts, $E = -1.3 \text{ V/ECS}$, (a) 80s, (b) 100s, (c) 200s, (d) 400s

Les microstructures révèlent un état de surface homogène et cela pour les différents temps de dépôt. On note néanmoins une différence de l'épaisseur de dépôt lorsque le temps augmente. En effet, plus la durée de dépôt augmente, plus le dépôt se détache du substrat en faisant des amas qui s'étalent sur l'ensemble de la surface du substrat. Ce phénomène est très prononcé pour des temps assez long notamment à 200 et 400 s.

III.2.1.2 Influence du potentiel

En vue de mettre en évidence l'influence du potentiel sur la morphologie des dépôts, nous avons caractérisé une série d'échantillons réalisée pour différents potentiels par le MEB. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.20.

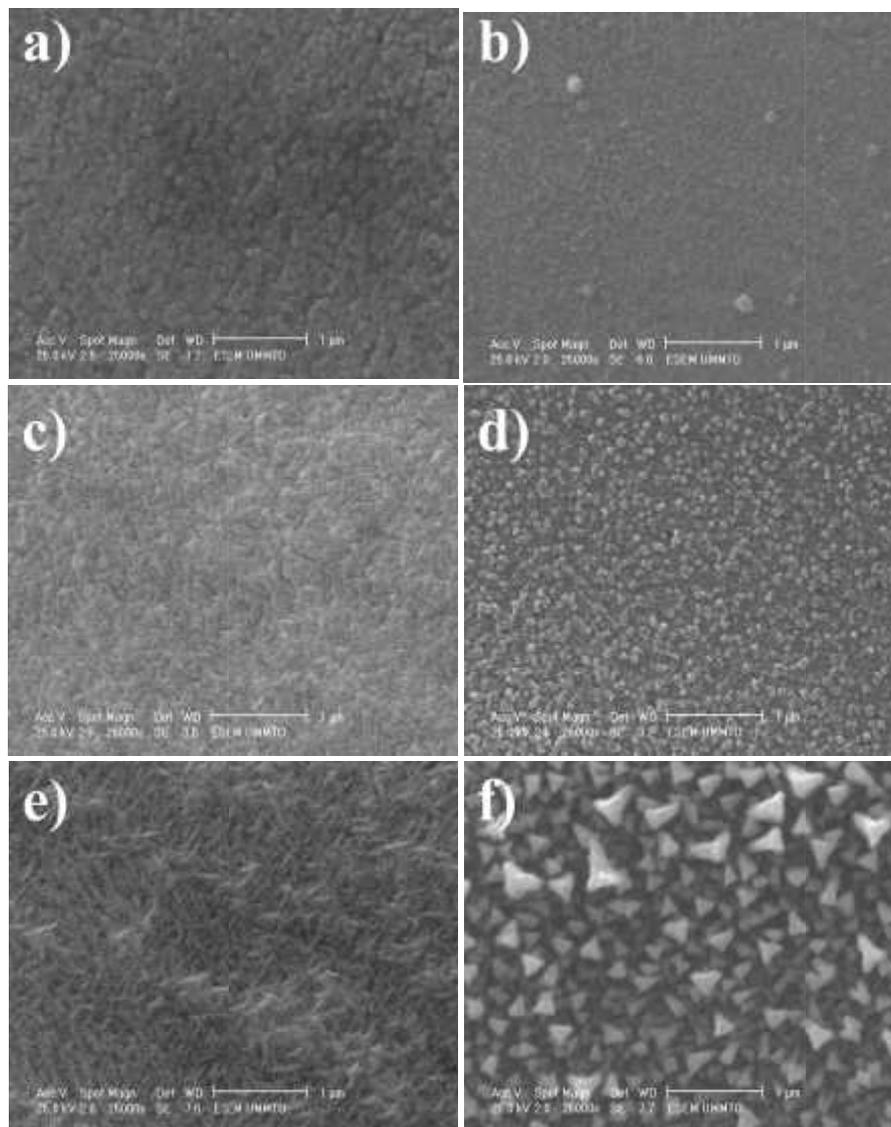


Figure III.20 : Images MEB des couches minces du fer obtenue à plusieurs potentiels de dépôts, $\tau_{dép} = 80s$, (a)-1.1V/ECS , (b)-1.2V/ECS , (c)-1.3V/ECS , (d)-1.35V/ECS ,(e)-1.4V/ECS et (f)-

Les images révèlent un état de surface homogène et des grains uniformes et cela pour les différents potentiels utilisés. On note en revanche une différence de taille de grains lorsque le potentiel varie. En effet, pour de faibles potentiels cathodiques, on observe une structure de grains assez fine. Ceci est dû certainement à la présence d'une faible quantité de fer. Par contre à des potentiels suffisamment cathodiques, les dépôts sont caractérisés par des grains présentant une structure un peu prononcée avec un aspect granuleux du film déposé. Ceci est nettement prévisible lorsque le potentiel de dépôt est de $-1,5$ V/ECS. De plus nous remarquons pour cette même valeur de potentiel, que le dépôt met en évidence la présence de deux phases différentes claire et sombre. Ceci est la conséquence probable de la présence d'oxydes ou d'hydroxyde dans les dépôts, engendrés par l'évolution intense d'hydrogène dans cette gamme de potentiel. Ce qui est en bon accord avec les résultats de l'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt.

III.2.1.3 Influence de la concentration en acide tartrique

Les résultats de l'analyse morphologique de l'état de surface des dépôts de fer élaborés pour différentes concentrations en acide tartrique sont reportés sur la figure III.21.

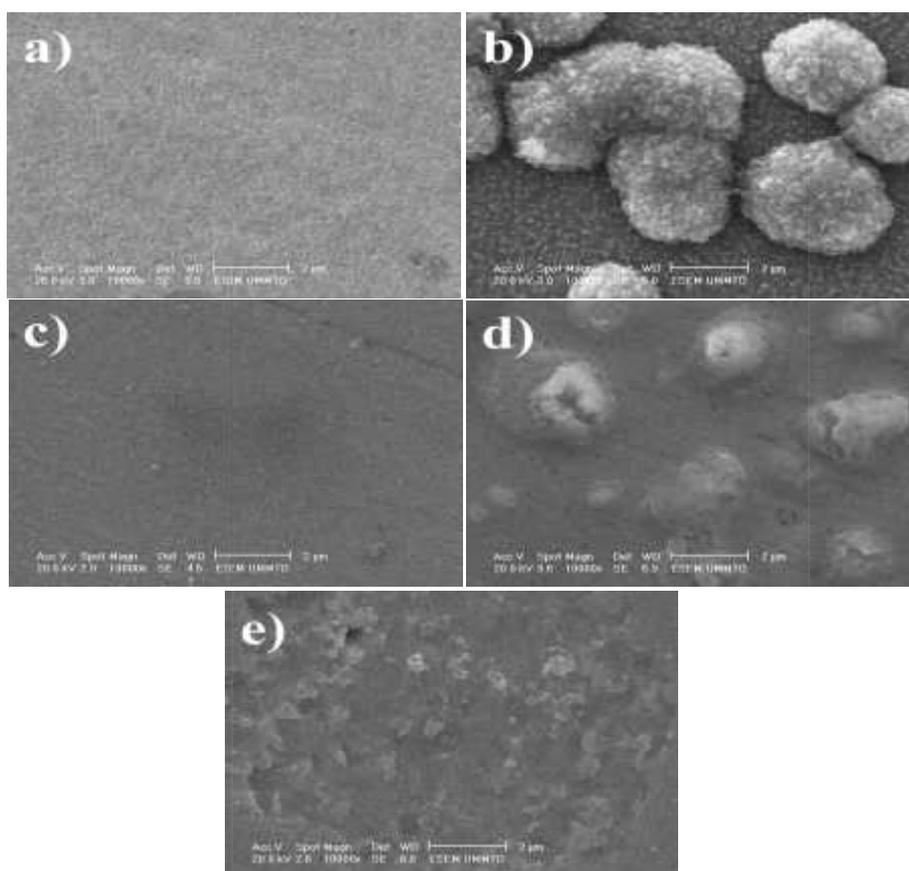


Figure III.21 : Images MEB des couches minces du fer obtenue à plusieurs concentrations d'acide tartrique, $t_{dép} = 1200s$, (a)0M, (b) 0.1M, (c) 0.3M, (d) 0.6M, et (e)0.8M

Les images MEB présentées sur la figure III.20 mettent bien en évidence l'effet notable de l'acide tartrique sur les propriétés morphologiques des dépôts du fer. On observe en effet, que la taille des grains dépend fortement de la concentration en additif. Pour de faibles concentrations en acide, en l'occurrence 0,1 et 0,3 M, les grains constituant le dépôt sont assez fin. Dans ce cas, on peut dire que l'acide tartrique s'adsorbe sur la surface cathodique et engendre la diminution de la taille des grains. D'ailleurs, à l'œil nu, les dépôts obtenus dans de telles conditions ont un aspect métallique gris, brillants et très adhérents. Par contre, pour des concentrations élevés en acide (0,6 et 0,8 M), les dépôts ne sont pas continus et que la surface du substrat n'est pas totalement recouverte. Ce qui a provoqué la présence de lacunes importantes dans le dépôt (**Fig. III.20 d et e**). On peut penser dans ce cas à une inhibition partielle du dépôt de fer par l'acide tartrique. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus à travers la caractérisation électrochimique où on avait constaté une diminution importante de la densité de courant et de l'intensité du pic de dissolution à forte concentration en acide.

III.2.2 Caractérisation structurale

Dans la présente étude, nous n'avons pas fait des mesures complètes en diffraction des rayons X vu qu'on n'a pas eu accès à ce type de mesure (technique de mesure DRX non disponible). Nous avons par ailleurs pu analyser qu'un seul échantillon. Ce dernier a été élaboré à un potentiel de -1.3V/ECS sans acide tartrique. Le spectre DRX ainsi obtenu est représenté sur la figure III.21 suivante.

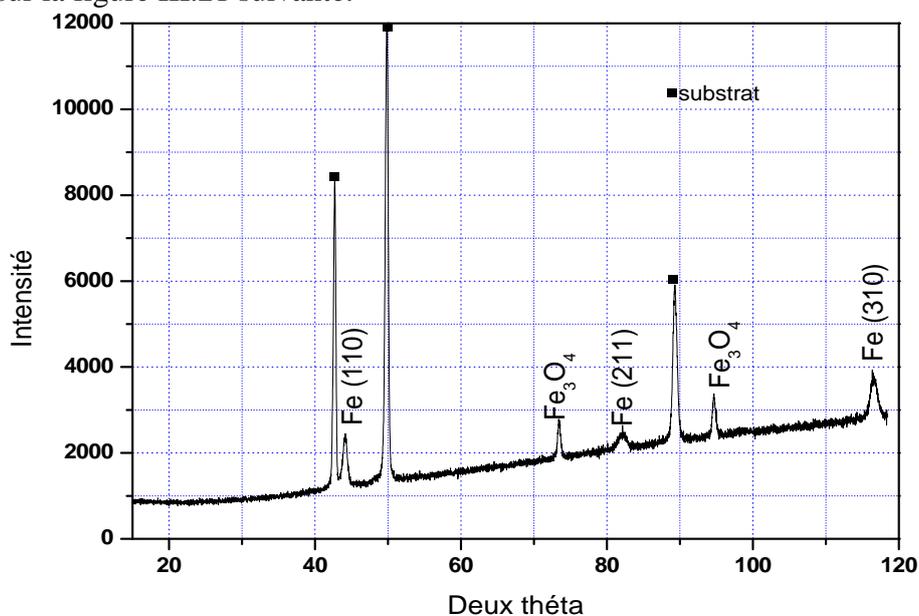


Figure III.22 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu sur une couche mince du fer élaborée dans un bain sulfate, $E = -1.3V/ECS$, $pH = 2$, $T_{dépôt} = 80s$

Le spectre fait apparaître les raies caractéristiques du cuivre (substrat) ainsi que les raies caractéristiques du fer. Celui-ci révèle une forte orientation selon la direction [110] repérée à $2\theta = 44,11$ et les raies (211) et (310) situées respectivement à $2\theta = 82,31$ et $2\theta = 116,56$. Dans ce cas, le fer se cristallise dans système cubique. On fait également apparaître sur le spectre les raies relatives à l'oxyde de fer (Fe_3O_4). Ces dernières sont la conséquence probable d'une oxydation superficielle du dépôt en contact de l'air.

III.3 Conclusion

Les différents résultats obtenus dans ce dernier chapitre nous ont permis de tirer un ensemble de conclusions:

- L'étude thermodynamique du bain d'électrolyse nous a permis de déterminer les espèces électro actives et leur stabilité en fonction du pH.
- 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. Cette étude nous a également permis de constater que la surtension de l'hydrogène sur le platine est plus faible par rapport à celle obtenue sur le carbone vitreux.
- L'étude de l'effet de l'acide tartrique sur la réduction du proton a montré que cette dernière est très sensible à la présence de cet additif dans le bain d'électrolyse. En effet la densité de courant du dégagement d'hydrogène augmente en faisant augmenter la concentration en acide tartrique. Dans ce cas, la réaction est déplacée vers des potentiels plus électropositifs.
- L'étude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de fer a révélé que le dépôt de ce dernier s'effectue avec un rendement conséquent à des potentiels suffisamment cathodiques sur le carbone vitreux ce qui n'est pas le cas sur platine.
- L'étude de la cinétique du dépôt de fer en présence de l'acide tartrique a montré que le rôle cet additif dépend fortement de sa concentration dans le bain. En effet, pour de faibles concentrations, il joue le rôle d'un tampon en s'adsorbant sur la surface cathodique. Les dépôts obtenus dans de telles conditions sont très adhérents et brillants avec des grains assez fins. Par contre à fortes concentrations, il joue plutôt le rôle d'un complexant, en formant des composés volumineux qui engendrent une inhibition partielle du dépôt de fer. Par conséquent, les dépôts élaborés pour ces valeurs de concentrations sont non homogènes et recouvrent moins la surface du substrat.
- L'analyse structurale d'une couche mince de fer a mis en évidence les raies caractéristiques du substrat, des oxydes de fer et du fer. Ce dernier se cristallise dans un système cubique dont l'orientation préférentielle est selon la direction [110].

II.4 Bibliographie

- [1] R. M. Smith; A. E Martell; "Critical stability constants", Plenum press, New York, (1999).
- [2] K. Leistner, A. Krause, S. Fähler, H. Schlörb, L. Schultz, *Electrochem. Acta*, 52 (2006) 170.
- [3] K. Kinoshita, *Carbon; Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, NY, (1988).
- [4] D. M. Drazic, in: B. E. Conway, J. O'M Bockris, R. E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, no. 19, Plenum Press, New York, NY, (1989) 69.
- [5] B. Kabanov, R. Burtein, A. Frumkin, *Discuss. Faraday Soc.* 1, (1947) 259.
- [6] K.F. Bonhöffer, W. Jena, *J. Electrochem.* 55 (1951) 180.
- [7] K. M. Yin, B. T. Lin, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 205.
- [8] S. Gada, T. M. Harris, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3699.
- [9] W. C. Grand et J. B. Talbot; *Proc. Second Int. Symp. On Mag. Metr., Processes and devices*, L. T. Romankiw and Herman; *J. Electrochem. Soc.*, Nj, 90-98 (1990) 437.
- [10] T. Shimokawa, T. Yanai, K. Takanashi, M. Nakano and H. Fukunaga ; *J. of the Korean Phys. Soc.*, 62 (2013) 1963.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de la présente étude est consacré à l'élaboration électrochimique des couches minces du fer et à leur caractérisation physicochimique et structurale. L'objectif visé est mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt du fer et sur ses caractéristiques morphologiques et structurales.

Dans un premier temps, nous avons effectué une étude thermodynamique sur le bain d'électrolyse contenant les ions Fe^{2+} en milieu complexant. Le ligand utilisé est l'ion SO_4^{2-} vu que la solution est suffisamment concentrée en sulfate. L'étude de la spéciation nous a permis d'identifier les espèces électro-actives et leur stabilité en fonction de pH. Le tracé du diagramme de pourbaix a montré que l'espèce majoritairement présente en solution est stable pour un pH ≈ 2 .

Dans un second temps, nous avons effectué une étude électrochimique de la cinétique du dépôt du fer. Dans ce cas, nous avons effectué au préalable l'étude de la réaction d'évolution de l'hydrogène dans l'électrolyte support. L'ensemble des résultats obtenus nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✓ 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. Cette étude nous a également permis de constater que la surtension de l'hydrogène sur le platine est plus faible par rapport à celle obtenue sur le carbone vitreux. De plus, cette étude a révélé que la vitesse d'évolution de l'hydrogène augmente quand le potentiel de la borne cathodique croît.
- ✓ L'étude voltampérométrique de la réduction de l'hydrogène dans l'électrolyte support pour plusieurs concentrations en acide tartrique nous a permis de constater que cette réaction est très sensible à la présence de cet additif dans le bain d'électrolyse. En effet, la densité de courant augmente en faisant augmenter la concentration en acide tartrique.
- ✓ L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt du fer nous a permis de déterminer le potentiel de dépôt et de dissolution de cet élément. Le dépôt du fer sur le carbone vitreux s'effectue avec un rendement conséquent pour des potentiels suffisamment cathodiques. Par contre, sur le platine, le rendement du dépôt de fer est considérable à des potentiels moins cathodiques.
- ✓ L'étude de la cinétique d'électrodéposition du fer en présence de l'acide tartrique a révélé que le rôle de cet additif dépend fortement de sa concentration dans le bain d'électrolyse. En effet, pour de faibles concentrations en acide, ce dernier joue le rôle d'un tampon en s'adsorbant sur la surface cathodique. Dans ce cas, la réaction d'évolution d'hydrogène est

partiellement inhibée. Par contre, pour de fortes concentration, cet additif joue plutôt le rôle d'un complexant. Dans ce cas, les ions Fe^{2+} sont fortement complexés en formant des composés chélates très volumineux. Cette réaction de complexation a contribué d'une grande partie à l'inhibition du dépôt de fer.

- ✓ Des couches minces du fer ont été élaborées à différents potentiels de dépôt. Leur caractérisation par microscopie électronique à balayage a révélé que la morphologie dépend fortement du potentiel. En effet, pour des potentiels moins cathodiques, les dépôts présentent une structure de grains assez fine. Par contre à des potentiels suffisamment cathodiques, les dépôts sont caractérisés par des grains présentant une structure un peu prononcée avec un aspect granuleux du film déposé. De plus, les dépôts obtenus dans de telles conditions ont tendance à avoir deux phases différente. Ceci est la conséquence probable de la présence d'oxyde ou d'hydroxydes dans le dépôt du fer, engendrés essentiellement par l'évolution intense de l'hydrogène dans cette gamme de potentiel.
- ✓ Les dépôts élaborés à des durées différentes ont montré que l'épaisseur du film déposé augmente lorsque le temps du dépôt croit.
- ✓ L'analyse morphologique des dépôts du fer élaborés à différentes concentration en acide tartrique révélé que la microstructure dépend fortement la concentration en additif. En effet ; pour de faibles concentrations, les dépôts sont adhérent et brillant avec des grains assez fin. Tandis qu'à fortes concentrations, les dépôts ne sont pas de bonne qualité et recouvrent moins la surface du substrat.
- ✓ L'analyse structurale d'une couche mince du fer obtenue à un potentiel $-1.3\text{V}/\text{ECS}$ a mis en évidence les raies caractéristiques du fer et ses oxydes. Le fer se cristallise dans un système cubique avec une forte orientation selon la direction préférentielle [110]. La présence des oxydes dans le dépôt est la conséquence probable d'une oxydation superficielle du dépôt au contact de l'air.

En perspective, il serait souhaitable de continuer cette étude en complétant certaines mesures notamment :

- Effectuer des mesures voltampérométriques de la cinétique du dépôt du fer couplées à la microgravimétrie via la microbalance à cristal de quartz et cela à différentes concentrations en acide tartrique afin de mieux voir le rôle de cet additif.
- Faire des analyses DRX sur les couches minces du fer élaborées à différents potentiels et celles élaborées à différentes concentrations en acide tartrique.