

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj
Bou Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin de cycle

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : MASTER

Filière : Chimie analytique
Option : Chimie analytique

THÈME :

Effet de la nature de solvant sur les propriétés d'électrodépôts de l'alliage Co-Ni

Préparé par :
ZAOUI Karima
CHARIF Chahra

Soutenu le : 01/07/2018
Dimanche : 10 h 00

Devant le jury :

Président :	S. TABTI	MCB	Université MEBE-BBA
Rapporteur 1 :	Y. MESSAOUDI	MAB	Université MEBE-BBA
Rapporteur 2 :	M.R. KHELLADI	MCB	Université MEBE-BBA
Examineur :	A. HAMMA	MCB	Université MEBE-BBA

Année Universitaire 2017-2018

Remerciement

Nous remercions beaucoup dieu de nous avoir aidées pour atteindre ce but, de nous avoir données la force et patience pour accomplir ce travail.

*Ce travail a été réalisé à au laboratoire de chimie analytique sous la direction de l'ingénieur **Ait Maamar Slimane**, département de sciences de la matière, Faculté des Sciences et technologies l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj.*

*Nos remerciements les plus sincères vont bien à Monsieur **Yazid Messaoudi** qui a dirigé ce travail. Tout au long de cette année, il a pour toujours à notre écoute et nous orienter dans la bonne direction. Et également, sa confiance, le grand sérieux qu'il nous a témoigné et son soutien enfin de mémoire, nous remercions vivement.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur **Mohammed Ridha Khalledi**, pour tout son aide scientifique qu'il apporté à ce travail, et pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimique.*

*Nous tenons aussi à remercier Dr **Hamma Amel** et Dr **Tabti Salima** d'accepter de juger ce travail.*

Nous remercions bien évidemment nos chères amies Loubna, Fairouz, Samah, Samia, Nada et Mounira pour leurs conseils, remarques et encouragements avisés qui nous ont été judicieux et constructifs.

Nous tenons à remercier nos amies et collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation.

Nous espérons pouvoir continuer à collaborer avec eux, merci pour la bonne humeur et l'entente qui a régné durant ces dernières années dans notre laboratoire.

En fin, et sans oublier nos familles, parents, frères et sœurs, qui nous ont toujours soutenu durant nos années d'études autant financièrement que moralement.

Merci à vous tous.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mes sœurs et mon frère

Toute ma famille.

Ma collègue : Chahra.

Mes chères collègues de mon promotion : Loubna, Samah, Fairouz,.

Mes chères amies : Fatma, Lwiza, Afaf, Oussama.

*Tous ceux qui ont contribué de loin ou de près pour la réalisation de ce
mémoire.*

Karima

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Mon marie Miloud et leur famille

Mes sœurs et mes frères

Toute ma famille.

Ma collègue : Karima

*Tous ceux qui ont contribués de loin ou de pris pour la réalisation de ce
mémoire.*

Chahra

Table des matières :

Liste des tableaux & des figures	I
Abréviations	IV
Introduction générale	1
Référence bibliographique.....	3

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Revue bibliographique sur l'enregistrement magnétique.....	4
I.1.2. Principe et élément de base	4
a) Le support de stockage.....	5
b) Les têtes d'écriture-lecture.....	6
I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces.....	8
I.2.1. Notion des couches minces.....	8
I.2.2. Procéder d'élaboration des couches minces.....	8
I.2.2.1. Méthodes physiques.....	9
a) L'évaporation sous vide.....	9
b) La pulvérisation cathodique.....	9
I.2.2.2. Méthodes chimiques.....	10
a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	10
b) L'électrodéposition.....	10
I.3. électrodéposition des métaux à partir des solutions non aqueuses.....	12
I.3.1. Milieux non aqueuse.....	13
a) Sels fondus.....	13
b) Les liquides ioniques.....	13
I.4. Mécanisme d'électrodéposition.....	14
a) Transfer de charge.....	14
b) Transfer de masse.....	14
c) La cristallisation.....	15
I.5. Formation et croissances des CMs électrodéposés.....	15
I.5.1. Nucléation.....	16
I.5.2. La croissance.....	17
I.5.3. Théorie de transitoire de courant.....	19
I.6. L'électrodéposition des alliages.....	22
I.6.1. Principe de la codéposition.....	22
I.7. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition.....	23

I.8. L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni.....	25
I.8.1. Cobalt.....	25
I.8.2. Nickel.....	26
I.8.3. Mécanisme de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni.....	27
I.8.4. Structure cristallin de l'alliage Co-Ni.....	28
Référence bibliographique.....	30

Chapitre II : Dispositifs & techniques expérimentales

II.1. Dispositifs expérimentaux	35
II.1.1. Cellule électrochimique	35
II.1.2. Préparation des substrats.....	36
II.1.3. Bain et conditions d'élaboration des dépôts	36
II.2. Méthodes expérimentales	38
II.2.1. Méthodes électrochimiques d'élaboration	38
II.2.1.1. Voltammétrie cyclique	38
II.2.1.2. Rendement en courant (RC)	40
II.2.1.3 Chronoampérométrie (CA)	41
II.2.2 Méthodes de caractérisations	42
II.2.2.1. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM)	42
II.2.2.2. Caractérisation cristallographique par diffraction des rayons X	44
Référence bibliographique.....	47

Chapitre III : Résultats & discussions

III.1. Etude électrochimique de système Co-Ni	49
III.1.1. Etude par voltampérométrie cyclique	49
III.1.2. Rendement en courant.....	51
III.1.3. Etude par Chronoampérometrie.....	52
III.1.3.a. Courbe courant temps.....	52
III.1.3.b. Nucléation et croissance.....	56
III.2.Caractérisation des couches minces de Co-Ni.....	60
III.2.1. Condition d'élaboration	60
III.2.2. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique	60
III.2.3. Caractérisation structurale par diffraction de rayon X	63
Référence bibliographique.....	66
Conclusion générale	67

*Liste des figures
& des tableaux*

Liste des tableaux & des figures:

Liste des tableaux :

Tableau	Titre	page
Chapitre I		
Tableau 1	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt	26
Tableau 2	Principales caractéristiques physiques et mécaniques du Nickel	27
Chapitre II		
Tableau 1	Différentes concentrations des bains électrolytiques utilisés	36
Tableau 2	Propriété physico-chimiques du glycérol	37
Chapitre III		
Tableau 1	Rendement en courant de la réaction de déposition des dépôts de l'alliage Co-Ni préparés à partir de deux différents bains (aqueuse, non aqueuse).	52
Tableau 2	les conditions de déposition des films minces Co-Ni sur ITO.	60
Tableau 3	Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des alliages de Co-Ni obtenus dans la solution aqueuse et non aqueuse.	63
Tableau 4	Evolution des paramètres structuraux les deux solutions à différentes valeurs de potentiel appliqué.	65

Liste des figures :

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure 1	Schéma en coupe d'un disque dur.	5
Figure 2	Vue en coupe de têtes inductives longitudinales (à gauche) et perpendiculaire (à droite).	6
Figure 3	élément de lecture.	7
Figure 4	Schéma simplifié des deux pôles d'écriture dans le modèle de Karlqvist.	7
Figure 5	Bâti de dépôt par évaporation sous vide	9
Figure 6	Bâti de dépôt par pulvérisation cathodique	10
Figure 7	Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.	11
Figure 8	Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée	16
Figure 9	Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation Progressive	17
Figure 10	Représentation schématique des trois mécanismes de croissance des couches	18

Liste des tableaux & des figures :

	minces	
Figure 11	Représentation schématique de deux centres de croissance indépendante. r_0 est le rayon des germes et r_d le rayon des zones de diffusion hémisphérique autour de centre de croissance	19
Figure 12	Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps)	20
Figure 13	Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive	21
Figure 14	Variation de la concentration de Co dans le film Co-Ni en fonction de la concentration de Co dans la solution	27
Figure 15	Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : a) Ni cfc est construit dans le Co hcp et b) Co cfc est construit dans le Ni cfc	29
Chapitre II		
Figure 1	Dispositif expérimental	36
Figure 2	Formule brute du glycérol	37
Figure 3	L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques	38
Figure 4	Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique	39
Figure 5	Voltammogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$	41
Figure 6	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).	42
Figure 7	Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.	43
Figure 8	Illustration du mode contact.	44
Figure 9	Illustration du mode tapping.	44
Figure 10	Illustration du mode non contact.	44
Figure 11	Illustration de la Loi de Bragg.	45
Chapitre III		
Figure 1	Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'ITO dans une solution aqueuse et non aqueuse : a,a') 0.01 M $CoCl_2$, b,b') 0.01M $NiCl_2$ et c,c') 0.01M $CoCl_2$ + 0.01M $NiCl_2$ avec $v_b = 20$ mV/s.	50
Figure 2	Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a) Co, b) Ni et c) alliage	53

Liste des tableaux & des figures :

	Co-Ni sur la surface de ITO à différents potentiels dans la solution aqueuse.	
Figure 3	Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a) Co, b) Ni et c) alliage Co-Ni sur la surface d'ITO à différents potentiels dans la solution non aqueuse.	55
Figure 4	Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées selon le modèle théorique de Scharifker-Hills lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur ITO à différents potentiels appliqués à partir d'une solution aqueuse.	57
Figure 5	Comparaisons des courbes chronoampérometriques normalisées selon le modèle théorique de Scharifker-Hills lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur ITO à différents potentiels appliqués à partir d'une solution non aqueuse.	59
Figure 6	Images AFM en 2D de la topographie des surfaces des dépôts d'alliage Co-Ni obtenus à partir de différents potentiel.	61
Figure 7	Images AFM en 3D de la topographie des surfaces des dépôts d'alliage Co-Ni obtenus à partir de différents potentiel.	62
Figure 8	Spectres de rayons X des échantillons C ₁ -C ₆ d'alliage Co-Ni.	64

Abréviations :

RAMAC : Random Access Method of Accounting and Control

IBM : le première disque dur

RKKY : Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida

KV : Kilo volt

LIs : Les liquids ioniques

CM : Couche mince

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

M : Espèce métallique

M^{n+} : ion métallique

E_{eq} : potentiel d'équilibre

E_0 : le potentiel standard

a_M^{n+} : l'activité de l'ion M^{n+} dans l'électrolyte

F : la constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})

T : la température absolue

R : la constante des gaz parfaits

η : surtension d'électrode

I : le courant d'électrolyse

E_d : Potentiel de dépôt

R_S : Résistance de la solution

$\Psi_{Mads - S}$: énergie de liaison Me adatome-substrat

Abréviations

$\Psi_{\text{Mads - M}}$: énergie de liaison Me adatome-métal

Δa : Désaccord de maille

a_f : Paramètre de maille du film déposé à l'état massif

a_s : Paramètre de maille du substrat

r_d : Le rayon des zones de diffusion hémisphérique

r_0 : le rayon des germes

i : Densité du courant

i_{max} : Densité du courant maximum

t : Temps

t_{max} : le temps maximum

D : Le coefficient de diffusion d'ions métalliques

z : Nombre d'électrons échangés

C : la concentration des ions métalliques

R_m : Résistance à la rupture

R_e : Limite d'élasticité

HV : Dureté Vickers

CSC : corrosion sous contrainte

ITO : oxyde d'indium dopé par l'étain

hcp : Hexagonale compacte

cfc : Cubique à face centre

I_{pa} : courants de pic anodique

I_{pc} : courants de pic cathodique

Abréviations

E_{pa} : potentiels de pic anodique

E_{pc} : potentiels de pic cathodique

$E_{pa/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques

$E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics cathodiques

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

K_s : constante de vitesse

α : coefficient de transfert

A : surface de l'électrode en cm^2

Q : Quantité de Charge (mC.cm^{-2})

Q_{cath} : Quantité d'électricité cathodique (mC.cm^{-2})

Q_{anod} : Quantité d'électricité anodique (mC.cm^{-2})

R_c : Rendements en courant (%)

v : Vitesse de balayage (mV.s^{-1})

AFM : microscope a force atomique

STM : microscope a effet tunnel

d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.

D : taille moyenne des cristallites (nm).

β : Largeur à mi-hauteur du pic

λ : Longueur d'onde des rayons X (Å)

θ : Position du pic (°)

ENH : électrode a hydrogène normal

Introduction

Introduction

Dans le contexte général du développement des matériaux sous la forme de films minces qui présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés, et pour répondre à un ensemble de besoins de plus en plus grandissant, un important effort de recherche a été entrepris ces dernières années dans plusieurs domaines technologiques allant de l'industrie chimique, la mécanique, l'aéronautique, la production et le stockage, l'électronique et l'électrotechnique [1, 2].

Actuellement, l'étude des nanostructures magnétiques a connu un essor considérable [3]. Leur utilisation dans les développements technologiques les plus récents permet la réalisation de dispositifs plus performants et de taille toujours plus réduits. Le domaine de l'enregistrement magnétique présente l'un de ces secteurs d'activité où ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Pour toutes ces applications, on a souvent besoin d'obtenir des dépôts avec des interfaces possibles avec les meilleures propriétés possibles.

Les films minces sont composés de métaux de transition ferromagnétiques (Fe, Co, Ni ou leurs alliages), Les nanostructures à base d'alliages magnétiques Co-Ni ont reçu un intérêt grandissant dans divers domaines d'applications technologiques modernes. Dans la pratique, l'obtention des matériaux avec des propriétés magnétiques spécifiques dépend des conditions d'élaboration [4].

Les méthodes d'élaborations de couches minces sont très variées, on peut distinguer les méthodes physiques et les méthodes chimiques. Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques [4].

L'électrodéposition occupe actuellement une position de niche dans l'industrie, principalement dans le placage de métaux à des fins esthétiques et pour des applications de résistance à la corrosion. Les principaux électrolytes utilisés dans l'industrie sont des solutions aqueuses, mais ces solutions sont technologiquement limitées en raison de l'évolution de l'hydrogène gazeux pendant la formation du film, ce qui nuit à la morphologie et aux propriétés du film. Ces inconvénients ont jusqu'ici limité l'utilisation de l'électrodéposition pour des applications de haute technologie.

Plusieurs recherches ont été menées pour trouver un solvant ayant des propriétés électrochimiques supérieures capables de remplacer l'eau. Certains des candidats les plus

prometteurs étudiés sont les liquides ioniques, qui sont une classe de sels qui existent sous forme liquide à température ambiante. Les liquides ioniques ont un large intervalle de potentiel et une pression de vapeur nulle, ils peuvent donc être utilisés pour créer des films de haute qualité qui ne souffrent pas de fragilisation des gaz, contrairement aux films déposés à partir d'une solution aqueuse [5].

Egalement, il est bien admis que les propriétés de l'alliage Co-Ni dépendent de sa composition et de sa structure, ces dernières sont liées intimement aux différents paramètres d'électrodéposition à savoir : le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le pH du milieu, le potentiel ou le courant imposé.....etc [3].

Parmi les liquides ioniques (LIs) stables à l'air et à l'eau, nous avons choisis d'utiliser la glycérine pour sa stabilité à l'humidité, son faible prix, sa biodégradabilité et sa non-toxicité.

Le présent travail étudie pour la première fois l'influence des propriétés physiques de ce solvant sur le dépôt de Co-Ni sur un substrat d'oxyde d'indium dopé par l'étain (ITO). En particulier, la relation entre la chimie, la viscosité, la conductivité des solutions et la qualité de la couche d'alliage obtenue.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique détaillée sur l'enregistrement magnétique, les aspects théoriques de l'électrodéposition, le phénomène de nucléation croissance et les différents paramètres ayant une influence sur la qualité des dépôts. À la fin de cette partie une synthèse bibliographique sur la déposition induite des films magnétiques de Co-Ni a été présentée.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail pour l'élaboration et la synthèse des différents dépôts, ainsi que les techniques de caractérisation structurale et morphologique employées.

Le dernier chapitre présente l'essentiel des résultats de notre étude sur les alliages Co-Ni, en se basant sur une étude électrochimique pour la réalisation des électrodépôts et une analyse morphologique et structurale des échantillons élaborés.

Enfin, Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous évoquons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus.

Références bibliographiques :

[1]K. Kamli, «Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain », Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).

[2]R. Léveque « traitement et revêtement de surface des métaux » DUNOD, p-25.

[3]S. Tebbakh, Thèse de doctorat « Effet de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition » Université Ferhat Abbas-SETIF.

[4]S. Boudinar, «Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique», Université M'hamedBougara BOUMERDES, (2010).

[5]F. Endres, A. Abbott, MacFarlane, «Electrodeposition from Ionic Liquids». Weinheim D (2008).

Chapitre I

Revue bibliographique

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'enregistrement magnétique à base des couches mince, ainsi que les différentes techniques d'élaboration de ces dernières. Quelques notions de bases sur l'électrodéposition sont présentées, ainsi que les phénomènes de nucléation et croissance des films minces.

I.1.Revue bibliographique sur l'enregistrement magnétique :

La difficulté de conserver des informations à long terme a toujours été un problème contre lequel l'humanité n'a cessé de lutter depuis l'antiquité : la transmission des connaissances de génération en génération est la base de l'évolution. L'information était initialement transmise de façon orale puis a commencé à être stockée sur des média de plus en plus évolués. De nos jours, l'activité économique est une économie de la connaissance qui repose beaucoup sur l'accès à l'information et donc sur le stockage de données en quantité massive.

L'enregistrement magnétique demeure la façon la plus économique pour écrire et relire de façon réversible des quantités très importantes de données. Il existe d'autres technologies qui permettent de relire de façon quasi illimitée une information (read only mémoires) telles que celles utilisées dans les compacts disques. Ces technologies présentent l'avantage d'être très peu coûteuses mais ne permettent pas d'écrire l'information ou tout au plus relativement lentement et un faible nombre de fois.

Dans le domaine de l'enregistrement magnétique, les densités de stockage sont extrêmement différentes suivant les médias utilisés. Il y a plus de 4 ordres de grandeur dans la densité de stockage d'information entre l'enregistrement magnétique sur cassette vidéo et sur disques durs d'ordinateurs, cette dernière application étant la plus exigeante au niveau technologique. Des progrès considérables ont été réalisés dans ce domaine depuis l'introduction du premier disque dur par IBM en 1954 [1].

I.1.2.Principes et éléments de base :

L'enregistrement magnétique est encore aujourd'hui le moyen le plus fiable et le plus économique pour stocker massivement des informations à moyen terme (sur 10 ans). Il est basé sur l'utilisation d'un médium magnétique dont les propriétés particulières sont optimisées pour que la densité soit maximale, que l'écriture et la lecture soient efficaces et que l'information qui y est stockée ait une durée de vie suffisante et prévisible.

Les deux éléments constituant un disque d'enregistrement sont le disque lui-même, support de l'information, ainsi que l'ensemble tête de lecture - écriture et servo associés. Le principe de base de l'enregistrement est d'écrire et de lire des domaines magnétiques dans une couche sensible présentant deux états de rémanence distincts. Le codage en binaire est associé d'une manière générale à la direction de l'aimantation dans le domaine considéré.

a) Le support de stockage :

Le support de la couche magnétique est un disque de diamètres 8 cm généralement fabriqué en alliage d'Al. Il doit être relativement résistant puisqu'il est mis en mouvement autour de son axe à des vitesses de rotation qui peuvent atteindre 10000 tr/min. Sur ce substrat d'Al, de nombreuses couches sont empilées, à la fois couche tampon, magnétique et tribologique. La figure I.1 présente succinctement ces différentes couches et leur épaisseur respective.

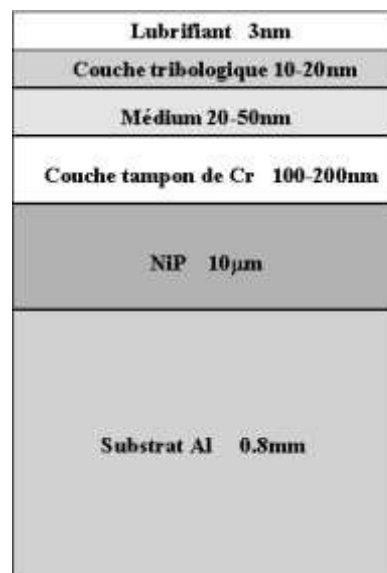


Figure I.1 : Schéma en coupe d'un disque dur.

La première couche de NiP sert à réduire la rugosité du substrat et à favoriser l'adhérence des couches déposées. Une couche tampon à base de chrome la recouvre afin que le médium magnétique qui y croit ait la cristallographie désirée. Les deux dernières couches sont destinées à augmenter la capacité tribologique de l'ensemble. En effet, la hauteur de vol de la tête par rapport au médium dans ces dispositifs est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Il est nécessaire de protéger et de lubrifier l'interface pour augmenter la durée de vie de l'ensemble [2].

b) Les têtes d'écriture-lecture :

Les progrès des dernières décennies autour des techniques du vide et, par conséquent, des techniques de dépôt de couches minces, ainsi que l'explosion de la micro-électronique et des technologies visant à la miniaturisation des systèmes ont contribué à rendre les têtes d'écriture-lecture plus performantes.

➤ Partie inductive :

On distingue deux grandes générations de têtes inductives adaptées à des média longitudinaux ou perpendiculaires. Elles sont schématisées sur la figure I.2. Une tête longitudinale est simplement un électro-aimant miniature dont les pièces polaires et la bobine possèdent des dimensions micrométriques (la bobine comprenant 3 voire 4 spires de Cu). Généralement, les pôles sont dissymétriques, l'un étant plus étroit que l'autre et constituant le pôle d'écriture.

Pour les têtes perpendiculaires, le champ d'écriture possède uniquement une composante verticale, *i.e.* normale au médium, généré par un monopôle étroit entouré de la micro-bobine. Le second pôle est constitué par une sous-couche douce située en-dessous de la couche de stockage d'épaisseur variant entre 10 et 30nm. Cette couche permet de guider le flux magnétique jusqu'au sabot de la tête [3-4].

Les détails de la fabrication de têtes inductives allient les techniques de dépôt de couches minces comme la pulvérisation cathodique ou l'électrodéposition pour la constitution des pôles magnétiques sur des substrats de type $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ polis mécaniquement [5].

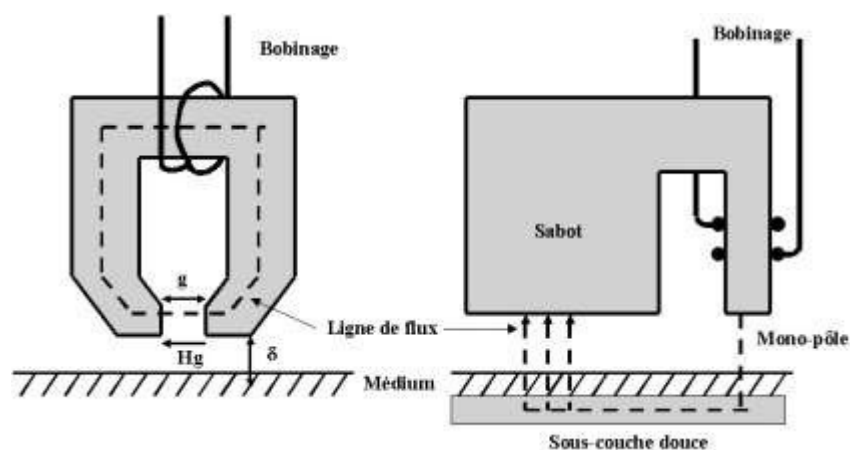


Figure I.2 : Vue en coupe de têtes inductives longitudinales (à gauche) et perpendiculaire (à droite).

➤ **Partie lecture :**

L'effet de magnétorésistance géante est le phénomène physique sur lequel est basée la détection des champs de fuite du médium via la partie lecture de la tête. Dans des systèmes en couches minces alternant des structures du type métal magnétique / métal non-magnétique et en l'absence de champ appliqué, l'aimantation dans les couches magnétiques peut s'aligner de façon antiparallèle par couplage d'échange de type RKKY [6].

Un Schéma simplifié de l'élément de lecture est donné sur la figure I.3.

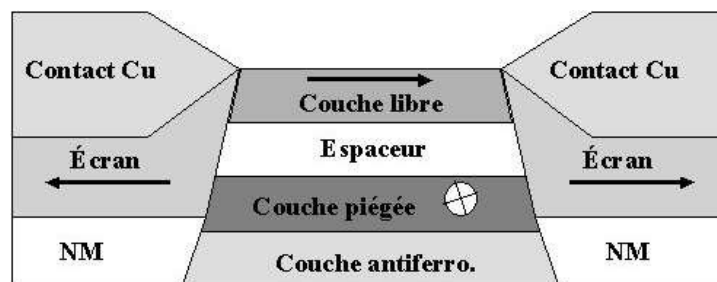


Figure I.3 : élément de lecture.

➤ **La bulle d'écriture :**

Le champ magnétique émis par les deux pôles d'écriture n'est pas analytiquement calculable puisque la forme des dits pôles est relativement compliquée. Il est toujours possible de simuler par éléments finis les lignes de fuites qui émanent de n'importe quelle géométrie de tête avec des meilleurs performants [7-8].

Afin d'avoir une idée de l'intensité des champs d'écriture au contact d'un médium, un modèle très simple élaboré par Karlqvist en 1954 [9], permet par des approximations grossières, de calculer le champ rayonné dans l'espace par deux milieux semi-infinis (constituant les deux pôles), de perméabilité elle-même infinie (voir figure I.4).

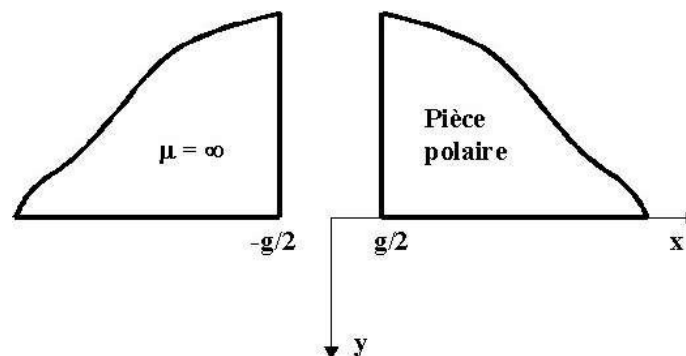


Figure I.4 : Schéma simplifié des deux pôles d'écriture dans le modèle de Karlqvist.

I.2. Méthodes d'élaboration des couches minces :

En raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs, les couches minces magnétiques à base de métaux de transition (Mn, Co, Fe,...) présentent un grand intérêt pour la communauté scientifique. Pour cela, elles ont été largement étudiées au cours de ces dernières années. Leurs domaines d'applications sont extrêmement vastes.

Leur utilisation dans les développements technologiques les plus récents permet la réalisation de dispositifs plus performants et de taille toujours plus réduits. Le domaine de l'enregistrement magnétique présente l'un de ces secteurs d'activité où ces matériaux ont fait l'objet de travail de recherche [10].

I.2.1. Notion des couches minces :

Par principe, une couche mince (C.M.) d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres "nm" à quelques micromètres " μm " (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur) [11].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple [12].

Les propriétés des CMs sont très sensibles aux méthodes et aux conditions d'élaborations (la température, la pression, le temps et la vitesse d'élaboration...). Aussi, la réduction de la dimensionnalité des échantillons produit des effets de surface et d'interface qui sont à l'origine de nouvelles propriétés [13].

I.2.2. Procéder d'élaboration des couches minces :

Les méthodes d'élaboration des CMs sont très variées, on peut distinguer des méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation et des méthodes chimiques en phase

vapeurs ou liquide. Les méthodes physiques nécessitent des équipements très lourds et des conditions de travail très particulières (le vide, la température de substrat, La vitesse de dépôt..) [10].

I.2.2.1. Méthodes physiques :

Les dépôts physiques en phase vapeur peuvent être classés en deux grandes catégories : Les évaporations et les pulvérisations.

a) L'évaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer [14], le substrat est placé à l'intérieur d'une chambre à vide avec le bloc (source) du matériau à déposer. Le matériau de base est ensuite chauffé jusqu'à l'ébullition et l'évaporation. Le vide est nécessaire pour permettre aux molécules de s'évaporer librement dans la chambre, pour se condenser ensuite sur toute la surface de substrat. Ce principe est le même pour toutes les technologies d'évaporation, seule la méthode utilisée pour le chauffage (évaporation) du matériau à déposer est différente [15].

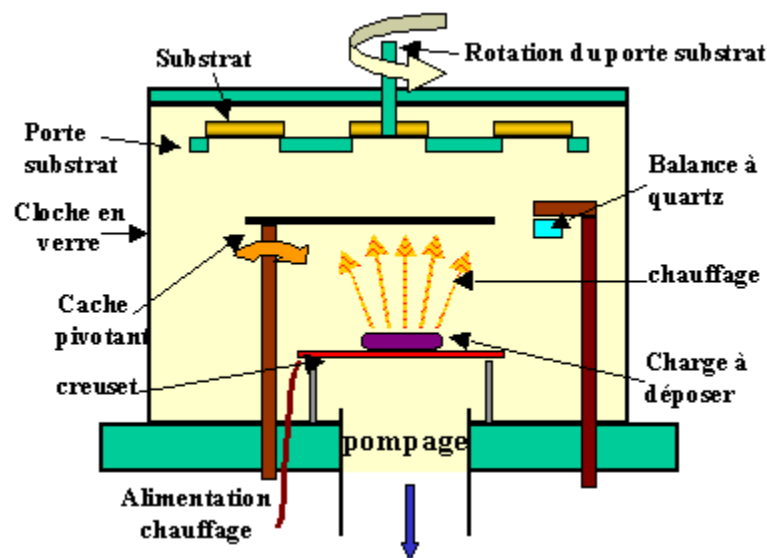


Figure I.5 : Déposition par évaporation sous vide [16].

b) La pulvérisation cathodique :

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en générale l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible.

Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge auto-entretenue si la pression de gaz est suffisante (10 à 500 mmHg) [14].

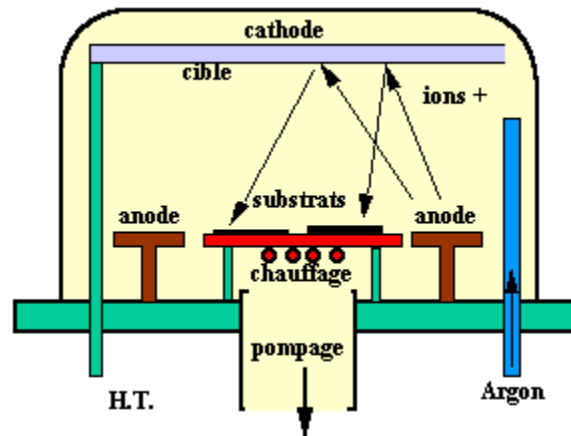


Figure I.6 : Dépôt par pulvérisation cathodique [17].

I.2.2.2. Méthodes chimiques :

a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat.

Les composés volatils des matériaux à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats.

Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique.

Le dépôt CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [18].

b) L'électrodéposition :

L'électrodéposition est un processus dans lequel une différence de potentiel est appliquée à une électrode en contact avec un électrolyte aboutissant à un transfert électronique entre l'électrode et une espèce ionique dans l'électrolyte et la déposition ultérieure des atomes de cette espèce sur l'électrode. C'est un processus qui a été étudié et employé pendant plus de 200 ans depuis qu'il a été utilisé en 1805 par Luigi Brugnatelli [19] pour former des couches décoratives et protectrices.

Les métaux sont le plus fréquemment employés (mais non exclusivement) comme l'espèce à déposer, à cause de la grande quantité de sels métalliques ionisables disponibles, puisque ils se présentent en leur forme ionique dans un électrolyte, est facilement réduit à leurs atomes par l'application d'une différence de potentiel même faible [19].

Le schéma de principe (figure I.7) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition. Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes (l'électrode de travail et la contre électrode) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre [20].

Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement peu coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques [10].

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- ✓ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ✓ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ✓ La condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide [12].

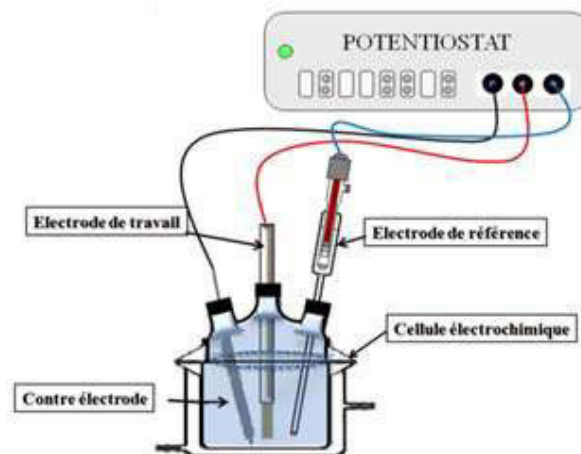


Figure I.7 : Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.

Dans le cas d'un système électrochimique simple, lorsque une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un équilibre dû à un transfert d'électrons à l'interface métal/solution :



L'électrode prend un potentiel E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans la solution [21] :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (I.2)$$

Avec E_0 est le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V/ENH), $a_{M^{n+}}$ est l'activité de l'ion M^{n+} , n est le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction, F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), T est la température absolue (K) et R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [22].

Au cours d'une réaction d'électrodéposition, le potentiel s'écarte du potentiel d'équilibre et on observe un courant I pour un potentiel, dit « potentiel de dépôt » E_d , inférieur au potentiel d'équilibre [21].

On définit ainsi une surtension d'électrode η :

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

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{\text{mesurée}}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_S selon l'équation I.4 :

$$\eta_{\text{mesurée}} = \eta + IR_S \quad (I.4)$$

Où R_S est comprise entre l'électrode de travail et celle de référence, I est le courant d'électrolyse. Notons que ce terme (IR_S) ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Il est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes [22].

Les processus d'électrodéposition comprennent les étapes suivantes :

- transport des réactifs vers l'interface métal/solution.
- désolvatation ou décomplexation de l'ion métallique.
- réduction de l'ion métallique par transfert électronique en plusieurs étapes.
- germination et incorporation de l'atome dans le réseau cristallin de la cathode [21].

I.3. Electrodeposition des métaux à partir des solutions non-aqueuse :

L'électrodéposition de métaux à partir de solutions non aqueuses a attiré l'attention au cours des dernières années. Les solutions aqueuses conventionnelles ne peut pas toujours être utilisé comme électrolytes en raison de la libération de molécule d'hydrogène pendant

l'électrolyse, les fenêtres électrochimique étroite, la stabilité à basse température et l'évaporation. Ce sont les raisons pourquoi les scientifiques ont cherché de nouvelles solutions non aqueuses aux métaux électrodéposés.

I.3.1. Milieux non aqueux :

Le rôle des électrolytes non aqueux dans la technologie est devenu de plus en plus importante. Face aux sérieux problèmes concernant l'environnement et l'énergie, les scientifiques ont découverts de nouvelles possibilités dans les applications électrochimiques utilisant des électrolytes non aqueux [23].

a) Sels fondus :

Une solution classique d'un électrolyte est obtenue par dissolution d'un sel dans un solvant moléculaire. Un sel peut être fondu «liquéfié» en fournissant de la chaleur au système. Un tel système appelé sel fondu se compose d'ions et de leurs combinaisons et est exempt de toute molécule de solvant. Les caractéristiques générales des sels fondus sont les suivantes: ils peuvent fonctionner comme des solvants, des liquides (comme l'eau), avoir une bonne capacité calorifique, atteindre des températures très élevées (chaleur rouge > 700 ° C) et conduire l'électricité. Les températures d'application typiques sont de 450 à 1025 ° C mais peuvent être aussi plus basses que 70 ° C. Les systèmes les plus couramment utilisés sont LiCl-KCl, NaCl-KCl, LiF-CaF₂ [23].

b) Les liquides ioniques :

Un liquide ionique peut être défini comme un matériau ionique qui existe sous forme liquide à une température anormalement basse, généralement acceptée par consensus comme étant d'environ 100 °C ou moins. On peut considérer les liquides ioniques comme une classe de sels fondus.

Les liquides ioniques ont une stabilité thermique élevée et une pression de vapeur nulle, ce qui assure un revêtement de meilleure qualité car ils ne souffrent pas de fragilisation par l'hydrogène. Les potentiels de dépôt des métaux sont également beaucoup plus proches dans les liquides ioniques, ce qui rend possible le dépôt d'alliage. Ils ont une large fenêtre électrochimique par rapport aux solutions aqueuses qui permettent le dépôt d'une large gamme de métaux réactifs [24].

Contrairement à conventionnel solvants moléculaires, les liquides ioniques sont généralement non volatils, la plupart des cas ininflammables, moins toxiques, de bons solvants pour les deux matériaux organiques et inorganiques, et peut être utilisé sur une

large écart de température. De plus, les liquides ioniques présentent de bonnes caractéristiques électriques conductivités et ont de large intervalle. Un autre avantage des liquides ioniques est que les problèmes associés avec des ions hydrogènes dans les solvants protiques classiques peuvent être éliminés, car les liquides ioniques sont normalement aprotiques. Donc, les liquides ioniques, en particulier ceux qui sont à l'air et à l'eau, attire une attention considérable en tant que solvants pour une grande variété d'applications incluant l'électrodéposition, les batteries, la catalyse, séparation, et la synthèse organique [25].

I.4.Mécanisme d'électrodéposition :

Lors d'une déposition de CM par voie électrochimique, les cations présents dans l'électrolyte sont réduits à la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [26]:

a) Transfert de charge :

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche se dirigent directement sur la surface de l'électrode ou ils se dissolvaient, s'adsorbent et se déchargent. L'adatom ainsi obtenu diffuse superficiellement à la surface et se fixe sur un site d'incorporation. Durant l'électrolyse, les atomes peuvent soit venir consolider l'édifice cristallin en construction favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit de donner naissance à des nouvelles cristallites. Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se présentera alors sous la forme de petits cristaux [27].

b) Transfert de masse :

Durant l'électrodéposition, les ions présents dans la solution se déplacent vers la surface de substrat sous l'effet d'un gradient de concentration qui s'établit autour de l'électrode de travail, c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- ✓ **La migration:** Les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

- ✓ **La diffusion :** Les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- ✓ **La convection :** Elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique. [28].

c) La cristallisation :

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension.). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer. A part les trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées [29].

I.5. Formation et croissance des CMs électrodéposés :

L'élaboration de l'édifice cristallin fait intervenir des phénomènes de nucléation et de croissance. L'électrocristallisation est l'étude de ces deux phénomènes sous l'influence d'un champ électrique. Ces deux étapes, en compétition l'une par rapport à l'autre [30], peuvent avoir une influence importante sur la cinétique de formation du dépôt et vont également déterminer la structure et les propriétés du dépôt. Par exemple, plus la vitesse de nucléation est grande plus les grains qui forment le dépôt seront fins. La forme des cristallites dépend des vitesses relatives de croissance latérale et normale au substrat.

Les modèles d'électrocristallisation ont été élaborés à partir des travaux effectués sur la formation de films minces obtenus par évaporation [30], ils sont basés sur le modèle de la surface idéale. Une similitude est alors établie avec les dépôts élaborés en phase aqueuse. Cependant dans le cas de dépôt électrolytique, d'autres paramètres sont à prendre en compte tels que la population d'adome occupant la surface de la cathode (provenant de la décharge des cations métalliques), la présence d'un champ électrique important au niveau de la double couche

(modification des phénomènes de nucléation/croissance) et la présence de différentes espèces dans l'électrolyte pouvant s'adsorber à la surface.

La formation cristalline d'un dépôt est le résultat de deux processus combinés :

- La formation de cristaux à partir des germes produits sur la surface (nucléation).
- La croissance des germes existants par addition de nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire sur des sites définis qui constituent le cristal initial.

I.5.1.Nucléation :

La nucléation est la formation de nucléé, agrégats d'atomes arrangés de façon périodique (ayant donc une structure cristalline) à l'échelle du nanomètre. On parle aussi de nucléation pour la démixtion d'une phase fluide (gazeuse) sous forme de bulles [31].

la vitesse de nucléation augmente avec la surtension. Ainsi, l'application de surtensions élevées sur des systèmes lents avec de fortes densités de courant donne lieu à des dépôts à grains fins [32].

Les méthodes pour la déposition électrochimique sur un substrat admettent que la nucléation se produit à la surface dans certains sites spécifiques, suivant la vitesse de germination, l'étape de nucléation est caractérisée par deux modes de nucléation distinctes:

a) *La nucléation instantanée :*

Lorsque la vitesse de nucléation est grande, tous les sites actifs des nucléation de surface sont remplis des premiers stades de dépôt : on parle alors de nucléation instantanée [33].

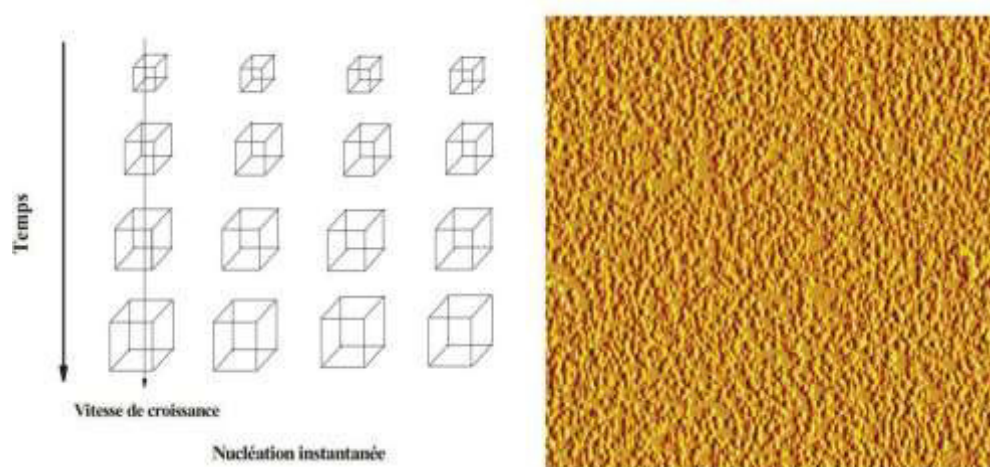


Figure I.8 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée [34].

b) La nucléation progressive :

Lorsque la vitesse de nucléation est faible, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps; la nucléation est dite progressive [33].

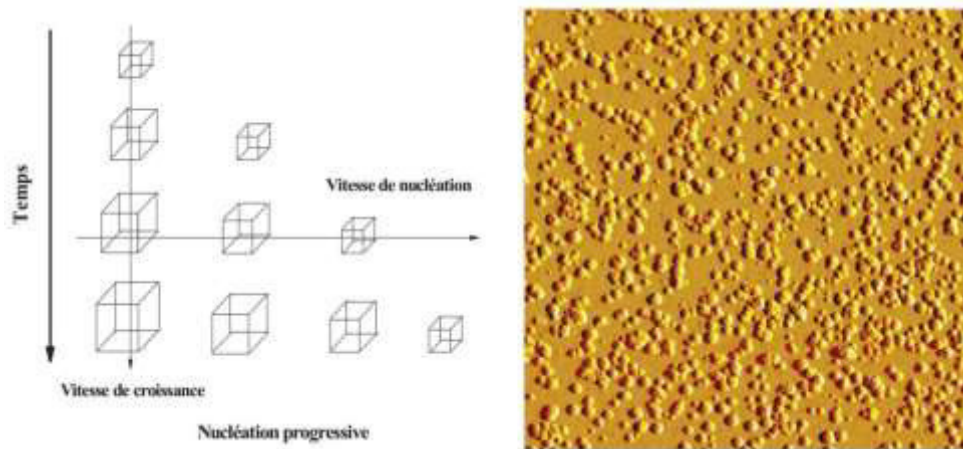


Figure I.9 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation Progressive [34].

I.5.2. La croissance :

Le processus de croissance cristalline est donné par l'addition des atomes et des molécules à partir de l'électrolyte. Il existe trois modèles de croissance cristalline sur une surface [35-37] : Volmer-Weber, Frank-van der Merwe et Stranski- Krastanov. Ces modèles dépendent principalement de la valeur relative des énergies d'interaction adatome-adatome (énergie de cohésion) et des énergies d'interaction adatome/substrat (énergie d'adhésion). Ainsi que le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat.

❖ **Modèles classique de croissance :**

a. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber) :

Dans ce mode de croissance, des petits amas nucléent directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci, Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou les molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants (Figure I.10.a)

b. La croissance mixte (mode Stranski-Krastanov) :

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire, la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premiers couches ; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (Figure I.10.b)

c. La croissance en couches (mode Frank-van der Merwe) :

Ce modèle de croissance a lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface, on a alors une croissance bidimensionnelle des noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche [38] (Figure I.10.c)

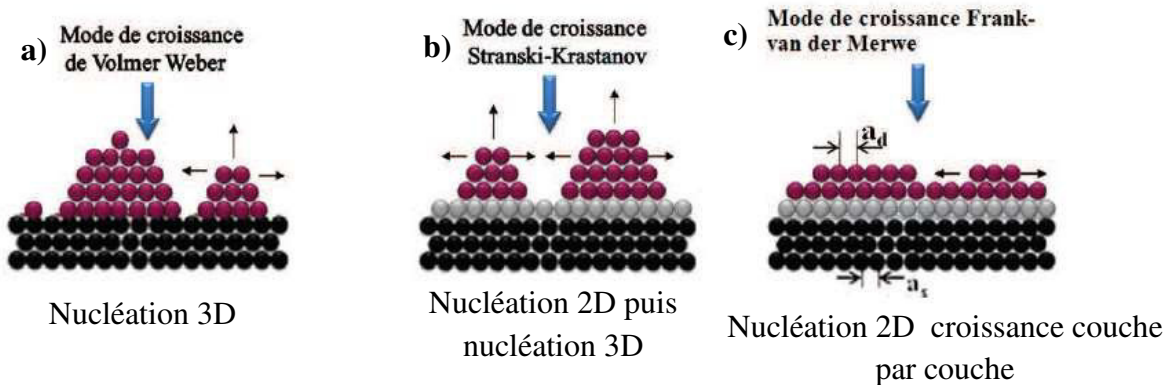


Figure I.10 : Représentation schématique des trois mécanismes de croissance des couches minces [39].

La détermination du type de dépôt dépend essentiellement d'importants paramètres cités précédemment: les énergies de liaison M adatome-substrat ($\Psi_{\text{Mads} - \text{S}}$) et M adatome-métal ($\Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$) ainsi que le désaccord de maille Δa entre les deux réseaux cristallins du substrat et du dépôt. Ce désaccord est déterminé comme suit [35-37] :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{af - as}{as} \quad (\text{I.5})$$

Où a_f le paramètre de maille du film déposé à l'état massif et a_s le paramètre de maille du substrat.

- 1) Lorsque $\Psi_{\text{Mads} - \text{S}} < \Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$: seul un dépôt en surtension est possible. La croissance est du type Volmer-Weberet induit la germination d'îlots tridimensionnels (3D). Ce type de croissance est rencontré souvent lors de l'électrodéposition des métaux sur des surfaces semi-conductrices car l'énergie d'interaction métal-semi-conducteur est faible.
- 2) Lorsque $\Psi_{\text{Mads} - \text{S}} > \Psi_{\text{Mads} - \text{M}}$: un dépôt en sous tension est possible conduisant à la formation d'une monocouche.

Deux cas de figures se présentent selon l'importance du désaccord de maille Δa :

- Si Δa est petit, la croissance conduit uniquement à la formation d'une monocouche d'adsorbat (mode couche par couche ou Frank Van der Merwe).
- Si Δa est grand, la croissance conduit à la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre en régime surtension par la formation de plusieurs monocouches complètes ou incomplètes avant la nucléation d'îlots 3D ou mode Stranski-Krastanov [35,40].

I.5.3. Théorie de transitoire de courant :

Différentes théories ont été élaborées pour décrire les courants transitoires en fonction du nombre de sites actifs de nucléation et la vitesse de nucléation. On peut citer quelques modèles mathématiques : le modèle de Scharifker-Hills [41], le modèle de Scharifker-Mostany [42], et le modèle de Heerman-Tarallo [43]. Dans notre travail on a opté pour le modèle de Scharifker-Hills, parce qu'il est largement utilisé dans la littérature pour comparer les données expérimentales obtenues pour les différents systèmes.

Modèle de Scharifker et Hills :

Scharifker et Hills [41] considèrent la forme des germes comme une forme hémisphérique. Pour des faibles temps de dépôt, les zones de diffusion seront hémisphériques, mais pendant de longues périodes, la vitesse de diffusion peut être exprimée en termes de diffusion linéaire semi-infinie. Ainsi, la nucléation est un problème complexe entre deux types : nucléation bidimensionnelle (2D) et nucléation tridimensionnelle (3D).

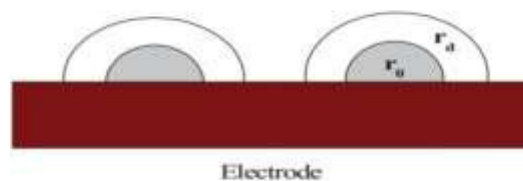


Figure I.11 : Représentation schématique de deux centres de croissance indépendante. r_0 est le rayon des germes et r_d le rayon des zones de diffusion hémisphérique autour de centre de croissance [34].

Deux centres de croissance indépendants qui se produisent sur la surface de l'électrode sont représentés schématiquement à la figure I.11. Le rayon des zones de diffusion hémisphérique (r_d) autour des germes dépend du temps. Cette dépendance est exprimée différemment par les différents modèles.

Scharifker et Hills [41] simplifient le problème de nucléation à un problème bidimensionnel (2D) en considérant les germes hémisphériques distribués sur une surface plane qui croissent sous contrôle diffusionnel.

Expérimentalement, le mécanisme de nucléation et sa vitesse sont généralement déterminés à l'aide des techniques potentiostatiques transitoires (courant-temps). Au cours de l'application d'un potentiel de déposition, la formation des germes stables et leur croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant transitoire. La forme des courbes transitoires nous donne des informations sur la vitesse de nucléation, la densité des germes et le mécanisme de croissance. La figure I.12 montre une courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps) [44].

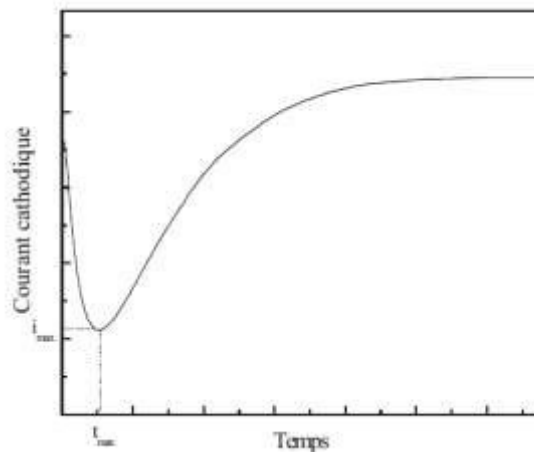


Figure I.12 : Courbe théorique potentiostatique transitoire (courant-temps) [34].

Cette courbe peut être divisée en deux intervalles de temps. Une augmentation du courant est observée, probablement due à la nucléation et la croissance des germes suivie d'une diminution du courant atteint une stabilisation associée à une croissance limitée par diffusion.

Selon la théorie des courants transitoires potentiostatiques pour une nucléation tridimensionnelle (3D) suivi d'une croissance contrôlée par la diffusion, la relation théorique adimensionnelle est donnée par l'équation (I.6) pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,9542}{t/t_{max}} \left\{ -1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right\}^2 \quad (\text{I.6})$$

Et par l'équation (I.7) pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{max}} \left\{ -2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right\}^2 \quad (\text{I.7})$$

Où i_{\max} et t_{\max} sont le courant et le temps maximum respectivement.

Les courants transitoires théoriques tracés selon les deux équations (I.6) et (I.7) ont la même forme qu'en figure I.13.

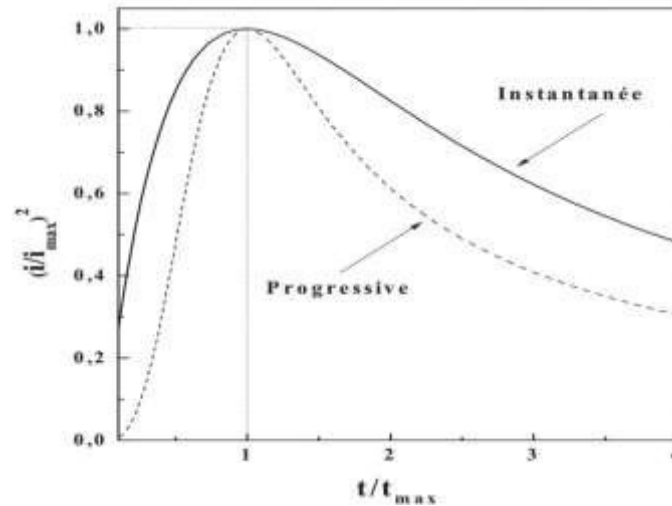


Figure I.13 : Courbe théorique adimensionnelles d'une nucléation instantanée et d'une nucléation progressive [34].

La vérification des mécanismes de nucléation et de croissance peut être obtenue par la détermination du coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion d'ions métalliques (D), peut être obtenu par le produit i_{\max} et t_{\max} . Pour une nucléation instantanée :

$$D_{\text{inst}} = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0,1629(zFc)^2} \quad (\text{I.8})$$

Et pour une nucléation progressive :

$$D_{\text{prog}} = \frac{i_{\max}^2 t_{\max}}{0,2598(zFc)^2} \quad (\text{I.9})$$

Où c 'est la concentration des ions métalliques dans la solution. Le coefficient de diffusion peut être aussi obtenu par l'analyse de la décroissance du courant au temps maximum. A des temps suffisamment long, la diffusion linéaire à la surface de l'électrode domine la vitesse de déposition et le courant est décrit par l'équation de Cottrell [45]:

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{dt^{-1/2}} \quad (\text{I.10})$$

I.6.L'électrodeposition des alliages :

Depuis une dizaine d'années, l'électrodeposition d'alliages fait l'objet d'un nombre de publications très élevé, cette technique permet non seulement de modifier les propriétés de surface des matériaux, mais également de créer des structures, voir des nanostructures de propriétés spécifiques. On peut fabriquer des revêtements fonctionnels aussi bien que décoratifs dont l'épaisseur peut varier de quelques nanomètre jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres. Le potentiel de dépôt E_d d'un métal dépend à la fois de paramètres thermodynamiques (E^0 à potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M), mais également de paramètres cinétiques et hydrodynamiques (contribution des différentes surtensions) [46].

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimique. Pour rapprocher les potentiel d'oxydoréduction, divers solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales) [47].

I.6.1 Principe de la codéposition :

Deux métaux, M_1 et M_2 pourront être codéposés s'il existe un potentiel E où les intensités partielles de chacun des deux métaux, i_1 et i_2 , ne sont pas nulles. Si les deux métaux, M_1 et M_2 , ne forment pas de composés ni de solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode, on peut écrire:

$$E_{d\text{alliage}} = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [M_1^{n+}] + \eta_1 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [M_2^{n2+}] + \eta_2 \quad (\text{I.11})$$

$$E_{1\text{eq}} (I=0) + \eta_1 = E_{2\text{eq}} (I=0) + \eta_2 \quad (\text{I.12})$$

Dans la zone de potentiel entre $E_{1\text{eq}} (I=0)$ et $E_{2\text{eq}} (I=0)$, seul le métal M_1 se dépose, la formation du codépôt apparait lorsque le potentiel est inférieur à $E_{2\text{eq}}^2 (I=0)$, potentiel de décharge du constituant le moins noble. Au potentiel E , il passe un courant totale $i_t = i_1 + i_2$. La vitesse de décharges individuelles correspond aux courants i_1 et i_2 . La fraction du courant $\frac{i_1}{i_1+i_2}$ sert à déposé l'élément M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_1+i_2}$ sert à déposé l'élément M_2 [48].

Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs de potentielles thermodynamiques des éléments participant à la codéposition [49] :

a) Codéposition régulière :

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôts sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexant [50-52].

b) Codéposition irrégulière :

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leurs réductions forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition de l'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre :

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leur état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

d) Codéposition anormale :

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition des alliages du groupe de fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle.

e) Codéposition induite :

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer [53].

I.7. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition :

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt engendré (propriétés physico-chimiques et mécaniques) dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres [15] :

a. Nature du métal à déposer :

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes suivant la structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fin [54].

- ✓ Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des densités de courant élevé donnent des dépôts grossiers, citons : Ag, Pb, Sn, Hg.
- ✓ Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts : Cu, Zn, Cd.
- ✓ Le troisième est celui qui donne des dépôts très fin : Fe, Co, Ni [55].

b. Nature du substrat :

Le métal de base conditionne en partie le choix du dépôt. Une fois choisi il faut que l'adhérence soit le meilleur possible, et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substance étrangère [15].

c. Composition d'électrolyte :

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactive, l'existence de complexes, la nature et la concentration des anions et des cations indifférents.

d. pH de la solution :

Les ions hydrogène joue un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement de courant diminue. Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. La polarisation augmente avec la diminution des pH, aux valeurs bases de pH la structure est plus fine, Les auteurs l'expliquent par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface d'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit. Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement de courant mais, aussi sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts. [56].

e. Température :

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas ou

le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié.

f. Densité de courant :

Lors de l'électrodéposition, la densité de courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous formes de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveau centre de cristallisation. La structure cristalline fine du dépôt apparaisse lors de l'augmentation de la densité de courant [57].

g. Additifs :

En pratique, lors de l'électrodéposition de métaux et d'alliages, il est bien connu que l'introduction de petites quantités de substances organiques ou inorganiques dans le bain d'électrolyses conduites à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. La quantité requise de ces agents est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. L'action générale d'additifs est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface et l'amélioration de la brillance du dépôt, l'amélioration de la structure cristalline, la taille de grain raffiné [58-59] et les contraintes résiduelles réduites [60-63].

I.8. L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni :

I.8.1. Cobalt :

Le cobalt (symbole Co) se situe entre le fer et le nickel dans tableau périodique avec un nombre atomique de 27 [64], le cobalt est un métal de transition qui a une structure hexagonale à la température ambiante, et une structure cubique à face-centrée au-dessus de 417°C [65]. Il est classé comme un métal stratégique et critique en raison de ses applications dans les industries liées à la défense et la dépendance des pays industrialisés sur les importations de cobalt.

Le cobalt est utilisé pour fabriquer des superalliages résistant à la chaleur, des alliages résistant à la corrosion et à l'usure, des aimants, des aciers à outils à grande vitesse et des carbures cémentés. Certains alliages de cobalt sont également biocompatibles, ce qui a incité leur utilisation comme implants orthopédiques. Les composés de cobalt sont également importants pour les applications non métallurgiques, comme les catalyseurs pour les industries pétrolière et

chimique, Agents de séchage pour peintures, vernis et encres, revêtements de sol pour émaux de porcelaine, pigments, batteries et des supports d'enregistrement magnétiques [64].

Les Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt sont représenté dans le tableau suivant :

Symbole	Co
Point de fusion	1493 ° C (2719 ° F)
Point d'ébullition	3100 ° C (5612 ° F)
Coefficient de dilatation thermique	13,8 µm / m. K à température ambiante
Conductivité thermique (W/m. K)	69,04 W / m. K à température ambiante
Conductivité électrique	27,6% IACS à 20 ° C (68 ° F)
Résistivité électrique	52,5 nΩ. m à 20 ° C (68 ° F)
Résistance à la traction	800 à 875 MPa (116-127 ksi)
Allongement A (%)	15 à 30%
Chaleur spécifique	0,414 kJ / kg • K à température ambiante

Tableau I.1 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du cobalt [66].

I.8.2. Nickel :

Le nickel (symbole Ni) est le numéro 28 dans le tableau périodique des éléments. Le poids atomique du nickel est de 58,6934 uma, représente un composite de cinq isotopes stables [64]. Le nickel se présente sous la forme d'un métal argenté dur ou d'une poudre grise; on le trouve rarement à l'état naturel. Il est habituellement présent en quantités minimales dans différents minéraux, en particulier ceux qui contiennent du magnésium et du fer. Sa masse volumique est de 8909 kg/m³. La dureté du nickel et sa résistance à la corrosion et à la chaleur sont autant de propriétés physiques qui en font un composant d'alliage idéal [67]. Le nickel est un métal résistant, malléable, ductile et facilement polissable, il est magnétique en dessous de 350°C. Il est soluble dans l'acide nitrique dilué ; passif (non réactif) dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases [68]. La structure normale du nickel dans toute la gamme des températures jusqu'au point de fusion est centrée sur le visage cubique (fcc).

Le potentiel standard du couple Ni/Ni²⁺ (- 0,250 V/E.H.N.) le rend plus noble que le fer (- 0,44 V), mais, du fait de la forte irréversibilité de la réaction : Ni → Ni²⁺ + 2e⁻ et d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène sur le nickel, le nickel ne se corrode pratiquement pas

dans une très large étendue de pH (milieux alcalins, neutres ou même légèrement acides) en l'absence d'oxydants et de complexant [69].

Les Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel sont représenté dans le tableau suivant :

Symbole	Ni
Température de fusion (°C)	1453
Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	12.8 x 10 ⁻⁶ à 20 °C
Conductivité thermique (W.m-I.K-I)	94 à 0 °C
Résistivité électrique (iQ. cm)	7.2 à 20 °C
Résistance à la rupture Rm (MPa)	Supérieure ou égale à 350
Limite d'élasticité Re (MPa)	150
Allongement A (%)	30 à 40
Dureté Vickers (HV)	150
Température de Curie (°C)	359

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physiques et mécaniques du nickel [69].

I.8.3. Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Ni :

Wang et al. [70] ont montré que la teneur en Co dans le film Co-Ni augmente avec l'augmentation du Co dans la solution comme l'indique la figure I. 14, et le pourcentage du cobalt dans le film est plus élevé que le pourcentage du Co dans l'électrolyte avec une concentration fixe de nickel. Cela indique que la codéposition de l'alliage Co-Ni est de type anormale, où le métal le moins noble (Co) se dépose préalablement. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer.

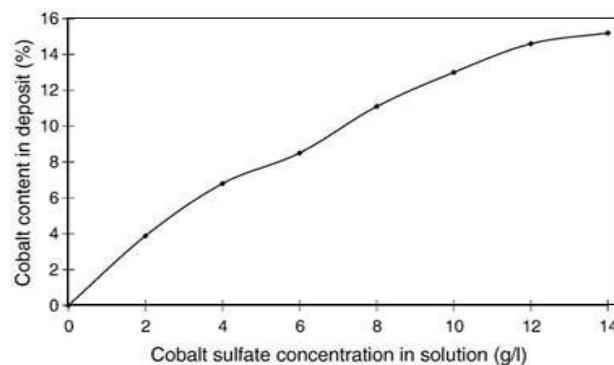


Figure I.14 : Variation de la concentration de Co dans le film Co-Ni en fonction de la concentration de Co dans la solution [70].

Selon Bai et al. [71], la capacité d'adsorption de Co(OH)^+ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de Ni(OH)^+ et par conséquent la réduction du cobalt est favorisée ce qui explique le phénomène de la codéposition anormale de l'alliage Co-Ni. Il est bien connu que le pourcentage du Co dans l'alliage Co-Ni a une influence significative sur la résistance à la corrosion, la morphologie, la structure de phase et les propriétés magnétiques. On générale, le mécanisme proposé pour ce comportement d'électrodéposition est basé sur la formation et l'adsorption des ions des métaux sur le substrat qui peut être exprimé comme suit :



À la cathode:



Par la force électrostatique à la cathode :



Le renouvellement de OH^- dans l'équation (I. 16) favorise la formation et l'adsorption de M(OH)^+ .

L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est accompagnée par la réaction concurrente du dégagement d'hydrogène qui se produit souvent sur la surface de la cathode qui peut être résumé en trois étapes [61]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni.

I.8.4. Structure cristallin de l'alliage Co-Ni :

D'après le diagramme de phases binaire de Ni et de Co [72] et suite à leurs diamètres atomique semblables, l'alliage Ni-Co forme une solution solide de substitution. Basé sur ces considérations, la formation d'une structure mixte est possible où le Ni cubique à face centré (cfc) est construit dans la matrice du Co hexagonale compacte (hcp) ou bien Co cfc est construit dans la matrice du Ni cfc [73-74] comme le montre la figure I.15.

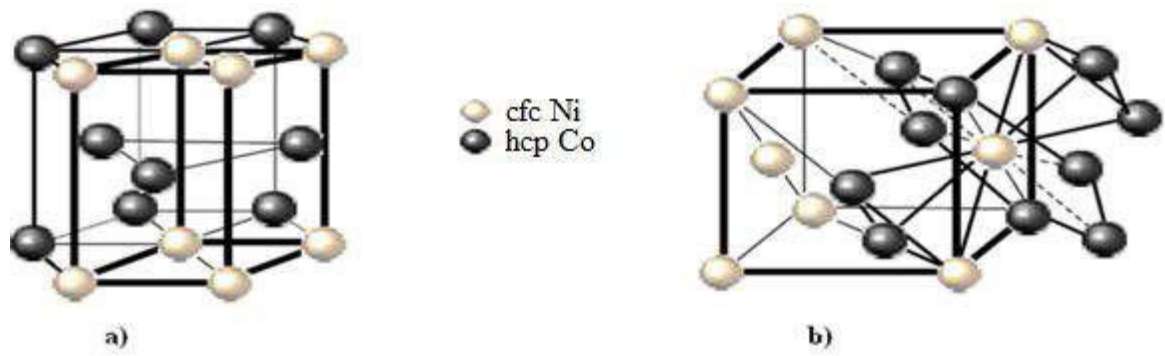


Figure I.15: Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : **a)** Ni cfc est construit dans le Co hcp et **b)** Co cfc est construit dans le Ni cfc [73-74].

Références bibliographiques :

- [1] J. Moritz, Thèse de doctorat, «Enregistrement ultra-haute densité sur réseau de plots magnétiques nanométriques à aimantation perpendiculaire au plan», Université Joseph Fourier de Grenoble, 2003.
- [2] M.N.Baibich, I.M.Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 2472 (61), 1988.
- [3] S.X.Wang, and A.M.Taratorin, «Magnetic information storage technology». *Academic Press*, 1999.
- [4] C.D.Mee, and E.D. Daniel, «Magnetic recording technology». *IEEE Press*, 1995.
- [5] L.T.Romankiw, and P.Simon, «Batch fabrication of thin film magnetic recording head : a literature review and process description for vertical single turn head». *IEEE Trans. Magn*, 50 (11), 1995.
- [6] H.Yamamoto, and T.Shinjo, «Magnetoresistance of multilayers». *IEEE Trans. Magn*. 674 (7), 1992.
- [7] E. R. Katz, «Finite element analysis of the vertical multi-turn thin film head». *IEEE Trans. Mag.*, 506 (14), 1978.
- [8] M. H. Kryder, and W.Y. Lai, «Modelling of narrow track thin film write head fields». *IEEE Trans. Mag.*, 3873 (30), 1994.
- [9] O.Karlqvist, Calculation of the magnetic field in the magnetic layer of magnetic drum. *Trans. Roy. Inst. Techno. Stockholm*, 86 (3), 1954.
- [10] S. Boudinar, Thèse de magister «Cinétique de l'électrodéposition de phase dure de nanostructure magnétique», Université M'hamed Bougara BOUMERDES, (2010).
- [11] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, H. Cai, «Materials Letters», 2177– 2179 (64). (2010)
- [12] L. Amalraj, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, «Journal of Crystal Growth», 683–689 (234) (2002).
- [13] P. Bruno, *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris-Sud*, 1989.
- [14] Y. Dahmane, Thèse de doctorat «Multicouches magnétiques Co/Cu élaboré par voie électrochimique», Université de Tizi-Ouzou, (2002).
- [15] Y. Messaoudi, Thèse de doctorat «Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique», Université Ferhat Abbas-SETIF (2014).

- [16]A. Derbali, mémoire de magister «L'effet de la distance du bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)», Université Med Khider-Biskra, (2011).
- [17]A. Chennoufi, mémoire de magister «L'effet de la molarité et de la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'Oxyde d'Indium (In₂O₃) par spray ultrasonique», Université Med Khider-Biskra, (2012).
- [18]Yan-mei Jiang, these de doctorat «pulverization cathodique assistée par ordinateur, Université de Paris sud centre d'Orsay», (1992).
- [19]M. Paunovic, M. Schlesinger, «Fundamentals of Electrochemical Deposition», Second Edition, John Wiley & Sons Inc. USA (2000).
- [20]L. Menter, Thèse de doctorat, «Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu», Université Sétif, (2013).
- [21]E. Chassaing, «Alliage électrodéposés», techniques de l'ingénieur, M 1620.
- [22]A.J. Bard, L.R. Faulkner, «Electrochimie, Principes, Méthodes et Applications», Masson, Paris (1983).
- [23]S. wojciech, P. Dagmara, N. Ginter, Electrochim. Acta 5037-5319. 54 (2009)
- [24]F.Endres,A. Abbott, D. MacFarlane, Electrodeposition from Ionic Liquids, Weinheim(2008).
- [25]Z. A. Sherif, F. Andres, Chem.Phys.Chem 58-61. 7 (2006)
- [26]J. Amblard, Electrocrystallisation-Aspects fondamentaux, Techniques de l'ingénieur D906 (1976).
- [27]M. Hadjadj, Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2010.
- [28]J. Bouckris, G. A. Razumny, «Fundamental aspects of electrocrystallization», Plenum press, New-York (1967).
- [29]J.W. Dini, «Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat», Noyes Publications (1992).
- [30]S. S. Abd El-Rehim, S. M. Abd El-Wahab, S. M. Rashwan, Z. M. Anwar, J. «Chem. Technol. Biotechnol». 237 (75), (2000).
- [31]K. C. Chan, N. S. Qu, D. Zhu, Quantitative texture analysis in pulse reverse current electroforming of nickel, Surface and Coatings Technology 69-73 (99), (1998).
- [32]F. Hafaidia, Mémoire de Magister, «electrodeposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriete electro-catalytique», Universite badji mokhtar-Annaba, 2010.
- [33]L. T. Romankiw. T. A. Palumbo, Electrodeposition Technology. Theory and practice, Ed. L. T. Romankiw, D. R. Turner Pennington, NJ: Electrochemical Society (1988).

- [34]M. R. KHELLADI, Thèse de doctorat «étude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages Co-Cu sur un substrat semi-conducteur», Université Ferhat Abbas-SETIF, 2012.
- [35]W. J. Lorenz, G. Staikov, Surf. Sci. 335 (32), (1995).
- [36]D. D. Macdonald, P. Schmuki, «Electrochemical Engineering», Vol. 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2007).
- [37]A. Milchev, «Electrocrystallization: *Fundamentals of Nucleation and Growth*», Kluwer Academic Publishers. (2002).
- [38]K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, «Thin film materials technology-Sputtering of Compound materials» William Andrew publishing (2004).
- [39]J. J. Kelly, P. E. Bradley, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 2975 (174), (2000).
- [40]E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, Electrochim. Acta. 2559 (45), (2000).
- [41]B. Scharifker, G. Hills, Electrochim, Acta, 879 (28), (1983).
- [42]B. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal, Chem, 177 (13), (1984).
- [43]L. Heeman, A. Tarallo, J. Electroanal, Chem, 470 (70), (1984).
- [44]H. Bort, K. Juttner, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budevski, Electrochim, Acta, 985 (28), (1983).
- [45]C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, «Electrochemistry: Principles, Methods and Applications». Oxford University Press Inc, New York (1993).
- [46]S. Selal, memoire de master, «Elaboration et étude électrochimique de la codéposition de Zn-Cu sur FTO», Université de Mohamed el Bachir el Ibrahim-Bordj Bou Arreridj, 2013.
- [47]B. Abacha, memoire de master, «électrodéposition du Ni, Fe et de l'alliage Ni-Fe dans un bain chlorure sur FTO», Université de Mohamed el Bachir el Ibrahim-Bordj Bou Arreridj, 2013.
- [48]M. Paunovic, Mordechai Schlesinger « Fundamentals of electrochemical deposition 2nd Ed » copyright John Wiley & Sonc, Inc, 199, 2006.
- [49]A. Brenner, «Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic», Academic Press, New York and London, (1963).
- [50]E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 495 (19), (2000).
- [51]E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 517 (63), (2001).
- [52]E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, Surf. Coat. Technol. 261 (153), (2002).
- [53]E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (137), (2003).
- [54]C.ROCHAIX, «Electrochimie, thermodynamique-cinétique». Edition Nathan (1996).
- [55]F. Alowenheim, «Modern electroplating», JHON WILY(London) (1963).
- [56]L. Lacourcelle. «Galvano Organo-Traitement de surface», 594, (1989).
- [57]A. Gedulc, «Metal finishing», 1009-1014 (480), (1976).

- [58]L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 565 (21), (1991).
- [59]T. C. Franklin, Plat. Surf. Finish. 81 (62), (1994).
- [60]E. Chassaing, K. V. Quang, R. Wiart, J. Appl. Electrochem. 591 (16) (1986).
- [61]L.T.de Farias, A. S. Luna, D.C. Baptista do Lago, L. F. de Senna, Mater. Res. 11 (2008) 9.
- [62]S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, J. Appl. Electrochem. 151 (34), (2004).
- [63]F.I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrochim. Acta 9391 (56), (2011).
- [64]J. R. Davis, «Nickel, Cobalt, and their Alloys», ASM International Staff, p1-3-14-345, 2000.
- [65]B .Rahal, Mémoire de Magister, «Université Mentouri-Constantine Caractérisation d'une céramique dentaire nanostructurée utilisant le système IPS E-max», (2011).
- [66]W. Betteridge, «Cobalt and its Alloys», Ellis Horwood Limited, (1982).
- [67]A. Gouzy, S. Soleille, J.-M. Brignon, «nickel et principaux composés», (2006).
- [68]Ph. Chomel, «Sélection des matériaux métalliques», techniques de l'ingénieur traité Génie mécanique BM 5071.
- [69]I. Rezgui, Mémoire de magister, «résistance à la corrosion des dépôts composites nickel-alumine en présence d'additifs», Université Hadj Lakhdar de Batna (2010).
- [70]L.Yundong, J. Hui, W. Dong, G. Huiyan, Surf. Coat. Tech 4952 (202), (2008).
- [71]A. Bai, C. Hu, Electrochim Acta 1335 (50), (2005).
- [72]M. Hansen Editor, «Constitution of Binary Alloys», Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, USA (1958).
- [73]C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Editors, «Introduction to Nanotechnology», Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002).
- [74]W. Schatt, H. Worch, Editors, «Werkstoffwissenschaft», 8th edition, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart (1996).

Chapitre II

Dispositifs & techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter d'une part les différentes techniques expérimentales d'élaboration (électrochimique), la voltammétrie cyclique et la Chronoampérométrie qui ont été utilisées pour l'élaboration de nos dépôts. Une description des conditions d'élaboration et le montage utilisé permet dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats, ainsi que les différentes techniques de caractérisation (structurales, morphologiques) utilisées au cours de ce travail.

II.1. Dispositifs expérimentaux :

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos dépôts : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules électrochimiques et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de la caractérisation des échantillons à savoir : les techniques électrochimiques ou structurales.

II.1.1. Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml munie d'un couvercle de quatre orifices comme illustré dans la figure II.1, un orifice pour le barbotage de l'azote pour désaérer la solution. Les trois autres orifices permettent l'entrée des électrodes nécessaires :

- ✓ **Electrode de référence** : toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($\text{Ag} / \text{AgCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199\text{V} / \text{ENH}$ à 25°C).
- ✓ **Contre électrode** : La contre électrode utilisée dans tous les essais électrochimiques est constituée d'un fil de platine placé en parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.
- ✓ **Electrode de travail** : L'essentiel de cette étude s'effectue sur un substrat constitué d'une couche de l'oxyde d'indium (In_2O_3) dopé par l'étain (Sn), dont le potentiel et le courant sont mesurés. Elle représente la surface d'étude où les dépôts dont on veut connaître les caractéristiques sont effectués. Les couches d'ITO sont déposées industriellement par pulvérisation cathodique sur un support en verre. Le ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur le verre dans divers dispositifs optoélectroniques comme électrode transparente, couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique ...

La surface active de ce dernier est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance qui varie entre 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$.

Les électrodes sont reliées à un potentiostat-galvanostat (*Votalab PGZ 301*) piloté par un microordinateur doté d'un logiciel *Voltmaster 04*, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

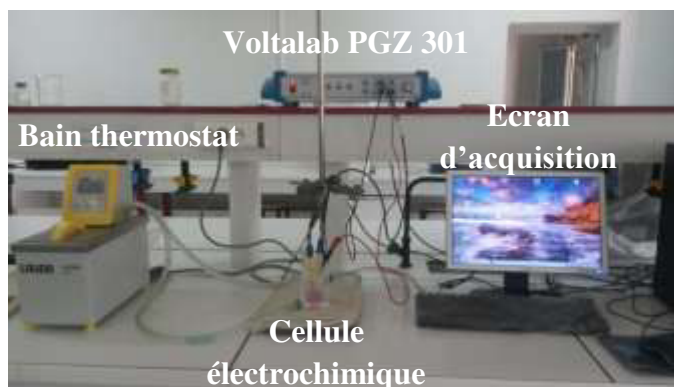


Figure II.1 : *Dispositif expérimental.*

II.1.2. Préparations des substrats :

Ce substrat subit un traitement préalable avant chaque dépôt, afin d'avoir des surfaces propres avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Le procédé de nettoyage consiste tout d'abord à plonger les substrats dans l'acétone durant une période d'environ 10 min, puis les substrats sont bien rincés avec l'eau distillée, puis séchée par un papier absorbant. La qualité de cette préparation est importante car les dépôts des couches minces sont sensibles à l'état de surface.

II.1.3. Bain et conditions d'élaboration des dépôts :

Produit	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	KCl
Bain				
1^{ère} Bain (solution aqueuse)	0.01 M	0.01 M	0.01 M	0.01 M
2^{ème} Bain (solution non aqueuse)	0.01 M	0.01 M	0 M	0.01 M

Tableau II.1 : *Différentes concentrations des bains électrolytiques utilisés.*

Comme solvant en utilise dans le premier bain l'eau distillée, par contre le glycérol dans le deuxième.

❖ Le glycérol :

Le glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel, c'est un liquide sans couleur, inodore, non toxique, visqueux et très hygroscopique. le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Il est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le Tableau II.2 regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol.

Les propriétés chimiques		Les propriétés physiques	
Formule brute	$C_3H_8O_3$	T° fusion	18.2 °C
Masse molaire	92.0938 g/mol	T° ébullition (760 mm Hg)	290 °C
Composition molaire	C : 39,13% H : 8,76% O : 52,12%	Densité	1,262
Pka ^{2,3}	14,32±0,1 13,68±0,2	Viscosité à 20°C	1,49 (mPa.s)

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du glycérol [1].

Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%. En effet, de l'eau et des sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol [2].

L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur [3].

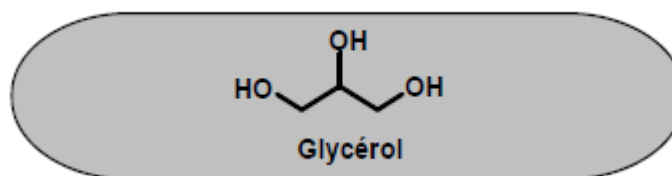


Figure II.2 : Formule chimique du glycérol.

II.2 Méthodes expérimentales :

Les méthodes électrochimiques utilisées sont des méthodes transitoires qui consistent à faire varier un paramètre électrique pendant un temps t et à mesurer la réponse d'un système soumis à la perturbation. Différentes techniques de caractérisation morphologiques, structurales et magnétiques sont menées par l'utilisation des microscopies atomique (AFM), diffraction de rayons X (XRD), Fluorescence des rayons X (XRF), profilomètre.

II.2.1. Méthodes électrochimiques d'élaboration :

II.2.1.1. Voltammétrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction [4].

Le courant i dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis [5].

L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure II.3 :

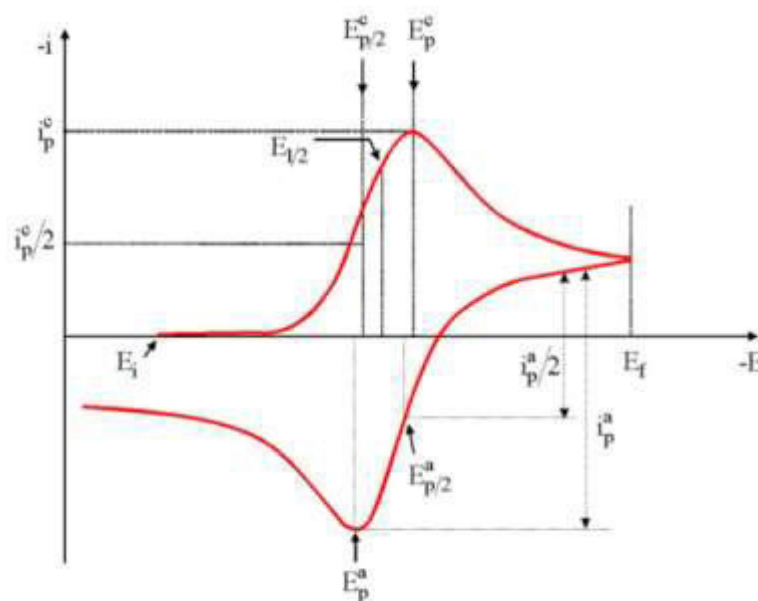


Figure II.3 : L'allure générale de la courbe voltamétrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

La figure II.4 représente les aspects des voltampérogrammes obtenus pour différents système électrochimiques.

D'après l'observation des courbes de la figure II.4, il est possible de constater que pour un système rapide l'écart entre le pic anodique et le pic cathodique est moins important que dans les cas des systèmes plus lents.

Dans le cas du système où le produit de la réaction de transfert de charge subi une transformation rapide par réaction chimique, on remarque que lors du balayage retour, aucun pic cathodique n'apparaît. En effet, l'espèce produit durant le balayage aller ne peut pas subir la réaction inverse puisqu'elle a déjà été transformée par la réaction chimique.

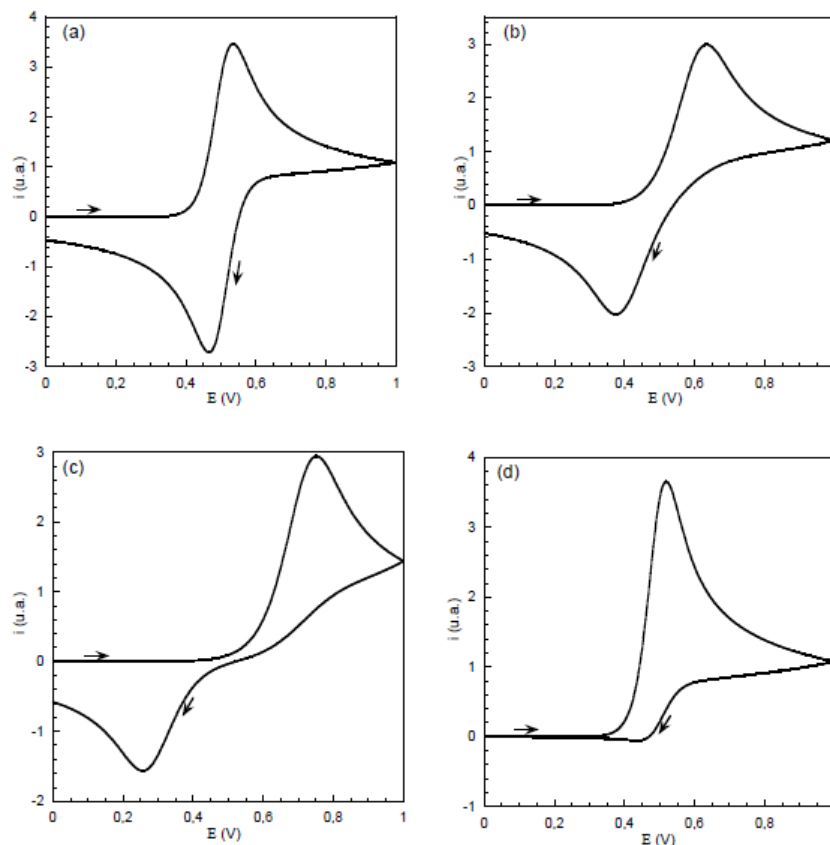


Figure II.4 : Différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. (a) Cas d'un système rapide, (b) Cas d'un système quasi-rapide, (c) Cas d'un système lent, (d) Cas d'une réaction chimique rapide couplée à la réaction électrochimique [5].

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur [5].

Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik [6] pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay [7] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [8] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques, cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [9] aux systèmes semi-rapides. Le courant du pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système rapide (réversible).}$$

$$I_p = 0.269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système semi rapide (quasi réversible).}$$

$$I_p = 0.299 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n^{1/2}) \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système lent (irréversible).}$$

Tel que:

K_s , α , D_{ox} , C , V , A , n : sont respectivement : constante de vitesse ; coefficient de transfert; coefficient de diffusion en cm^2/s ; concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 ; vitesse de balayage en mV/s ; surface de l'électrode en cm^2 ; nombre total des électrons transférés.

II.2.1.2. Rendement en courant (R_c) :

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés par l'utilisation de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante:

$$R_c = \frac{Q_{\text{anod}}}{Q_{\text{cath}}} \times 100 \quad \text{(II.1)}$$

Avec Q_{anod} la quantité d'électricité anodique (dissolution) et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique (déposition) [10-11].

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques sont mesurées par l'intégrale des courants des zones anodiques et cathodiques correspondantes (Figure II.5).

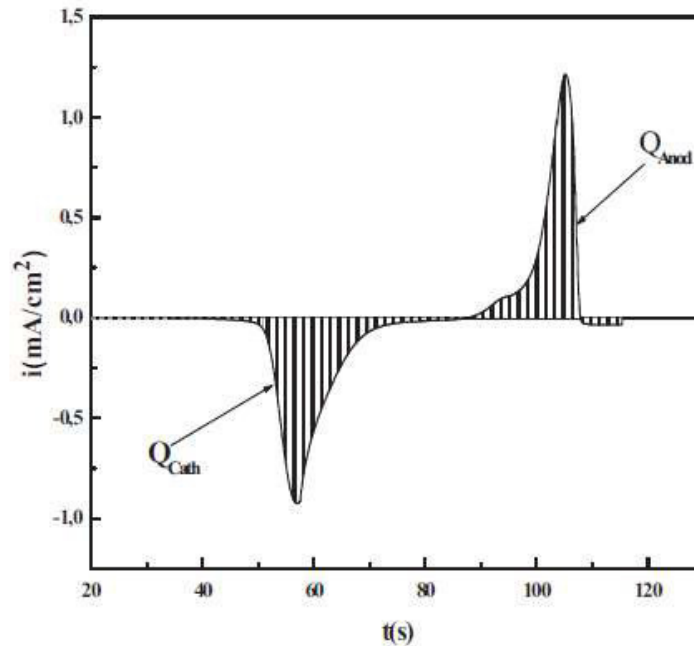


Figure II.5 : Voltammogramme $i=f(t)$.

II.2.1.3. Chronoampérométrie (CA) :

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et en mesure le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [12].

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell [13].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).
- n : Nombre d'électrons d'échange.
- F : Constante de Faraday (96500 C/mol).
- D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).
- C : Concentration (mol/cm^3).
- t : Temps (s).

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.6) comprend trois zones distinctes [14-15] :

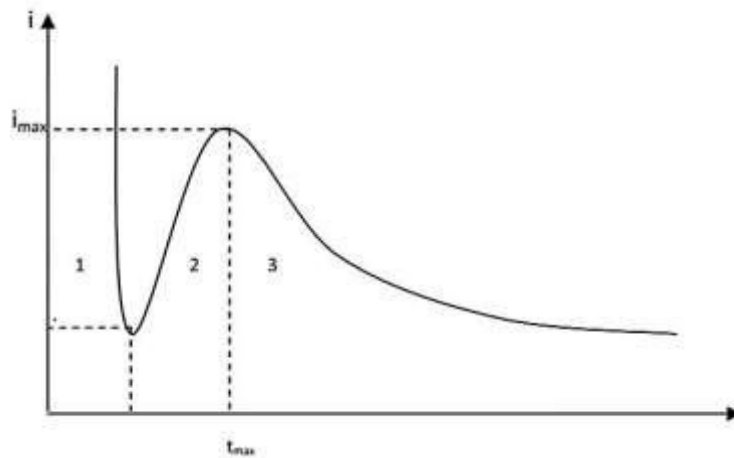


Figure II.6 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes.

Zone 2 : Correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : Correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II.2.2 Méthodes de caractérisations :

II.2.2.1. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques de microscope à champ proche. Il est admis que la plupart de ces techniques sont issues de l'invention du microscope électronique à effet tunnel (STM) en 1982 par Binnig [16]. Quatre ans plus tard, Binnig et al. [17], accédaient, grâce à l'adaptation de l'un de ces microscopes, au premier microscope à force atomique.

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'une pointe très fine, placée à une distance très proche, ou au contact, de la surface de l'échantillon afin

qu'elle soit sensible aux forces d'interaction. En observant l'implantation de la pointe sur un bras de levier, [18].

Le microscope à force atomique est constitué de différentes parties : la sonde qui interagit avec la matière, le système de scanner piézo-électrique et le système optique de mesure de déflexion, comme le montre la figure II.7 [17]. Les mouvements du cantilever sont mesurés à l'aide d'un système optique simple: un faisceau laser est réfléchi sur le dessus du cantilever et capté par une photodiode dont la caractéristique principale est une très grande résolution spatiale permettant de mesurer des déplacements du levier aussi faibles que 0,1nm [18].

La surface de l'échantillon est balayée par une sonde décrivant des lignes parallèles. Cette sonde détecte et mesure une interaction locale dans la région champ-proche et enregistre sa valeur pour chaque nouvelle position. Cette interaction correspond aux forces de surface existant entre les atomes de surface de l'échantillon et ceux de l'extrémité de la pointe AFM balayant cette surface [17].

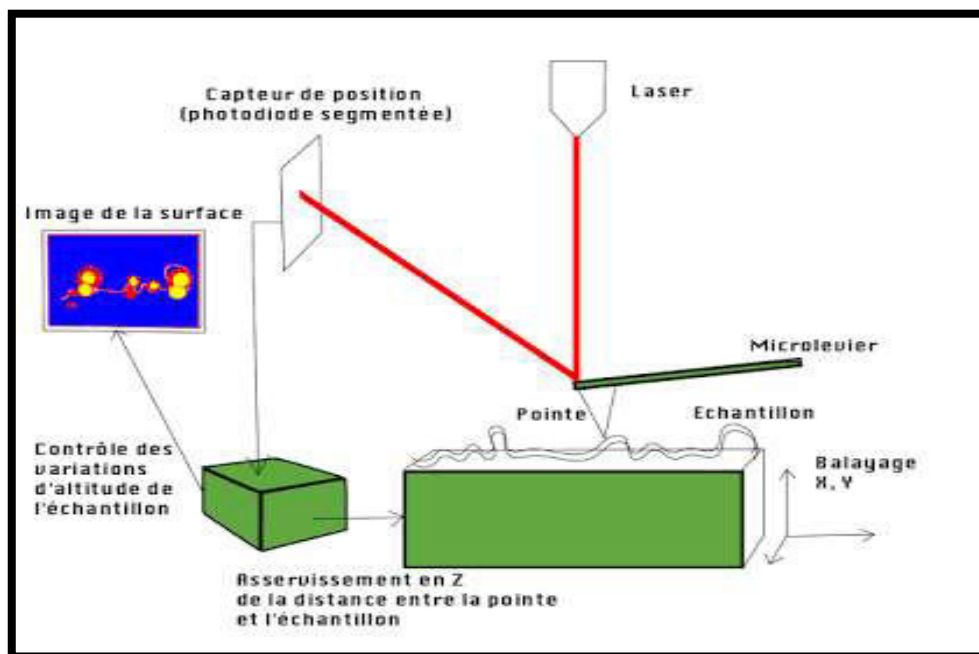


Figure II.7 : Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes :

➤ **Mode contact :**

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. Une force répulsive entre la surface et la pointe se crée car il y a répulsion des électrons de l'échantillon et de la pointe. Dans ce cas, l'interaction faible entre l'échantillon et la pointe est

maintenue constante en changeant la hauteur de l'échantillon dans l'appareil. La variation de la hauteur donne la hauteur de la surface à l'endroit étudié.

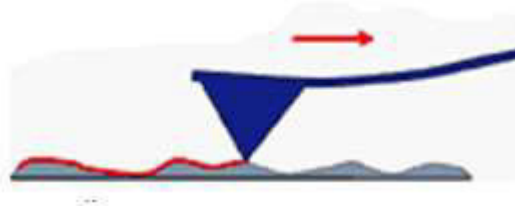


Figure II.8 : *Illustration du mode contact.*

➤ **Mode contact intermittent ou tapping :**

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type Van Der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.



Figure II.9 : *Illustration du mode tapping.*

➤ **Mode non-contact :**

Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon de 50 à 150 Å. Dans ce cas, on utilise aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe [18].

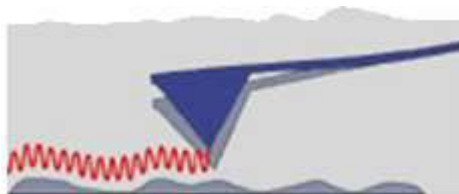


Figure II.10 : *Illustration du mode non contact.*

II.2.2.2. Caractérisation cristallographique par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur

d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [19].

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode qui permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé, ainsi elle est universellement utilisée pour l'identification de la nature et de la structure des produits cristallisés. L'orientation des plans de ces cristaux est donnée par trois nombres entiers h, k, l , placés entre parenthèse, appelés "indices de Miller" [20-22].

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premières plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractométrie enregistré (Figure II.11). Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance entre les plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [23] :

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

Avec :

- d_{hkl} : la distance entre les plans (hkl) d'un réseau cristallin.
- θ : l'angle entre le faisceau de rayon X.
- n : l'ordre de la réflexion.
- λ : longueur d'onde.

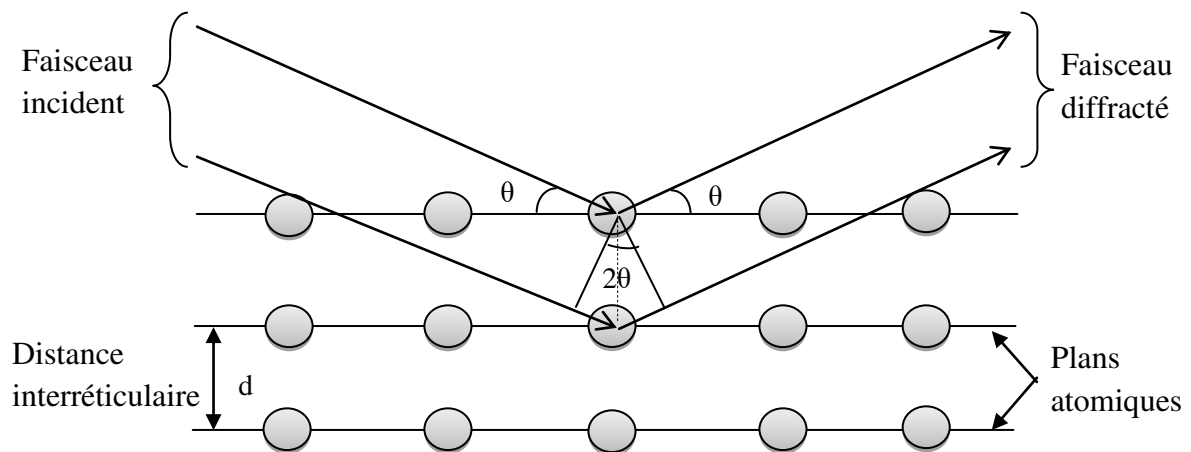


Figure II.11 : Illustration de la Loi de Bragg.

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [24] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.4})$$

Où :

- D : taille moyenne des cristallites (nm).
- β : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.
- 0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- λ : longueur d'onde des rayons X.
- θ : angle de diffraction.

Références bibliographiques :

- [1] M. Pagliaro, M. Rossi, «The Future of Glycerol, New Uses of a Versatile Raw Material», ISBN: 9780854041244, (2008)Chapter 1.
- [2]P. F. F. Amaral, T. F. Ferreira, G. C. Fontes, M. A. Z. Coelho, «Food and Bioproducts Processing», 179 (87), (2009).
- [3]A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 2411 (107), (2007).
- [4]A. Tallec, «Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes», Edit. Masson(1985).
- [5]S. Raphael, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France (2001).
- [6]A. J. Bard, L. R. Faulkner, «Electrochimie : Principes, méthodes et applications», Edit. Masson (1983).
- [7]P.Delahay, «New Instrumental Methods in Electrochemistry», Interscience, New York (1954).
- [8]R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 706 (36), (1964).
- [9]H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.* 494 (59), (1955).
- [10]S. M. S. I. Dulal, H. J. Yun, C. B. Shin, C. K. Kim, *Electrochim. Acta* 934 (53), (2007).
- [11]O. E. Kongstein, G. M. Haarberg, J. Thonstad, *J. Appl. Electrochem.* 669 (37), (2007).
- [12]B. Trémillon, «Electrochimie Analytique et Réaction en Solution», Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [13]C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, «Electrochemistry: Principles, Methods and Applications». Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [14]Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, *Electrochim. Acta*, 2047 (50), (2005).
- [15]Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochim. Acta.* 1941 (51) (2005).
- [16]B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim, Acta*, 879 (28) (1983).
- [17]D. R. Browning, «Méthodes Spectroscopiques», Masson, Paris, (1974).
- [18]Y. Messaoudi, Thèse de doctorat «Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique», Université Ferhat Abbas-SETIF, (2014).
- [19]A. Michel, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [20]S. H. Kim, H. J. Sohn, Y. C. Joo, Y. W. Kim, H.Y. Lee, T. Kang, *Surf.Coat.Techn.*199 (2005) 314.

[21]R. Ramanauska, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M.A.P. Canul, Surf. Coat. Techn. 92 (16), (1997).

[22]P. Fricoteaux, J. Douglade, J. Mat. Sci. Lett. 1485 (21), (2002).

[23]P. Lavarture, C. Jean. Me Graw-Hill. Chimie des Solutions, Québec (1985).

[24]B. D. Cullity, «Elements of X-ray Diffraction», 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).

Chapitre III

Résultats & discussions

Après avoir vu les principes de l'électrodéposition dans le premier chapitre et les différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts dans le deuxième chapitre, cette partie sera donc consacrée à la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations.

Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique où les différents voltampérogrammes obtenus lors de l'électrodéposition des films d'alliage seront exposés, puis les courbes chronoampérométriques qui seront comparées au modèle théorique de nucléation proposé par Scharifker et Hills. Ensuite, la deuxième partie sera consacrée aux caractérisations morphologique et structurale de nos codépôts.

III.1. Etude électrochimique de système Co-Ni:

III.1.1. Etude par voltampérométrie cyclique :

La voltammétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction du potentiel des différents bains utilisés, les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme du potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible.

Le substrat en verre est plongé dans différentes solutions (aqueuse et non aqueuse), contenant pour chacun : a) 0.01M CoCl_2 , b) 0.1M NiCl_2 , c) 0.1M CoCl_2 + 0.1M NiCl_2 , pour étudier la cinétique de déposition des métaux individuels Co et Ni et celle de Co-Ni. Les voltammogrammes correspondants sont représentés sur la figure III.1.

La figure III.1 montre les voltampérogrammes cycliques pour la déposition des métaux individuels Ni et Co et celle de Co-Ni.

Avant d'utiliser une solution contenant à la fois Co et Ni, nous avons commencé avec une solution contenant uniquement Ni ou Co. Pour tous les CV courbes, le balayage potentiel a été démarré à partir de 0.4 V, en la direction du potentiel négatif jusqu'à - 1.4 V/Ag/AgCl, et puis inversé au potentiel de départ.

Pour la solution aqueuse du CoCl_2 (Figure III.1a), au cours du balayage aller, on observe l'apparition d'un pic de réduction des ions Co^{2+} centré à - 1,24 V/Ag/AgCl, suivi par une augmentation du courant correspondant à la réduction des protons. En inversant le sens de balayage, un seul pic situé à - 0,12 V/Ag/AgCl apparaît dans la partie anodique correspondant au pic de dissolution de Co déjà formé dans le balayage aller.

Par contre dans le cas de la solution non aqueuse, le dépôt de cobalt commence autour de -0.84 V/Ag/AgCl et atteint un pic centré de réduction des ions Co^{2+} à -0.94 V/Ag/AgCl (Figure III.1a'). Dans le balayage inverse, un seul pic principal situé à 1.007 V apparaît dans la partie anodique. Le pic est lié à l'oxydation du Cobalt déposé.

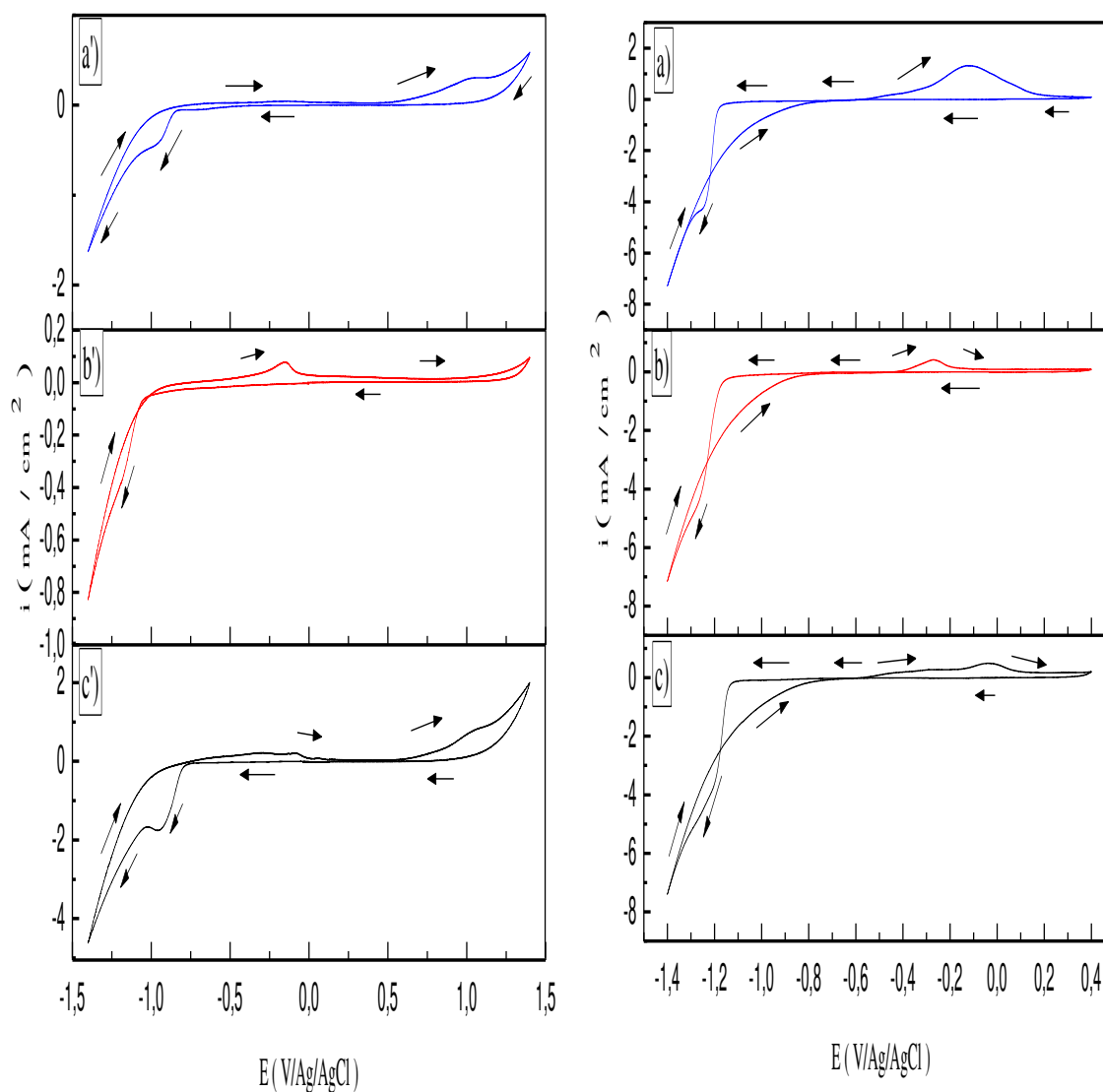


Figure III.1 : Voltampérogrammes cycliques d'une électrode d'ITO dans une solution aqueuse et non aqueuse : a,a') 0.01 M CoCl_2 , b,b') 0.01M NiCl_2 et c,c') 0.01M CoCl_2 + 0.01M NiCl_2 avec $v_b = 20 \text{ mV/s}$.

Tandis que pour la solution de Ni, dans la branche cathodique le pic de réduction de Ni^{2+} est nettement masquée par le pic de réduction d'hydrogène. Lorsque le sens de balayage est inversé, un pic anodique apparaît à - 0.26 V/Ag/AgCl (Figure III.1b).

Pour la solution non aqueuse une faible pic cathodique apparait à $- 1.14 \text{ V/Ag/AgCl}$, correspond à la réduction des ions nickel sur le substrat de ITO, en inversent le sens de balayage, un seul pic anodique apparait à $- 0.14 \text{ V/Ag/AgCl}$ (Figure III.1b').

Dans le cas du système Co-Ni (Figure III.1c), au balayage cathodique, on a enregistré une réponse du courant à partir du potentiel environ $- 0.64 \text{ V/Ag/AgCl}$, jusqu'à l'apparition d'un pic centré à $- 1.19 \text{ V/Ag/AgCl}$, dans la partie anodique on a l'apparition de deux pics caractéristiques, le premier a $- 0.28 \text{ V/Ag/AgCl}$, le deuxième a $- 0.04 \text{ V/Ag/AgCl}$. Par comparaison avec les courbes précédents (a) et (b), il est clair que ces deux pics correspondent aux réactions d'oxydation de Ni et Co respectivement.

En raison de la différence entre les deux potentiels de déposition et de dissolution, un croisement associé à la zone électroactif de la surface au cours d'électrodéposition a eu lieu entre les branches anodiques et cathodiques. Ce croisement est caractéristique d'un processus de nucléation et croissance [1]. La surtension de déposition des ions métalliques sur un substrat étranger est généralement plus élevée que sur l'électrode du même métal.

D'autre part Pour le système du Co-Ni (figure III.1c'), au cours du balayage aller, on observe l'apparition d'un pic centré à $- 0.96 \text{ V/Ag/AgCl}$ correspondant à la formation du dépôt. Lorsque le sens de balayage est inversé on observe l'apparition de deux pics caractéristiques, le premier à $- 0.16 \text{ V/Ag/AgCl}$, le deuxième a 1.05 V/Ag/AgCl . Par comparaison avec les courbes précédents (a') et (b'), il est clair que ces deux pics correspondent respectivement aux réactions d'oxydation de Ni et Co.

Par comparaison avec les solutions aqueuses, pour le système du Co, Ni et l'alliage Co-Ni on remarque l'absence du croisement des branches cathodique et anodique.

En générale, le changement du solvant a un effet remarquable sur le processus de l'électrodéposition des métaux et alliage. Cela est manifeste par le déplacement de pic de réduction et la diminution de densité de courant qui indique que la vitesse de déposition dans le cas de la glycérine est beaucoup plus faible que celle de la solution aqueuse.

III.1.2. Rendement en courant R_c :

Le rendement en courant de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge du pic de dissolution Q_{anod} et la charge du pic de déposition Q_{cath} lors de la déposition de l'alliage Co-Ni à différents potentiels appliqués. Ce rendement en courant R_c est calculé suivant la relation :

$$Rc(\%) = \frac{Q_{anod}}{Q_{cathod}} \times 100 \quad (III.1)$$

	$Q_{anodique}(mC/cm^2)$	$Q_{cathodique}(mC/cm^2)$	$Rc (\%)$
Solution aqueuse	11.847	-133.1	8.9
Solution non aqueuse	50.517	-111.5	45.3

Tableau III.1 : Rendement en courant de la réaction de déposition des dépôts de l'alliage Co-Ni préparés à partir de deux différents bains.

A partir des valeurs du tableau III.1, Lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni, le Rc dans le bain contenant la solution aqueuse (8.9%) est inférieure à celui obtenus dans le deuxième de la solution non aqueuse (45.3%) Ce résultat est attribué à une décharge de l'hydrogène selon :



Généralement, la diminution du rendement en courant pourrait être expliquée par la présence des réactions concurrentes (parasites) tel que la réaction de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses.

III.1.3. Etude par Chronoampérométrie :

La Chronoampérométrie est une technique qui révèle des informations très intéressantes sur les premiers instants du dépôt sur le substrat qui détermine ensuite la croissance des étapes ultérieures. Le processus de nucléation de Co-Ni sur l'électrode de ITO a été analysé par l'utilisation des courbes courant-temps.

III.1.3.a. Courbes courant-temps :

Afin d'étudier plus le mécanisme de dépôt du Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur le substrat de ITO, une série de transitoires du courant en fonction du temps réalisée à différents potentiels de déposition pour le Co, Ni et l'alliage Co-Ni est présentée sur la Figure III.2. Et la Figure III.3.

Ces courbes donnent aussi des informations sur le phénomène de nucléation et croissance [2-5], Au début de chaque courbe transitoire, il y avait inévitablement une diminution du courant qui correspond à la charge de la double couche et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface.

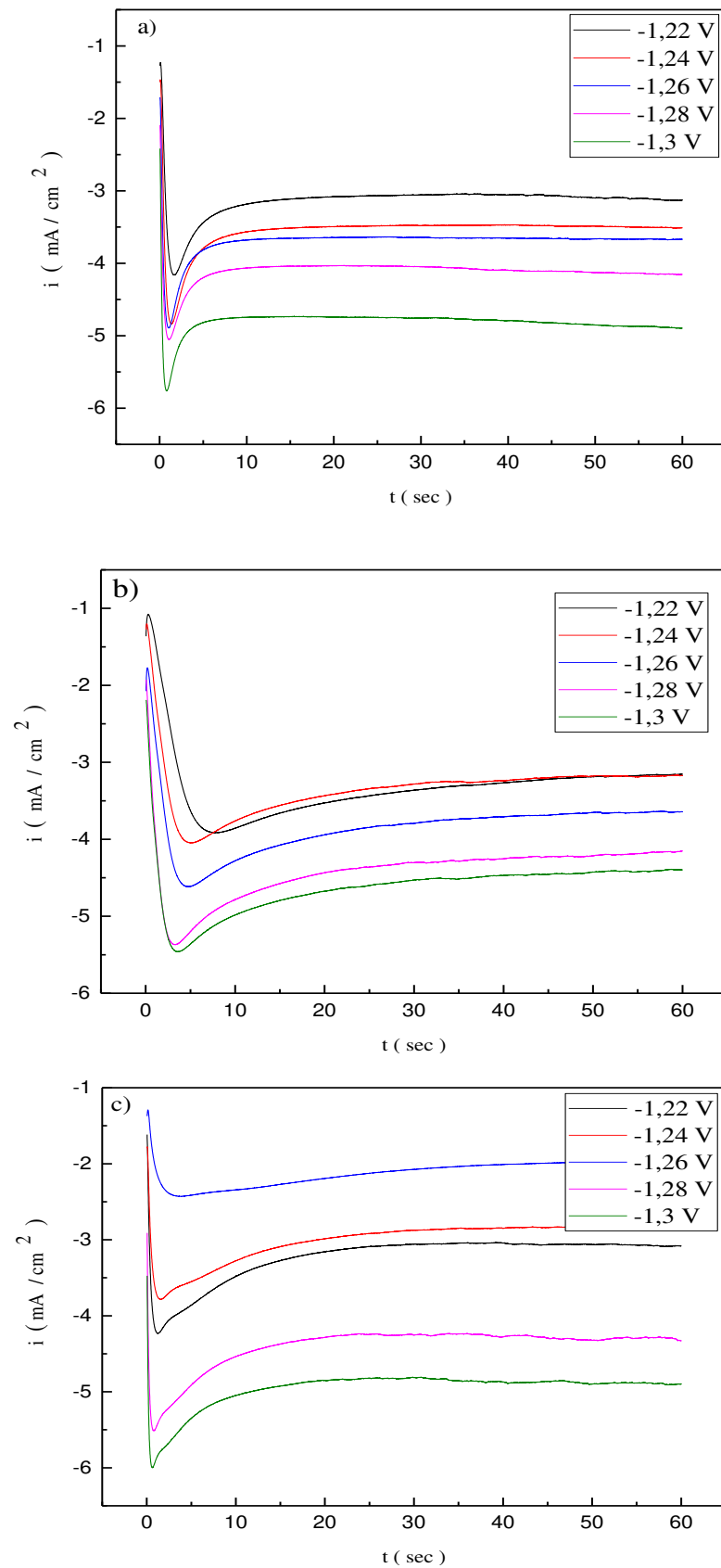


Figure III.2 : Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a) Co, b) Ni et c) alliage Co-Ni sur la surface de ITO à différents potentiels dans la solution aqueuse.

Ensuite, le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes jusqu'à atteindre un maximum (i_{\max} et t_{\max}) sur la surface de l'électrode. Au cours de cette étape, le transport des espèces électroactives aux germes formés sur la surface se fait par des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque germe individuel. Puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

L'allure des courbes $i = f(t)$ sous un potentiel appliqué (Figure III.2b et c) reste la même pour le dépôt du Co et l'alliage granulaire Co-Ni sur ITO. Néanmoins, la densité du courant lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Ni atteint son maximum approximativement deux fois plus vite que lors de la déposition du Co. Ceci signifie que le potentiel appliqué lors de la déposition de l'alliage granulaire Co-Ni agit sur la vitesse de nucléation en augmentant l'apport des espèces vers les sites actifs (recouvrement de la surface de ITO par une couche de Ni).

La figure III.3 montre les transitoires $i(t)$ obtenus à différentes valeurs du potentiel appliqués lors de la déposition de Co-Ni sur ITO dans le glycérol. Les trois courbes obtenues montrent une allure sensiblement la même. Selon cette la figure III.3 et on observe à chaque fois que le potentiel diminué i_{\max} diminué et t_{\max} augmente, chaque courbe débute par un pic de courant capacitif provenant de la charge de la double couche et également de la formation des premiers germes sur des sites ou centres de nucléation, puis le courant croît du fait de l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe (formation d'une nouvelle phase). L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous contrôle diffusionnel [2-3]. Durant cette phase, le transport des espèces électroactives vers les sites actifs se fait à travers des zones de diffusion hémisphériques développées autour de chaque site, le rayon de ces zones augmente avec le temps du fait de la croissance des germes.

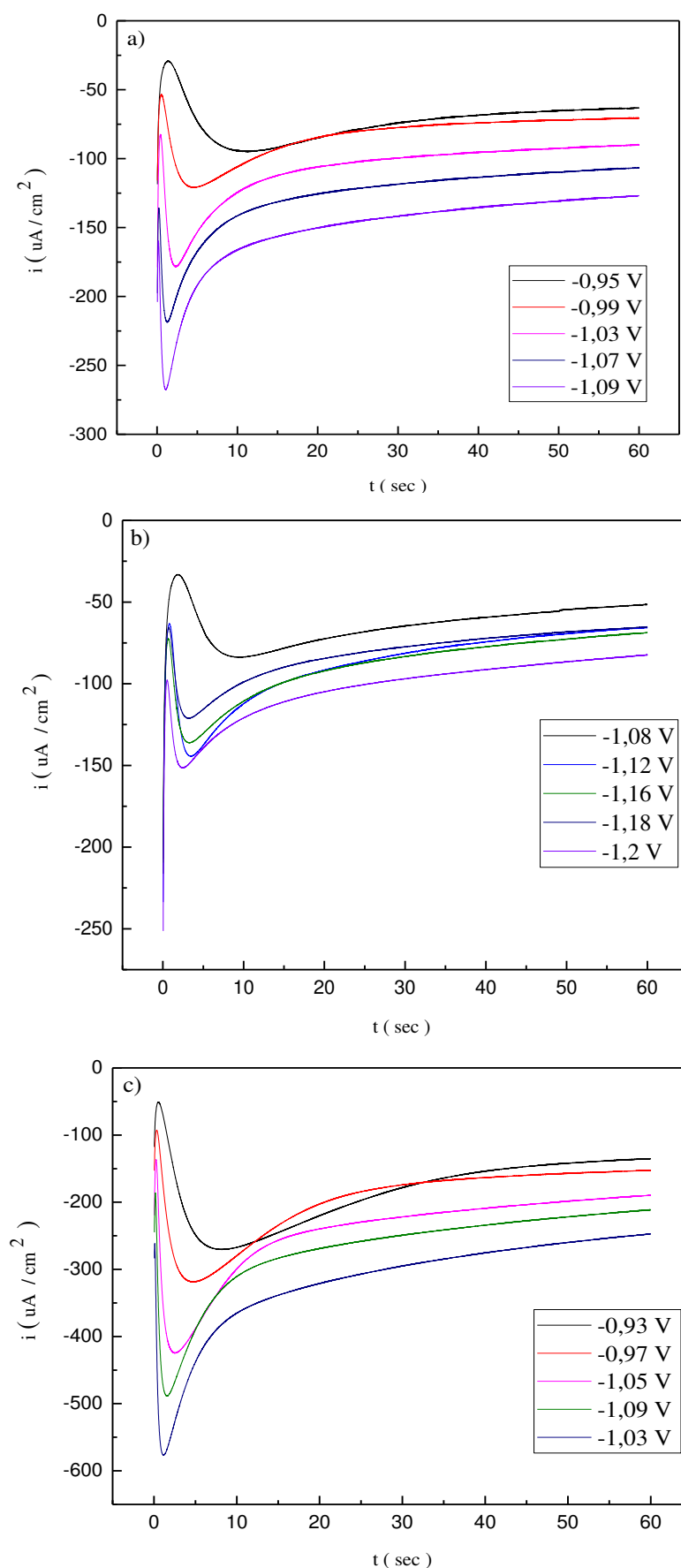


Figure III.3 : Courant transitoire lors de l'électrodéposition de : a) Co, b) Ni et c) alliage Co-Ni sur la surface de ITO à différents potentiels dans la solution non aqueuse.

III.1.3.b. Nucléation et croissance :

Afin de déterminer le type de nucléation, il est nécessaire de mettre les équations des transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle. Les transitoires de courant potentiostatique peuvent être analysée sur la base du modèle théorique de Scharifker et Hills [2], qui détermine le mécanisme de nucléation des réactions électrochimiques sous contrôle diffusionnel pour une croissance 3D.

Dans ce modèle, il existe deux cas limites de nucléation: nucléation instantanée et nucléation progressive. La nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée et progressive peut être exprimée par les équations III.3 et III.4, respectivement [2] :

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \left\{ -1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right\}^2 \quad \text{(III.3)}$$

$$\left(\frac{i}{i_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \left\{ -2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right\}^2 \quad \text{(III.4)}$$

Une comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques a été effectuée en traçant $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) . Selon les équations précédentes, les transitoires pour les dépôts sur un substrat de ITO sont en excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion comme en remarque dans le cas de déposition de Co, Ni et de l'alliage Co-Ni (Figure III.2, Figure III.3).

On remarque qu'à chaque fois que le potentiel de déposition diminue, les courbes suivent la nucléation instantanée.

Dans le mode de nucléation instantanée, les atomes de cobalt et du nickel entrants occupent généralement l'ensemble des sites de nucléation disponibles sur le substrat en même temps que le début du processus de dépôt. Une fois que tous les sites de nucléation sont occupés, l'augmentation du temps de dépôt ne ferait qu'augmenter la taille des nanocristaux et non leur densité ou leur nombre, car aucun nouveau site de nucléation n'est créé. Il est connu, que le mode de nucléation instantanée se produit généralement lorsque l'énergie de surface des substrats est considérablement différente de celle des métaux déposés.

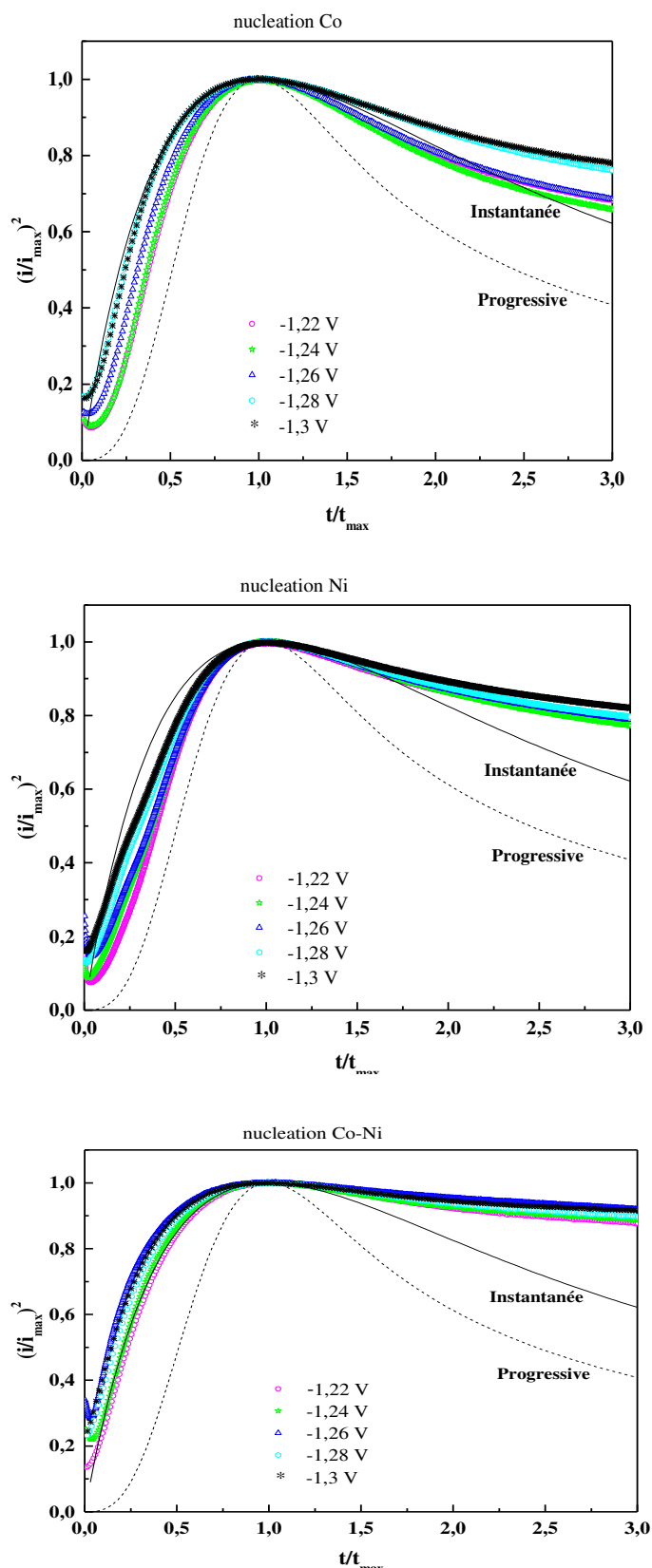


Figure III.4 : Courbes chronoampérométriques normalisées selon le modèle théorique de Scharifker-Hills lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur ITO à différents potentiels appliqués à partir d'une solution aqueuse.

Pour des temps de réaction faible ($t/t_{\max} < 1$), un excellent accord avec le modèle de nucléation instantanée est observé dans la gamme de mesure des potentiels appliqués. Toutefois, pour les temps de déposition longs ($t/t_{\max} > 1$) des données indiquées dans la figure III.4 déviées du modèle théorique pour la nucléation instantanée, Les raisons exactes de cette déviation du modèle sont dues à la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface d'électrode [6]. Donc aux premiers stades de déposition de Co-Ni à ces potentiels et jusqu'à une limite $t/t_{\max} > 1.5$ la réaction d'électrodéposition de Co-Ni est prépondérante. Au-delà de cette limite, la déposition de l'alliage est accompagnée par le dégagement d'hydrogène. Ceci montre clairement que le choix judicieux du potentiel de déposition permet de réaliser des dépôts compacts avec les propriétés désirées.

Dans le cas de la solution non aqueuse, une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance (3D) sous contrôle diffusionnel est bien démontrée (Figure III.5). Les transitoires pour les dépôts Co-Ni sont en excellent accord avec le modèle de nucléation progressive suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion.

Le mode de nucléation bascule vers un mode progressive pour un premier temps pour le cas du Co et du Ni individuelle. Dans ce mode de nucléation, les atomes de cobalt et du nickel entrants occupent généralement l'ensemble des sites de nucléation disponibles sur le substrat en fonction du temps, tandis que pour le cas du Co-Ni le système affiche un comportement intermédiaire.

Les données expérimentales pour des temps de réaction relativement faibles ($t/t_{\max} < 1$) sont en excellent accord avec le modèle théorique de nucléation progressive avec l'affichage d'un comportement intermédiaire suivie d'une croissance tridimensionnelle (3D) contrôlée par la diffusion dans la gamme des potentiels indiqués sur la figure III.5. Toutefois, pour des temps de déposition un peu longs ($t/t_{\max} > 1$), les données expérimentales sont relativement déviées du modèle théorique d'une nucléation progressive affichant un comportement intermédiaire vers le modèle de nucléation instantané pour les trois systèmes.

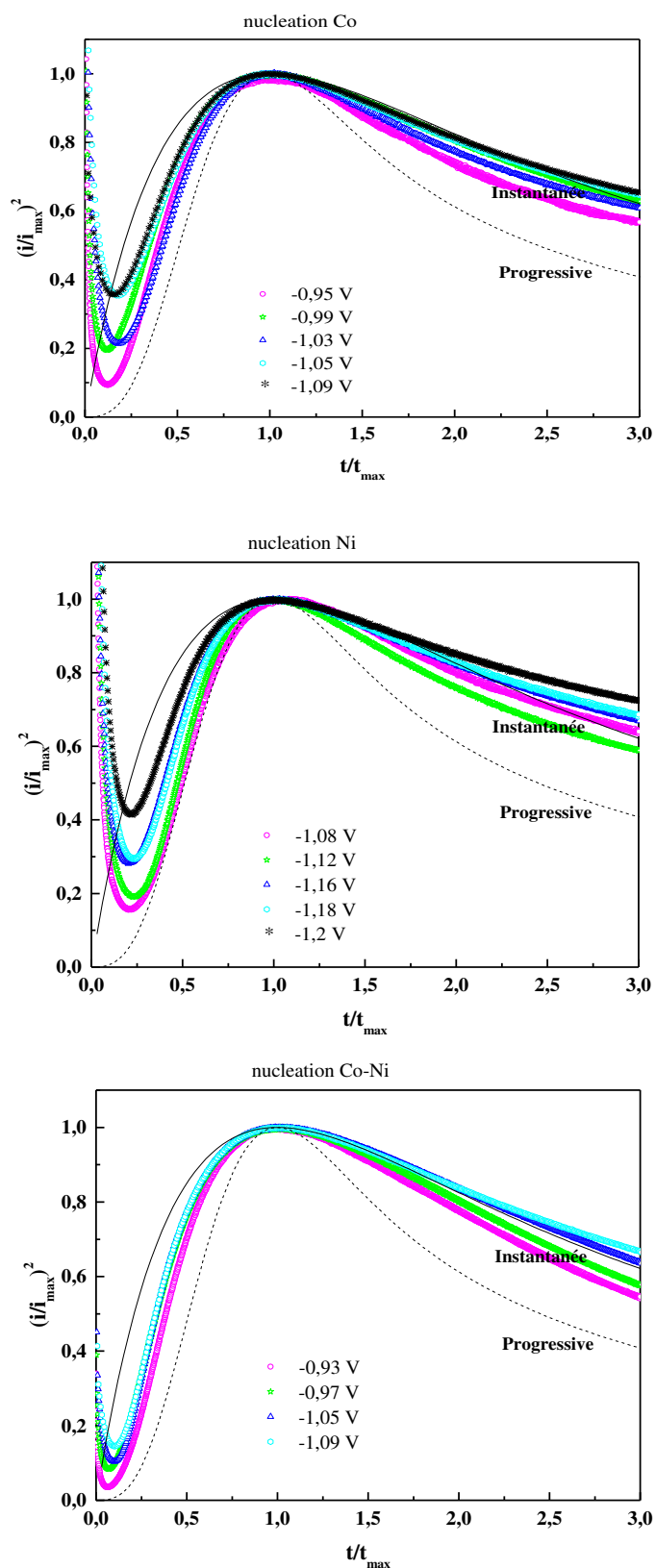


Figure III.5 : Courbes chronoampérométriques normalisées selon le modèle théorique de Scharifker-Hills lors de l'électrodéposition de : Co, Ni et l'alliage Co-Ni sur ITO à différents potentiels appliqués à partir d'une solution non aqueuse.

Par comparaison des courbes des deux bains utilisés, nous remarquons une différence significative dans le type de nucléation pour chacun, et au potentiel de déposition des ions métalliques. Il est clair que le remplacement de l'eau par le glycérol comme solvant semble avoir un effet sur la formation des grains dans les premiers instants de dépôts de Co-Ni. Il est admis que le solvant utilisé a la propriété de modifier le processus et la vitesse d'électrodéposition et de croissance des germes. On observe aussi l'absence de la déviation due à la réduction d'hydrogène sur les sites actifs de la surface de l'électrode dans le bain du glycérol.

III.2. Caractérisation des couches minces de Co-Ni :

III.2.1. Condition d'élaboration :

Pour procéder à la caractérisation des dépôts de l'alliage Co-Ni, en jouant sur la nature du solvant et les potentiels appliqués, une série d'échantillons a été préparé dans les conditions présentées dans le tableau suivant :

	1 ^{ère} Bain (solution aqueuse)			2 ^{ème} Bain (solution non aqueuse)		
Echantillons	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
E (V/Ag/AgCl)	-0.95	-1.1	-1.25	-0.95	-1.1	-1.25

Tableau III.2 : Conditions de déposition des films minces Co-Ni sur ITO.

III.2.2. Caractérisation morphologique par microscope à force atomique :

Les figures III.6 et III.7 présentent des images AFM en 2D et 3D respectivement des échantillons C₁-C₆. Les images montrent que les dépôts préparés à partir de solution aqueuse (C₁, C₂ et C₃) sont formés de grains organisés en îlots avec la présence de quelques trous qui sont dues au dégagement des bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode. En fait, durant l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni, une partie du courant est consommée par la réaction de réduction d'hydrogène. Ce dernier est adsorbé à la surface du substrat en bloquant ainsi la cinétique de déposition de l'alliage dans certains sites de surface ce qui conduit à l'apparition des trous observés sur les images, également, les grains obtenus deviennent de plus en plus fins en diminuant le potentiel [7].

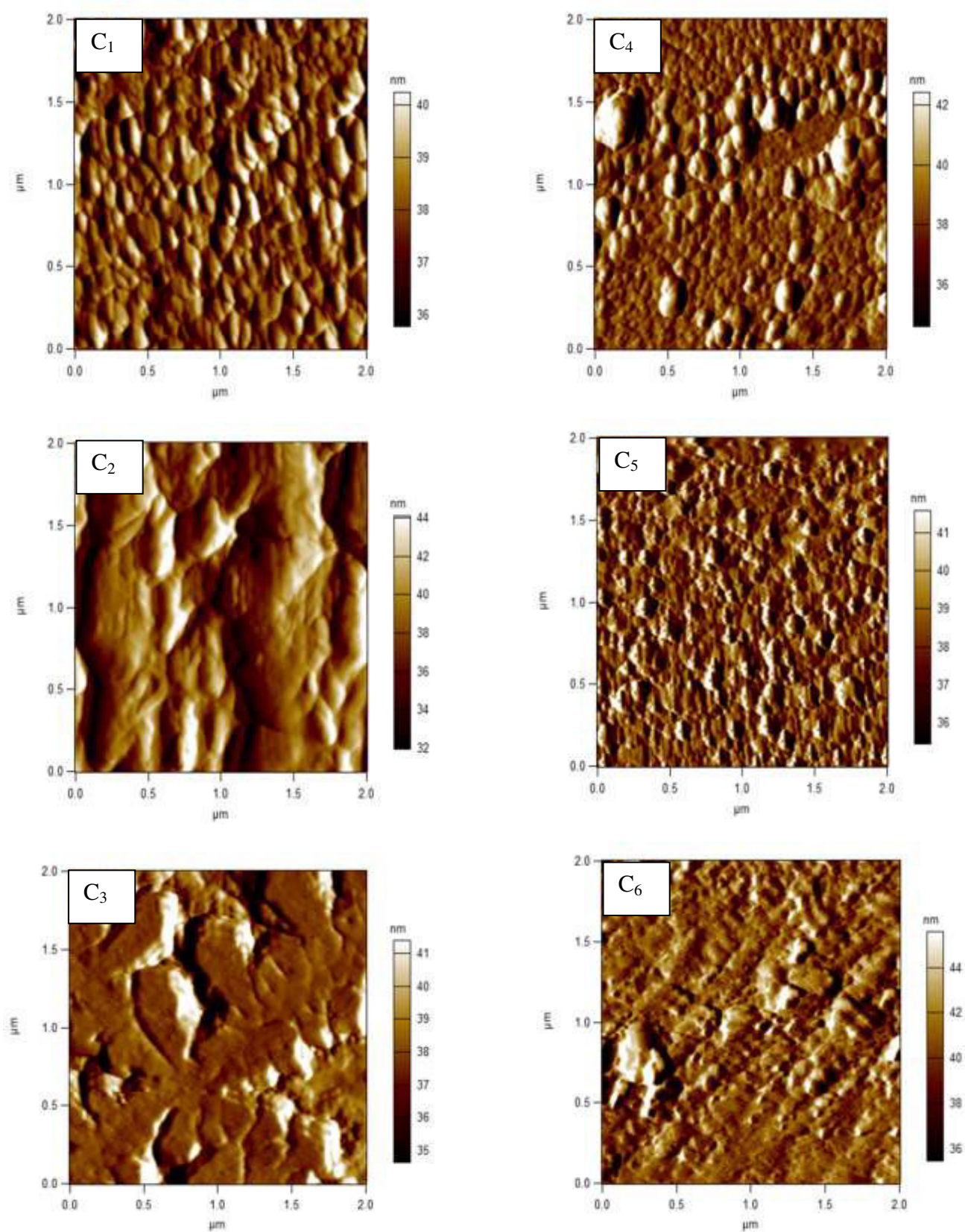


Figure III.6 : Images AFM en 2D de la topographie des surfaces des dépôts d'alliage Co-Ni obtenus à partir de différents potentiel.

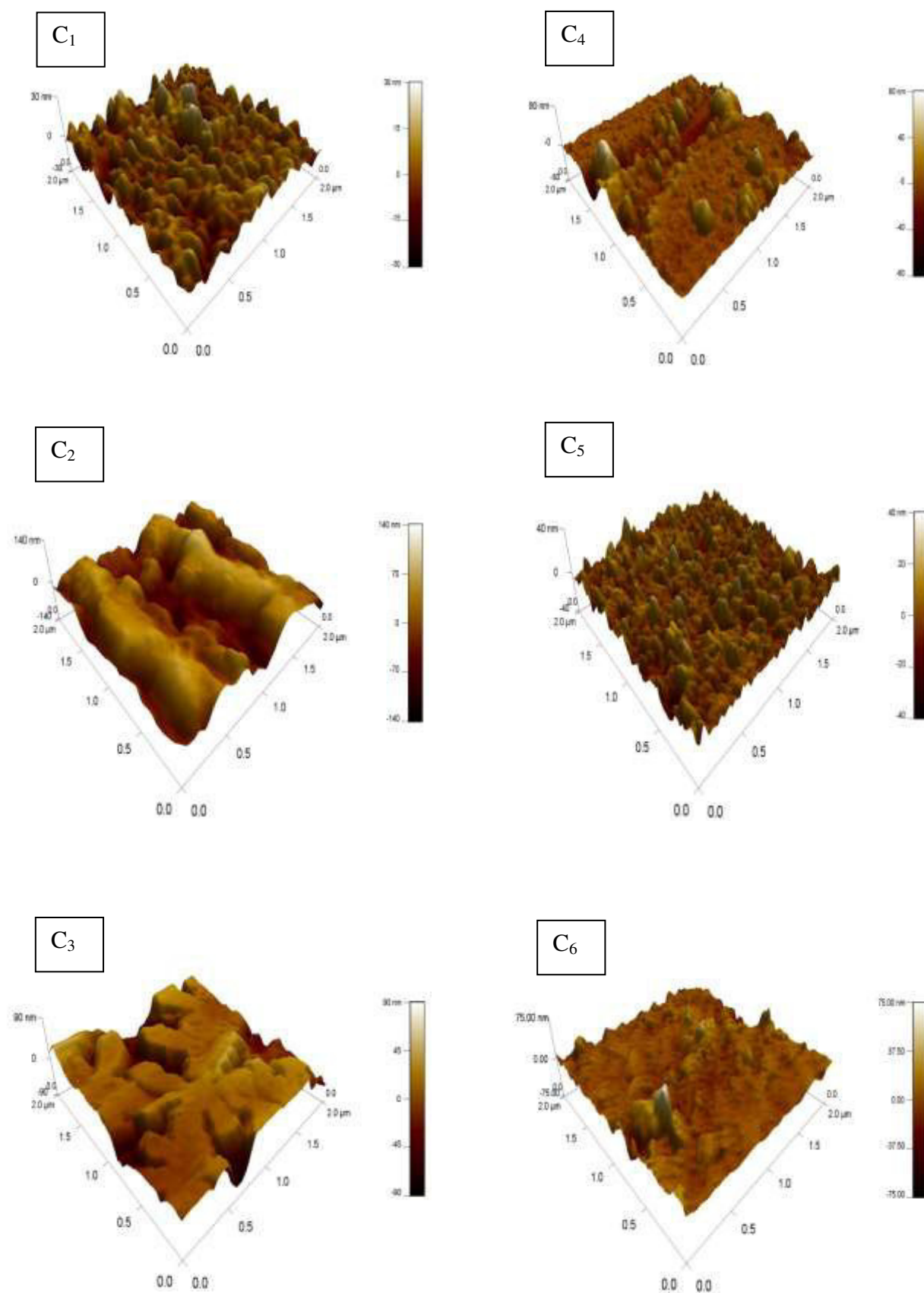


Figure III.7: Images AFM en 3D de la topographie des surfaces des dépôts d'alliage Co-Ni obtenus à partir de différents potentiel.

Par contre, dans la solution non aqueuse (figure III.6C₄, C₅, C₆), les films déposés sont formés aussi de grain organisés en îlots, mais en remarque l'absence des trous qui sont dues au dégagement d'hydrogène. Et à chaque fois la taille des grains diminue de plus en plus que le potentiel de déposition augmente.

Afin de quantifier cette étude morphologique, les valeurs de la rugosité de surface (RMS), sont rassemblées dans le tableau III.3.

La rugosité de surface est un paramètre physique important dont l'influence sur certaines propriétés peut être non négligeable. C'est pourquoi, on a jugé nécessaire et intéressant d'analyser l'état de surface de film d'alliage Co-Ni fabriqués par voie électrochimique dans le cadre de ce travail. Pour cela, on a utilisé un microscope à force atomique AFM.

	Solution aqueuse			Solution non aqueuse		
Echantillon	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
RMS (nm)	5.786	32.332	18.312	10.790	5.477	7.948

Tableau III.3: Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des alliages de Co-Ni obtenus dans la solution aqueuse et non aqueuse.

D'après les valeurs obtenues, il est clair que la rugosité de la surface des échantillons d'alliage Co-Ni est affectée par la variation des paramètres étudiés (potentiel et solvant).

En effet, l'utilisation de la glycérine comme solvant a donné une surface peu rugueuse aux échantillons par rapport à la solution aqueuse, d'autre par l'augmentation du potentiel dans le sens cathodique diminue cette rugosité.

III.2.2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X :

Après l'analyse morphologique nous avons caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X cette caractérisation est réalisée par un diffractomètre Philips X'PERT MPD à l'Université de Boumerdès. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). Les dépôts sont réalisés en mode potentiostatique à partir de deux bains différents cités précédemment à différents potentiels. La figure III.8. Rassemble les diagrammes DRX des couches électrodéposés de l'alliage Co-Ni dans les conditions mentionnées plus haut.

Les spectres obtenus indiquent que les films de l'alliage Co-Ni ont une structure cristalline marquée par la présence de la phase cfc et hcp pour les échantillons C₁, C₂ et C₃, tandis que les échantillons déposés à partir de solution non aqueuse ne présentent que la phase cfc.

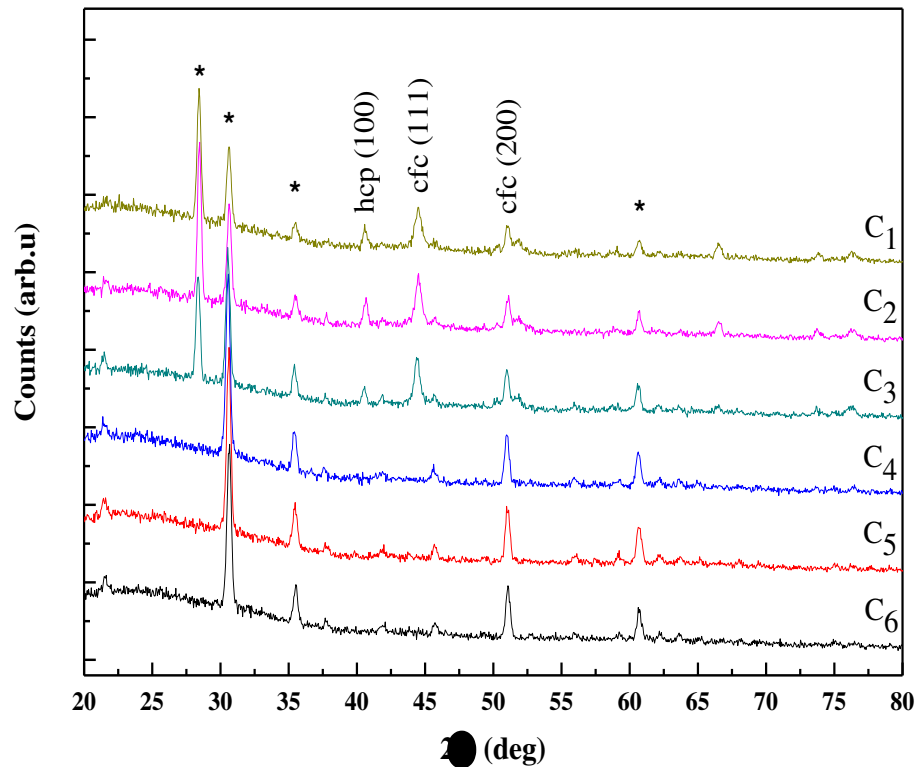


Figure III.8: Spectres de rayons X des échantillons C₁-C₆ d'alliage Co-Ni.

D'autre part, les spectres enregistrent un changement d'orientation préférentielle provoqué par le changement de solvant. En effet, pour les dépôts élaborés en solution aqueuse, leurs spectres présentent un pic principal situé vers $2\theta = 44,51^\circ$ correspondant à la phase cfc (111), par contre les dépôts C₄, C₅ et C₆ présentent une orientation préférentielle situé à $2\theta = 51,07^\circ$ correspondant à la phase cfc (200).

Nous avons ainsi calculé la taille des grains (D) pour les orientations préférentielles, En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [8] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{(III.5)}$$

Sachant que θ est l'angle de Bragg, λ est la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), β est la largeur angulaire à mi-hauteur du pic exprimée en radian. Les paramètres structuraux calculés des deux bains sont présentés dans le tableau III.4.

Concernant les paramètres de maille (a et c) pour la structures cfc, ou les paramètres sont donnés par les équations suivantes pour les deux systèmes [9] :

✓ Le système cubique (cfc) :

$$\alpha = d (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) \quad \text{(III.6)}$$

Où d est la distance interréticulaire, (h, k, l) sont les plans interréticulaires, a est l'arête du cube (cfc) ou bien les arêtes des bases hexagonales (hcp) et c est la hauteur du prisme.

Échantillons	Position du pic	2θ (°)	β (nm)	D (nm)	α (Å)
C ₁	cfc (111)	44.41	0.476	36.052	3.533
C ₂	cfc (111)	44.51	0.523	32.824	3.524
C ₃	cfc (111)	44.49	0.588	29.193	3.524
C ₄	cfc (200)	51.07	0.386	45.617	3.578
C ₅	cfc (200)	51.04	0.393	44.799	3.578
C ₆	cfc (200)	50.99	0.383	45.959	3.582

Tableau III.4 : Paramètres structuraux des échantillons C₁- C₆.

A partir des résultats du tableau précédent, on constate que le changement de solvant provoque une augmentation de la taille de cristallite dans le cas de la glycérine. D'autre part, l'augmentation du potentiel appliqué a conduit à une diminution de D pour les dépôts élaborés dans les solutions aqueuses.

Références bibliographiques :

- [1] M. B. Q. Arganaraz, C. I. Vazquez, G. I. Lacconi, *J. Electroanal. Chem.* 639(95), (2010).
- [2] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.* 879 (28), (1983).
- [3] G. Gunawardena, G. Hills, T. Montengro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 225 (138), (1982).
- [4] P. Chamelot, B. Lafage, P. Taxil, *J. Electrochem. Soc.* 1570 (143), (1996).
- [5] K. Serrano, P. Taxil, *J. Appl. Electrochem.* 505 (29), (1999).
- [6] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta.* 4719 (49), (2004).
- [7] S. R. Brankovic *Electrochim. Acta* 139 (84), (2012).
- [8] O. Karaagac, M. Alper, H. Kockar, *J. Magn. Magn. Mater.* 1098 (322), (2010).
- [9] T.J. Kemp, «Southampton Electrochemistry Group, (Ed.) in, *Instrumental Methods in Electrochemistry*», Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1985) Chapter 9.

Conclusion

Conclusion

Le but de ce travail était d'étudier l'effet du solvant et le potentiel appliqué sur les propriétés des électrodépôts de Co-Ni.

La première partie de ce travail concerne l'étude de la cinétique d'électrodéposition de Co-Ni, elle montre particulier que :

- L'utilisation de la glycérine à permet d'élargir la gamme de potentiel de déposition ainsi de réduire la vitesse de déposition par diminution des densités de courant cathodique.
- D'autre par le rendement en courant était notablement amélioré dans le cas de solution non aqueuse par rapport à la solution aqueuse.
- L'étude par Chronoampérométrie a révélé que la cinétique de déposition a été affectée par le changement du solvant où on a enregistré une diminution notable de i_{max} , cela confirme que l'utilisation de la glycérine réduit la vitesse de déposition. Ce qui permet de mieux contrôler la déposition de l'alliage Co-Ni. Et par conséquence contrôlée la qualité des dépôts.

La seconde partie est consacrée à la caractérisation morphologique, structurale :

- L'analyse morphologique a indiquer que l'utilisation de la glycérine a permet de réduit la rugosité de surface. Et la surface de substrat a été complètement recouverte de dépôt.
- En fin l'analyse par DRX révélé que les dépôts présentaient une structure cristalline cubique a face centré et l'utilisation de la glycérine a provoqué un changement d'orientation préférentiel.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet des solvants à différents potentiels sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques, structurales des films minces d'alliage Co-Ni électrodéposés sur un substrat de ITO à partir de bain chlorure. L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de ces couches minces. L'analyse des courants transitoires par l'utilisation du modèle théorique de Scharifker-Hills indique que le mécanisme de nucléation suit une nucléation de type instantanée dans le bain qui contient l'eau comme solvant, et de type progressive dans le bain de glycérol suivie par une croissance tridimensionnelle (Volmer-Weber) limitée par la diffusion. Ces modes de nucléation ont été influencés par la nature du solvant ajouté au bain de déposition et les potentiels appliqués. La caractérisation *ex-situ* des échantillons a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM), diffraction de rayons X (DRX). La morphologie de la surface des films varie avec la nature du solvant. La diffraction X indique que les dépôts sont constitués d'une phase d'une phase cubique à face centrée dans le glycérol et l'eau cfc.

Mots clé: Electrodeposition, film Co-Ni, glycérol, Nucléation-Croissance, Morphologie, structure.

Abstract:

In this work, we investigated the effect of solvents at different potentials on the electrochemical, morphological and structural characteristics of Co-Ni alloy thin films electrodeposited on an ITO substrate from chloride bath. From the voltammetric study, the kinetic study of the deposits is optimized. Analysis of the transient currents using the theoretical model of Scharifker-Hills indicates that the nucleation mechanism of the alloy Co-Ni follows an instantaneous nucleation mechanism in the bath which contains water as a solvent, and progressive type in the glycerol bath followed by three-dimensional growth (Volmer-Weber) limited by diffusion. These modes of nucleation were influenced by the nature of the solvent added to the deposition bath and the potentials applied. The *ex-situ* characterization of the samples was determined by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD). The morphology of the surface of the films varies with the nature of the solvent. X-ray diffraction indicates that the films crystallize in a cubic phase face-centered in glycerol and water cfc.

Keywords: Electrodeposition, Co-Ni alloy, glycerol, nucleation, growth, morphology, structure.

ملخص

في هذا العمل قمنا بالتحقق من تأثير المذيبات في امكانيات مختلفة على الخصائص الكهروكيميائية و المورفولوجية و الهيكلية للأغشية الرقيقة من سبائك كوبالت-نيكل التي تم ترسيبها بالكهرباء على ركيزة ITO من حمام الكلوريد. جعلت دراسة الترسيب الحركي بواسطة تقنية الفولتمترية من الممكن تحسين ظروف الطلاء الكهربائي لهذه الطبقات الرقيقة. يشير التحليل الانتقالي باستخدام نموذج شريفكر-هيلز النظري الى ان البنية انشاء المزيج Co-Ni تتبع البنية النموذج اللحظي في المحلول المائي و النموذج التدريجي في الجليسرول متبوعين بنمو ثلاثي الابعاد Volmer-wabre محدود بالانتشار تتأثر انماط النموذج هذه بطبيعة المذيب المضاف الى حمام الترسيب و الامكانيات المطبقة تم تحديد البنية للعينات عن طريق مجهر القوة الذرية AFM بتقنية انحراف الاشعة السينية DRX. تختلف مورفولوجية سطح الاغشية باختلاف طبيعة المذيب. يشير حيود الاشعة السينية الى ان الترسيبات تتكون من مركب مركز على السطح في كلا المحلولين

الكلمات المفتاحية: النموذج الكهروكيميائية. سبائك كوبالت-نيكل. جليسرول. انشاء-نمو. مورفولوجي. بنية.