N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

[INISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQU

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : chimie

Option : Chimie physique

Présenté par :

M^{elle} : YAHIA Zineb

Elaboration électrochimique des dépôts du bismuth et caractérisations physicochimiques

Soutenu le ***22/09/2015*** devant le jury composé de :

M^{me} HAMADOU Lamia	**MCA-U.M.M.T.O**	**Présidente**
M^{me} MELLIL Baya	**MCB-U.M.M.T.O**	**Rapporteur**
M^{me} BENBRAHIM Nassima	**Professeur-U.M.M.T.O**	**Examinatrice**
M^{r} BOUDINAR Salem	**Docteur-UMMTO**	**Invité**

Session : Septembre 2015

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du 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 patience pour réaliser et finir ce travail.*

*Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur A****bdelaziz. KADRI****, directeur du laboratoire LPCM, professeur à l'UMMTO, pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire. Je le remercie pour ses conseils scientifiques et son aide tout au long de mon stage.*

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon encadreur, ***Mme MELLIL*** *née* ***BENFEDDA Baya****, Maitre de Conférences à l' UMMTO, pour m'avoir initié à la recherche et m'avoir encadré tout au long de ce mémoire en me faisant partager toute son expérience. Je la remercie pour ses conseils en électrochimie et ses encouragements. Sa gentillesse et son aide m'ont permis de finir cette étude.*

Je remercie Madame ***HAMADOU Lamia****, Maitre de Conférences-A à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.*

J'exprime toute ma gratitude à Madame ***BENBRAHIM Nassima****, Professeur à l'UMMTO, pour avoir accepté d'être membre de jury.*

Je ne saurais oublier de remercie ***M^{r} BOUDINAR Salem*** *pour son aide et ses encouragement, je vous remercié infiniment. Je le remercie également d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

Mes prochains remerciements s'adressent à ***M^{r} MERZOUK Tahar,*** *Ingénieur de laboratoire LPCM pour ses conseils et ses encouragements et* ***M^{r} AMIROUCHE*** *Saïfi Ingénieur du MEB pour les analyses morphologiques. Je le remercie également de m'avoir facilité la tâche relative aux mesures DRX à l'université de Boumerdes.*

Je remercie M^{r} ***BENHACINE Fayçal****, Technicien du DRX à l'université MOHAMED Bougara à Boumerdes de m'avoir accordé les analyses DRX.*

Remerciements

Je remercie en particulier ***Lydia REKEB*** *pour son aide même pendant les vacances et tous les membres du groupe d'électrochimie, notamment,* ***O. Celia, M. Fatima, M. Zaina, C.Yacine.***

Je terminerai en remerciant tout mon entourage, en particulier, ma grand-mère, ma famille, surtout mes parents, pour leur éternel soutien et affection, qui m'ont permis d'en arriver jusque-là.

Un immense merci à tous mes amis en particulier, une personne, qui essaye toujours de me remonter la morale.

Table des matières

Introduction Générale 2
Bibliographie 5

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Généralités sur le bismuth 7
I.2 Les alliages de bismuth 8
I.3 Synthèse bibliographique sur les dépôts de bismuth 10
I.3.1 Effet du potentiel et de la densité de courant 10
I.3.2 Effet des additifs 11
I.3.3 L'effet de substrat 13
I.4 Généralités sur l'acide lactique 15
I.5 Notion d'électrochimie 17
I.5.1 Introduction 17
I.5.2 Interface électrode-électrolyte et potentiel d'électrode 17
I.5.3 Relation de Nernst 18
I.5.4 Equation de Levich 19
1.6 Méthodes d'élaboration 20
I.6.1 Electrodéposition 21
I.6.2 Principe de l'électrodéposition 21
I.7 Conclusion 23
I. 8 Bibliographie 24

Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales

II.1.Techniques d'élaboration 29
II.1.1 Dispositif expérimental de mesures électrochimiques 29
II.1.1.1 Cellule électrochimique 29
II.1.1.2 Les électrodes 30
II.1.2 L'électrolyte 34
II.1.3 L'électrolyte support 35
II.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques 35
II.2.1 Voltammétrie cyclique 36
II.2.1.1 Définition 36
II.2.1.2 Avantages de la voltammpérométrie 36

Table des matières

II.2.2 Voltammétrie linéaire 37
II.2.3 Chronoampérométrie 37
II.3 Méthodes de caractérisations physicochimiques des différents dépôts élaborés 38
II. 3.1 Microscopie électronique à balayage 38
II.3.2 Diffraction des rayons X. 40
II.4 Conclusion 41
II.5 Bibliographie 42

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Partie I Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de Bi
I.1 La chimie de Bismuth 45
I.2 Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst 46
I.3 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de Bi. 47
I.3.1 Etude voltampérométrique de la cinétique du dépôt de Bi 47
I.3.2 Effet des paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de Bi 52
I.3.2.1 Effet de l'acide borique 52
I.3.2.2 Effet de la vitesse de balayage 56
III.3.2 Effet du chlorure d'ammonium (NH_4Cl) 58
I.4 Effet de l'acide lactique 60
I.4.1 Electrolyte support 60
I.4.1.a Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en absence de l'acide lactique 61
I.4.1.b Etude voltampérométrique de l'électrolyte support en présence de l'acide lactique 62
I.4.2 Effet de l'acide lactique sur l'électrodéposition de Bi 63
I.4.3 Evolution du rendement du dépôt de bismuth 66
I.5 Analyse chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de bismuth 68
I.5.1 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en absence de l'acide lactique. 68
II.1 Caractérisations morphologiquests de bismuth 72
II.1.1 Effet du potentiel de dépôt 72
II.1.2 Effet de la concentration en acide lactique 73

Partie II Caractérisation morphologiques et structurales des dépôts de Bismuth

II.1 Caractérisations morphologiques ……..72
II.1.1 Effet du potentiel……72
II.1.2 Effet de la concentration en acide lactique……..73
II.2 Caractérisation structurale des dépôts de bismuth……75
III Conclusion.....76

Table des matières

IV Bibliographie 78

Conclusion générale 80

Annexes 82

Listes des figures et tableaux

CHAPITRE I

❖ Les figures

Figure.I.1 Images MEB de Sn-Bi sans POELE et de Sn-Bi en présence de POELE 9

Figure.I.2 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de Bismuth(a) 10^{-3}M $(BiNO_3)_3$, (b) 10^{-3} M$(BiNO_3)_3$+ 10^{-3} M solution aqueuse EDTA, Vb= 50 mV.s^{-1}.[34] 12

Figure.I.3 Image MEB d'un dépôt de bismuth obtenu sur le platine, [Bi^{3+}]= 0.02 M … 13

Figure.I.4 Diagrammes de diffraction des rayons X pour plusieurs diamètres: (a) 60nm, (b) 40 nm, c(25) nm, (d) 15 nm, (e) 5 nm......14

Figure.I.5 Schéma représentatif d'une interface métal solution 18

Figure.I.6 a Voltammogrammes linéaires de la réduction du bismuth, à différentes vitesse de rotation de l'électrode. 10^{-3} mol.$L^{-1}$$Bi(NO_3)_3$, 0.5 mol.$L^{-1}$ H_3BO_3, 2.5 mol.$L^{-1}$$(NH_4)_2SO_4$, Vb = 2 mV/s, E = -0.6 V/ECS. **b** Tracé i_{lim} en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, E = -0.6 V/ECS, Vb = 2mV/s. 20

Figure. I.7 Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge. 23

❖ Les tableaux

Tableau .I.1 Propriétés physicochimiques de bismuth. 7

Tableau.I.2 Propriétés physicochimiques de l'acide lactique. 16

CHAPITRE II

❖ Les figures

Figure. II.1 Dispositif de mesures électrochimiques.....29

Figure. II.2 Photographie d'une cellule électrochimique à trois électrodes. 30

Figure. II.3 Schéma d'une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl/Cl^-).....31

Figure. II.4 Electrode de travail (l'embout en carbone vitreux (Cv) 0.2 cm^2). 32

Figure. II.5.a Photographie d'une électrode à disque tournant de type EDI 101.b. Unité de la vitesse de rotation.....33

Figure. II.6 Photographie d'un substrat en cuivre ayant un aspect miroir. 34

Figure. II.7 Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système [11].....36

Figure. II. 8 Schéma représentant une rampe linéaire de potentiel imposée à l'électrode de travail [10].....37

Figure.II.9 Courbe obtenue par chronoampérométrie lors d'un dépôt de CoMo sur Si à E = -1.25 V/ECS [10].....38

Figure. II.10 Photographie d'un microscopie électronique à balayage (MEB-UMMTO.) 39

Figure. II.11 Schéma montrant l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon. 40

Figure. II.12 Principe de fonctionnement d'un diffractomètre. 41

❖ Les tableaux

Tableau. II.1 Composition des bains d'électrolyse à base de chlorure pour l'éctrodéposition de bismuth. 34

Tableau. II.2 Composition du bain d'électrolyse à différentes concentrations en acide lactique. 35

CHAPITRE III

❖ *Les figures*

Figure III. 1 Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25 ^{o}C [1]. 45

Figure.III.2 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques, obtenus sur un embout en or, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2 48

Figure.III.3 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques, obtenus sur un embout en carbone vitreux, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2. 49

Figure.III.4 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth, obtenus sur deux substrats différents, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2. 50

Figure.III.5 Evolution du rendement faradique du dépôt de bismuth sur deux substrats différents en fonction du potentiel appliqué, ... 51

Figure III.6 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth obtenus en présence et en absence de l'acide borique sur CV, à différentes bornes cathodiques, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2. 53

Figure.III.7 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques en présence de l'acide borique, sur le carbone vitreux, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2. 54

Figure.III.8 Voltammogrammes linéaires de la réduction du bismuth sur une électrode en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure, à différentes vitesse de rotation de l'électrode Vb = 5 mV/s, E = -0.5 V/Ag/AgCl. 55

Figure.III.9 Tracé i_{lim} en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à E = -0.5 V/Ag/AgCl, Vb = 5mV/s. 56

Figure.III.10 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth sur le carbone vitreux pour plusieurs vitesses de balayage, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2. 57

Figure.III.11.a Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en présence et en absence du chlorure d'ammonium à E = -1 V/Ag-AgCl, sur le carbone vitreux V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2..... 58

Figure.III.11.b Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth sur le carbone vitreux, pour plusieurs bornes cathodiques, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2. 60

Figure.III.12 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène sur le carbone vitreux, en absence d'additif, à différents potentiels cathodiques. 61

Figure.III.13 Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène, pour plusieurs concentrations en acide lactique, pH = 2, E= -1V, V_b = 20mV/s, ω= 250 rpm. 62

Figure.III.14 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations d'acide lactique, pH = 2, Vb = 20 mV/s, w = 250 rpm. 64

Figure.III.15 Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations d'acide lactique pH = 2, Vb = 20 mV/s, w =250 rpm, E =-1 V. 65

Figure.III.16 Evolution de rendement du bismuth en fonction de la concentration en acide lactique à différents potentiels cathodiques..... 67

Figure.III.17 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du bismuth à partir d'un bain chlorure, en absence d'additif, à plusieurs potentiels cathodiques, pH =2, $t_{dépôt}$ =200 s..... 68

Figure.III.18 Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du bismuth à partir d'un bain chlorure à différentes concentration en acide lactique, $E_{dép}$ = -0.7 V/Ag-AgCl, $t_{dépôt}$ = 300s. 69

Figure.III.19 Images MEB des dépôts de Bi obtenus à différents potentiels cathodiques, ... 73

Figure.III.20 Images MEB des dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique dans le bain chlorure, $t_{dép}$ = 300 s, E = -0.7 V/Ag-AgCl. 74

Figure.III.21 Profils de diffraction de rayons X obtenus sur les dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique, E dépôt = -0,7 V/Ag-AgCl, t = 300s..... 75

Liste des abréviations

EDT :	Electrode à Disque Tournant
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
DRX :	Diffraction Des Rayons X
EDTA :	Ethyléne Diamine Titra Acétate
DTPA :	Di Ethylène-Tri Amine-Penta Acétique
SDS :	Sodium n-Dodécyl Sulfate
MR :	Magnéto-Résistance
POELE :	Poly Oxo Ethylène Laurylether
ER :	Electrode de référence
ET :	Electrode de travail
CE :	Electrode auxiliaire
Cv :	Carbone vitreux
ASTM :	American System Testing Materials

Introduction générale

Introduction Générale

L'étude de la matière sous forme des films minces fait l'objet d'un nombre important de travaux de recherche depuis la seconde moitié du 20^{éme} siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation de ces couches. L'utilisation de couches minces est particulièrement intéressante dans les domaines où la miniaturisation et la basse dimensionnalité des dispositifs sont indispensables, notamment, en industrie microélectronique. En effet, lorsqu'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille micrométrique, les propriétés physicochimiques de ces objets s'en trouvent modifiées. De nos jours, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemples, nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures,…), les composés intermétalliques et les polymères. Sur le plan pratique, l'obtention de matériaux avec des propriétés intéressantes dépend fortement des conditions d'élaboration. De ce fait, une grande variété de méthodes autant physiques que chimiques est exploitée pour élaborer et de caractériser ces matériaux. Les méthodes physiques telles que l'épitaxie par jet moléculaire **(EJM)**, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique sont largement utilisées. Cependant, ces méthodes restent couteuses et difficiles à mettre en œuvre, vu qu'elles nécessitent des équipements lourds et des conditions d'élaboration très particulières (le vide, la température, la vitesse…etc.). A l'échelle industrielle, ces méthodes demeurent contraignantes et onéreuses, c'est pourquoi, l'emploi d'un procédé économiquement intéressant s'avère indispensable, en l'occurrence, l'électrodéposition.

La synthèse par voie électrochimique a pu émerger et se faire une place non négligeable dans plusieurs travaux de recherche consacrés à l'élaboration de couches minces en général et de nanomatériaux en particulier. En effet, l'électrodéposition est une technique d'élaboration facile à mettre en œuvre avec une possibilité de déposer de larges surfaces. Elle ne nécessite ni vide ni température élevée**[1]**.Elle présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant certains paramètres expérimentaux tels que la densité de courant, le potentiel cathodique, le bain d'électrolyse et le temps de dépôt **[2,3]**. Ces différents avantages font de l'électrodéposition l'une des méthodes les plus sollicitées pour élaborer des

couches minces. Par conséquent, nous avons retenu cette méthode pour élaborer les dépôts de bismuth.

La chimie de Bi a suscité beaucoup d'intérêt au cours de ces dernières années en raison de ses propriétés électroniques intéressantes provenant de la surface de Fermi fortement anisotrope **[4]**, de ses effets de la magnétorésistance (MR) observés dans les monocristaux de Bi **[5]** et plus récemment dans les films minces de bismuth **[6]**. Ces différentes propriétés font de l'élément bismuth un matériau intéressant pour les capteurs magnétiques. Par ailleurs, la microstructure de Bi peut être utilisée pour la détection des champs magnétiques **[6]**. Le bismuth présente également des propriétés thermoélectriques importantes **[7]**.

Dans notre travail nous avons opté à l'élaboration électrochimique des couches minces du bismuth. Plus précisément, l'objectif visé est de mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de bismuth et sur ses propriétés physicochimiques et structurales.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le **1^{ér}**chapitre intitulé : ***synthèse bibliographique*****,** est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thème de recherche. Dans un premier lieu, nous donnerons quelques généralités sur le bismuth ainsi que ses domaines d'application. Par la suite, une synthèse des différents travaux consacrés à l'électrodéposition de Bi et ses alliages sera présentée. Dans un second lieu, nous donnerons quelques rappels d'électrochimie et certaines notions de base appliquées à l'électrodéposition.

Le **2^{éme}**chapitre intitulé : ***Techniques et Procédures expérimentales***, traite le principe des techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce mémoire. Dans une première étape, on décrit les différentes techniques de caractérisation électrochimiques exploitée au cours de ce travail (la voltammétrie cyclique, la voltammétrie linéaire et la chronoampérométrie). Dans une seconde étape, un aperçu sera donné sur les différentes méthodes de caractérisation physicochimique et structurale, il s'agit la microscopie électronique à balayage(MEB) et de la diffraction des rayons X (DRX).

Le **3^{éme}** chapitre intitulé : ***Résultats expérimentaux***, regroupe les principaux résultats obtenus durant cette étude et leurs interprétations.

Nous clôturons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail ainsi que les perspectives.

« Bonne lecture »

Bibliographie

[1]P.Magri, C . Boulanger, J.M. Lecuire, J. Mater. Chem.6 **(1996).**

[2] Y. Miyazaki, T. Kajitini, J. Cryst. Growth 229 **(2001)** 542.

[3] M.S. Martin-Gonzalez, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, A.M. Stacy, J. Electrochem.Soc. 149 **(2002)** C546.

[4]K.Liu, C.L. Chien, P.C. Searson, Phys. Rev.B 58 (1998) R14681.

[5] J. H. Mangez, J.P. Issu, J. Heremans, Phys. Rev.B 14 (1976) 4381.

[6] F.Y. Yang, K. Hong, D.H. Reich, P.C. Searson, C.L.Chien, Scien 284 (1999) 1335.

[7] J. Heremans, C.M. Thrush, Phys. Rev. B 59 (1999) 12579.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre sujet. Dans un premier temps, nous décrivons quelques généralités sur le bismuth, nous présentons également un aperçu sur les différents travaux relatifs à l'électrodéposition du bismuth et ses alliages. Quelques propriétés de l'acide lactique seront également évoquées. Dans un second temps, nous allons donner quelques rappels d'électrochimie et certaines notions de base relatives à l'électrodéposition de métaux et alliages métalliques.

I.1 Généralités sur le bismuth

Le bismuth est un élément chimique du groupe V (semi métal), il peut avoir deux valences différentes (+ III ou de + V). Généralement, le bismuth à l'état d'oxydation + III est le plus stable. C'est un métal blanc, légèrement rosé de numéro atomique 83 avec une masse atomique de 208.98 g/mole. Il est obtenu à partir de son minerai (le bismute), il est considéré comme étant le métal le plus diamagnétique. Il est réputé d'être le moins toxique des métaux lourds dont les effets sont les plus rapidement réversibles. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau. Cet élément est connu pour ses bonnes propriétés de transport et thermoélectriques **[1-6]** en raison de sa surface fortement anisotrope**.** Ces propriétés deviennent plus importantes lorsque cet élément est élaboré sous forme de nanofils. Les alliages à base de bismuth comme le tellure de bismuth ont également des propriétés beaucoup plus intéressantes **[7-10]**.

L'élément bismuth peut former plusieurs complexes nitrates, notamment, le nitrate de bismuth $Bi(NO_3)_3$, ou tri-nitrate de bismuth et le nitrate de bismuth penta-hydraté $Bi(NO_3)_3.5H_2O$. Il est considéré comme le second métal le plus mauvais conducteur de la chaleur après le mercure. Le tableau (I.1) résume quelques propriétés physico-chimiques relatives au bismuth.

Nom, Symbole	Bismuth, Bi
Numéro atomique	83
Masse atomique	208.98 g/mole
Couleur	Blanc légèrement rosé
Température de fusion	271.4 °C
Energie de fusion	51816 J/Kg
Energie de vaporisation	151 KJ/mole
Configuration électronique	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^3$
Système cristallin	Rhomboédrique et monoclinique
Etat magnétique	Diamagnétique
Densité à 20°C	9747 g dm^{-3}
Résistivité électrique a 20°C	106.8 μΩ.cm
Electronégativité de pauling	1.9
Rayon atomique	0.152 nm

Tableau .I.1 *Propriétés physicochimiques de bismuth.*

I.2 Les alliages de bismuth

Les alliages électrodéposés présentent souvent des propriétés différentes voir supérieures à celles des métaux dont ils sont issus : dureté, résistance à la corrosion ou à l'usure supérieures, propriétés magnétiques **[11]**. Le bismuth constitue donc un excellent élément d'addition. A cet effet, plusieurs travaux évoqués dans la littérature traitent l'élaboration et la caractérisation des alliages à base de bismuth. Parmi ces alliages, on peut citer par exemple Bi_2Te_3 avec ses différents dérivés dopés, $Bi_{1-x}Sb_x$, Bi_2Te_3 et les alliages MnBi…etc. Dans les paragraphes suivants nous allons présenter un bref aperçu sur quelques alliages de bismuth évoqués dans la littérature.

Les travaux de Fukuda et al **[12]** se sont basés sur l'élaboration d'alliage Sn-Bi avec une composition massique de 97% en Sn et 3% en Bi à partir d'un bain nitrate. Les différents dépôts ont été réalisés sur un substrat en platine. Ce composé est très intéressant de point de vue industriel car il possède un point de fusion assez faible, qui est de 218C°. Cette valeur est conforme aux exigences de températures industrielles pour les soudures sans plomb. De plus, cet alliage est considéré comme étant moins cher que Sn-Pb. L'inconvénient majeur de cet alliage réside dans le fait qu'il est difficile à synthétiser par voie électrochimique, vu que les potentiels standards des deux éléments en question sont très éloignés. Pour rendre la codéposition de Sn et Bi possible, l'ajout de POELE (polyoxyethylenelaurylether) s'est avéré indispensable.

L'analyse MEB effectuée sur les dépôts réalisés en présence de POELE ont mis en évidence un rôle prépondérant pour cet additif. En effet, les dépôts obtenus ont révélé un état de surface très lisse et pratiquement uniforme sur la totalité du substrat, comme le montre la figure I.1 ci-dessous.

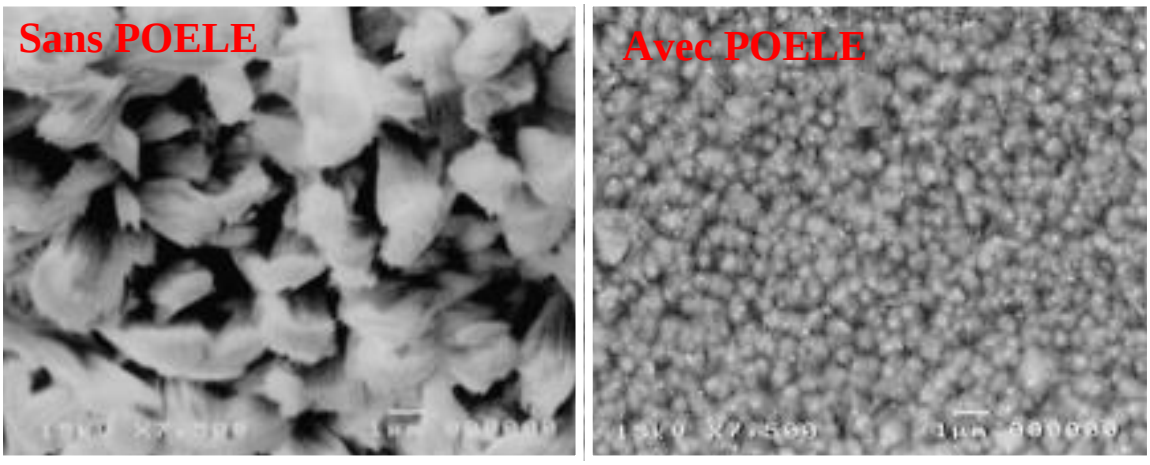


Fig.I.1 *Image MEB de Sn-Bi sans POELE et de Sn-Bi en présence de POELE* ***[12].***

Les études menées par Li **[13]** ont été axées sur l'élaboration des films minces de Bi_2Te_3 à partir d'un bain nitrate. Dans cette étude, Des films minces de Bi_2Te_3 ont été déposés sur un substrat en verre (SnO_2) ayant une résistance de 10 Ω/cm. Les différentes techniques de caractérisation appliquées sur ces dépôts ont permis de conclure que ces films minces sont hautement cristallins avec une morphologie pratiquement uniforme.

Il ressort de l'étude précédente que les propriétés de l'alliage Bi_2Te_3 dépendent fortement de la concentration en élément tellure. En effet, pour un pourcentage en Te de 62.5 %, les propriétés semi conductrice d'un tel alliage peuvent se transformer de type "p" vers le type "n" **[14]**. La caractérisation DRX a montré que cet alliage se cristallise préférentiellement selon la direction (110). Dans cette étude, l'auteur a confirmé que ce composé est très utilisé dans des appareils thermoélectriques. Actuellement le meilleur matériau thermoélectrique est de type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ [16].

Le mécanisme d'électrodéposition de Bi_2Te_3 est proposé comme suit **[13]**:

$$3HT_eO_2^+ + 9H^+ + 12e^- \rightarrow \ 3Te + 6H_2O \qquad (1)$$

$$2B_i^{3+} + 3Te + 6e^- \rightarrow Bi_2Te_3 \qquad (2)$$

Ce mécanisme change lorsque $HTeO_2^+$ est en faible concentration au voisinage immédiat de l'électrode. On assiste dans ce cas à la formation de H_2Te au lieu de Te, les réactions chimiques mises en jeu sont écrites ci-dessous :

$$3HTeO_2^+ + 15H^+ + 18e^- \rightarrow 3H_2Te + 6H_2O \quad (3)$$

$$3H_2Te + 2Bi^{3+} \rightarrow Bi_2Te_3 + 6H^+ \quad (4)$$

Les alliages de type MnBi font également l'objet d'une activité de recherche très intense, vu que ce type de matériau est très intéressant du point de vue magnétique. En effet, il a les caractéristiques d'être un matériau magnétique dur avec une forte anisotropie magnétique à faible température. Dans la littérature, les travaux effectués dans ce domaine font état de son élaboration le plus souvent par voie physique [**17-27]**.Très peu de travaux consacré à l'élaboration de MnBi par voie électrochimique, les premières études menées dans ce sens ont été effectuées au sein du laboratoire LPCM **[28, 29, 30**].

Comme alternatives aux propriétés liées au bismuth, on retrouve par ailleurs une attention particulière affiliée à l'oxyde de bismuth. En effet, les études menées récemment sur cet oxyde ont révélé que ce type de matériaux présente des propriétés photoluminescence, optique et électrique très intéressantes. Ces propriétés lui attribuent un rôle certes dans plusieurs domaines d'application, notamment, en optoélectronique, en optique et probablement en environnement **[31-33]**.

I.3 Synthèse bibliographique sur les dépôts de bismuth

La littérature fait mention d'un nombre important de papiers relatifs à l'élaboration électrochimique du bismuth. Ces études menées à différentes conditions expérimentales (potentiel, densité de courant, mode de dépôt, substrats…etc.) ont permis de mettre au point des morphologies et des tailles des grains variables. Dans les paragraphes suivant, nous présentons un bref résumé sur quelques travaux effectués dans ce domaine.

I.3.1 Effet du potentiel et de la densité de courant

Sandnes et al **[6]** se sont intéressés à l'élaboration électrochimique des dépôts de bismuth et à leurs caractérisations morphologiques et structurales. Pour se faire, un bain d'électrolyse à base de nitrate a été exploité. Des substrats en or ont été utilisés pour faire croitre les dépôts de Bi.

L'analyse de l'état de surface des dépôts de Bi obtenus à différents potentiels ont révélé des structures assez denses, leur morphologies sont sous forme nodulaire, leur dimension dépend fortement du potentiel, elle varie de 1 à 5µm. L'analyse au moyen de

la diffraction des rayons X a montré que le dépôt de bismuth est polycristallin avec une structure rhomboédrique. Une orientation préférentielle selon la direction [012] a été mise en évidence.

I.3.2 Effet des additifs

Les additifs font partie des substances qui sont ajoutées en petites quantités dans les électrolytes afin de modifier certaines propriétés relatives aux dépôts (composition, structure, morphologie, contraintes internes...). Un très grand nombre de composés peut être utilisé lors de l'électrodéposition de métaux ou alliages métalliques. Une classification de ces substances a été proposée en fonction de leur nature chimique (organique, minérale), de leur activité interfaciales (tensioactif), de leur dimension (moléculaire ou colloïdes), de leur mécanisme d'adsorption sur le substrat et de leur effet sur le revêtement (brillanteur, nivelant) **[11]**.

Jiang et al **[34]** ont remarqué que l'addition de l'EDTA dans un bain nitrate permettant la synthèse des dépôts de bismuth affecte non seulement la cinétique de dépôt de cet élément mais également la qualité des dépôts. L'analyse morphologique des couches minces de bismuth a révélé clairement l'effet marquant de cet additif. En effet, les dépôts obtenus sont plus uniformes. L'analyse voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de Bi a mis en évidence deux pics de réductions, enregistrés à 0.00V et -0.2 V (Fig.I.3.a). Ces deux pics sont attribués aux réactions suivantes :

$$Bi^{3+}2e^{-} \rightarrow Bi^{+} \qquad (5)$$

$$Bi^{+} + e^{-} \rightarrow Bi \qquad (6)$$

Quant à la figure (I.3.b) obtenue en présence de l'EDTA, elle met en évidence qu'un seul pic de réduction observé à -0.5 V. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que la présence de cet additif dans le bain a permis de stabiliser d'avantages les ions Bi^{3+}, suite à leur complexation. Ce qui a engendré une seule réaction de réduction sous la forme

$$Bi^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Bi \qquad (7)$$

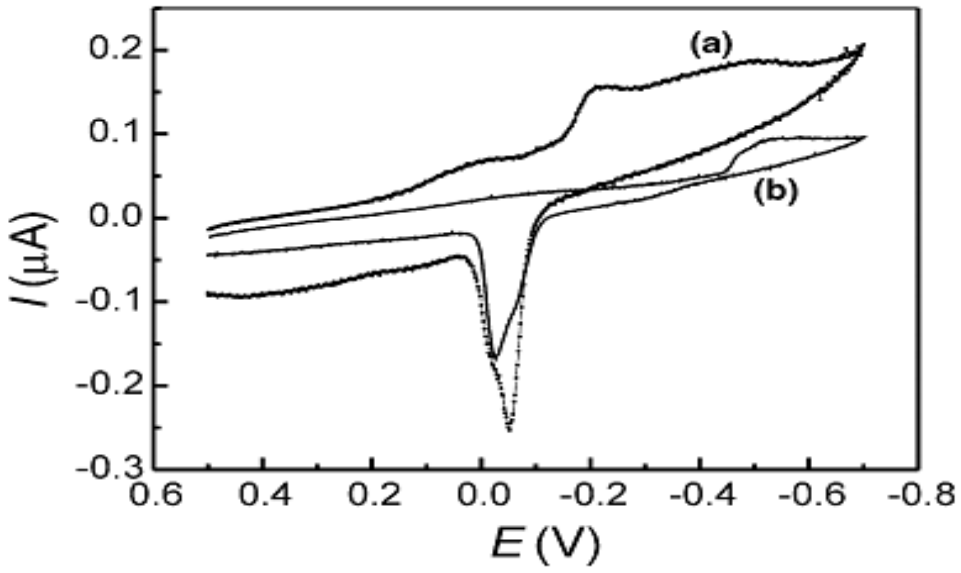


Fig.I.2 *Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth (a) $10^{-3}M$ $(BiNO_3)_3$, (b) 10-3 $M(BiNO_3)_3$+ 10^{-3} M solution aqueuse EDTA, vitesse de balayage 50 $mV.s^{-1}$.***[34]**

Dans une autre étude effectuée par Hirotka –Sato et al **[35],** des couches minces de Bi ont été élaborées sur le silicium en présence d'acide di-éthylène-tri amine-penta acétique (DTPA) et de sodium n-dodécyl sulfate (SDS). Les résultats issus de cette étude ont montré que la présence de ces deux additifs dans le bain d'électrolyse a permis d'améliorer l'aspect morphologique des dépôts. En effet, les dépôts deviennent plus lisses et plus uniformes. De plus, leur morphologie change de forme nodulaire vers la forme dendritique. Une augmentation considérable de la taille des grains a été observée. Les analyses au moyen de l'UV ont permis de constater la formation de complexe DTPA Bi(III).

Récemment Ziegler et al **[36-40]** ont fait des études sur l'électrodéposition et la dissolution de bismuth métallique. Mentionnons que la solution électrolytique contient les ions Bi^{3+} et Br^- en présence de Cu^{2+} comme additif. A travers l'analyse voltampérométrique, il a été constaté qu'en présence de cuivre, le rendement de dépôt augmente de 68 % à 74%. La couleur de l'électrode de travail est devenue progressivement plus sombre. L'analyse morphologique à l'aide d'un MEB a montré que les dépôts sont homogènes et adhérents.

I.3.3 L'effe de substrat

Ces dernières années l'électrodéposition de bismuth occupe une place importante au sein de la communauté scientifique vu que cet élément possède des propriétés électriques et physiques très intéressantes **[6]**. La littérature fait mention d'un nombre important d'études consacrées à la synthèse de bismuth par voie électrochimique. Dans ce contexte, plusieurs types de substrats ont été utilisés pour faire croitre les dépôts de Bi. On se propose dans les paragraphes suivants d'en citer quelques travaux mettant en évidence l'effet du substrat sur les propriétés de bismuth électrodéposés.

Morin et Al **[41,42]** ont élaboré des films monocristallins de bismuth sur l'or (111). Ce type de films présente un intérêt certes, vu qu'il est caractérisé par une forte magnétorésistance **[43,44]**, par de bonnes propriétés thermoélectriques **[45,46]** et par l'effet quantique intéressant **[47,48]**.

Dans une autre étude faite par Szymczak **[49]**, où un liquide ionique a été utilisé comme solution d'électrolyse. Cette dernière est constituée d'un composé de type EOPipTFSI:EOPip-Br avec un pourcentage molaire qui est 95 :5 respectivement. Notons que cette étude a été menée à une température de 80°C. Les dépôts de Bi obtenus sur des substrats en platine ont une morphologie feuilletée d'épaisseur assez faible, elle est de l'ordre de nanomètre comme l'indique la figure I.4.

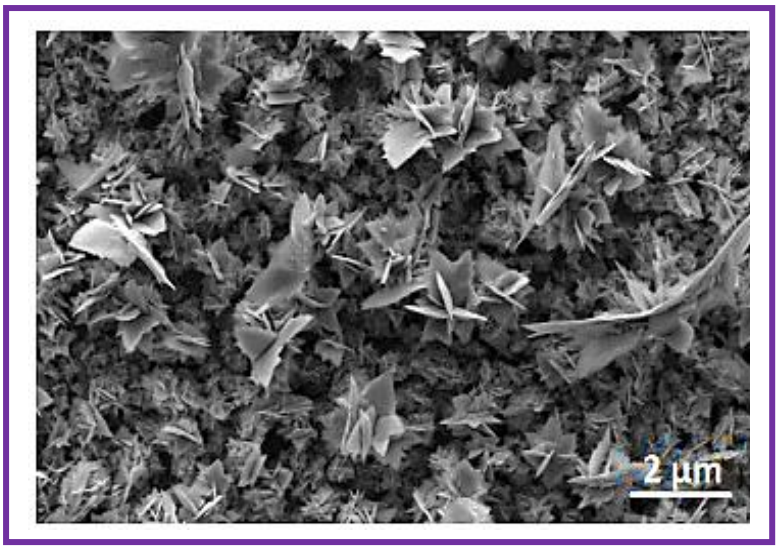


Fig.I.3 *Image MEB d'un dépôt de bismuth obtenu sur le platine, [Bi^{3+}]=0.02M à 80°C* ***[49]***.

Récemment, certains auteurs se sont intéressés à l'élaboration des dépôts de Bi sous forme de nanofils. En effet, à l'échelle du nanomètre, les matériaux révèlent des propriétés beaucoup plus intéressantes.

Yong et al **[50]** ont consacré leurs études à l'élaboration électrochimique des nanofils de Bi à partir d'un bain chlorure. Pour réaliser ce genre de structure, des membranes d'alumine nanoporeuses ont été utilisées comme substrats. Dans cette étude, les dépôts à l'intérieur des pores ont été effectués en mode continu. Les résultats de la caractérisation morphologique ont révélé que les nanofils obtenus dans de telles conditions présentent une certaines irrégularité et sont également moins denses. La caractérisation structurale effectuée sur ces nanofils a permis de constater que chaque fil de Bi est un monocristal dont l'orientation préférentielle change considérablement en fonction du diamètre des pores (Fig.I.5). De plus, les différents nanofils synthétisés se cristallisent dans un système rhomboédrique.

Dans une autre étude réalisée par Zhang **[51]** où un réseau de nanofils de Bi a été fabriqué par procédé d'injection sous pression. Les nanofils obtenus dans ce cas ont des propriétés nettement différentes de celles obtenues sur les nanofils synthétisés par procédé électrochimique. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que le type de procédé influe considérablement les propriétés des dépôts obtenus.

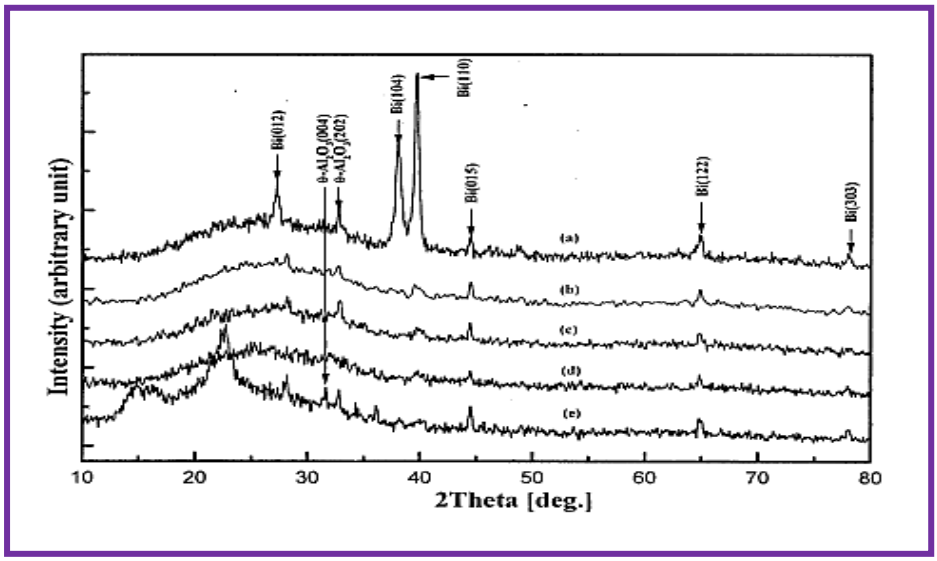
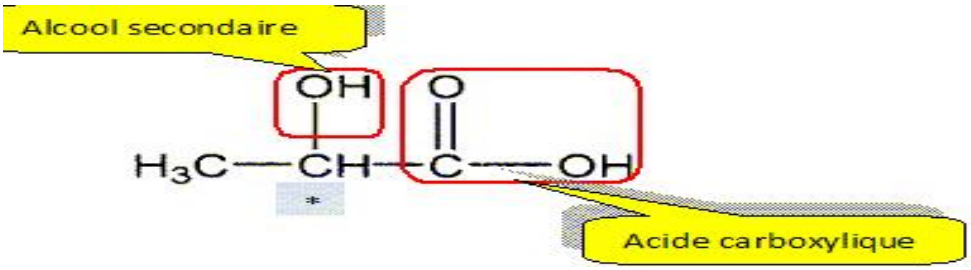


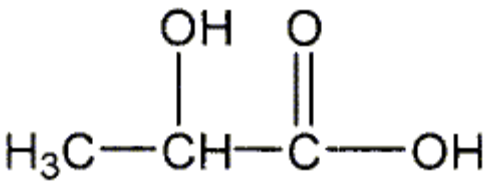
Fig.I.4 *Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les nanofils de Bi ayant plusieurs diamètres: (a) 60nm, (b) 40 nm, c(25) nm, (d) 15 nm, (e) 5 nm*. **[51]**

I.4 Généralités sur l'acide lactique

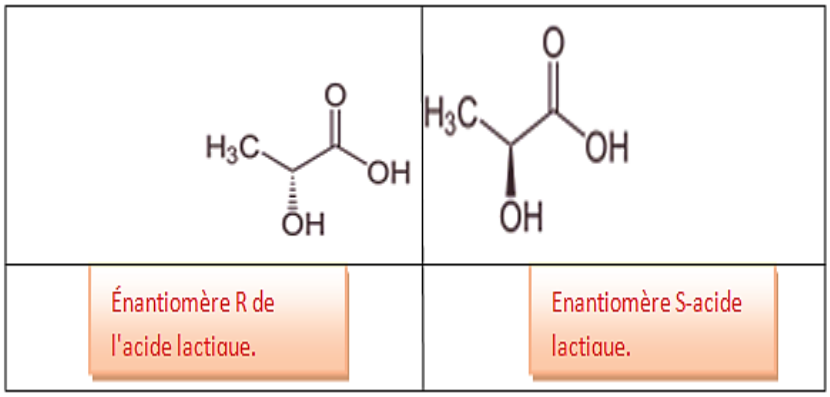
L'acide lactique est un acide organique, qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Ce type d'acide est considéré comme additif alimentaire qu'on retrouve dans plusieurs aliments et dans certains fruits et légumes. Cet acide joue également le rôle d'un conservateur au sein de l'industrie cosmétique. Sa formule chimique s'écrit $C_3H_6O_3$. Son nom est : acide alpha hydroxylé. Dans la figure suivante, on schématise sa formule développée.

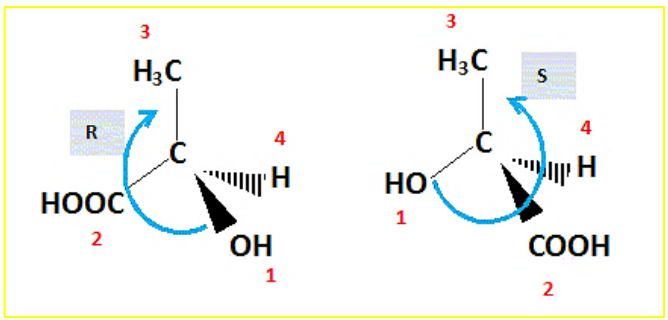


L'acide lactique peut être également représenté par la formule semi-développée suivante :



Il possède un atome de carbone asymétrique. Il peut donc exister sous forme de deux énantiomères qui sont mentionnés ci-dessous.





L'acide lactique (E-270) est un acidifiant utilisé pour corriger l'acidité dans les moûts et les vins. Il constitue en effet une alternative à l'acide tartrique. Ses caractéristiques sont les suivantes: il permet d'augmenter l'acidité totale en raison de la solubilité élevée de ses sels avec le potassium. Son ajout provoque une légère baisse du pH, qui est cependant moins prononcée par rapport à l'acide tartrique. Le tableau**(I.2)** résume quelques propriétés physico-chimiques de l'acide lactique.

Formule brute	$C_3H_6O_3$
Nom UICPA	acide 2-hydroxypropanoïque
Masse molaire	90.779 g/ mol
pKa	3.86 (20°C)
Température de fusion	53 °C
Solubilité	Légèrement soluble dans l'éther.
Miscibilité	Miscible avec l'eau, l'alcool, le glycérol, et le furfural, une solution d'alcool-éther.
Masse volumique	1.2485 $g.cm^{-3}$

Tableau I.2 *Propriétés physicochimiques de l'acide lactique.*

I.5 Notions d'électrochimie

I.5.1 Introduction

L'électrochimie est une discipline, qui explique les transformations chimiques associées au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrode/solution. Elle décrit en fait les relations mutuelles entre la Chimie et l'Electricité. On peut dire donc que l'électrochimie est une science qui explique le changement de la matière à l'échelle atomique par déplacement contrôlable des charges électriques. Il s'agit donc, de contrôler les réactions redox par un courant ou par un potentiel. Par ailleurs, elle trouve une large utilisation dans plusieurs domaines d'applications, notamment: traitement de surface, élaboration de dépôts et de revêtements métalliques, production et conversion d'énergie, analyse qualitative et quantitative, environnement…etc. L'électrodéposition est une technique qui a pu émerger et se faire une place importante au sein de la communauté scientifique, du fait, d'une part qu'elle est simple et économiquement intéressante et que d'autre part, elle permet d'opérer à des températures basses dont les paramètres sont facilement contrôlables. Dans les paragraphes suivant, on se propose de présenter quelques rappels fondamentaux de l'électrochimie ainsi que certaines notions relatives au processus d'électrodéposition de métaux et alliages métalliques.

I.5.2 Interface électrode-électrolyte et potentiel d'électrode

L'ensemble constitué par une phase solide (conducteur électronique) en contact d'un électrolyte (conducteur ionique) est appelé système électrochimique le plus simple. De point de vue électrochimique, ce type de système est appelé couramment une électrode. Lorsque cette dernière est polarisée, on observe une zone de séparation de charges des deux côtés de l'interface. Ce système est assimilé à un condensateur plan caractérisé par la différence de potentiel d.d.p appelée tension absolue (V_{abs}) égale à la différence des potentiels internes entre les deux phases en contact tel que : $V_{abs} = V_{métal} - V_{sol}$, comme le montre la figure I.6. On ne peut pas mesurer cette d.d.p expérimentalement du fait qu'elle s'établit entre deux phases distinctes. On ne peut mesurer qu'une d.d.p entre deux électrodes. Pour pouvoir mesurer ce potentiel, une électrode dite de référence est ajoutée au système précédent, on forme ainsi ce qu'on appelle une chaine potentiométrique. Le potentiel E mesuré par rapport à une référence est appelé potentiel relatif ou potentiel de Nernst. Il correspond à la différence des tensions absolues des deux électrodes mises en jeu, son expression est donnée par la relation suivante :

$$E = V_{abs\,el} - V_{abs\,réf} \qquad (8)$$

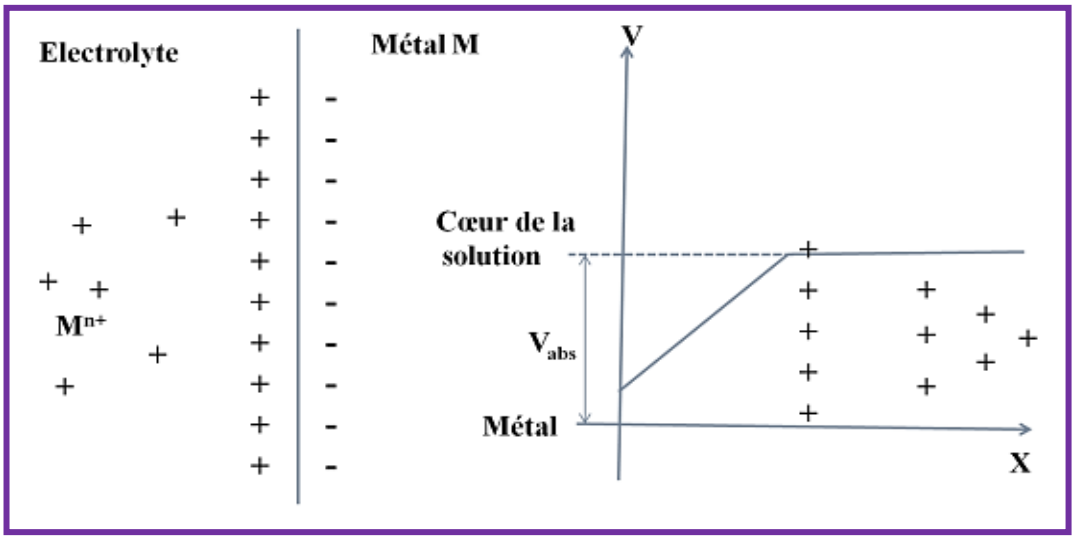


Fig.I.5 *Schéma représentatif d'une interface métal solution* ***[28]***.

On appelle la double couche, la zone interfaciale contenant une séparation de charge, selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend également du potentiel et de la nature chimique des ions présents mais la neutralité électrique reste toujours une condition vérifiée.

I.5.3 Relation de Nernst

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

$$M^{n+} + ne^- \leftrightarrow M \qquad (9)$$

La relation de Nernst est définit comme suit :

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF}\, ln\frac{(ox)}{(red)} \qquad (10)$$

Avec:

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

(Ox) : activité de l'espèce oxydante

(Red) : activité de l'espèce réductrice

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

F : constante de faraday (96500 C.mole^{-1}).

T : température absolue (K).

R : constante des gaz parfaits (8.31 j.mol^{-1}.K^{-1}).

I.5.4 Equation de Levich

L'étude des voltammogrammes linéaires à différentes vitesses de rotation de l'électrode permet de mettre en évidence la nature du processus électrochimique mis en jeu. En effet, l'utilisation de ce genre de mesure permet de prédire si la cinétique d'une réaction électrochimique est sous contrôle diffusionnel ou pas. Dans le cas où l'espèce électroactive est en faible concentration dans le bain d'électrolyse on assiste souvent au phénomène de diffusion au niveau de l'interface. Pour expliquer ce comportement, Levich a établi une équation reliant le courant limite de diffusion à la racine carré de la vitesse de rotation de l'électrode (eq.I.5). Il faut noter que cette relation est appliquée uniquement dans le cas d'une diffusion convective non simple, gouvernée par la rotation de l'électrode de travail et par le gradient de concentration qui s'établit au voisinage de l'électrode.

$$i_l = 0.62nFSD_x^{2/3}\upsilon^{-1/6}C_x\omega^{1/2} \qquad (11)$$

i_l: valeur absolue de la densité de courant limite de diffusion en mA.cm^{-2}

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'électrode

F : constante de faraday (96485 C .mol^{-1})

S : surface de l'électrode de travail en cm^{-2}

C_x : concentration de l'espèce électroactive (mol.cm^{-3}).

D_x : Coefficient de diffusion de l'espèce x (cm^2.s^{-1})

υ : viscosité cinématique de la solution (cm^2.s^{-1})

ω: vitesse de rotation de l'électrode (rd/s)

La représentation de courant limite en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode est une droite qui passe par l'origine, ce qui indique le contrôle diffusionnel de la réaction de réduction, comme le révèle la figure I.7 ci-dessous.

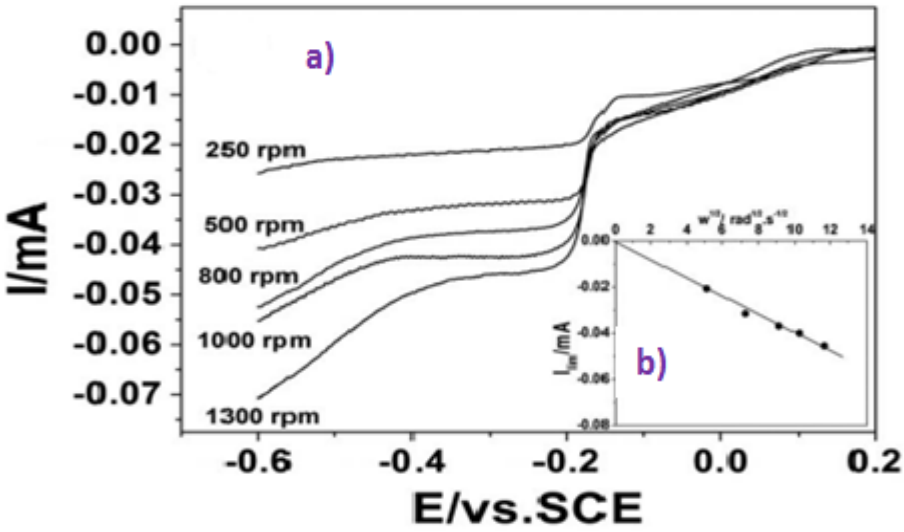


Fig.I.6 a *Voltammogrammes linéaires de la réduction du bismuth, à différentes vitesse de rotation de l'électrode.* 10^{-3} *mol.*$L^{-1}$$Bi(NO_3)_3$, *0.5 mol.*$L^{-1}$ H_3BO_3, *2.5 mol.*$L^{-1}$$(NH_4)_2SO_4$, *Vb = 2 mV/s, E = -0.6 V/ECS.* ***b****Tracé* i_{lim} *en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, E = -0.6 V/ECS, Vb = 2mV/s* ***[52]***

1.6 Méthodes d'élaboration

Pour réaliser les dépôts de métaux ou alliages métalliques, il existe plusieurs techniques d'élaboration autant physiques que chimiques. Les techniques physiques telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation sous vide et l'épitaxie par jet moléculaire ont été largement utilisée pour réaliser les couches minces et multicouches sur tous types de substrats. Cependant, ces techniques sont très onéreuses et difficiles à mettre en œuvres, vu qu'elles nécessitent des équipements lourds et des conditions ultras vides. Par contre l'électrodéposition est une technique de synthèse connue pour sa souplesse et son faible cout. Ces dernières années, cette technique a pu se faire une place non négligeable dans plusieurs travaux de recherche. On se propose dans ce qui suit de donner le principe de cette méthode ainsi que ses différents mécanismes mis en jeu.

I.6.1 Electrodéposition

L'électrodéposition est une méthode électrochimique permettant la formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes. C'est un processus ayant de multiples applications à l'échelle industriel **[53]** .Cette technique possède plusieurs avantages comparativement aux autres techniques de dépôt **[54,55],** qu'on peut citer comme suit :

- La texture, la morphologie, la composition et l'adhérence du matériel électrodéposé sont facilement contrôlables selon la composition de l'électrolyte **[49,53, 56].**
- La croissance des films est également contrôlable en faisant varier les paramètres électriques, notamment, le potentiel et la densité de courant **[53, 57, 58].**
- Le rendement élevé, la facilité de mise en œuvre et la bonne reproductibilité des résultats **[59]**.

I.6.2 Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par plusieurs techniques de polarisation : potentiostatique, intentiostatique et ce en mode continu ou pulsé. Pour se faire, plusieurs types de solutions sont envisageables (aqueux, organique, sels fondus…etc.). Sur le plan expérimental, le milieu aqueux est souvent le plus exploité. L'électrolyte est considéré comme étant le milieu dans lequel s'immerge l'électrode contenant l'espèce à réduire ou à oxyder.

Le principe de base de l'électrodéposition consiste à réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser le dépôt sur un substrat. Ce dernier doit être obligatoirement conducteur. La polarisation des électrodes provoque une migration des ions métalliques vers le voisinage immédiat de l'électrode de travail (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 d'un métal M selon la réaction ci-dessous :

$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \qquad (12)$$

Par ailleurs, l'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe, qui est composé d'une succession d'étapes élémentaires dont la plus lente détermine la vitesse globale du processus électrochimique en question. Ces différentes étapes sont décrites comme suit :

- **Transport de matière**

La réduction des espèces métalliques impose au préalable l'apport des espèces du plein bain vers l'interface. Le transport des espèces électroactives peut se faire selon trois mécanismes distincts : convection, diffusion et migration.

a. Transport par convection

Ce phénomène concerne le mouvement hydrodynamique du fluide sous l'effet d'un gradient d'agitation, de température ou de pression. Généralement, les processus se font à température et pression constante. Donc, la convection est assurée uniquement par l'agitation de la solution. Cette convection ne transporte globalement pas de charges électriques puisqu'elle transporte autant de charges positives que négatives. Elle ne contribue donc pas au passage du courant en solution et son rôle consiste à homogénéiser la solution en maintenant les concentrations constantes. Ce qui permet d'éviter l'apparition d'un gradient de concentration au cœur de la solution.

b. Transport par diffusion

Ce phénomène correspond au mouvement des espèces sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique induit essentiellement par un gradient de concentration établi entre le plein bain et la zone interfaciale. Ce gradient est la conséquence de la réaction électrochimique qui contribue soit à la consommation ou à l'accumulation d'espèces au niveau de l'électrode. Par la suite, la diffusion permet le réapprovisionnement de l'interface en espèces électroactives.

c. Transport par migration

Il s'agit du mouvement des espèces chargées sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique crée entre les deux électrodes. Par conséquent, les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode. La migration n'affecte que les espèces chargées.

- **Transfert de charge**

Le transfert de charge se fait dans la zone interfaciale appelée, double couche électrochimique. Ce processus est considéré comme étant le phénomène le plus complexe. Les espèces subissent plusieurs interactions intermédiaires avant qu'elles réagissent. Plusieurs théories ont été mises à profit pour interpréter ce genre de phénomène. Elles ont permis de mettre au point que le transfert de charge s'effectue le plus souvent en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de

décharge est fortement dépendante de toutes les réactions élémentaires. La figure (I.8) schématise les différentes étapes relatives au transfert de charge **[60].**

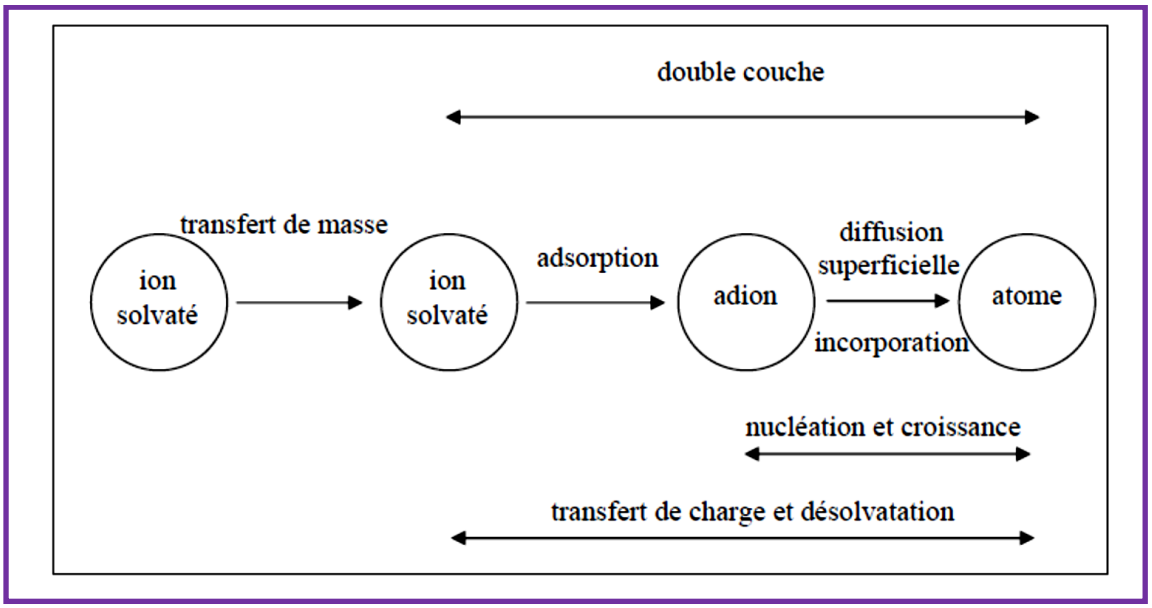


Figure I.7 *Les différentes étapes caractérisant un transfert de charge* ***[60]****.*

I.7 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 de bismuth et ses principales applications envisagées. De plus, elle nous permis de faire un bref aperçu sur les différents travaux évoqués dans la littérature sur l'électrodéposition de bismuth et ses alliages. Les notions de base d'électrochimie que nous avons abordé dans ce chapitre vont nous permettre sans aucun doute de mieux comprendre le principe de l'électrodéposition et sa cinétique de mise en œuvre.

I. 8 Bibliographie

[1] S. I. Cordoba,I.A.carlos, J. Elecroanal. Chem. 414 **(1996)** 11

[2] H. Sato, T. Homma,H. Kudo,T. Izumi,T. Osaka, S. Shoji, J. Elecroanal.Chem.584 **(2005)** 28

[3] S. Jiang, Y.Hui.Huang, F. Luo, N.Du, C.H. Yang, Inorg.Chem.Com. 6 **(2003)** 781

[4] Y.P. Perelygin, S.Yu.Kireev,A. Yu. KIreev, Russian J.Appl.Chem.79 **(2006)** 1200

[5] M. Motoyama,Y .Fukunaka, S.Kikuchi, Electrochim. Acta 51 **(2005)** 897

[6] E. Sandness, M.E. Williams, U. Bertocci, M. D. VAudin, G. R. Stafford, Electrochim. Acta 52 **(2007)** 6221.

[7] D.A. Borca-Taciuc, G. Chen, A. Prieto, T. Sands, M. A. Ryan, J. P. Fleurial, Appl. Phys. Lett.85 **(2004)** 06001

[8] L. Li, Y. Yang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, Nanotechno.17 **(2006)** 1706

[9] W.J. Li, K.L; Hsueh, Thin solid Films 515 **(2007)** 7847

[**10]** Y.X. Gan, J.S. Sweetman, J.G. Lawrence, Master. lett. 64 **(2010)** 449

[**11]** E. Chassaing, Alliage électrodeposé, Institut de Recherche et développent sur l'énergie photovoltaïque, UMR, 7174, EDF-CNRS-ENSCP.

[12]M. Fukuda, K. Imayoshi, Y. Matsumoto, Elecrochem. Acta 47 **(2001)** 459

[13] W. Li, K. Hsueh, Elsiver, Thin solid films. 515 **(2007).**

[14] G.S Nolas, J. sharp, H.J. Goldsmith, Thermoelectric Basic principles and new Materials development, spring verlag, Berlin Heideberg **(2001)**.

[15]E. Hirofumi, U. Mikito, O.Toshiaki, Electrochim. Acta 53 **(2007)** 100

[16] M.S. Dresselhauss, G. Dresselhauss, X. Sun, Z. Zhang, S.B. Cronin, T. Koga, Phys. Solid State 41 **(1999)** 679

[17] Y. Kido, M. Tada, J. Mater. Res. 4 n°5 **(1989)** 1151

[18] X. Guo, Z. Altounian, J. O. Strom-Olsen, J. Appl. Phys. 69 (8) **(1991)** 6067

[19] M. Nakada, M. Okada, IEEE. Trans. Magn. 30 **(1994)** 4431

[20] U. Rudiger, H. Berndt, A. Schirmeisen, P. Fumagalli; G. Guntherodt, J. Appl. Phys. 78 (9) **(1995)** 5391.

[21] U. Rudiger, P. Fumagalli, P. Dworak, A. Schirmeisen, G. Guntherodt, J. Appl. Phys. 79 **(1996)** 6203

[22] J. X. Shen, R .D. Sellmeyer, J. Magn. Magn.Mater.81 **(1989)** 107

[23] K. U. Harder, D. Menzel, T. Widmer, J. Schoenes, J.Appl. Phys.84 **(1998)** 3625

[24] K. Fang, R. Fang, S. Zang, D. Dai, J. Appl. Phys. 86 **(1999)** 3878

[25] E. Clifford, M. Venkatesan, J. M. D. Coey, J. Magn. Magn. Mater.272-276 **(2004)** 1614

[26] K. Kang, L. H. Lewis, Y. F. H, Q. Li, A. R. Moodenbaugh, J. Appl. Phys. 99 **(2006)** 08N703-1

[27] K. Kang, J. Alloys. Compd. 439 **(2007)** 201

[28] B.Benfedda, Thèse de Doctorat en Electrochimie, UMMTO, Décembre **(2011)**

[29]B. Benfedda, N.Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrochim. Acta 56 **(2011)** 1275

[30] S. Boudinar, Thèse de Doctorat en Physique de Matériaux, UMMTO, Mai (2015)

[31] T.P. Gujar, V.R. Shinde, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han, Appl. Surf. Sci. 252 **(2006)** 2747

[32] L. Cao, X. Lu, F. Pu, X. Yin, Y. Xia, W.Huang, Z. Li**,** Appl. Surf. Sci. 288 **(2014)** 558

[33] P. Shuk, H.D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt, Solid State Ionics, 89 (**1996)** 179

[34] S. Jiang, H. Yun-Hui, F. Luo, Y.Nan D Chun-Hua, Inorg. Chem. Commun. 6 **(2003)** 781

[35] Sato H, Takayuki H, Hiroyuki K,Tooshimitsu I, O.Tetsuya, S. Shuichi. J.electro. Chem. 584 **(2005)** 28

[36] J.P. Ziegler, B. Howard, K. Caudi, N. Tomberg, in Extended Abstr., ,Electrochem. Soc. Meet., Toronto, Vol. 92-2 **(1992)** 784.

[37] J.P. Ziegler, B. Howard. K. Caudi, N. Tomberg M. Mckee, J.Electrochem.Soc. Meet., Honolulu, 93-1 **(1993)** 2512.

[38] B.M. Howard, J.P. Ziegler, K. Caudy, M. Mckee N. Tomberg, J.Electrochem. Soc. Meet., Honolulu, 93 **(1993)** 861.

[39] B.M. Howard J.P. Ziegler, M. Paunovic, I. Ohno Y. Miyoshi, Electrochem. Soc. **(1993)** 353.

[40] J.P. Ziegler B.M. Howard, in K.C. Hoo D.A. MacArthur ,Symp. On Electrochromic Mater II, J. Electrochem. Soc. **(1993)**, 158

[41] J.P. Ziegler, B. Howard. K. Caudi, N. Tomberg and M. Mckee, in Extended Abstr, ElectrochemSoc Meet., Honolulu,93-1 **(1993)** 2512

[42] B.M. Howard, J.P. Ziegler, K. Caudy, M. Mckee N. Tomberg, J. Electrochem. Soc. Meet., Honolulu, 93 I **(1993)** 861

[43] S. Jiang, Y.-H.Huang, F. Luo, N. Du, C.-H. Yan, Inorg. Chem. Commun, 6 **(2003)** 781

[44] S. Cho, Y. Kim, A.J. Freeman, G.K.L.Wong, J.B.Ketterson, L.J. Olafsen, 239 **(2002)** 201

[45] L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus, Appl. Phys Lett. 63 **(1993)** 3230

[46] L. Li, Y. Zhang, G.H. Li, L.D. Zhang, Chem. Phys. Lett. 378 **(2003)** 244

[47] Z.B. Zhang, X.Z. Sun, M.S. Dresselhaus, J.Y. Ying, J. Heremans, Phys.Rev. B 61 **(2000)** 4850

[48] M. Lu, R.J. Zieve, A. van Hulst, H.M. Jaeger, T.F. Rosenbaum, S. Radelaar,Phys. Rev. B 53 **(1996)** 1609

[49] J. Szymczak, Thèse de Doctorat en Chimie Analytique et Electrochimie, UL Juillet **(2013)**

[50] P. Yong, Q Dong-Huan, Z Rong-Jie , L Hu-Lin, Mater. Sci. Eng. B 77 **(2000)** 246

[51] Z.B. Zhang, D. Gekhtman, M.S. Dresslhaus, J.Y. Ying, Chem. Mater. 11 **(1999)** 1659

[52] S.Boudinar, N.Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, L.Hamadou, J.Electrochem.Soc. (5) D227-D234, **(2014)**

[53] G. Yogeeswaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Thin Solid Films 515 **(2006)** 2464

[54] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Taoc, Thin Solid Films 515 **(2007)** 3090

[55] M.R. Majidi, K. Asadpour-Zeynali, B. Hafezi, Electrochim. Acta 54 **(2009)** 1119

[56] F. Sun, G. Yupeng, S. Wenbo , Z. Jingzhe, T. Lanqin, W. Zichen, Crystal Growth304 **(2007)** 425

[57] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, Thin Solid Films 500 **(2006)** 241

[58] X. Han, L. Run, C. Weixiang, X. Zhude, Thin Solid Films516 **(2008)** 4025–4029.

[59] W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, Surface & Coatings Technology201 **(2007)** 7100–7106.

[60] J. Bockris, B. E. Conway, Electrochim. Acta **(1961)** 340.

Chapitre II
Techniques et Procédures expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail. En premier point, nous allons définir quelques techniques de caractérisation électrochimiques ainsi que le dispositif de mesure mis en œuvre. En second point, il sera question de décrire les différentes techniques de caractérisations physicochimiques et structurales exploitées pour analyser les différents dépôts de bismuth, à savoir la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

II.1Techniques d'élaboration

II.1.1 Dispositif expérimental de mesures électrochimiques

L'ensemble de nos expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type EG&G Princeton Applied Research, modèle 273 A.
Ce dernier est relié à un micro-ordinateur à l'aide d'une interface GPIB (IEEE), la cellule électrochimique est connectée au potentiostat via à un électromètre. L'acquisition des données se fait à l'aide d'un logiciel power suite qui permet de contrôler les données expérimentales selon le type de la mesure qu'on souhaite effectuer, la figure(II.1**)** schématise le dispositif de mesures utilisé dans le cadre de ce travail.

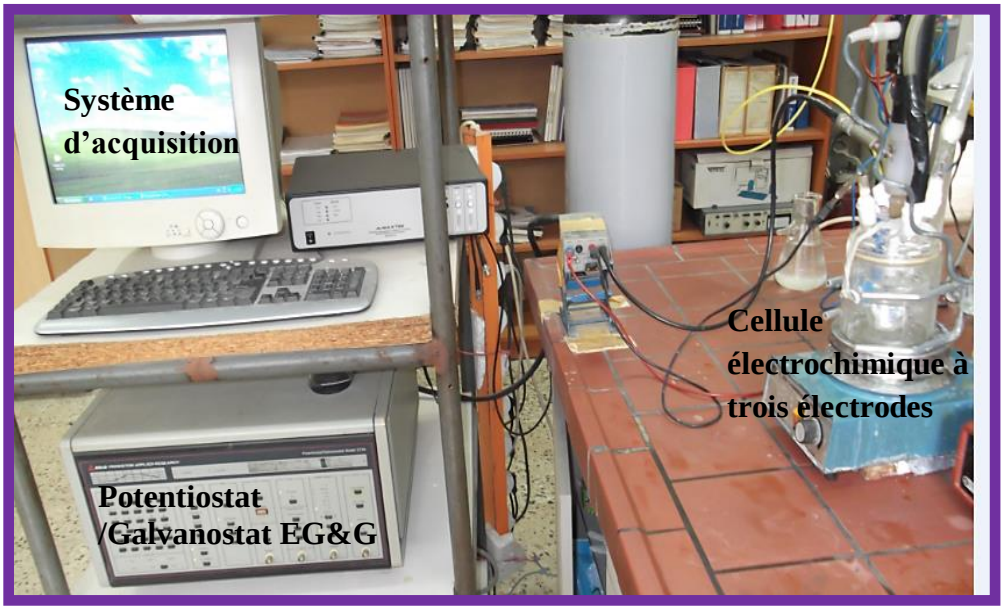


Fig. II.1 *Dispositif de mesures électrochimiques*

II.1.1.1 Cellule électrochimique

Les différentes mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule d'électrolyse classique à trois électrodes, comprenant une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail. Cette cellule est un récipient en verre pyrex, sa capacité est de 150 ml, ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse. Elle est équipée d'un couvercle à cinq orifices, permettant l'immersion des trois électrodes, les deux autres orifices sont réservés pour l'entrée et la sortie du gaz inerte. Toutes les mesures ont été

effectuées à température ambiante (25°C), la figure (II.2) montre le schéma d'une cellule électrochimique que nous avons utilisé au sein de notre laboratoire LPCM.

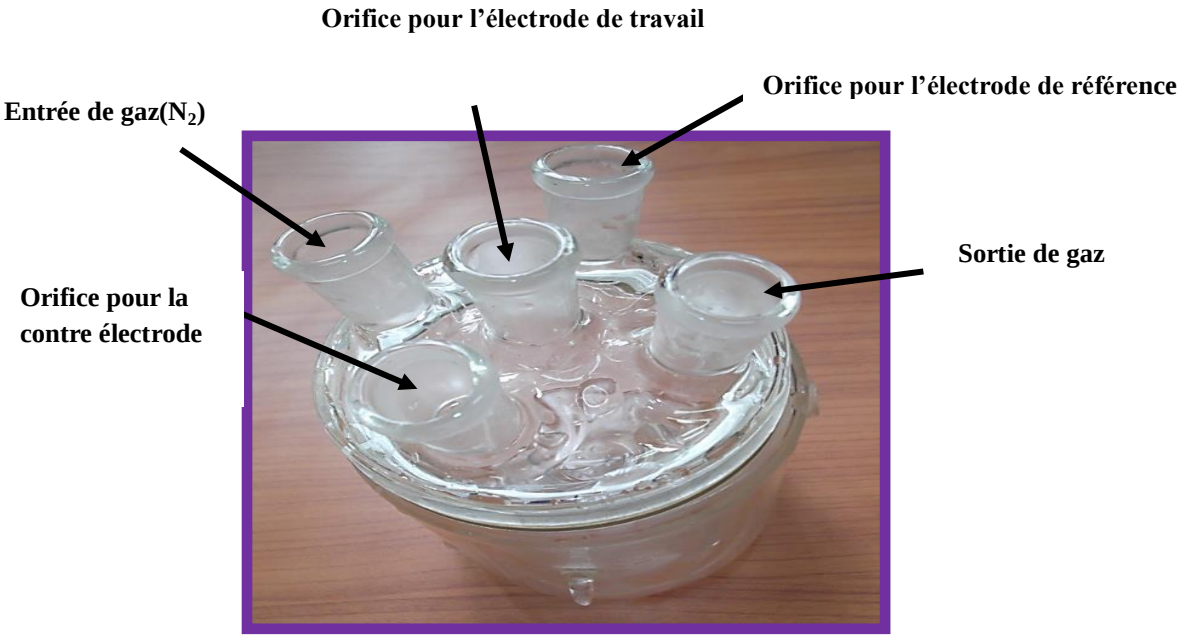


Fig. II.2 *Photographie d'une cellule électrochimique à trois électrodes.*

II.1.1.2 Les électrodes

Etant donné que nous avons travaillé avec une cellule d'électrolyse à trois électrodes, il nous a semblé indispensable de donner au préalable la définition de chaque type d'électrode ainsi que son rôle.

a. **L'électrode de référence (ER)**

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule électrochimique. C'est une électrode non polarisable. Elle est caractérisée par une composition chimique stable et possède un potentiel pratiquement invariable au cours d'un processus électrochimique. Elle est utilisée pour mesurer les potentiels de l'électrode de travail suite aux perturbations électriques du système considéré. Dans la présente étude, nous avons travaillé avec une électrode au chlorure d'argent saturé dont la chaine électrochimique est : ***Ag/ AgCl / Cl***$^-$ (voir figure II.3).

Pour éviter toute contamination de cette électrode, on l'immerge souvent dans une allonge contenant de l'électrolyte support et munie d'un verre fritté.

Fig. II.3 *Schéma d'une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/ AgCl /Cl⁻)*

b. L'électrode auxiliaire ou contre électrode(CE)

Ce type d'électrode est appelé également contre électrode, elle est constituée d'un métal inerte (platine ou en carbone graphite). L'électrode auxiliaire assure le passage du courant. Elle joue le rôle de l'anode au cours d'un dépôt électrochimique sur la cathode. On ne s'intéresse pas aux réactions qui s'y déroulent. On la positionne parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Ce qui induit l'obtention des dépôts uniformes. Dans la présente étude nous avons utilisé un fil de platine.

c. L'électrode de travail (ET)

L'électrode de travail est l'électrode sur laquelle s'effectue un processus électrochimique. Elle sert de site d'échange entre les électrons et les espèces électroactives. Ce type d'électrode est à base de métaux nobles, qui sont très faiblement

oxydables dans l'eau et possèdent une très bonne conductivité électronique. Deux types d'électrodes sont utilisés pour la réalisation de ce travail :

1. **Embouts en carbone vitreux**

Ce genre d'électrode est utilisé pour suivre la cinétique de dépôt de bismuth via une électrode à disque tournant. Afin d'avoir un bon état de surface, cette électrode est impérativement décapée dans l'acide nitrique à 30%, ensuite dégraissée à l'éthanol sous ultrason puis rincée à l'eau distillée et séchée (fig.II.4).

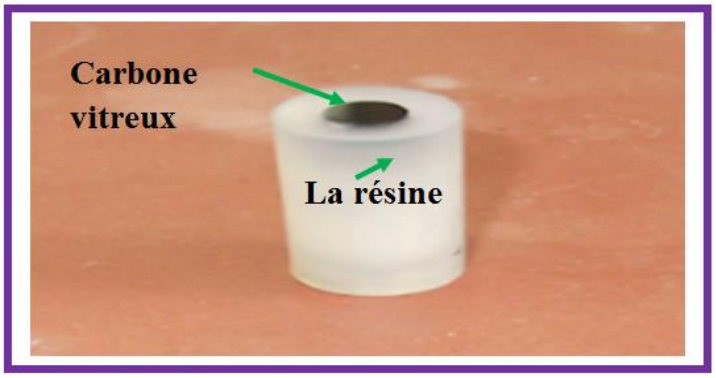


Fig. II.4 *Electrode de travail (l'embout en carbone vitreux (Cv)* ***0.2 cm^2****).*

- ***Electrode à disque tournant***

L'électrode à disque tournant **(EDT)** est un moyen adéquat pour étudier la cinétique des réactions électrochimiques. En effet, la voltammétrie sur EDT est une technique électrochimique très efficace **[1-4]**. Ce type d'électrode est constitué d'un axe métallique inséré dans une matrice isolante (téflon) permettant d'éviter toute infiltration de l'électrolyte **[5]**. L'ensemble constitué de l'électrode en forme cylindrique avec la zone en contact de l'électrolyte est appelé un disque. Un moteur externe permet de faire tourner l'électrode EDT autour de son axe, avec une vitesse angulaire ω (rd/s) = 2πf, où f est le nombre de tours par seconde **[6]**. Le schéma de l'électrode à disque tournant est représenté dans la **(fig. II.5.a, b).**

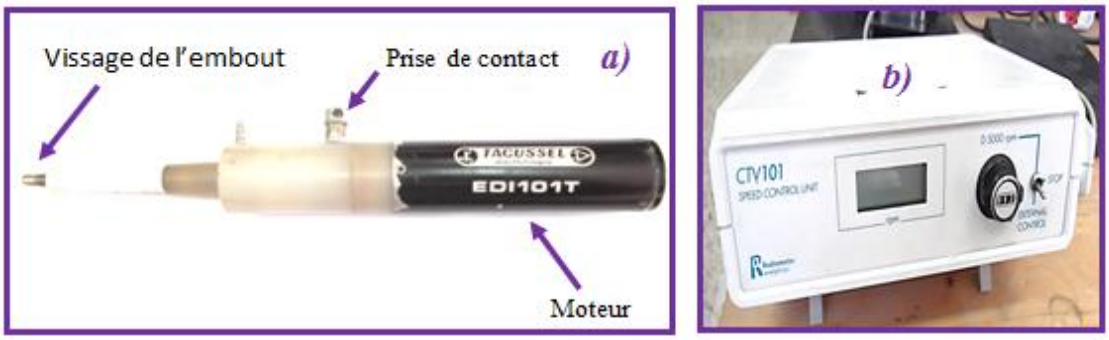


Fig. II.5.a *Photographie d'une électrode à disque tournant de type EDI 101.**b**. Unité de la vitesse de rotation*

2. Substrats en cuivre massif

Après avoir fixé les conditions optimales de dépôt à travers les mesures voltampérométriques, nous avons utilisé les substrats en cuivre massif voir (fig. II.6) pour effectuer des dépôts de bismuth. Le but est de mettre en évidence l'évolution de des propriétés structurales et physicochimiques des films de bismuth en fonction des conditions expérimentales.

Avant chaque essai et afin d'avoir des résultats reproductibles, les substrats en cuivre sont soumis aux opérations de prétraitement suivantes :

Les échantillons de cuivre sont tout d'abord découpés en petite surface ($1cm^2$). Ensuite les différentes plaquettes ainsi obtenues ont subi un polissage mécanique au moyen d'une polisseuse de marque METKON FORCIMAT munie d'un disque rotatif avec du papier abrasif à différentes granulométries (180, 400, 1000, 2000) puis avec de la pate diamantée ayant des grains de tailles variables (9µm, 6µm, 3µm, 1µm, 0.05µm). Enfin ces dernières sont dégraissées dans l'éthanol sous ultrasons pendant 5 min puis rincées à l'eau distillée et séchées

Ces différentes étapes ont permis d'obtenir des surfaces de cuivre ayant un aspect miroir et brillant (voir fig. II.6).

Fig. II.6 *Photographie d'un substrat en cuivre ayant un aspect miroir.*

II.1.2 L'électrolyte

Dans la littérature, les bains les plus utilisés pour l'électrodéposition de bismuth sont les bains chlorures et les bains nitrates .Dans notre étude nous avons travaillé pratiquement avec un bain chlorure. La composition chimique de ces bains est résumée dans les tableaux ci-dessous. Notons, que toutes les manipulations sont réalisées à température ambiante (25°C). Le pH de la solution est ajusté à 2 par addition de quelques gouttes de HCl.

N° du bain	**Espèces**	**Nom**	**Concentration**	
			g/L	mol/L
1.1	$[BiCl_3]$	Chlorure de bismuth	0.315	10^{-3}
	[NaCl]	Chlorure de sodium	29.22	0.5
1.2	$[BiCl_3]$	Chlorure de bismuth	0.315	10^{-3}
	[NaCl]	Chlorure de sodium	29.22	0.5
	$[H_3BO_3]$	Acide borique	24.72	0.4
1.3	$[BiCl_3]$	Chlorure de bismuth	0.315	10^{-3}
	$[NH_4Cl]$	Chlorure d'ammonium	157.35	3

Tableau. II.1 *Composition des bains d'électrolyse à base de chlorure pour l'électrodéposition de bismuth.*

N° bain	$BiCl_3$ chlorure de bismuth (mole/L)	NH_4Cl Chlorure d'ammonium (mole/L)	$C_3H_6O_3$ Acide lactique		pH
			mole/L	g/L	
2.1	10^{-3}	3	0.1	9	2
2.2	10^{-3}	3	0.3	27	2
2.3	10^{-3}	3	0.6	54	2
2.4	10^{-3}	3	0.9	81	2
2.5	10^{-3}	3	1.2	108	2

Tableau. II.2 *Composition du bain d'électrolyse à différentes concentrations en acide lactique.*

II.1.3 L'électrolyte support

Lors de l'étude de la cinétique d'une réaction à l'électrode, on n'obtient des résultats reproductibles que si la solution de l'espèce électroactive contient un électrolyte support électro-inactif plus concentré que le dépolarisant.

L'électrolyte support choisi doit être assez soluble dans le solvant d'étude et n'avoir aucune action oxydante, réductrice, complexante ou insolubilisante **[8]**. En présence de cet électrolyte qui conduit pratiquement seul le courant par migration, le transfert de masse des espèces électroactives à la surface de l'électrode n'est assuré que par diffusion, si la solution n'est pas agitée ou par convection si une électrode tournante est utilisée. La présence de l'électrolyte support minimise la chute ohmique dans la cellule.

Les différentes solutions d'électrolyte support que nous avons utilisé dans notre étude sont à base de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium.

II.2 Méthodes de caractérisations électrochimiques

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'étude de la cinétique du dépôt de bismuth sont : la voltammétrie cyclique, la voltammétrie linéaire et la chronoampérométrie. Nous présentons dans ce qui suit un bref aperçu sur les caractéristiques de chaque méthode ainsi que son principe de mesure.

II.2.1 Voltammétrie cyclique

II.2.1.1 Définition

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électroanalytique utilisée pour la caractérisation des systèmes électrochimiques étudiés **[9]**. Un voltammogramme révèle les différentes réactions interfaciales qui peuvent avoir lieu à l'interface métal/solution. Ces réactions d'échange d'électrons sont représentées par leurs caractéristiques i= f(E) qui prennent la forme de paliers ou de pics de diffusion. Un voltammogramme peut être décrit dans le sens anodique ou dans le sens cathodique selon la nature de l'espèce électroactive présente en solution. Un voltammogramme cyclique comprend une courbe aller et une courbe retour.

Pour décrire un cycle, il faut choisir le potentiel initial, le potentiel d'inversion, le potentiel final et la vitesse de balayage. La figure II.7 montre un voltammogramme cyclique obtenu suite à une rampe de potentiel bien définie.

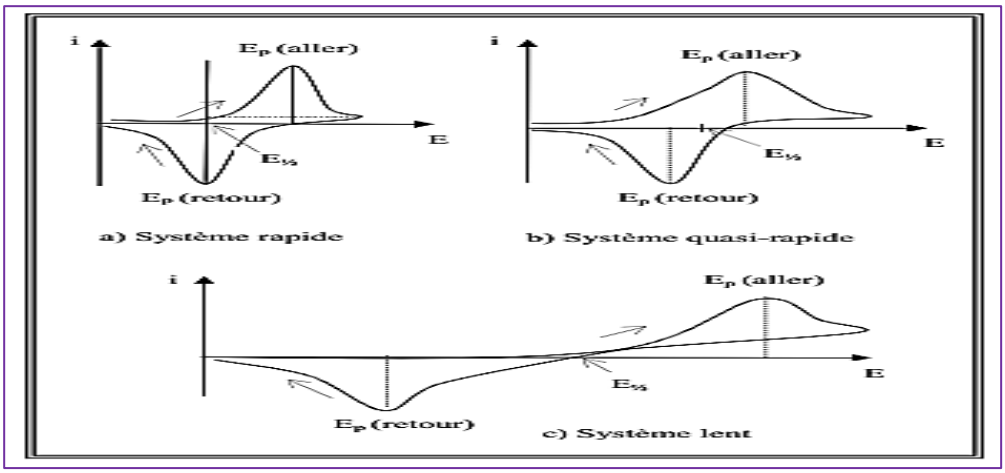


Fig. II.7 *Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système* ***[11]***

II.2.1.2 Avantages de la voltammpérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique, on peut citer :

- La rapidité de mesure.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage en potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.

- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses.

II.2.2 Voltammétrie linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire en potentiel est une méthode d'étude du comportement dynamique d'un système électrochimique dans lequel l'électrode de travail est soumise à une variation linaire de potentiel en fonction du temps. Cette technique consiste alors à enregistrer la réponse en courant de l'électrode et permet d'identifier les processus qui se déroulant à l'interface solide/liquide. La tension E(t), appliquée à l'´électrode de travail s'écrit: E(t) = Ei ± V bt (Fig. II. 8) où E_i est la valeur initiale de potentiel d'électrode tandis que Vb (V/s) est la vitesse de balayage. L'intérêt de la voltampérométrie linéaire réside dans le fait que le contrôle du potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence permet de définir la nature de la réaction électrochimique qui se produit à la surface. La réponse en courant caractérise quant à elle la cinétique de la réaction électrochimique.

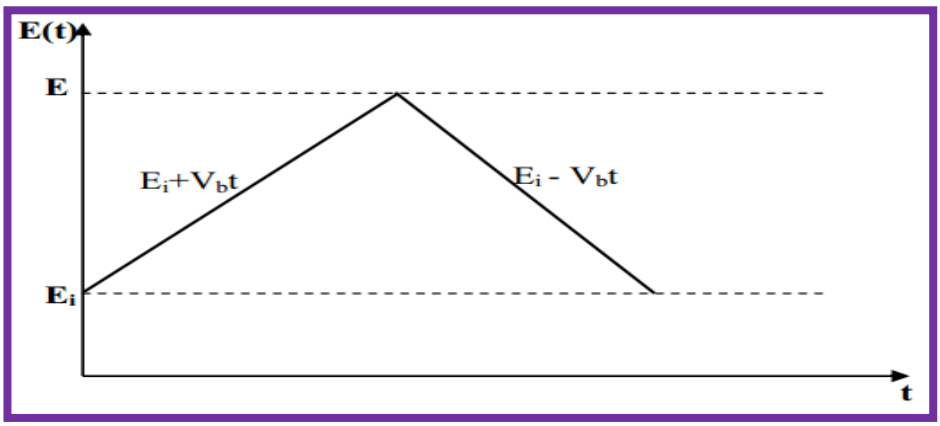


Fig. II. 8 *Schéma représentant une rampe linéaire de potentiel imposé à l'électrode de travail* ***[10]***

II.2.3 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Une analyse des courbes i(t) à différents potentiels nous permet de cerner le potentiel approprié pour déposer un métal quelconque (voir figure.II.9).

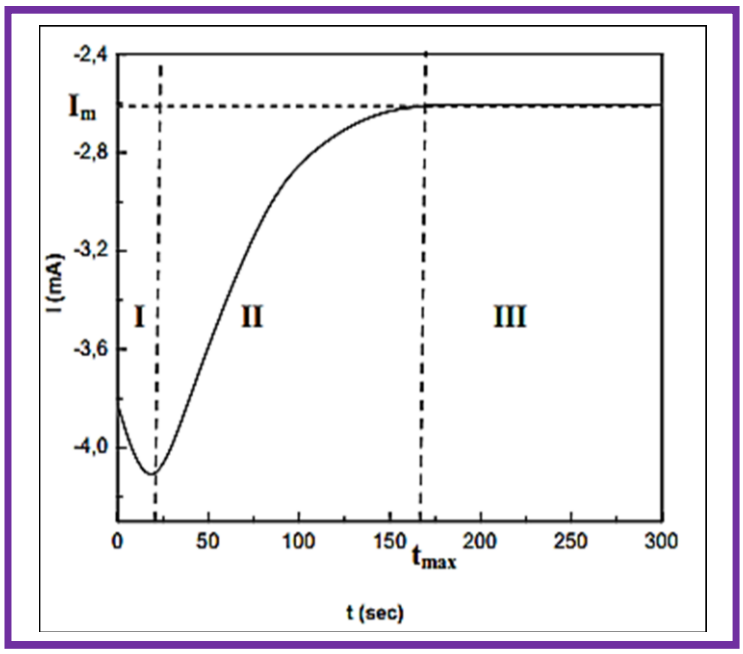


Fig.II.9 *Courbe obtenue par chronoampérométrie lors d'un dépôt de CoMo sur Si à E = -1.25 V/ECS* ***[10]***

II.3 Méthodes de caractérisations physicochimiques

En vue de mettre en évidence les propriétés morphologiques et structurales des dépôts de bismuth obtenus à différentes conditions expérimentales, nous avons eu recours aux différentes techniques de caractérisation, notamment, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). On se propose dans ce qui suit, de mettre au point le principe de fonctionnement de chaque technique.

II. 3.1 Microscopie électronique à balayage

L'étude de la morphologie permet de mettre en évidence l'état de surface des échantillons. Différentes analyses ont été mises en œuvre afin de déterminer l'état morphologique des films synthétisés. Pour se faire, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type Philips ESEM XL30 dont dispose l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (voir figure II.10)

Fig. II.10 *Photographie d'un microscopie électronique à balayage (MEB-UMMTO.)*

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique très utilisée pour analyser tout type de matériau. Elle permet également d'assurer une analyse chimique qualitative et quantitative par la méthode dite micro-analyse X (EDX). Son principe est décrit comme suit : dans une enceinte sous vide, un faisceau d'électrons mono-énergétique est envoyé sur la surface de l'échantillon. L'interaction de la matière avec le faisceau incident provoque par interaction élastique et inélastique diverses émissions. Ce phénomène produit des électrons rétrodiffusés (avec une énergie proche de l'énergie du faisceau incident), des électrons secondaires (de faibles énergie) issus d'une interaction ayant une profondeur inferieur à 5 nm, des électrons Auger (émis depuis une zone encore moins profonde que les électrons secondaires), rayons X et des électrons transmis (voir figure II.11).

Selon le type d'électrons détectés, on peut avoir des informations sur la morphologie de la surface d'échantillons (électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés) ou sur la composition chimique du matériau (rayons X).

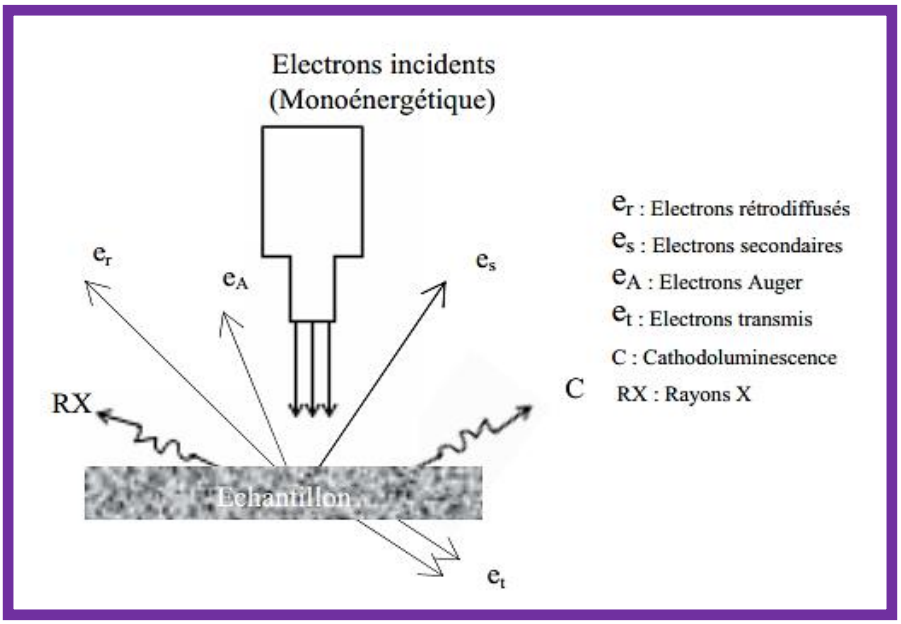


Fig. II.11 *Schéma montrant l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon.*

II.3.2 Diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale non destructive, elle permet d'identifier non seulement les phases cristallines présentes dans le matériau, mais aussi dans le cas de couches minces, leur éventuelle orientation préférentielle par rapport à la surface du substrat. Dans la configuration θ-2θ, la surface de l'échantillon est éclairée par un faisceau monochromatique de rayons X sous un angle θ variable. Le faisceau incident est diffracté par les plans atomiques d'indices (*hkl)* vérifiant la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\, sin\theta_{hkl} = n\lambda \qquad (1)$$

d : distance entre deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

n : ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde de diffraction

Nos mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'unité de recherche (MPE) de l'université Mohamed Bougara de Boumerdes, via un diffractomètre de type XPERT PRO en utilisant une anticathode en cuivre.

A partir des réflexions observées sur les diagrammes de diffraction de rayons X et de leur indexation (h, k, l), la détermination précise de la structure cristallographique relative au dépôt de bismuth a été entreprise à l'aide des fiches ASTM correspondante à l'élément bismuth citée en annexe.

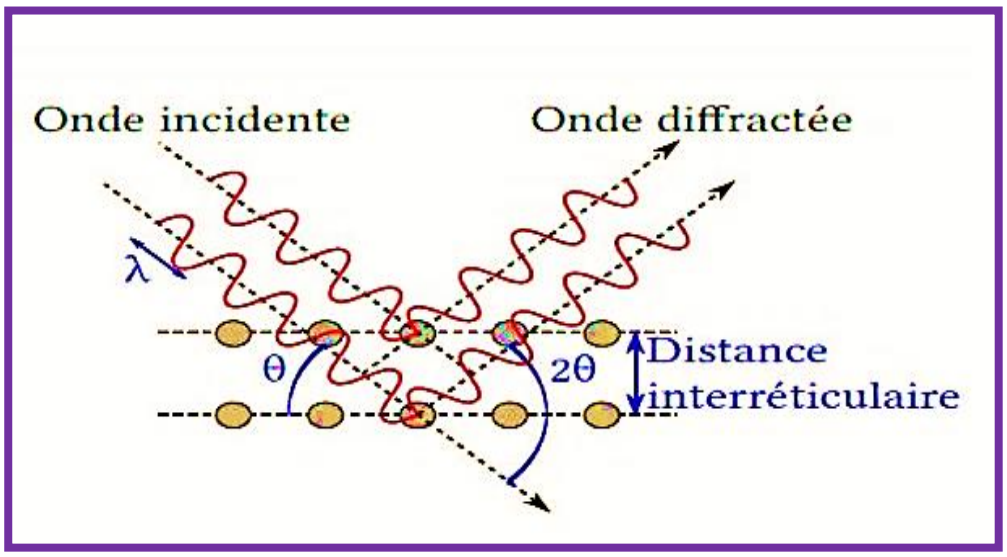


Fig. II.12 *Principe de fonctionnement d'un diffractomètre.*

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décri les différentes procédures expérimentales utilisées pour élaborer les différents dépôts de bismuth ainsi que le dispositif de mesures électrochimiques mis en œuvre. Une description générale des différentes méthodes de caractérisation morphologique et structurale a été également abordée.

II.5 Bibliographie

[1] J. Trent Volz, R.Glen, H. Annette, E. Fleckenstein, J. Neurosci. Methods 155 **(2006)** 109

[2] A.J. Martín, A.M. Chaparro, M.A. Folgado, J. Rubio, L. Daza, Electrochim. Acta54 **(2009)** 2209

[3] L. Ren Bin, S. Shin-Min, J. Chem.Eng.39**(2008)** 475

[4] V.M. Volgin, A.D. Davydov, J. Electroanal. Chem. 600 **(2007)** 171-179.

[5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson, **(1983)**.

[6] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, Electrochimie, Dunod, Paris, **(2005)**.

[7] G. Jesus, C. Real, L. Hoyos, R. Miranda, F. Cervantes, J. Electroanal. Chem. 651 **(2011)** 150

[8] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réaction en solution, Edit. Masson, Tome 2 **(1993)**.

[9] M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, Electrochem. Commun. 9 **(2007)** 409

[10] Z. Fekih, Thése de Doctorat en Energétique et Matériaux, URMER, Décembre **(2013)**.

[11] N. Hamri, Mémoire de Magister en Chimie et Physique des Matériaux Inorganique, USTHB, juillet **(2011)**.

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

Le présent chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce mémoire de Master. Il comporte deux parties essentielles. La première partie est relative à l'étude électrochimique de la cinétique du dépôt de bismuth en faisant varier plusieurs paramètres expérimentaux. La deuxième partie est destinée à l'élaboration des dépôts de bismuth sur des substrats en cuivre massif et à leurs caractérisations morphologiques et structurales.

Partie I Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de Bi

I.1 La chimie du Bismuth

Le choix d'une voie électrochimique pour la synthèse des dépôts de bismuth impose, en premier lieu, la recherche des conditions de milieu appropriées pour en tenant compte de la chimie spécifique de cet élément. Le bismuth est un élément du groupe V possédant une configuration électronique S^2P^3. Il peut donc être présent en solution sous la forme d'espèces au degré +III ou + V. Cependant, seul l'état + III permet l'obtention de solutions concentrées de cet élément. Compte tenu de sa charge et de sa taille, le cation Bi^{3+} développe un caractère acide marqué en solution aqueuse (voir figure III.1), qui se caractérise par les couples suivants :

$$Bi^{3+} + H_2O \leftrightarrow BiOH^{2+} + H^+ \qquad pKa = 2 \qquad (1)$$

$$BiOH^{2+} \leftrightarrow BiO^+ + H^+ \qquad pKa = 3.37 \qquad (2)$$

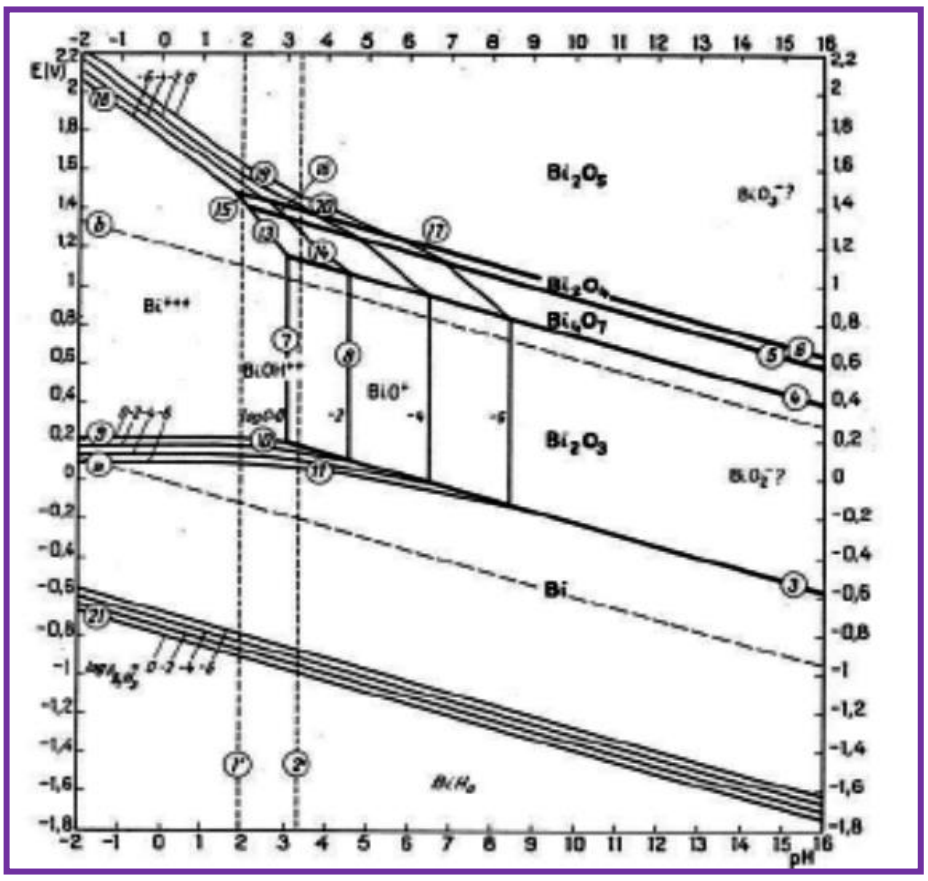


Figure III. 1 *Diagramme d'équilibre tension-pH du système bismuth-eau à 25°C* ***[1]***

Le diagramme E-pH de bismuth met bien en évidence le domaine de stabilité des espèces de cet élément en fonction du pH. En effet, ce diagramme montre une zone étroite en pH pour laquelle les ions Bi^{3+} sont stables. Dans ce cas, le domaine du pH est compris entre 0 et 2. Au-delà de cette valeur, on favorise plutôt les espèces $BiOH^{2+}$, BiO^{+} et Bi_2O_3. En conclusion, il serait indispensable de travailler à un pH inferieur ou égale à 2 lors de l'électrodéposition de bismuth. On peut dire que le tracé du diagramme E-pH constitue un outil très informatif sur la stabilité des espèces électroactives en fonction du pH. En se basant sur les données thermodynamiques fournies par le diagramme E-pH, nous avons fixé la valeur du pH de nos bains d'électrolyse aux alentours de 2.

I.2 Calcul du potentiel thermodynamique de Nernst

On peut déterminer le potentiel thermodynamique du couple Bi^{3+}/Bi à l'aide de la relation de Nernst suivante :

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(ox)}{(red)} \qquad (3)$$

Pour le couple Bi^{3+}/Bi

$$Bi^{3+} + 3e^{-} \Leftrightarrow Bi \qquad (4)$$

$$E_{Bi^{3+}/Bi} = E°_{Bi3+/Bi} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Bi3+]}{[Bi]}$$

$$E_{Bi^{3+}/Bi} = E°_{Bi^{3+}/Bi} + \frac{0.06}{3} \log [Bi^{3+}] \quad (\text{avec : } E°_{Bi^{3+}/Bi} = 0.3 \text{ V/ENH})$$

$$E°_{Bi^{3+}/Bi} = 0.248 \text{ V/ENH} = 0.028 \text{ V/Ag-AgCl}$$

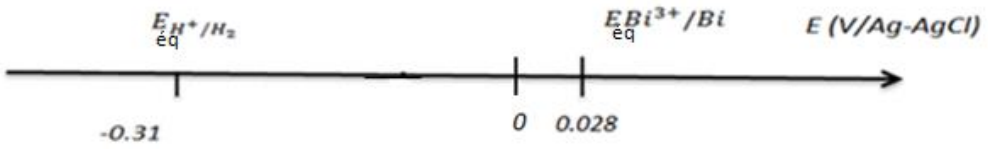
Pour le couple H^{+}/H_2

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad (5)$$

$$E_{H+/H2} = E°_{H^{+}/H2} + \frac{0.06}{2} \log [H^{+}] = -0.06 \text{ pH}$$

$$E_{H^{+}/H2} = -0.12 \text{ V/ENH} = -0.31 \text{ V/ Ag-AgCl}$$

Les valeurs des potentiels d'équilibre relatives aux couples en question sont représentées sur l'échelle des potentiels suivants :



I.3 Etude électrochimique de la cinétique du dépôt de Bi

Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier la cinétique du dépôt de l'élément bismuth. Plus précisément, nous allons mettre en évidence l'effet de certains paramètres expérimentaux sur le processus d'électrodéposition de cet élément. Pour se faire, nous avons eu recours à l'étude voltammpérométrique via une électrode à disque tournant.

I.3.1 Etude voltampérométrique

A titre de comparaison, nous avons effectué des mesures voltammpérométriques sur deux types d'électrodes de travail (embout en or et embout en carbone vitreux). Dans ce qui suit, nous allons présenter les différents résultats obtenus. La figure III.2 présente les votammogrammes obtenus sur la surface d'une électrode tournante en or en contact d'un bain chlorure, en absence d'additifs. La vitesse de balayage est fixée à 20mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm. Notons que cette série de mesure a été effectuée pour plusieurs potentiels cathodiques.

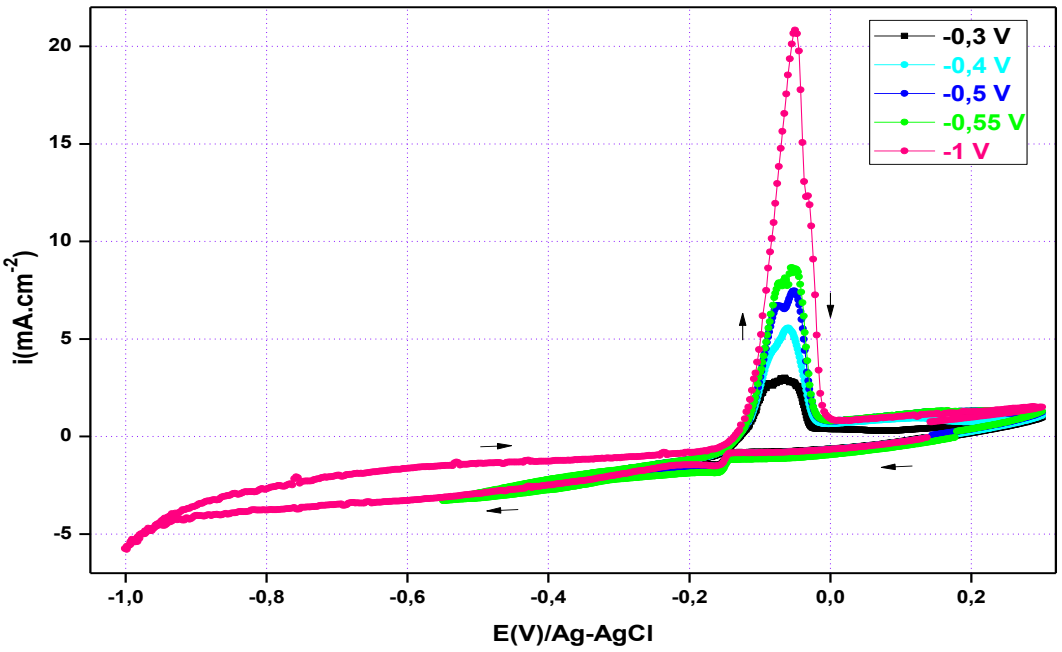


Fig.III.2 *Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques, obtenus sur un embout en or, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

En partant du potentiel d'abandon (Eéq= 0.13 V/Ag-AgCl) et en balayant vers des potentiels cathodiques, on peut noter un faible palier de réduction dans le domaine de potentiel allant de -0.15 V/Ag-AgCl à -0.55 V/Ag-AgCl. Etant donné que le bismuth est en faible concentration dans le bain d'électrolyse, son appauvrissement à l'interface se traduit par un palier de diffusion. Donc cette étape est attribuée à la réduction des ions Bi^{3+}. A priori, on peut dire que la réduction de bismuth est sous contrôle diffusionnel. Au-delà de -1 V/Ag-AgCl, on observe une légère augmentation de la densité de courant. Cette étape caractérise probablement à la réaction de réduction des protons (dégagement de l'hydrogène).

Dans la partie anodique des voltammogrammes, on enregistre un pic de dissolution à partir d'un potentiel de -0.13 V/Ag-AgCl. L'apparition de ce pic est la conséquence de la formation du dépôt de bismuth lors du balayage cathodique. L'intensité de ce pic augmente considérablement avec le potentiel de la borne cathodique. Ce qui indique par conséquent une élévation de la quantité du dépôt.

On peut également noter que les pics de dissolution ne sont pas vraiment symétriques et ont tendance à avoir deux structures différentes. Ce comportement peut être attribué à la dissolution de plusieurs espèces, notamment Bi et $BiOH^{2+}$. Ceci peut être expliqué par le

fait que le bain est exempt d'additifs. A priori, dans de telles conditions, les ions Bi^{3+} sont instables. Une moindre modification du pH interfacial peut entrainer la formation du composé $BiOH^{2+}$. Il est aussi à noter que les valeurs du courant anodiques sont différentes de zéro après dissolution du dépôt, ce qui dû probablement à la présence d'impuretés sur la surface de l'électrode de travail.

La figure III.3 regroupe les voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth obtenus sur une électrode en carbone vitreux avec les mêmes conditions que précédemment.

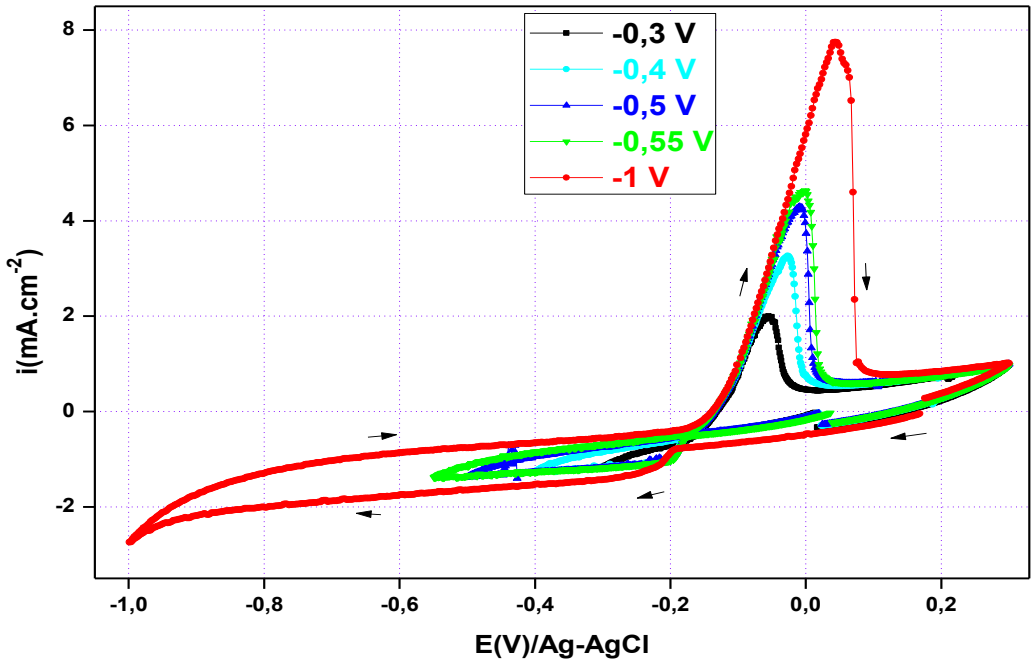


Fig.III.3 *: Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques, obtenus sur un embout en carbone vitreux, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

Les voltammogrammes présentés sur la figure III.3 sont similaires à ceux obtenus sur une électrode en or (figure III.2). On observe cependant une différence notable des densités de courants enregistrées. En effet, les voltammogrammes obtenus sur l'or mettent en évidence des densités de courant supérieurs à celles enregistrées dans le cas l'électrode en carbone vitreux. A priori, dans de telles conditions, l'électrodéposition du bismuth s'accompagne par l'évolution intense de l'hydrogène. Ce phénomène engendre par conséquent la formation d'hydroxyde de Bi. D'ailleurs, les pics de dissolution sont

caractérisés par la présence d'épaulement, attribués probablement aux hydroxydes $BiOH^{2+}$. D'après ces résultats, on peut dire que le bismuth se dépose plus facilement sur le carbone vitreux que sur l'or.

Pour mieux illustrer l'effet de la nature de l'électrode sur la réduction des ions Bi^{3+}, nous avons superposé sur la figure III.4 les voltammogrammes relatifs à l'électrodéposition du Bi obtenus sur les deux types d'électrode et cela pour une borne cathodique de -0,55V/Ag-AgCl.

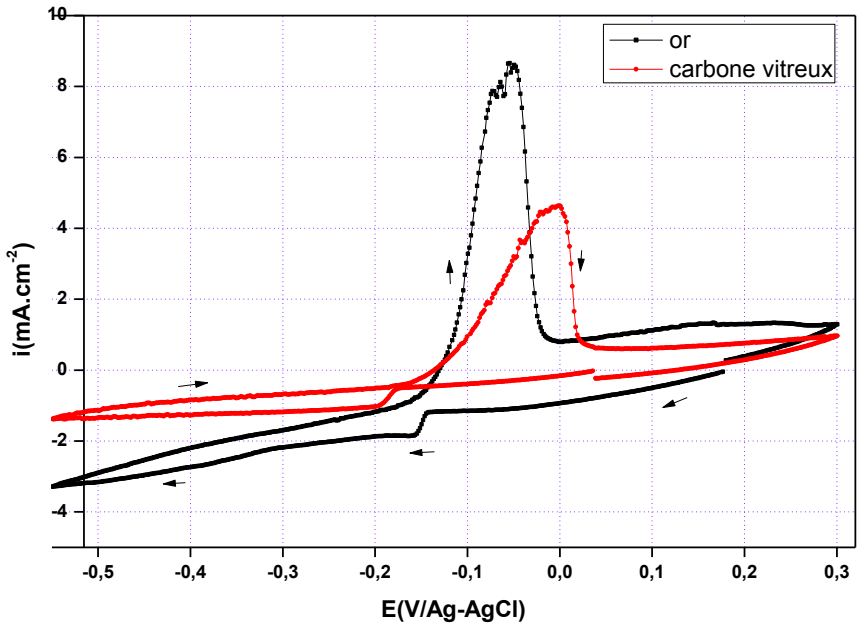


Fig.III.4 *Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction de bismuth, obtenus sur deux substrats différents, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

Cette courbe met bien en évidence l'effet de la nature du substrat sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth. On note en effet, que la densité de courant enregistrée sur l'or est plus importante que celle obtenue sur le carbone vitreux. Parallèlement, dans la partie anodique des voltammogrammes, la hauteur du pic de dissolution évolue dans le même sens. Autrement dit, le voltammogramme obtenu sur l'or révèle un pic de dissolution plus intense et plus large comparativement à celui enregistré sur le carbone vitreux. Ceci laisse à suggérer que le dépôt de bismuth s'accompagne d'un fort dégagement d'hydrogène sur l'or que sur le carbone vitreux.

Pour compléter et confirmer les résultats soulignés précédemment, nous avons calculé les rendements du dépôt de bismuth obtenus sur l'or et sur le carbone vitreux.

Pour calculer ces rendements, nous considérons que l'aire du pic anodique correspond réellement à la masse (Q_m) alors que l'aire du pic cathodique représente la charge totale de l'électrolyse (dépôt de bismuth et évolution de l'hydrogène), couramment appelé charge faradique (Q_f). Le rendement sera donné par la relation suivante :

$$\mathbf{R\ (\%) = \frac{Qm}{Qf} * 100} \qquad (6)$$

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.5 suivante.

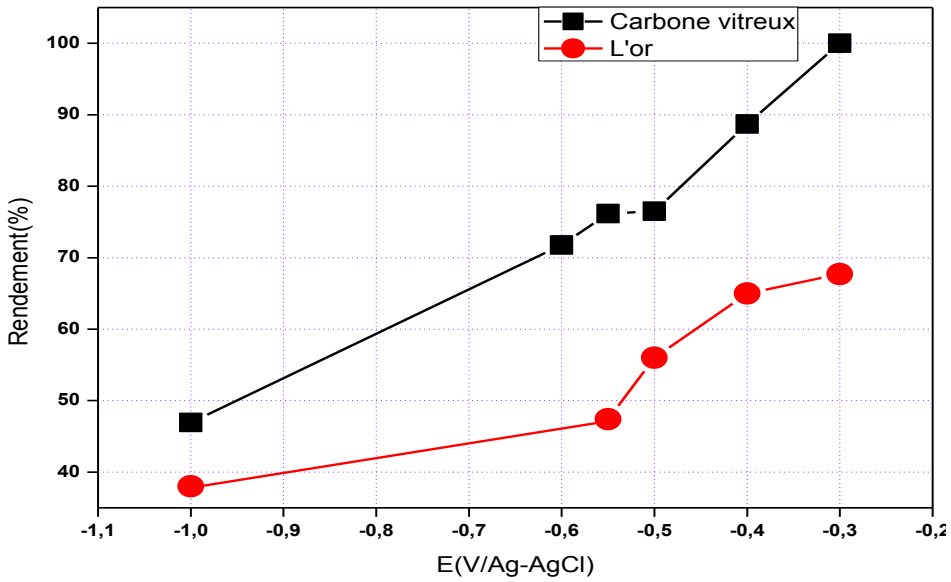


Fig.III.5 *Evolution du rendement faradique du dépôt de bismuth sur deux substrats différents en fonction du potentiel appliqué.*

La figure III.5 indique une évolution notable du rendement du dépôt de Bi non seulement avec le potentiel mais aussi avec la nature du substrat. On note en effet que le rendement diminue lorsque le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques et cela pour les deux types d'électrode. Ceci est évident, vu qu'à des potentiels suffisamment cathodiques, la décharge des protons devient de plus en plus importante devant la réduction de bismuth. De plus, il est important de souligner que les rendements obtenus sur carbone vitreux sont nettement supérieurs à ceux enregistrés sur l'or. Ces résultats sont donc en bon accord avec ceux relatifs à l'étude comparative de la cinétique d'électrodéposition du bismuth réalisée sur les deux types d'électrode. Il est intéressant

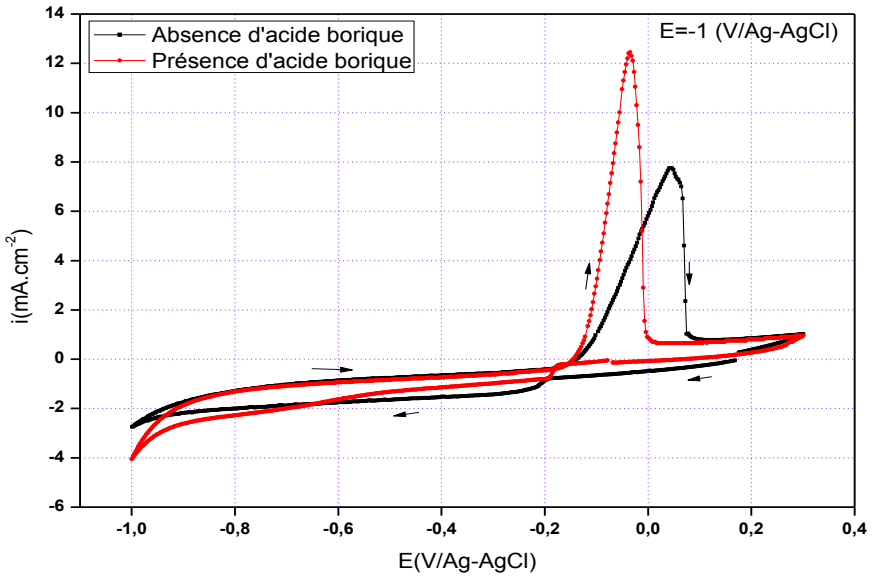
de constater que les valeurs du rendement obtenues sur les deux types d'électrodes sont assez considérables, elles varient entre 30 à 90 %.

I.3.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de Bi

Dans la suite de notre travail, nous avons choisi de compléter l'étude cinétique de dépôt de Bi uniquement sur un embout en carbone vitreux. Nous envisageons dans les paragraphes suivants de mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique du dépôt de bismuth et sur ses propriétés morphologiques et structurales.

I.3.2.1 Effet de l'acide borique

Pour mettre en évidence l'influence de l'acide borique sur la cinétique du dépôt de bismuth, nous avons effectué une série de mesures voltampérométriques de la réaction d'oxydoréduction de cet élément sur une électrode tournante munie d'un embout en carbone vitreux en présence et en absence de l'acide borique. Cette série de mesures a été faite à deux potentiels différents (-0,5 V et -1 V/Ag-AgCl). La vitesse de balayage et la vitesse de rotation de l'électrode sont fixées respectivement à 20 mV/s et à 250 rpm. La figure III.6 illustre les différents voltammogrammes ainsi obtenus.



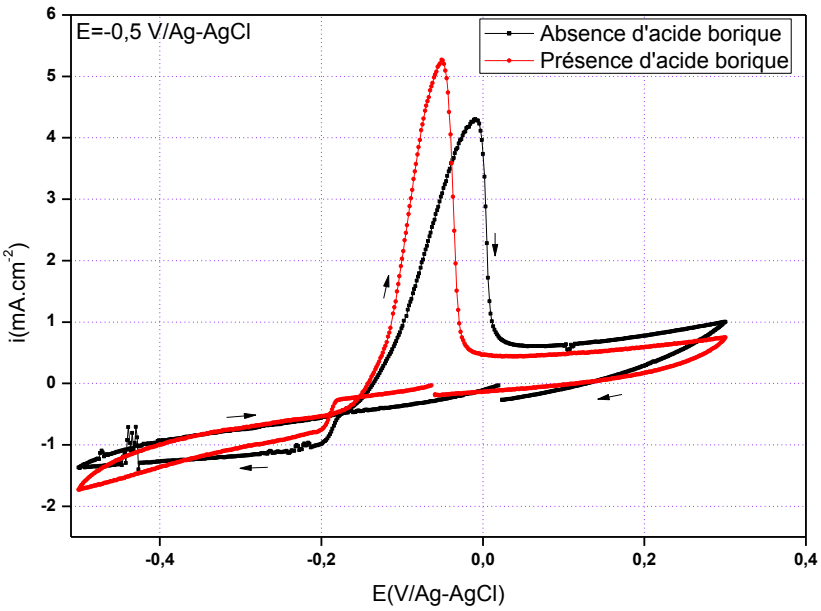


Fig.III.6 *Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth obtenus en présence et en absence de l'acide borique sur CV, à différentes bornes cathodiques, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

Les résultats obtenus indiquent que la cinétique d'électrodéposition de bismuth est sensible à la présence de l'acide borique dans le bain d'électrolyse. On remarque en effet, une légère augmentation de la densité de courant au balayage aller. Ceci est dû probablement à la réduction additionnelle des protons induits par la dissolution de l'acide borique. Il est important de noter que le potentiel de réduction de bismuth se déplace légèrement vers des potentiels cathodiques. Ce phénomène peut être attribué à l'adsorption de la molécule de H_3BO_3 sur la surface de l'électrode, en bloquant les sites actifs de la réduction des protons. Dans la partie anodique des voltammogrammes, on observe une augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution en présence de cet acide. Notons que cette évolution est visible pour les deux bornes cathodiques utilisées. Ceci laisserait donc à supposer qu'en présence de cet additif, la vitesse de dépôt augmente et par conséquent la quantité déposée l'est également. De plus, nous constatons que les pics de dissolution sont symétriques et présentent une seule structure, attestant la dissolution d'une seule structure, notamment, le bismuth. Dans de telles conditions, on peut dire que le dépôt de bismuth est exempt d'hydroxyde. A travers ces résultats, on peut penser que l'acide borique joue un rôle d'un tampon en maintenant le pH à l'interface pratiquement invariable au cours de l'électrodéposition. Le rôle que

nous avons attribué à cet acide a été largement reporté dans la littérature [2-7]. Dans cette partie, nous avons également effectué une analyse votammpérométrique de la cinétique de dépôt de Bi en présence de l'acide borique et cela pour différents potentiels cathodiques. La figure III.7 montre les réponses (i-E) ainsi enregistrées.

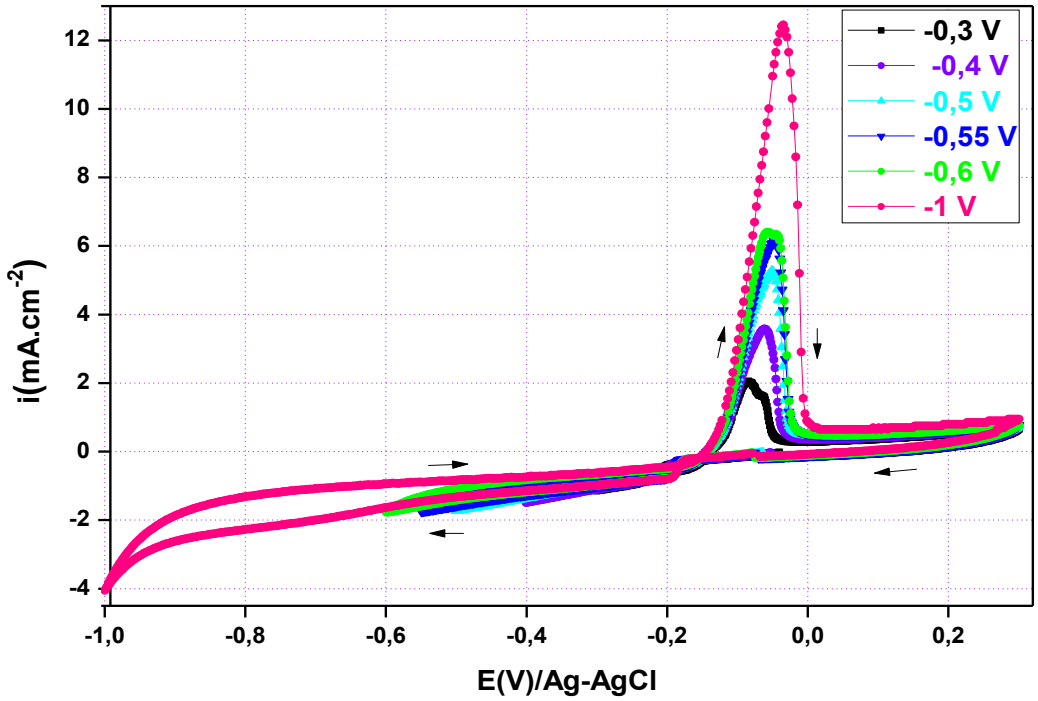


Fig.III.7 *Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques en présence de l'acide borique, sur le carbone vitreux, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

Il ressort des voltammogrammes présentés ci-dessus, qu'au fur et à mesure que le potentiel augmente, la densité de courant augmente, autrement dit la vitesse de dépôt augmente. L'évolution parallèle du pic d'oxydation observé au balayage retour confirme bien cette hypothèse.

- **Etude de la cinétique du dépôt de bismuth en régime diffusionnel**

Dans la présente étude, la cinétique de réduction de bismuth semble être régie par la diffusion comme nous l'avons déjà signalé à travers l'analyse voltampérométrique décrite précédemment (Fig.III.8). Pour mieux illustrer ce phénomène, nous avons étudié la réaction de réduction de cet élément en régime hydrodynamique. Pour se faire, nous avons effectué des voltammogrammes linéaires de la réduction de bismuth à un

potentiel de -0,5V/Ag-AgCl à différentes vitesse de rotation de l'électrode de travail. Notons que cette série de mesures a été effectuée pour une vitesse de balayage de 5mV/s. les différents voltammogrammes obtenus sont regroupés sur La figure III.8 .

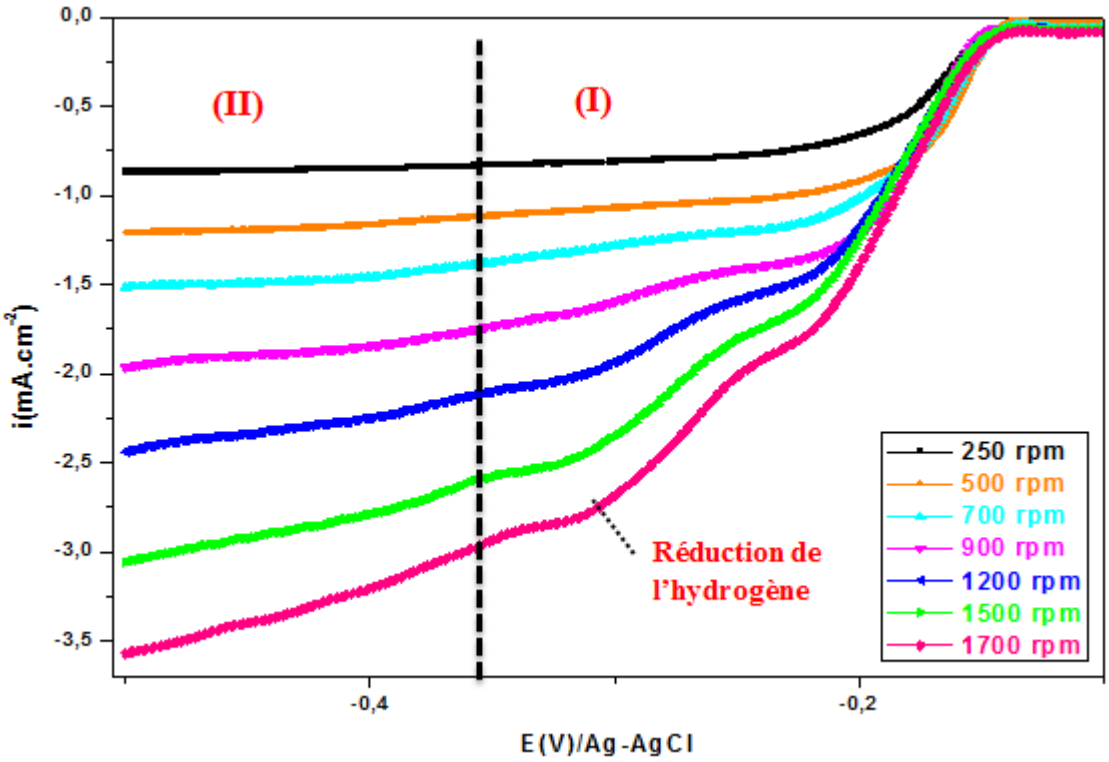


Fig.III.8 *Voltammogrammes linéaires de la réduction du bismuth sur une électrode en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure, à différentes vitesse de rotation de l'électrode Vb = 5 mV/s, E = -0.5 V/Ag/AgCl.*

Les résultats obtenus sur la figure III.8 indiquent que le processus de la réduction des ions Bi (III) est favorisé par l'augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode. On observe en effet, une augmentation de la densité de courant du palier avec la vitesse de rotation. En revanche, on distingue deux principales régions en potentiel, une région où la densité de courant est pratiquement constante (E <-0,35V/Ag-AgCl), signe d'une vitesse de dépôt constante. Cette étape caractérise probablement la réduction des ions Bi(III) sous un régime diffusionnel. Quant à la deuxième région (au-delà de -0,35V/Ag-AgCl), elle révèle une légère évolution de la densité de courant en fonction du potentiel. Cette étape est associée probablement à la réduction simultanée des ions H^+ et des ions Bi (III).

Par ailleurs, le tracé i_{lim} en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation (fig.III.9) est une droite passant par l'origine. Ceci confirme que le processus de réduction de bismuth est sous régime diffusionnel. A travers ces résultats nous avons pu calculer le coefficient de diffusion de Bi(III) en utilisant la relation de Levich ci-dessous. La valeur obtenue est de l'ordre $4.28*10^{-4}$ cm^2/s. cependant, cette valeur est nettement supérieure à celle reportée dans la littérature [8]. L'écart observé entre les deux valeurs peut s'expliquer par le faite quand on a utilisé des conditions expérimentales différentes.

$$|i_L| = 0.62\ n\ F\ S\ D_x^{2/3}\ \upsilon^{-1/6} C_x\ w^{1/2} \qquad (7)$$

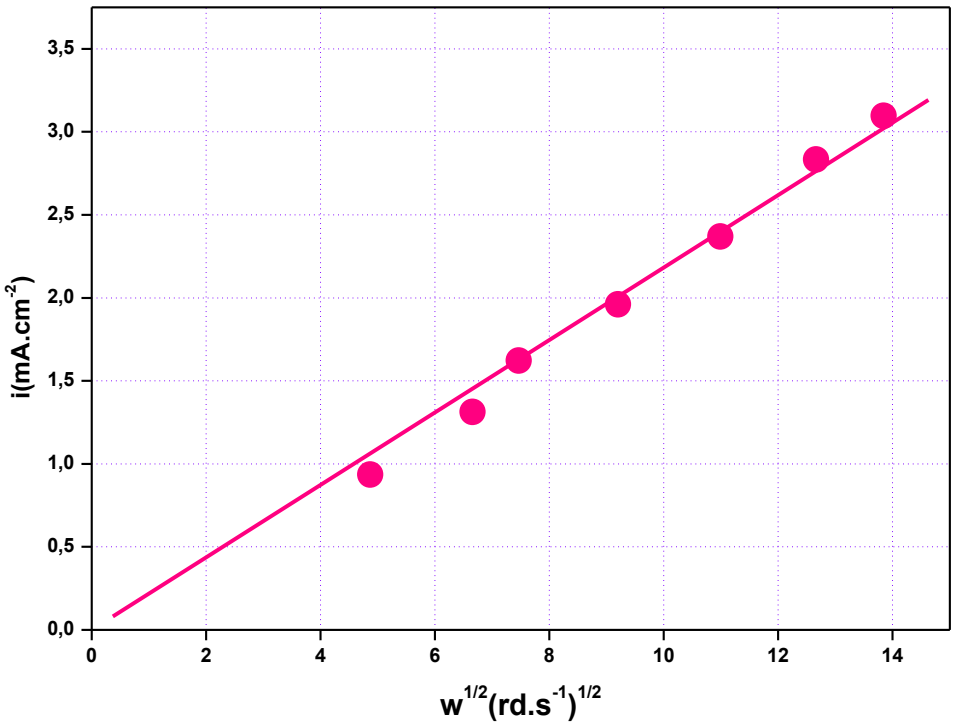


Fig.III.9 *Tracé i_{lim} en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode à E = -0.4 V/Ag/AgCl, Vb = 5mV/s.*

I.3.2.2Effet de la vitesse de balayage

Afin de mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth, nous avons effectué une série de mesures voltammpérométriques à différentes vitesses de balayage. La figure III.10 regroupe les voltammogrammes ainsi enregistrés.

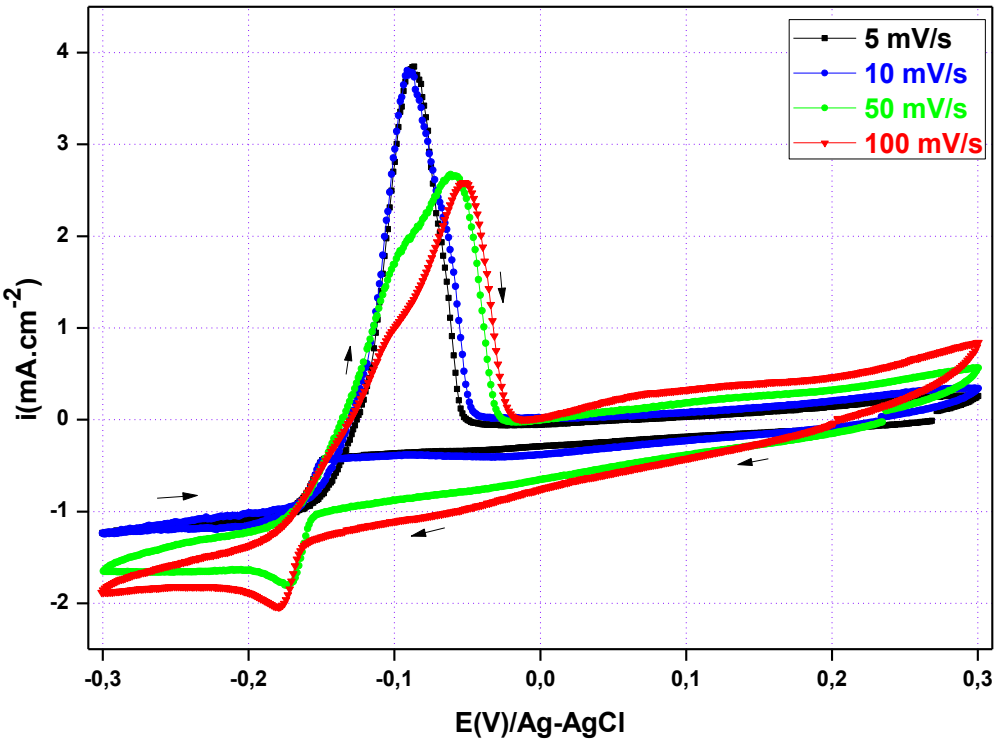


Fig.III.10 *Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth enregistrés à différentes vitesses de balayage, sur le carbone vitreux, V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

D'une manière globale, les voltammogrammes obtenus révèlent la même allure et cela pour les différentes vitesses de balayage utilisées. On note cependant une légère différence de la densité de courant enregistrée et une nette variation de la hauteur du pic de dissolution. En effet, pour de faibles vitesses de balayage (5 et 10 mV/s), la densité de courant est pratiquement la même. Parallèlement, on enregistre dans la partie anodique pratiquement les mêmes valeurs de densités de courants

Au fur et à mesure que la vitesse de balayage augmente (>10 mV), l'intensité du pic de dissolution de Bi diminue, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la

vitesse de réduction des ions Bi^{3+} est faible et donc le bismuth n'a pas eu le temps nécessaire pour se déposer. Ce phénomène a été largement signalé dans la littérature **[8]**.

III.3.2 Effet de chlorure d'ammonium (NH_4Cl)

En vue de mettre en évidence l'influence de chlorure d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition de bismuth, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth en présence et en absence de NH_4Cl. Notons que cette série d'essai a été réalisée à différents potentiels cathodiques. Nous présentons à titre d'exemple sur la figure III.11.a les voltammogrammes obtenus à un potentiel de – 1 V/ Ag-AgCl.

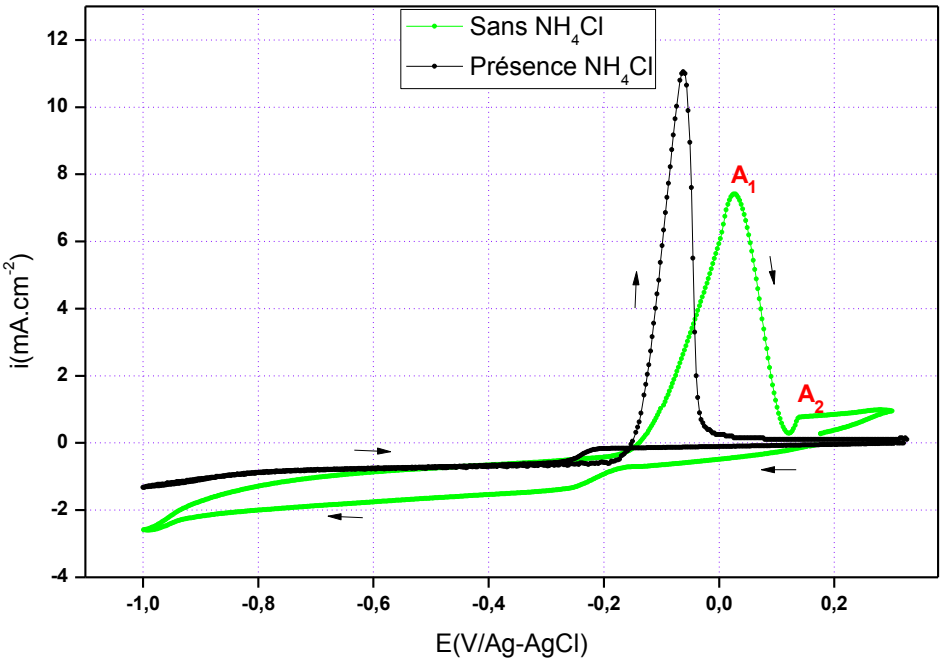


Fig.III.11.a *Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth en présence et en absence du chlorure d'ammonium à E = -1 V/Ag-AgCl, sur le carbone vitreux V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2*

Les voltammogrammes schématisés sur la figure III.11.a mettent bien en évidence l'effet notable du chlorure d'ammonium sur la cinétique d'électrodéposition de Bi. On observe en effet que les densités de courant enregistrées en présence de NH_4Cl restent

nettement inférieures à celles obtenues en absence de cet additif. On souligne également l'augmentation de l'intensité du pic de dissolution. Un tel résultat peut s'expliquer élévation considérable de la quantité déposée. De plus, il est important de noter que les pics de dissolution deviennent plus réguliers et plus symétriques en présence de NH_4Cl, signe d'une dissolution d'une seule structure en l'occurrence, le bismuth. Par contre, en absence du chlorure d'ammonium, le pic de dissolution est plus large et présente deux structures différentes caractérisées principalement par les pics A_1 et A_2, signe d'un changement de la nature du dépôt obtenu dans ces conditions. Ces changements pourraient s'expliquer en tenant compte de toutes les réactions secondaires qui peuvent avoir lieu au cours de l'électrodéposition de Bi, notamment, changement du pH à l'interface, évolution de l'hydrogène, formation d'hydroxydes. Dans de telles conditions, le dépôt de Bi peut inclure probablement des hydroxydes. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que le chlorure d'ammonium joue un rôle bénéfique au cours de l'électrodéposition de bismuth. Il contribue d'une part à la complexation des cations Bi(III) en stabilisant ces ions en solution et d'autre part, il joue le rôle d'un tampon permettant de maintenir le pH constant au cours de l'électrodéposition. Ces propriétés attribuées au chlorure d'ammonium ont été mises en évidence dans des travaux de B.Benfedda et al **[9,10]**.

Si on regarde les voltammogrammes réalisés en présence de chlorure d'ammonium à différents potentiels cathodiques (Fig.III.11.b), on note que ces derniers présentent la même allure. Leurs pics de dissolution sont réguliers et bien symétriques, signature de la dissolution d'une seule espèce, qui est le bismuth. L'intensité de ces pics évolue d'une façon proportionnelle avec le potentiel appliqué. Autrement dit, la hauteur du pic de dissolution augmente lorsque le potentiel cathodique croit. Notons que les paliers de diffusion enregistrés dans la partie cathodique ne montrent pas une variation significative avec le potentiel. Ce résultat confirme bien nos hypothèses qu'on a avancées sur la cinétique de réduction de Bi qui est régie par diffusion.

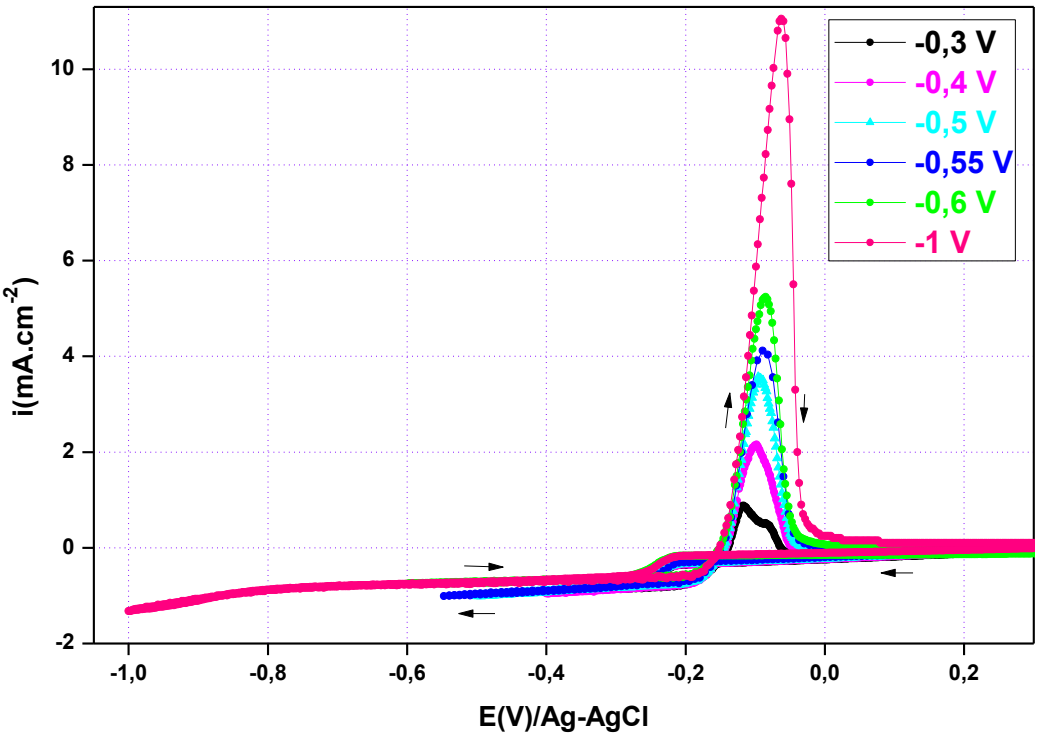


Fig.III.11.b: *Voltammogrammes cycliques de la réaction d'oxydoréduction de bismuth pour plusieurs bornes cathodiques, sur le carbone vitreux V_b = 20 mV/s, w = 250 rpm, pH =2.*

I.4 Effet de l'acide lactique

I.4.1 Electrolyte support

Etant donné que le processus d'électrodéposition de Bi s'effectue à des pH suffisamment acide. A cet effet, l'évolution de l'hydrogène constitue une réaction secondaire inévitable au cours de ce processus. Comme nous nous sommes intéressés dans la suite de ce travail à explorer l'effet de l'acide lactique sur la cinétique du dépôt de Bi et sur ses propriétés morphologiques et structurales. Il nous a été indispensable de caractériser au préalable l'évolution de l'hydrogène seul afin de mieux cerner l'effet marquant de cet additif.

Par ailleurs, l'étude de l'électrolyte support seul permet dans un premier temps de caractériser la réaction de l'évolution de l'hydrogène en étudiant l'influence de l'acide lactique sur cette réaction. Pour cela, nous avons effectué une étude voltampérométrique de la cinétique de réduction des ions H^+ en absence et en présence

de l'acide lactique. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm.

I.4.1.a Etude voltammpérométrique de l'électrolyte support en absence de l'acide lactique

La figure (III.12) présente les voltammogrammes relatifs à la réaction de réduction des ions H^+ obtenus sur la surface d'une électrode tournante en carbone vitreux en contact d'un bain chlorure, en absence de l'acide lactique.

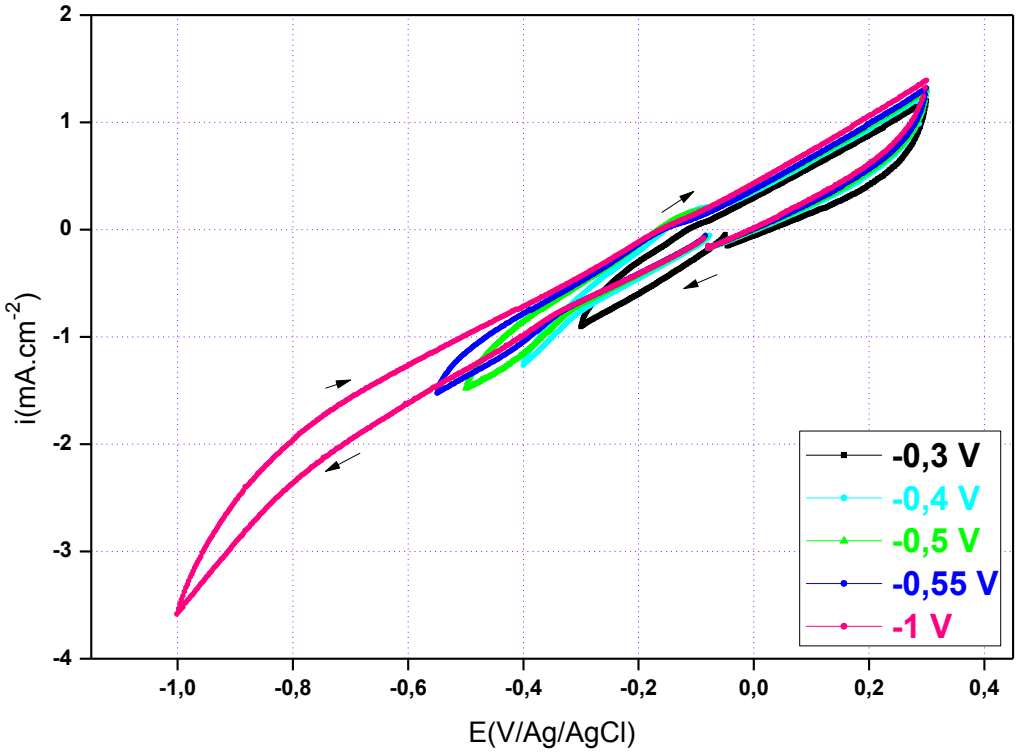


Fig.III.12 *Voltammogrammes cyclique de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène sur le carbone vitreux, en absence d'additif, pour plusieurs potentiels cathodiques.*

En partant du potentiel à circuit ouvert et en balayant vers des potentiels cathodiques, on enregistre un faible courant cathodique de l'ordre de -0,5 mA/cm^2, qui est visible dès les premiers instants de polarisation. Ce courant peut être considéré comme étant un courant résiduel, engendré probablement par la présence d'impuretés sur la surface de l'électrode de travail. D'ailleurs, dans la partie anodique, nous avons enregistré des pics de dissolution, qu'on ne devait pas avoir dans ce cas, vu que l'électrolyte support ne contient pas d'espèces électroactives. La présence de ces pics

est signe d'une dissolution probable de ces impuretés. A partir d'un potentiel de -0,45V.Ag-AgCl, on enregistre un courant notable. Ce courant est associé à la réduction des protons. Au fur et à mesure que le potentiel augmente, la densité de courant augmente. A travers ces résultats, on peut dire que la décharge du proton est très favorisée à des potentiels suffisamment cathodiques.

I.4.1.b Etude voltammpérométrique de l'électrolyte support en présence de l'acide lactique

La figure (III.13) présente les voltammogrammes relatifs à l'électrolyte support obtenus sur le carbone vitreux, à différentes concentrations en acide lactique. La vitesse de balayage est fixée à 20 mV/s et la vitesse de rotation de l'électrode tournante est réglée à 250 rpm.

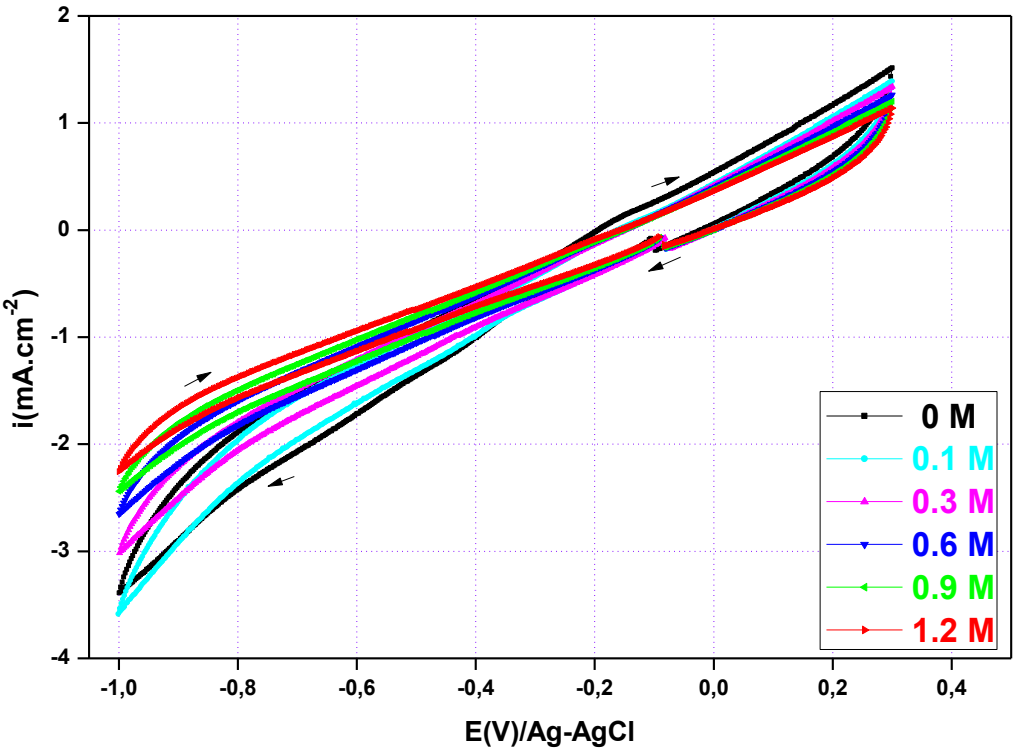


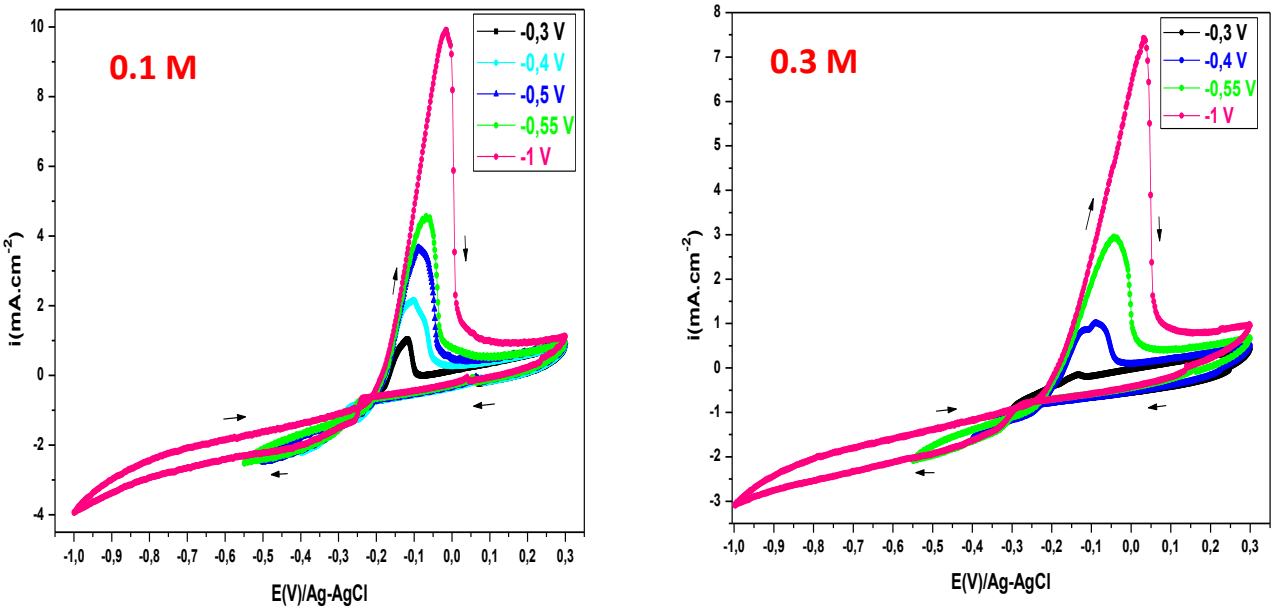
Fig.III.13 *Voltammogrammes cyclique de la réaction d'oxydoréduction de l'hydrogène, pour plusieurs concentrations en acide lactique, pH = 2, E= -1V, Vb = 20mV/s, ω= 250 rpm.*

Les résultats obtenus indiquent que la réduction des ions H^+ est très sensible à la présence de l'acide lactique dans le bain d'électrolyse. On note en effet, que le potentiel

de décharges des ions H^+ est légèrement déplacé vers des potentiels cathodiques comparativement aux résultats obtenus en absence de cet additif. Ce décalage est très prononcé pour une concentration élevée en additif (1,2 M). On souligne également une diminution de la densité de courant lorsque la concentration en acide lactique augmente. Ce comportement est la conséquence probable d'une inhibition partielle de la décharge des protons par l'acide lactique. A priori, d'après ces résultats, on peut dire que cet acide s'adsorbe sur la surface d'électrode en bloquant les sites actifs de la réduction des protons.

I.4.2 Effet de l'acide lactique sur l'électrodéposition de Bi

En vue de mettre en évidence l'influence de l'acide lactique sur la cinétique d'électrodéposition du bismuth, nous avons effectué une étude voltammpérométrique de la réaction d'oxydoréduction du bismuth pour plusieurs concentrations en additif. Notons que cette série d'essais a été réalisée à différents potentiels cathodiques. L'ensemble des voltammogrammes obtenus est schématisé sur la figure III.14.



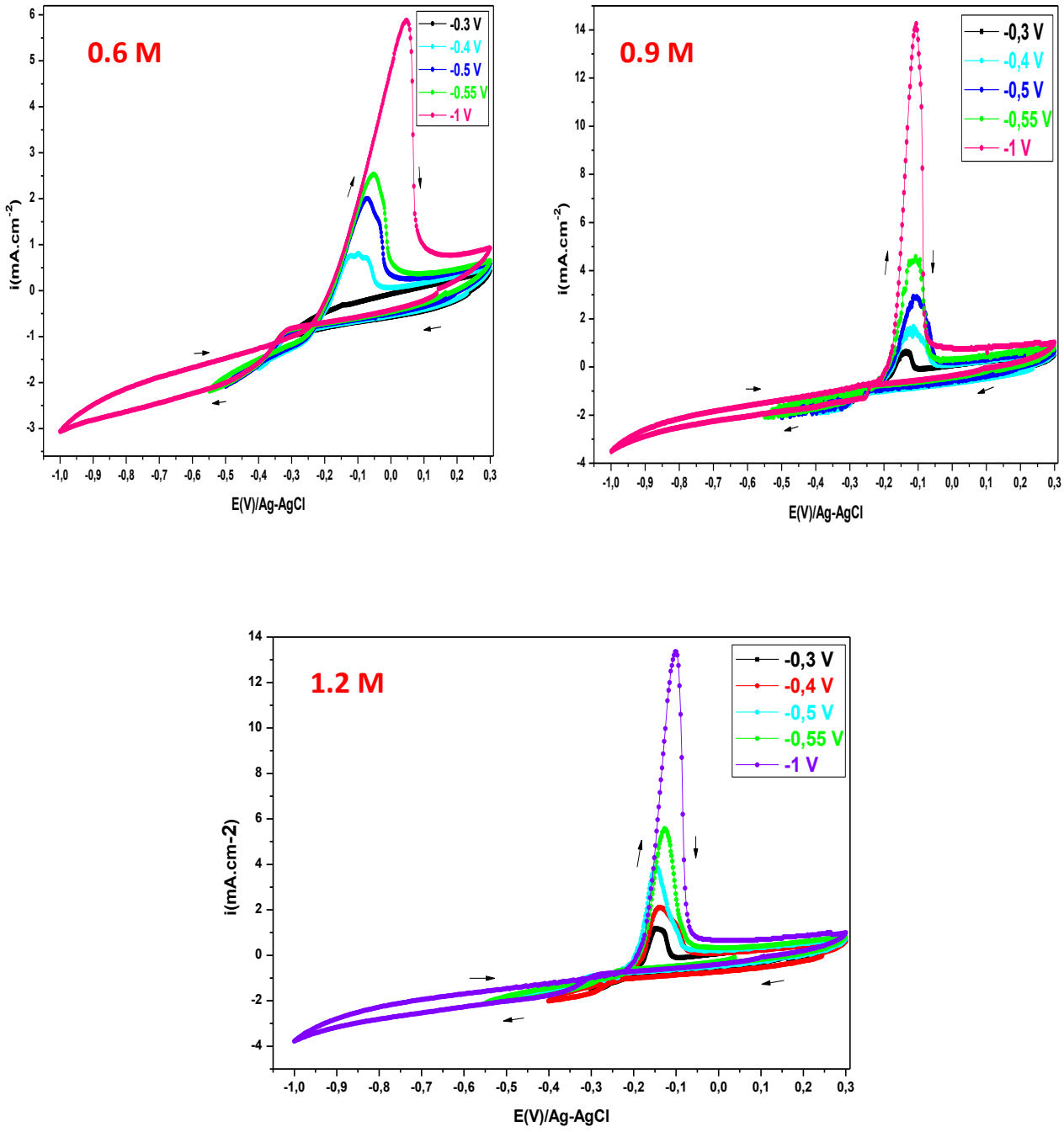


Fig.III.14*Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur carbone vitreux pour plusieurs concentrations d'acide lactique, pH = 2, Vb = 20 mV/s, w = 250 rpm.*

En présence de l'acide lactique et d'une manière générale, on constate 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 noter que les

densités de courant et les intensités du pic de dissolution obtenues en présence de l'acide lactique sont nettement supérieures à celles obtenues en absence de cet additif. Une légère augmentation de la densité de courant en fonction du potentiel appliqué a été mise en évidence. De plus, les voltammogrammes réalisés à fortes concentrations en additif révèlent des pics très symétriques, attestant la dissolution d'une seule structure.

Pour mieux voir l'effet de l'acide lactique sur la cinétique du dépôt de Bi, nous avons effectué une superposition de voltammogrammes pour différentes concentrations en additif à un potentiel de -1 V/Ag-AgCl, 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.15).

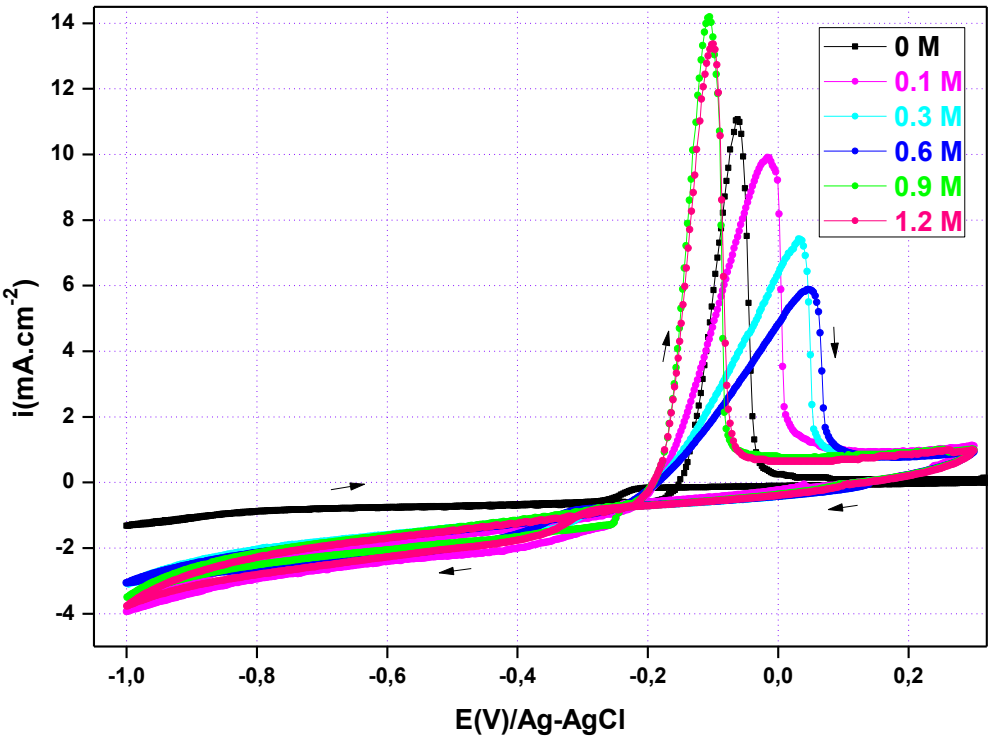


Fig.III.15 *Voltammogrammes de la réaction d'oxydoréduction du bismuth sur carbone vitreux pour plusieurs concentration d'acide lactique pH = 2, Vb = 20 mV/s, w =250 rpm, E =-1 V.*

Globalement, les voltammogrammes obtenus ont la même allure pour les différentes concentrations en acide lactique. On note, en revanche, une différence sur l'évolution des pics de dissolution. On observe également que les voltammogrammes obtenus à faible concentration en additif (0,1-0,6 M) se décalent vers des potentiels anodiques tandis qu'à fortes concentrations (0,9-1,2M), le décalage des

voltammogrammes se fait dans le sens cathodique. Ce comportement peut être attribué au changement de l'état de surface de l'électrode (phénomène d'adsorption de cet additif). Si on regarde les voltammorammes obtenus en présence de l'acide lactique, on note que la densité de courant augmente légèrement lorsque la concentration en additif augmente. Dans la partie anodique des voltammogrammes et pour de faibles concentrations en additif (0,1-0,6M), l'intensité du pic de dissolution diminue. Cette diminution est signe d'une faible vitesse de dépôt lors du balayage aller. Dans de telles conditions on peut penser que cet acide a contribué à l'inhibition partielle du dépôt de Bi. Par contre, pour de fortes concentrations en acide lactique, le pic de dissolution augmente d'intensité, attestant une élévation considérable de la quantité déposée au balayage cathodique. Dans ce cas, on peut dire que cet acide favorise d'avantage le processus d'électrodéposition de bismuth. A travers nos résultats expérimentaux, on peut conclure que les propriétés de cet acide sont très sensibles à sa concentration dans le bain d'électrolyse.

I.4.3 Evolution du rendement du dépôt de bismuth

Pour compléter et confirmer les résultats précédents, nous avons eu en recours au calcul du rendement du dépôt de bismuth. Il s'agit en fait de déterminer la quantité de charge à partir des voltammogrammes obtenus à différentes concentrations en acide lactique et pour plusieurs potentiels cathodiques.

La figure (III.16) illustre l'évolution du rendement de bismuth en fonction du potentiel et de la concentration d'additif.

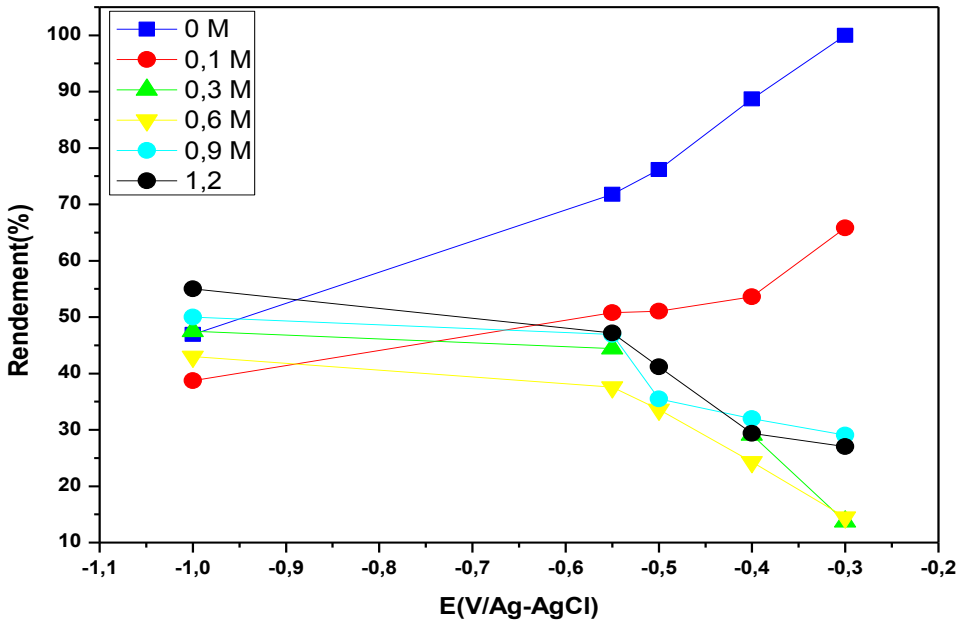


Fig.III.16 *Evolution du rendement de bismuth en fonction de la concentration en acide lactique et du potentiel cathodique.*

La figure (III.16) met en évidence l'évolution notable du rendement du dépôt de bismuth en fonction du potentiel cathodique. On note en effet, que le rendement diminue lorsque le potentiel tend vers des valeurs négatives et cela en absence d'additif. Ceci est prévisible vu que l'évolution d'hydrogène est fortement favorisée dans la zone des potentiels très cathodiques. Si on compare maintenant les valeurs du rendement obtenues en présence de l'acide lactique, on peut observer deux évolutions différentes. En effet, à faible concentrations (0.1-0,6 M), le rendement du dépôt diminue et cela pour les différents potentiels appliqués. Ce qui suggère que cet acide a contribué à l'inhibition partielle de la réaction du dépôt de bismuth pour cette gamme de concentration. Tans dis qu'aux fortes concentrations en additif, on note un phénomène inverse. Autrement dit, le rendement augmente lorsque la concentration en acide lactique croit et cela pour les différents potentiels. Dans ce cas, on peut penser à une augmentation considérable de la vitesse de dépôt, ce qui induit par conséquent une élévation de quantité de dépôt. Ces calculs du rendement qu'on juge approximatives sont en bon accord avec les résultats avancés à travers l'analyse voltammpérométrique décrite précédemment.

I.5 Analyse chronoampérométrique de la cinétique du dépôt de bismuth

I.5.1 Caractérisation électrochimique par chronoampérométrie en absence de l'acide lactique.

Après avoir fixé les conditions du dépôt de bismuth à travers l'étude cinétique, nous avons par la suite préparé plusieurs dépôts de bismuth à différents potentiels cathodiques, ceci dans le but de mettre au point l'effet du potentiel sur ses propriétés morphologiques et structurales. Pour se faire, nous avons effectué une série de mesures chronoampérométriques à différentes bornes cathodiques. Le temps de dépôt est fixé à 200s. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.17.

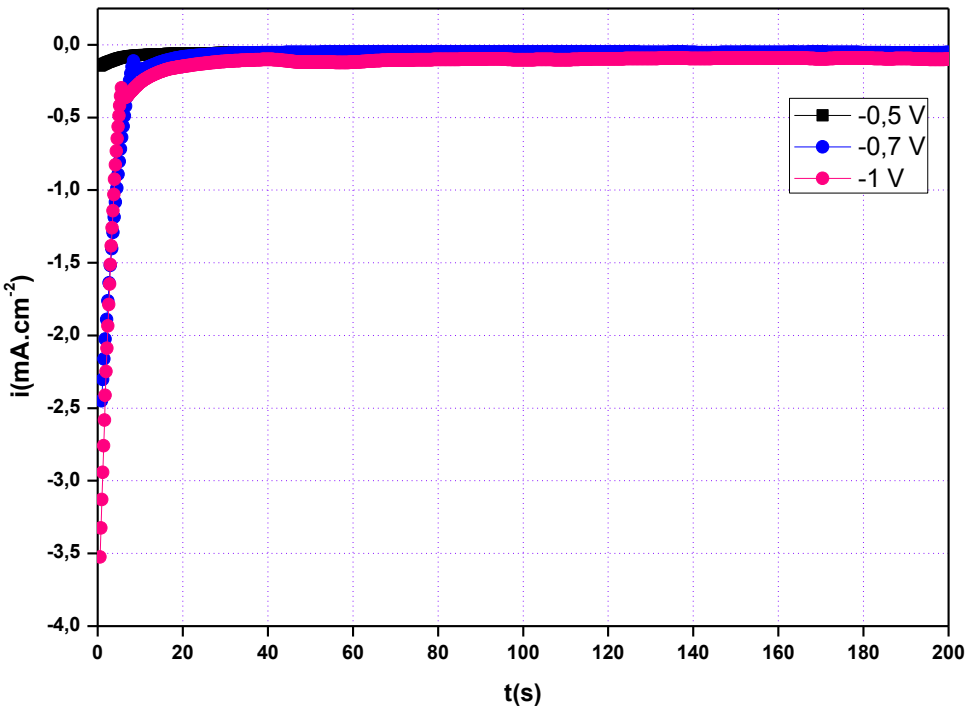


Fig.III.17 *Chronoampérogrammes relatif à l'électrodéposition du bismuth à partir d'un bain chlorure, en absence d'additif, à plusieurs potentiels cathodiques, pH =2,* $t_{dépôt}$ *=200 s.*

On remarque sur les courbes de la figure III.17 que la densité de courant est stable pendant la durée d'électrolyse et cela pour les différents potentiels appliquées. Dans cette gamme de potentiel on confirme bien que l'électrodéposition de bismuth s'effectue en régime limite de diffusion.

On note en revanche une légère augmentation de la densité de courant avec le potentiel imposé. Cette évolution est signe d'une augmentation de quantité de bismuth déposée quand le potentiel tend vers des valeurs plus cathodiques. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans le cas de l'étude cinétique par voltammétrie cyclique où on avait constaté une augmentation considérable de l'intensité du pic de dissolution de bismuth.

Afin de compléter l'étude de la cinétique du dépôt de bismuth en présence de l'acide lactique, nous avons élaboré plusieurs dépôts de bismuth à différentes concentrations en cet additif. Notons que cette série d'essai a été effectuée pour un potentiel de -0.7 V/Ag-AgCl et avec une durée d'électrolyse de 300 s. Les différents chronoampérogrammes obtenus sont regroupés sur la figure III.18.

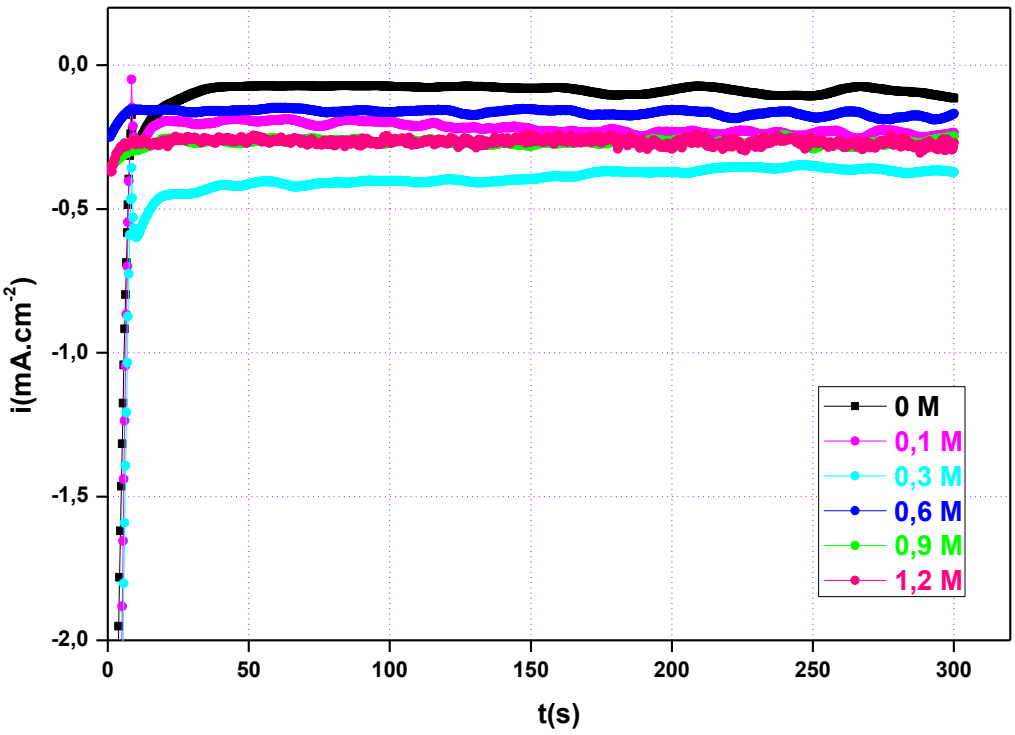


Fig.III.18 *Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition du bismuth à partir d'un bain chlorure à différentes concentration en acide lactique,* $E_{dép}$ *= -0.7 V/Ag-AgCl,* $t_{dépôt}$ *= 300s.*

Sur les courbes i(t) de la figure III.18, nous remarquons que la densité de courant révèle une variation notable en fonction de la concentration en acide lactique utilisée.

En effet, pour de faibles concentrations en additif (0,3-0,6 M), la densité de courant évolue d'une façon proportionnelle avec la concentration en acide. Autrement dit, la densité de courant augmente lorsque la concentration en additif croit. Cette augmentation peut être attribuée à l'évolution intense de l'hydrogène qui s'effectue simultanément avec la réaction du dépôt de bismuth. Ces résultats se concordent parfaitement avec ceux relatifs aux rendements de dépôt où on avait signalé la diminution du rendement pour cette gamme de concentration. Par contre, pour de fortes concentrations en acide (0,9-1,2 M), on note un phénomène inverse. C'est-à-dire, la densité de courant diminue lorsque la concentration en additif augmente. Cette diminution est signe d'une inhibition partielle de la décharge du proton au cours de la réduction des ions Bi(III). Ce résultat est en bon accord avec les calculs de rendements où on avait constaté un rendement meilleur à forte concentration en acide lactique.

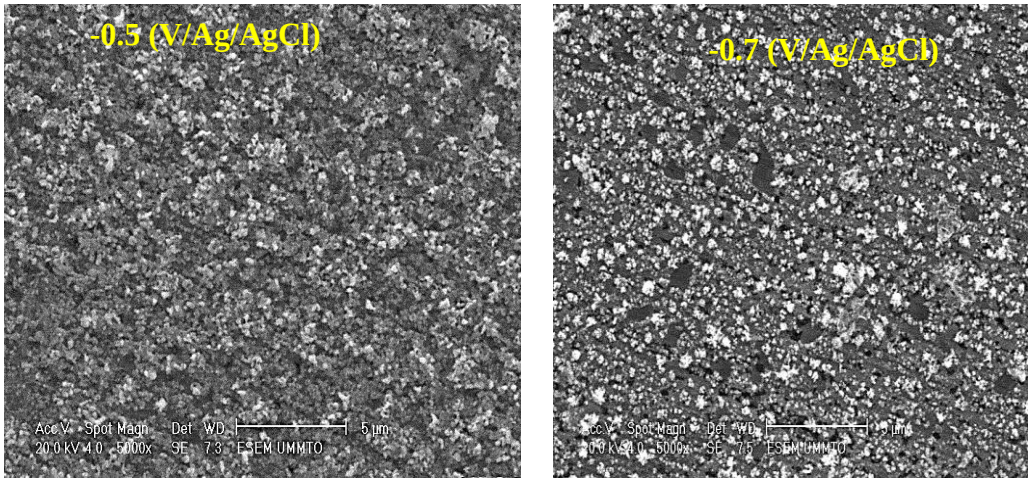
Partie II Caractérisations morphologiques et structurales des dépôts de Bismuth

II.1 Caractérisations morphologiques des dépôts de bismuth

Dans la partie précédente, nous avons étudié la cinétique d'électrodéposition de bismuth par des mesures voltammpérométriques via une électrode à disque tournant. Les résultats issus de cette partie nous ont permis de cerner des conditions favorables pour déposer le bismuth. Dans la présente partie, on se propose de mettre en évidence l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés morphologiques et structurales des dépôts de bismuth. Pour se faire, nous avons préparé des échantillons en faisant varier le potentiel et la concentration en acide lactique. Par la suite, des analyses MEB et DRX ont été appliquées sur ces échantillons. Les différents résultats obtenus feront l'objet de la suite de ce chapitre.

II.1.1 Effet du potentiel

En vue de mettre en évidence l'influence du potentiel sur la morphologie des dépôts de bismuth, nous avons caractérisé une série d'échantillons réalisée pour différents potentiels par la microscopie électronique à balayage (MEB). Notons que cette série de mesure a été réalisée en absence d'additifs. Les images MEB obtenues sont présentées sur la figure III.19



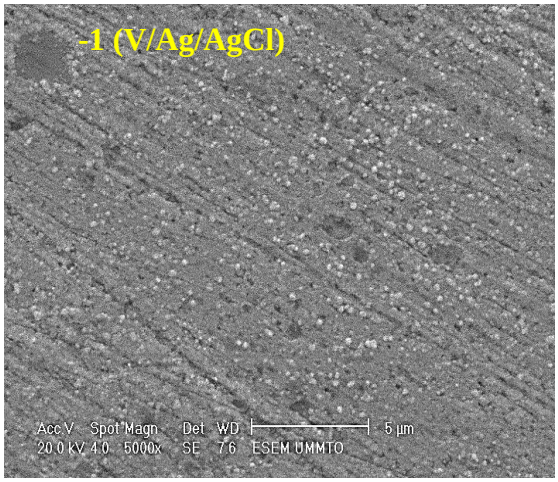


Fig.III.19 *Images MEB des dépôts de Bi obtenus à différents potentiels cathodiques, t = 200s.*

Les images MEB présentées sur la figure III.19 révèlent un état de surface homogène et des tailles de grains uniformes et cela pour les différents potentiels utilisés. On note néanmoins une différence de l'épaisseur de dépôt lorsque le potentiel augmente. En effet, plus le potentiel augmente, le dépôt recouvre moins la surface du substrat. Ceci est attribué à la diminution de la quantité déposée à fort potentiel cathodique, comme l'a indiqué l'étude électrochimique.

II.1.2 Effet de la concentration en acide lactique

L'étude de l'influence de la concentration en acide lactique sur l'aspect morphologique des dépôts de bismuth a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Notons que les dépôts ont été élaborés à un potentiel de -0,7 V/Ag-AgCl et pour une durée fixe de 300s. Les différentes images MEB réalisées sont regroupées sur la figure III.20.

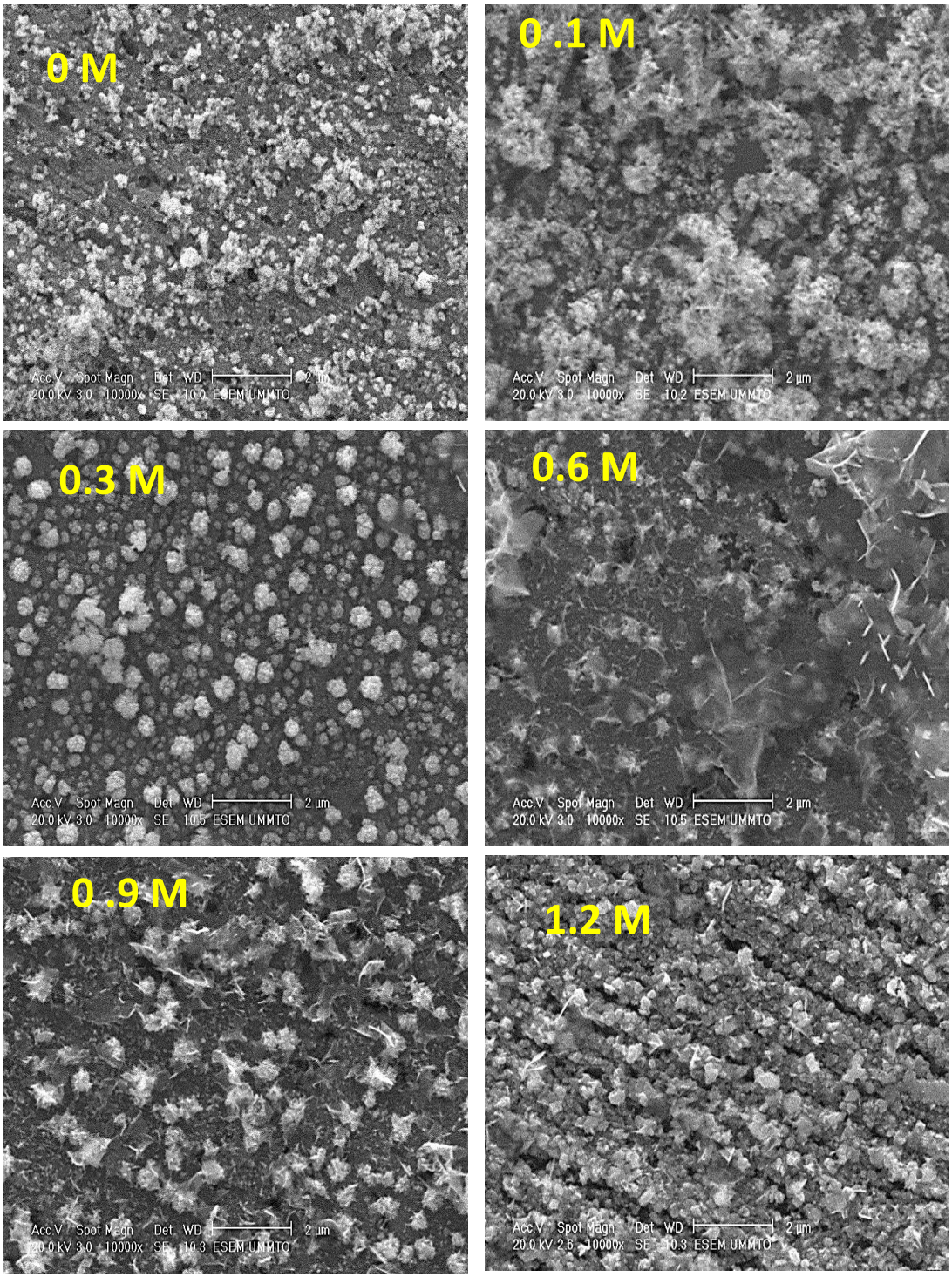


Fig.III.20 *Images MEB des dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique dans le bain chlorure,* $t_{dép}$ *= 300 s, E = -0.7 V/Ag-AgCl.*

Les images MEB présentées sur la figure III.20 mettent bien en évidence l'effet notable de l'acide lactique sur l'aspect morphologique des dépôts. On note en effet, que

la taille et la forme des grains changent selon la concentration en acide lactique utilisée. Pour de faibles concentrations (0,1M), le dépôt n'est pas homogène et semble avoir des grains ayant un aspect dendritique. Au fur et à mesure que la concentration en acide lactique augmente, le dépôt devient de plus en plus homogène et dense avec une nette diminution de la taille de grains. D'après ces résultats on peut dire que la présence de l'acide lactique à forte concentration dans le bain d'électrolyse a permis d'améliorer l'aspect morphologique des dépôts de bismuth. D'ailleurs, à l'œil nu, les dépôts obtenus dans de telles conditions sont homogènes et très adhérents ayant un aspect pratiquement miroir.

II.2 Caractérisation structurale des dépôts de bismuth

Dans les paragraphes suivants, nous présentons les profils de diffraction des rayons X obtenus sur les dépôts de bismuth synthétisés à différentes concentrations en acide lactique. Notons que le potentiel de dépôt est fixé à -0,7 V/Ag-AgCl et la durée d'électrolyse est maintenue à 300 s. Les différents diffractogrammes enregistrés sont schématisés sur la figure III.21

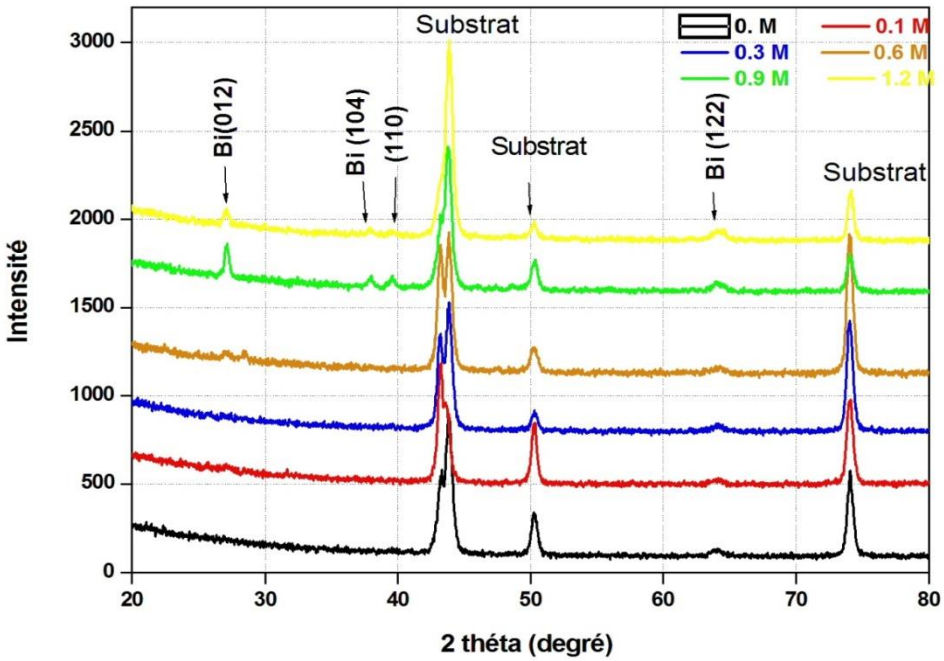


Fig.III.21 *Profils de diffraction de rayons X obtenus sur les dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique, E dépôt = -0,7 V/Ag-AgCl, t = 300s*

Sur les différents spectres obtenus, on met en évidence les raies caractéristiques du substrat (le cuivre) en forte intensité. Ce dernier se texture préférentiellement selon la direction [111]. Les spectres révèlent également les raies caractéristiques de bismuth dans sa structure rhomboédrique, en l'occurrence, la raie (012) à 2θ =27,08, la raie (104) à 2θ = 37 et la raie (110) à 2θ = 39,8. Ces résultats sont similaires à ceux publiés dans de nombreux travaux portant sur l'électrodéposition de bismuth [11-15]. Si on compare les spectres obtenus à différentes concentrations en acide lactique, on note que l'intensité des raies relatives au bismuth évolue en fonction de concentration en additif. En effet, les raies de bismuth augmentent d'intensité lorsque l'additif est introduit en forte concentration dans le bain d'électrolyse. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la caractérisation électrochimique où on avait constaté que le dépôt de bismuth s'effectue avec un rendement conséquent pour cette gamme de concentration.

III Conclusion

Les résultats de l'étude électrochimique de la cinétique du dépôt de bismuth ainsi que ceux relatifs aux caractérisations morphologiques et structurales que nous avons évoqué dans ce chapitre nous ont permis de tirer un ensemble de conclusions :

- L'étude voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de Bi via une électrode à disque tournant nous a permis de cerner le potentiel auquel démarre le dépôt de bismuth ainsi son potentiel de dissolution. De plus, elle nous a révélé que la cinétique de réduction de bismuth est sous contrôle diffusionnel. L'effet de la nature de l'électrode de travail sur la cinétique du dépôt de Bi a été mis en évidence.
- L'ajout de l'acide borique au bain d'électrolyse permettant l'électrodéposition de Bi a contribué à l'inhibition partielle de la réaction de décharge des protons (évolution de l'hydrogène). Cette dernière est légèrement déplacée vers des potentiels cathodiques. Dans ce cas, on peut dire que l'acide joue le rôle d'un tampon en maintenant le pH à l'interface constant.
- La présence du chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant au cours de l'électrodéposition de bismuth. En effet, les résultats obtenus ont montré une augmentation considérable de l'intensité du pic de

dissolution, attestant une élévation de la quantité déposée en présence de cet additif.

- L'étude de la cinétique d'électrodéposition de bismuth en présence de l'acide lactique a montré que le rôle de cet additif dépend fortement de sa concentration dans le bain. En effet, pour de faibles concentrations, il favorise la décharge des protons au détriment du dépôt de bismuth. Les dépôts obtenus dans de telles conditions sont moins homogènes avec un aspect dendritique. Par contre à fortes concentrations, il favorise plutôt le dépôt de bismuth en faisant déplacer la réduction des protons vers des potentiels cathodiques. Par conséquent, les dépôts élaborés pour ces valeurs de concentrations sont homogènes et denses présentant des tailles de grains assez fines.
- L'analyse structurale des dépôts synthétisés à différentes concentrations en acide lactique a révélé les raies caractéristiques de bismuth. Celui-ci se cristallise dans un système rhomboédrique. L'intensité des raies relatives au bismuth évolue en fonction de la concentration en acide lactique.

IV Bibliographie

[1] M. Pourbaix, Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C, Gautier- Villar, Paris **(1963)**

[2] J. Horkans. J. Electrochem.Soc. 126 **(1979)** 1861

[3] D.Gangasingh, J. B. Talbot, J. Electochem. Soc. **(1991)** 138

[4]H. Durose. Plat surf. Fing.64 August 52 **(1977)**

[5]C. Dubbary, Thèse de doctorat à l'institut National Poly technique de Grenoble, France, **(2001)**

[6] M. A. Lenoble, Thèse de Doctorat à l'Institut National de Polytechnique de Grenoble, **(1995)**

[7] B. Benfedda , Mémoire de Magister en Chimie appliquée, UMMTO, Novembre **(2003)**

[8] E. Sandness, M.E. Williams, U. Bertocci, M. D. VAudin, G. R. Stafford, Electrochimi. Acta 52 **(2007)** 6221

[9] B. Benfedda, N.Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, Electrochim.Acta 56 **(2011)** 1275

[10] B. Benfedda, Thèse de Doctorat en Electrochimie, UMMTO, Décembre **(2011)**

[11] P. Yong, D.H. Quin, R. Zhou, H. Li, Mater. Sci. Eng. B 77 **(2000)** 246

[12] S. Jiang, Y. Huang, F. Luo, N. Du, C. Yan, Inorg. Chem. Comm 6 **(2003)** 781

[13] W. Li, K. Hsueh. Thin Solid films 515 **(2007)** 7847

[14]S. Boudinar, N.Benbrahim, B. Benfedda, A. Kadri, E. Chainet, L.Hamadou, Electrochem. Soc, (5) D227-D234, **(2014).**

[15] S. Boudinar, Thèse de Doctorat en Electrochimie, UMMTO, Mai **(2015)**

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire de master est consacré à l'élaboration électrochimique des dépôts de bismuth. L'objectif visé était de mettre en évidence l'effet de l'acide lactique sur la cinétique électrochimique du dépôt de bismuth et sur ses caractéristiques morphologiques et structurales. L'ensemble des résultats obtenus ont permis d'aboutir aux points suivants :

- L'étude voltammpérométrique de la cinétique du dépôt de bismuth nous a permis de cerner le potentiel de dépôt et le potentiel de dissolution de cet élément. De plus, elle nous a permis de constater que la cinétique de réduction de bismuth est sous contrôle diffusionnel.
- L'ajout de l'acide borique dans le bain d'électrolyse a contribué à l'inhibition partielle de la décharge des protons lors de dépôt de bismuth. Dans ce cas, le potentiel du dépôt du système est légèrement déplacé vers des potentiels cathodiques. A travers ces résultats il est possible d'attribuer pour l'acide borique le rôle d'un tampon.
- L'introduction de chlorure d'ammonium dans le bain d'électrolyse a révélé un effet notable sur la cinétique du dépôt de bismuth. Ceci a été confirmé par une augmentation considérable de l'intensité des pics de dissolution.
- L'étude de la cinétique d'électrodéposition de bismuth en présence de l'acide lactique a montré que le rôle de cet additif dépend fortement de sa concentration dans le bain. En effet, pour de faibles concentrations, il favorise la décharge des protons au détriment du dépôt de bismuth. Les dépôts obtenus dans de telles conditions sont moins homogènes avec un aspect dendritique. Par contre à fortes concentrations, il favorise plutôt le dépôt de bismuth en faisant déplacer la réduction des protons vers des potentiels cathodiques. Par conséquent, les dépôts élaborés pour ces valeurs de concentrations sont homogènes et denses présentant des tailles de grains assez fines.
- L'analyse structurale des dépôts de Bi élaborés à différentes concentrations en acide lactique a mis en évidence les raies relatives au substrat en forte intensité ainsi que les raies caractéristiques de bismuth. Celui-ci se cristallise dans un système rhomboédrique. De plus, ces mesures ont permis de constater que

l'intensité des raies de bismuth évolue considérablement en fonction de la concentration en acide utilisée.

Au vu des résultats obtenus dans ce travail, il serait intéressant de compléter cette étude par certaines mesures, notamment :

- Effectuer des mesures voltammpérométriques couplées à la micro-gravimétrie de la cinétique du dépôt de bismuth via une microbalance à cristal de quartz et cela pour différentes concentrations en acide lactique afin de mieux voir la contribution de cet additif sur la cinétique du dépôt. Par ailleurs, l'utilisation de la microbalance à cristal de quartz nous permettra de remonter aux rendements réels des dépôts ainsi qu'à leurs épaisseurs et vitesses.
- Faire des analyses EDX sur les dépôts de bismuth élaborés à différentes concentrations en acide lactique afin de mieux confirmer le rôle attribué à cet additif.

Fiches ASTM de bismuth

00-001-0699 Mar 12, 2009 2:29 PM (guest)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Bi
Weight %: Bi100.00 Atomic %: Bi100.00 Compound Name: Bismuth

Radiation: MoKá : 0.709 Reference: Davey. Phys. Rev. 25, 753 (1925).

SYS: Rhombohedral SPGR: R-3m (166) AuthCellVol: 211.15 Z: 6.00
Author's Cell [AuthCell-a: 4.536 AuthCell-c: 11.85 AuthCellVol: 211.15] Dcalc: 9.861
Dmeas: 9.8 SS/FOM: F(29) = 8.3(0.064, 55) Melting Point: 544.3 K
Reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.

Space Group: R-3m (166) Z: 6.00 Molecular Weight: 208.98
Crystal Data [XtlCell-a: 4.536 XtlCell-b: 4.536 XtlCell-c: 11.850 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 90.00
XtlCell.: 120.00 XtlCellVol: 211.15] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 2.6124]
Reduced Cell [RedCell-a: 4.536 RedCell-b: 4.536 RedCell-c: 4.739 RedCell.: 61.41
RedCell.: 61.41 RedCell.: 60.00 RedCellVol: 70...]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hR2.00 Subfile(s): Common Phase, Deleted Pattern, Forensic, Inorganic
Last Modification Date: 01/29/2007 Cross-Ref PDF #'s: 00-005-0519 (Deleted), 04-006-7762 (Primary)

Database Comments: Gereral Comments: "Pure" cryst. from melt. Bradley, A., Phil. Mag.,, 47 657 (1924) given in terms of rhombohedral axes a=5.598, c=84.60. Color: Silver white. Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS 00-005-0519. Melting Point: 544.3 K.

00-001-0699 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l
22.6063	3.930000	11	0	0	3	61.3435	1.510000	22	2	0	5	86.9045	1.120000	11	2	1	7
24.0319	3.700000	11	1	0	1	62.258	1.490000	67	1	1	6	89.9307	1.090000	33	2	2	3
27.3344	3.260000	100	0	1	2	64.6765	1.440000	78	1	2	2	92.0904	1.070000	33	3	1	2
38.268	2.350000	89	1	0	4	67.8592	1.380000	22	0	1	8	94.3781	1.050000	22	1	2	8
39.8551	2.260000	89	1	1	0	70.7827	1.330000	45	2	1	4	98.0816	1.020000	22	1	3	4
44.8318	2.020000	33	0	1	5	72.0304	1.310000	45	3	0	0	103.6265	0.980000	22	4	0	1
46.2826	1.960000	45	1	1	3	73.9952	1.280000	22	0	2	7	105.1412	0.970000	22	0	4	2
48.929	1.860000	78	2	0	2	75.3719	1.260000	11	1	2	5	106.715	0.960000	22			
56.0274	1.640000	67	0	2	4	81.503	1.180000	22	2	0	8	122.1653	0.880000	11	3	1	8
59.5975	1.550000	33	1	0	7	85.0146	1.140000	33	1	1	9	127.1904	0.860000	11	2	2	9

04-010-9927 Mar 12, 2009 2:31 PM

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Bi
Weight %: Bi100.00 Atomic %: Bi100.00 Compound Name: Bismuth

Radiation: CuKá1 : 1.5406 d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/Ic: 6.86

Reference: "Refinement of the crystal structure of Bi-II, at 2.54 GPa". Akselrud, L.G., Hanfland, M., Schwarz, U. Z Kristallogr.-New Cryst. Struct. 218, 415,416 (2003). Calculated from LPF using POWD-12++.

SYS: Monoclinic SPGR: C2/m (12) AuthCellVol: 126.10 Z: 4.00
Author's Cell [AuthCell-a: 6.67256(1) AuthCell-b: 6.1108(2) AuthCell-c: 3.30013(9)
AuthCell.: 110.4120(20) AuthCellVol: 126.10] Dcalc: 11.007 Dstruc: 11
SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 33) R-factor: 0.087 Reference: Ibid.

Space Group: I2/m (12) Z: 4.00 Molecular Weight: 208.98
Crystal Data [XtlCell-a: 6.329 XtlCell-b: 6.111 XtlCell-c: 3.300 XtlCell.: 90.00 XtlCell.: 9
XtlCell.: 90.00 XtlCellVol: 126..] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 1.0357 c/b: 0.5400]
Reduced Cell [RedCell-a: 3.300 RedCell-b: 4.524 RedCell-c: 4.524 RedCell.: 84.97
RedCell.: 75.10 RedCell.: 75.10 RedCellVol: 63...]

TF Type: U

Atomic Coordinates:

Atom	Num	Wyckoff	Symmetry	x	y	z	SOF	ITF	AET
Bi	1	4i	m	0.2518	0.0	0.149	1.0		

SG Symmetry Operators:

Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator	Seq	Operator
1	x,y,z	2	-x,-y,-z	3	x,-y,z	4	-x,y,-z

Anisotropic Temperature Factors:

Atom	Num	ATF11	ATF22	ATF33	ATF12	ATF13	ATF23
Bi	1	0.049	0.049	0.069	0.0	0.028	0.0

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: mC4.00 LPF Prototype Structure: Bi,mS4,12
Subfile(s): Inorganic, LPF Pattern, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 11/15/2006
Last Modification Date: 12/13/2006 Cross-Ref PDF #'s: 00-055-0401 (Primary), 03-065-6203 (Primary)

Database Comments: Color: black. LPF Collection Code: 1904958. Sample Preparation: STARTING MATERIALS
Cell Data Source: Powder Diffraction.

04-010-9927 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l
20.3018	4.370600	1	1	1	0	77.3337	1.232860	4	4	0	1	103.6155	0.980074	6	-1	5	2
28.5231	3.126790	999	2	0	0	77.8047	1.226570	1m	5	1	0	104.0963	0.976858	4	0	2	3
28.8423	3.092910	336	0	0	1	77.8047	1.226570	m	2	0	2	105.3904	0.968391	8m	2	6	0
29.2042	3.055400	932	0	2	0	78.3763	1.219050	26	-3	3	2	105.3904	0.968391	m	-5	1	3
31.0603	2.876910	933	-1	1	1	79.137	1.209230	16	3	3	1	105.5494	0.967369	3	0	6	1
32.8422	2.724780	237	-2	0	1	80.7626	1.188940	7	2	4	1	106.8092	0.959414	2m	-3	3	3
39.5533	2.276550	382	1	1	1	81.8723	1.175610	25	-5	1	2	106.8092	0.959414	m	4	4	1
41.2785	2.185300	572	2	2	0	84.1532	1.149460	12	1	3	2	107.2899	0.956443	1	2	4	2
41.5103	2.173630	210	0	2	1	84.6096	1.144420	13	-1	5	1	107.6892	0.954002	4m	-1	3	3
44.5161	2.033590	159	-2	2	1	85.1734	1.138280	2	2	2	2	107.6892	0.954002	m	-2	6	1
45.6157	1.987090	248	-3	1	1	86.9521	1.119510	8	-4	4	1	107.877	0.952862	6m	-3	5	2
46.8704	1.936780	1	1	3	0	87.4022	1.114900	13m	-2	4	2	107.877	0.952862	m	1	1	3
48.0112	1.893390	43	2	0	1	87.4022	1.114900	m	-5	3	1	108.1839	0.951011	5	3	3	2
52.9583	1.727580	125	-1	3	1	87.6871	1.112010	11	-6	0	1	108.6621	0.948154	4	3	5	1
55.8311	1.645300	35	-4	0	1	88.9133	1.099820	4	-2	0	3	110.0661	0.939959	4	-7	1	1
56.3848	1.630450	5	-2	0	2	89.5213	1.093920	10	1	5	1	112.4965	0.926427	3	5	3	1
57.189	1.609420	40	2	2	1	89.6534	1.092650	16	4	4	0	113.9907	0.918502	3	1	5	2
58.1785	1.584380	97	-1	1	2	90.2661	1.086820	1	0	4	2	114.5621	0.915548	7	-7	1	2
58.8818	1.567120	77	1	3	1	92.0716	1.070170	1	-3	1	3	116.008	0.908258	2	-6	0	3
59.0358	1.563400	101	4	0	0	92.5564	1.065830	1	5	3	0	116.8188	0.904283	1	4	2	2
59.7478	1.546460	4	0	0	2	92.8759	1.063000	1	-1	1	3	117.5888	0.900582	3	-5	5	1
60.5577	1.527700	55	0	4	0	93.3159	1.059140	6	3	1	2	117.9113	0.899053	3	-6	4	1
62.8894	1.476550	80	-3	1	2	93.6244	1.056460	11	-3	5	1	118.3616	0.896938	3m	2	6	1
63.5614	1.462550	59	-3	3	1	93.8736	1.054310	4	3	5	0	118.3616	0.896938	m	6	0	1
63.7244	1.459200	76	3	1	1	94.3028	1.050640	1	-6	0	2	119.3073	0.892574	3	-2	4	3
64.2453	1.448620	37	-4	2	1	94.9776	1.044950	7	-6	2	1	119.6425	0.891052	1	2	0	3
64.7542	1.438460	6	-2	2	2	95.071	1.044170	6	-4	0	3	121.2722	0.883832	1m	7	1	0
67.208	1.391780	66	4	2	0	95.3007	1.042260	9	6	0	0	121.2722	0.883832	m	-5	3	3
67.8709	1.379790	5	0	2	2	96.2085	1.034820	6	-2	2	3	123.5767	0.874119	1	5	5	0
68.2736	1.372630	62	2	4	0	96.4786	1.032640	13	-5	3	2	124.1371	0.871842	1	1	3	3
68.4388	1.369720	48	0	4	1	96.6867	1.030970	4	0	0	3	124.4445	0.870607	4	-6	2	3
68.8586	1.362390	4	-4	0	2	97.3773	1.025490	5	5	1	1	125.6186	0.865979	2m	-6	4	2
69.1394	1.357540	34	1	1	2	98.2801	1.018470	5	0	6	0	125.6186	0.865979	m	-4	6	1
70.627	1.332550	19	-2	4	1	98.4979	1.016800	3	-4	4	2	126.1861	0.863792	1	-2	6	2
72.5689	1.301600	30	-5	1	1	101.6619	0.993543	1	-6	2	2	126.6788	0.861919	5m	-4	4	3
74.154	1.277650	29	-1	3	2	102.4452	0.988064	6	-4	2	3	126.6788	0.861919	m	-7	3	1
76.4939	1.244290	2	-4	2	2	102.679	0.986449	9	6	2	0	126.9293	0.860976	5m	6	4	0

04-010-9927 Mar 12, 2009 2:31 PM (guest)

2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l	2	d(Å)	I	h	k	l
126.9293	0.860976	m	6	2	1	136.3595	0.829726	1	-8	0	1	141.7717	0.815225	m	-4	0	4
128.4107	0.855525	5m	-5	5	2	137.4219	0.826693	1	-7	1	3	143.0187	0.812210	1	-3	5	3
128.4107	0.855525	m	2	2	3	138.9665	0.822448	2m	1	7	1	143.7525	0.810491	1	3	1	3
128.6744	0.854577	2	0	4	3	138.9665	0.822448	m	-8	0	2	144.3756	0.809063	1	-1	5	3
129.0147	0.853363	6	4	6	0	139.7997	0.820238	1	-2	0	4	145.1367	0.807358	1	3	5	2
132.06	0.842980	5m	-1	7	1	140.6105	0.818140	1	7	3	0	145.6795	0.806168	2	-3	7	1
132.06	0.842980	m	-7	3	2	140.9053	0.817390	1	-3	1	4	146.1228	0.805212	1	3	7	0
135.6041	0.831940	1	5	1	2	141.7717	0.815225	1m	-4	6	2	148.2987	0.800726	1	-8	2	1

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à mettre en évidence l'effet de l'acide lactique la cinétique d'électrodéposition de bismuth et sur ses caractéristiques morphologiques et structurales. Le bismuth est un semi métal, connu pour ses bonnes propriétés électroniques et de transport. Il constitue également un élément appréciable surtout lorsque il est allié à d'autres éléments notamment le manganèse, le tellure…etc.

Une étude voltammpérométrique de la cinétique de dépôt a été effectuée dans un bain chlorure via une électrode à disque tournant en faisant varier certains paramètres expérimentaux, notamment, la nature de l'électrode, le potentiel et la concentration en acide lactique. Les résultats issus de cette étude nous ont permis non seulement de caractériser la cinétique de dépôt de Bi mais aussi de déterminer le potentiel à partir duquel démarre le dépôt de Bi. De plus, elle nous a montré que le processus d'électrodéposition du bismuth dépend fortement des conditions expérimentales. Par la suite, nous avons élaboré des dépôts de bismuth sur des substrats en cuivre, à différentes concentrations en acide lactique. L'analyse à l'aide d'un MEB a montré que la morphologie change en fonction de la concentration en acide lactique. L'analyse structurale par DRX a mis en évidence les raies caractéristiques de bismuth. L'évolution de l'intensité de ces raies en fonction de la concentration en additif a été observée.

Mots clés : Electrodéposition, bismuth, acide lactique, MEB, DRX

Abstract

The objective of this work is to study the effect of lactic acid on the electrodeposition kinetics of bismuth element and on the structural and morphology of bismuth films. Bismuth is a semi-metal, known for its unique electronic and transport properties. It is also a significant element especially when it is alloyed with other elements such as manganese, tellurium ... etc. Voltammetry study was performed on rotating disk electrode using a chloride bath, by varying some experimental parameters, namely, the electrode type, the deposition potential and the lactic acid concentration. The electrochemical results have showed the potential range of bismuth deposition. In addition, it has noted that the electrodeposition bismuth process is strongly dependent on the experimental conditions. Bismuth films were deposited on copper substrate using various acid lactic concentrations. The morphology and grains size of the bismuth films were characterized by scanning Electron Microscopy. The crystal structure of the deposit was determined by X-ray diffraction. The morphology and microstructure of as deposited bismuth films is strongly influenced by the lactic acid concentration. Structural analysis showed the characteristic peak of bismuth. It is also noted that the intensity of the peak related to bismuth element notably evolves according to the acid lactic concentration.

Key words: Bi, electrodeposition, lactic acid, SEM, XRD