

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Thèse

Présentée par

TEBBAKH Salim

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Génie Electrochimique**

THEME

Effets de l'ajout de la saccharine sur les propriétés de nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition

Soutenue le : 25 / 02 /2016

Devant le jury composé de :

Président:	D. Benachour	Pr. U.F.A. Sétif-1
Rapporteur:	A. Azizi	Pr. U.F.A. Sétif-1
Examineur:	L. Zerroual	Pr. U.F.A. Sétif-1
	A. Boukeroui	M.C. U.A.M. Bejaia
	A. Guittoum	Dir. Rech. CRN. Alger
	A. Merrouche	Pr. U. M'Sila
Invité:	N. Fenineche	Pr.U. Belfort-Montbéliard (France)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif-1 sous la direction de Monsieur le Professeur Amor Azizi.

Je désire tout d'abord remercier Monsieur le Professeur Amor Azizi mon directeur de thèse, d'avoir encadré cette thèse.

Je remercie Monsieur D. Benachour, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur L. Zerroual, Professeur à l'Université Ferhat Abbas Sétif 1 pour avoir examiné et jugé ce mémoire.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur A. Boukeroui, Maître de conférence à l'Université de Bejaia pour sa participation au jury de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur A. Guittoum Dir. Rech. CRN. Alger et à Monsieur A. Merrouche, Professeur à l'Université de M'Sila, d'avoir acceptés de faire partie du jury de cette thèse.

Je suis honoré que Monsieur N. Fenineche, Professeur à l'Université de Belfort-Montbéliard ait pris le temps d'examiner cette thèse. Je le remercie aussi de sa participation au jury comme membre invité.

Je remercie également, Monsieur M. R. Khelladi, pour ces conseils pratiques concernant les expériences de l'électrochimie. Je remercie tous mes collègues du laboratoire avec lesquels j'ai beaucoup discuté et plaisanté; je tiens à souligner leurs grandes qualités humaines qui ont fait de ces années de thèse des années inoubliables.

Je ne peux oublier ma famille. Tout d'abord mes parents. Ensuite ma femme et ma fille Ritedj pour m'avoir soutenu durant ce long parcours d'étudiant.

Merci à vous tous.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I: Revue bibliographique	
I.1 Notions d'électrochimie	5
I.1.1 Rappels théoriques	5
I.1.2 Interface électrode-électrolyte	6
I.1.3 Mécanismes d'électrodéposition	7
I.2 Principes généraux de la codéposition des métaux	10
I.3 Cinétique de nucléation	12
I.4 Facteurs affectant l'électrodéposition des métaux et des alliages	15
I.4.1 Facteurs thermodynamiques	15
I.4.2 Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure	15
I.4.3 Effet des additifs sur l'électrodéposition des métaux et des alliages	16
I.5 Type des additifs	16
I.5.1. Agents mouillants	16
I.5.2 Affineurs-brillanteurs	17
I.5.3 Nivelants	17
I.6 Electrodeposition des films minces d'alliage Co-Ni	17
I.6.1 Électrolytes utilisés	17
I.6.2 Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage	18
I.6.3 Résistance à la corrosion	20
I.6.3 Structure cristalline de l'alliage Co-Ni	22
I.6.4 Rôle de la saccharine	24
I.7 Conclusion	26
Références bibliographiques	27

Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1 Montage électrochimique	30
II.1.1 Préparation des substrats	31
II.1.2 Bain et conditions d'élaboration des dépôts	31
II.2 Méthodes expérimentales	32
II.2.1 Méthodes électrochimiques	32
II.2.1.1 Voltamétrie cyclique	32
II.2.1.2 Rendement en courant	33
II.2.1.3 Epaisseur des couches déposées	34
II.2.1.4 Chronoampérométrie	35
II.2.1.5 Techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	37
II.2.1.6 Méthode des droites de Tafel	40
II.3 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	42
II.4 Méthodes de caractérisations " <i>ex-situ</i> "	43
II.4.1 Microscope à force atomique (AFM)	43
II.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB)	44
II.4.3 Diffraction de rayons X (DRX)	45
II.4.4 Caractérisation magnétique	46
II.4.4.1 Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM)	46
II.4.4.2 Cycles hystérésis	48
II.5 Conclusion	50
Références bibliographiques	51
Chapitre III: Etude de l'effet de la composition du bain sur la cinétique et les propriétés des alliages Co-Ni	
III.1 Conditions d'élaboration des dépôts	52

III.2 Etude électrochimique	52
III.2.1 Voltammétrie cyclique (VC).....	52
III.2.2 Rendement en courant	55
III.2.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	56
III.3 Analyse de la composition chimique par spectroscopie d'absorption atomique	61
III. 4 Courbes de polarisation (courbes de Tafel)	63
III.5 Etude par microscope à force atomique.....	65
III. 6 Caractérisations structurales par DRX.....	67
III. 7 Conclusion.....	70
Références bibliographiques.....	71
Chapitre IV: Influence de la saccharine sur le processus de l'électrodéposition et les propriétés des alliages Co-Ni	
IV.1 Caractérisation électrochimique des dépôts Co-Ni.....	73
IV.1.1 Voltammétrie cyclique (VC)	74
IV.1.2 Rendement en courant.....	78
IV.1.3 Tracé des courbes chronoampérométriques	80
IV.2 Analyse de la composition chimique par spectroscopie d'absorption atomique	82
IV.3 Evaluation de la résistance à la corrosion.....	84
IV.3.1 Evaluation par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	84
IV.3.2 Evaluation par les courbes de polarisation	86
IV.4 Mesure des épaisseurs des couches déposées	88
IV.5 Observations morphologiques.....	91
IV.5.1 Observations par microscope à force atomique (AFM)	91
IV.5.2 Observation par microscope électronique à balayage (MEB)	93
IV. 6 Caractérisation structurale par DRX	96

IV.7 Mesure des propriétés magnétiques	99
IV.7. 2 Effet de la saccharine sur les propriétés magnétiques.....	99
IV. 8 Conclusion	102
Références bibliographiques.....	103
Conclusion générale	105

Introduction

Introduction générale

Actuellement, l'étude des nanostructures magnétiques a connu un essor considérable. Ce regain de recherche dans ce domaine est motivé à la fois par un progrès fulgurant des techniques de dépôts et de caractérisation très sophistiquée et aussi par les propriétés physiques nouvelles de ces structures artificielles.

Les nanostructures à base d'alliages magnétiques Co-Ni ont reçu un intérêt grandissant dans divers domaines d'applications technologiques modernes, tel que dans les systèmes microélectromécaniques (MEMS) et les dispositifs magnétiques de stockage de l'information (MRAM) [1]. Ces alliages sont couramment préparés par des voies physiques telles que l'épithaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide, nécessitant de se placer sous vide et à des températures élevées (~ 500 à 1100°C). Il s'agit de méthodes reconnues et élégantes, qui demeurent toutefois souvent contraignantes et onéreuses. L'emploi de ces matériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, il est important d'utiliser des techniques d'élaboration en solution à basse températures (< 100°C). A ce jour, la déposition par voie électrochimique, présente l'avantage d'une grande souplesse, rapide, économique, et une voie qui a déjà produit avec succès des nanostructures magnétiques présentant des propriétés très intéressantes [2, 3].

La codéposition de l'alliage Co-Ni est dite anormale selon les critères de Brenner [4], où le métal le moins noble (Co) se dépose préalablement avant le métal le plus noble (Ni). C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer. Cela est expliqué dans la littérature par le fait que la capacité d'adsorption de Co(OH)^+ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de Ni(OH)^+ . Cependant, le mécanisme n'est pas toujours bien compris vu la complexité du phénomène et le nombre des facteurs intervenant dans ce mécanisme.

Egalement, il est bien admis que les propriétés de l'alliage Co-Ni dépend 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, l'ajout d'additif, l'agitation mécanique, la température, etc.

Dans la pratique moderne l'ajout de petites quantités des additifs inorganiques/ ou organiques dans le bain d'électrodéposition conduit à des changements plus ou moins importants sur le dépôt élaboré. L'action générale des additifs est exprimée à travers le nivellement, la brillance des surfaces des électrodépôts, l'amélioration de la structure cristalline, le raffinement de la taille des grains et la réduction des contraintes résiduelle [5]. La quantité requise de ces additifs est relativement faible et leur action est souvent spécifique pour un bain donné. Elle est généralement considéré comme bénéfique, dans le cas contraire le dépôt peut avoir des effets néfastes sur ces propriétés. Il est connu que différents additifs ont été ajoutés à des bains dits classiques pour l'électrodéposition des alliages Co-Ni; le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) ainsi que la saccharine ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$) ont été les plus souvent utilisés. Beaucoup de recherche ont été consacré à l'étude de l'influence de l'ajout de la saccharine dans les bains d'électrolyses lors de l'élaboration de l'alliage Co-Ni [6, 7]. Ces travaux ont montré clairement que la saccharine influe directement sur les caractéristiques de dépôts; brillance, nivellement, diminution de la taille des grains et de la rugosité des surfaces, amélioration de la dureté, augmentation de la résistance à la corrosion et aussi amélioration des propriétés magnétiques. Enfin comme les dépôts électrolytiques à partir des bains contenant la saccharine contient inévitablement certaines quantités d'impuretés de soufre et de carbone, l'incorporation de ces éléments dans le matériau diminue fortement les contraintes internes.

Dans cette objective, ce travail de thèse a été consacré à l'étude de l'effet de la saccharine sur les propriétés des nanostructures de Ni-Co obtenues par électrodéposition. Pour cela, une caractérisation précise de ces dépôts est indispensable pour mieux comprendre les relations conditions d'élaboration /structures/propriétés dans ce type d'alliage.

Le manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre présente quelques rappels, des définitions et des notions de bases sur l'électrodéposition, la nucléation-croissance et une description des différents processus et paramètres pouvant avoir une influence sur les dépôts. A la fin de ce chapitre, une partie bibliographique a été consacrée à la codéposition de l'alliage

Co-Ni et en particulier à l'effet de la saccharine sur les propriétés de ces derniers alliages.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de ces alliages ainsi que les techniques mises en œuvre pour leurs caractérisations électrochimiques, morphologiques, structurales et magnétiques.

Le troisième chapitre a été dédié essentiellement à l'optimisation des paramètres d'électrodéposition basé sur la concentration de chaque ion métallique pris individuellement et le rapport des proportions des ions métalliques à déposer dans le bain électrolytique.

Le quatrième chapitre a été consacré à une étude comparative basé sur l'effet de la saccharine sur les propriétés électrochimiques, résistance à la corrosion, composition chimique, morphologiques, structurales et magnétiques.

Enfin, cette thèse se termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] M. Duch, J. Esteve, E. Gomez, J. Electroanal. Chem, 149 (2005) 201.
- [2] Y. Messaoudi, N. Fenineche, A. Guittoum, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, J. Mater Sci: Mater Electron, 24 (2013) 2962.
- [3] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, F. Kadirgan, G. Schmerber, A. Dinia, Appl Surf Sci 258 (2012) 3907.
- [4] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang, Electrochim Acta 51 (2005) 85.
- [5] A. Bai, C. Hu, Electrochim Acta 50 (2005) 1335.
- [6] T. Osaka, Electrochim Acta 44 (1999) 3885.
- [7] L. Burzyn'ska, E. Rudnik, Hydrometallurgy 54 (2000) 133.
- [6] Sh. Hassani, K. Raeissi , M. A. Golozar, J. Appl. Electrochem 38 (2008) 689.

Chapitre I

Revue bibliographique

Ce premier chapitre a pour objet de définir quelques notions concernant le mécanisme de l'électrodéposition, le modèle de Scharifker et Hills simulant les phénomènes de la nucléation et de la croissance des ions sur une surface métallique et enfin une étude bibliographique détaillée sur l'électrodéposition des alliages magnétiques Co-Ni. De cette synthèse se dessinera un plan de travail consistant à développer une bonne maîtrise de l'élaboration de ces alliages en association avec un large panel de techniques de caractérisation.

I.1 Notions d'électrochimie

I.1.1 Rappels théoriques

Le principe de l'électrodéposition exige une cellule électrochimique (figure I.1) qui contient un électrolyte, ce dernier est une solution contenant des ions métalliques M^{n+} de charges positives. Le substrat (la cathode) est un conducteur ou semi-conducteur sur lequel doit s'effectuer le dépôt. Le potentiel de cette électrode est contrôlé par rapport à une électrode de référence. La contre électrode est un métal inerte qui sert à fermer le circuit électrique. Le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode électroniquement dans le circuit électrique externe et ioniquement dans la solution électrolytique.

L'électrodéposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique en mode pulsé ou continu. Plusieurs types de milieux sont envisageables (aqueux, organique, sel fondu.), mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

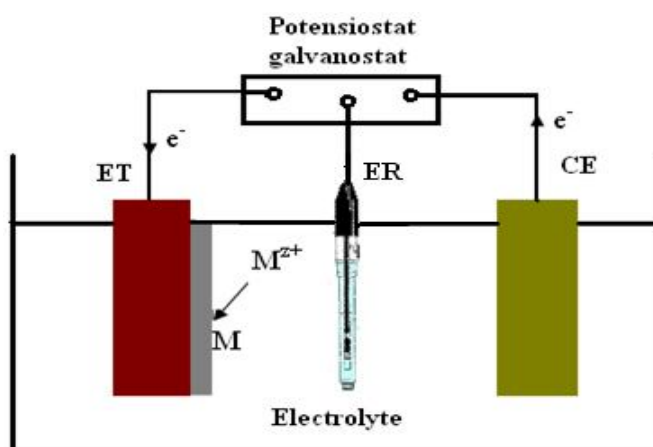


Figure I. 1: Représentation schématique d'une cellule électrochimique avec ses trois électrodes.

Si une électrode métallique est plongée dans un bain contenant un de ses sels, un échange électronique peut s'établir entre les orbitales des atomes appartenant à l'électrode et celles des ions contenus dans l'électrolyte:



Cette réaction traduit un équilibre électrochimique, la relation de Nernst (I.2) détermine le potentiel d'équilibre E_{eq} du métal dans l'électrolyte [1]:

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

Avec E_0 est le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V), $a_{M^{n+}}$ 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 ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . On définit ainsi une surtension d'électrode η :

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

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

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

Où R_s est la résistance de solution 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. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

I.1.2 Interface électrode-électrolyte

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

réaction électrochimique, l'interface bloque le transport de charge, se comportant comme un condensateur qui peut être chargé ou déchargé [52].

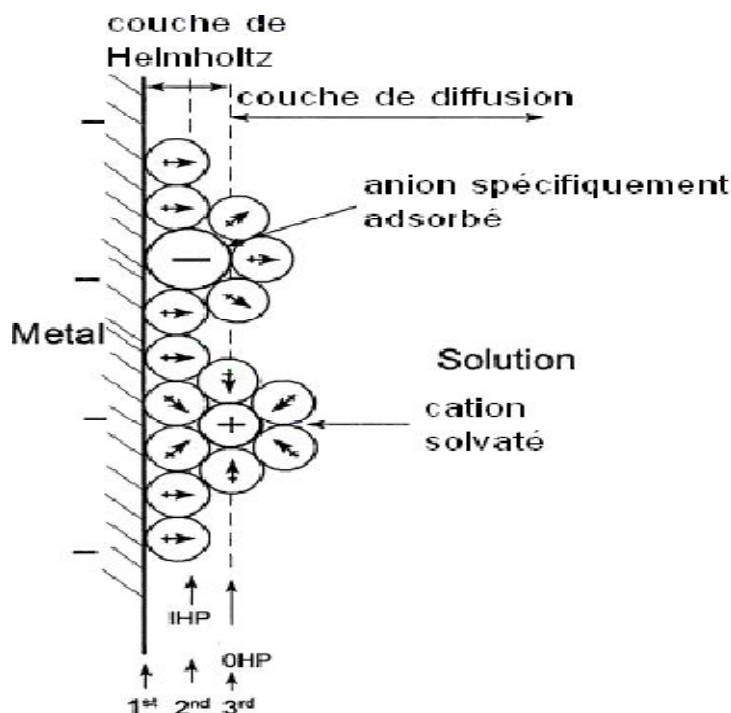


Figure I.2 : Schéma de l'interface électrode-électrolyte.

L'interface électrode -électrolyte est donc le coeur de l'électrochimie. C'est l'endroit où le transfert de charge a lieu, où les gradients de potentiel et de concentration constituent la force d'entraînement à des réactions électrochimiques. L'approche classique de Helmholtz (1874) décrit la double couche électrique d'une interface métal-électrolyte comme un condensateur plat de dimensions moléculaires (Figure I.2). Le premier plan est la surface de métal avec sa charge excessive, les autres plans sont constitués par les ions solvatés à l'approche la plus étroite. Les ions solvatés qui forment le plan externe de Helmholtz (OHP) et qui sont retenus par les forces purement électrostatiques sont principalement des cations solvatés. Tandis que le plan interne de Helmholtz (IHP) est déterminé par les anions spécifiquement adsorbés. La double couche électrochimique est caractérisée par sa grande capacité qui s'étend entre 20 et 50 μFcm^{-2} .

I.1.3 Mécanismes d'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur 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 [3] :

- **Le transfert de masse**

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution.

Trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène :

1. La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ;
2. La diffusion liée au mouvement d'espèces due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la consommation de matière à l'électrode.
3. La convection de la solution (agitations mécanique, thermique...).

- **Le transfert de charge**

Depuis plusieurs décennies une polémique relative au transfert de charge aux électrodes demeure et deux courants se confrontent, le plus ancien datant des années 50. La théorie classique stipule que les ions contenus dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å, considérée comme un condensateur) se dirigent directement sur la surface de l'électrode où ils se désolvent, s'adsorbent et se déchargent. Cette neutralisation peut aussi s'effectuer par l'intermédiaire de plusieurs étapes élémentaires. 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 donner naissance à de 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. L'autre théorie, plus majoritairement retenue, fut développée durant les années 60 par Bockris [4, 5]. Elle précise que l'ion solvaté vient s'absorber sur la surface, et diffuse alors superficiellement sous la forme d'adion vers un site d'incorporation où il se décharge. La plus grande mobilité de l'adion devant celle de l'adatom, renforce le point de vue des partisans de cette théorie plus récente.

Par ailleurs, les transferts de charges s'effectuent le plus fréquemment en plusieurs réactions élémentaires faisant intervenir des espèces intermédiaires. La vitesse globale de décharge est alors déterminée par l'interdépendance de toutes ces réactions élémentaires.

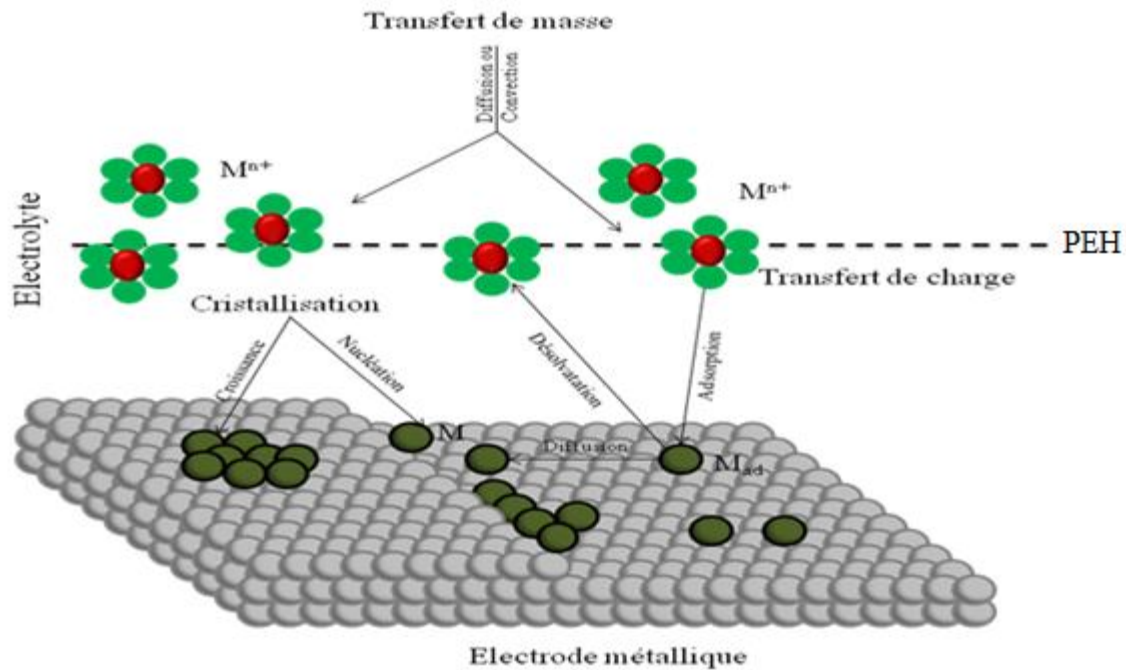


Figure I.3: Transferts de masse et de charge au cours d'une électrolyse [6], PEH est le plan externe de Helmholtz.

• 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.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres) [7].

La croissance d'un dépôt électrolytique implique deux phénomènes: la nucléation et la croissance.

1- La formation de cristaux par un processus appelé nucléation à partir des germes produits sur la surface. Suivant la vitesse de germination, l'étape de nucléation est caractérisée par deux modes de nucléation distinctes:

- Si la vitesse de nucléation est grande, tous les sites de nucléation de la surface sont remplis dès l'application d'un potentiel; on parle alors de nucléation instantanée.
- Si 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.

Si les nucléis formés croissent dans les trois dimensions, on parle d'une nucléation tridimensionnelle. Le nucléi est un cluster de quelques atomes et il peut être considéré comme une semi-sphère.

2- 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.

Les modes de croissance d'un métal sur un substrat dépendent principalement de l'énergie de liaison ψ_{M-S} entre le métal M et le substrat S, par rapport à l'énergie de liaison ψ_{M-M} dans le métal lui-même ainsi que le désaccord paramétrique f (ou désaccord de maille) entre la couche déposée et le substrat défini par la relation (I.5):

$$f = \frac{a_d - a_s}{a_s} \quad (I.5)$$

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

I.2 Principes généraux de la codéposition des métaux

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à la cathode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous des formes ioniques telles qu'ils aient un même potentiel de dépôt lors de l'électrolyse. Ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments. La valeur des potentiels standards d'oxydoréduction des ions simple pris dans les conditions standards, E^0 , donne une indication sur la facilité de la codéposition de ces éléments, les métaux dont les potentiels d'équilibres sont proches seront codéposés plus facilement que ceux dont les potentiels sont éloignés. Pour rapprocher les potentiels, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant ou d'additifs pour minimiser le pouvoir oxydant de l'un des couples métalliques considérés ce qui permet le

rapprochement des potentiels d'équilibre des métaux à déposer, en favorisant ainsi la codéposition de l'alliage désiré.

La figure I.4 schématise le processus de codéposition de deux métaux, M_1 et M_2 , ces derniers 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:

$$E_d^{alliage} = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M_1^{n_1^+}] + \eta_1 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln[M_2^{n_2^+}] + \eta_2 \quad (I.6)$$

$$E_{eq}^1 (I = 0) + \eta_1 = E_{eq}^2 (I = 0) + \eta_2 \quad (I.7)$$

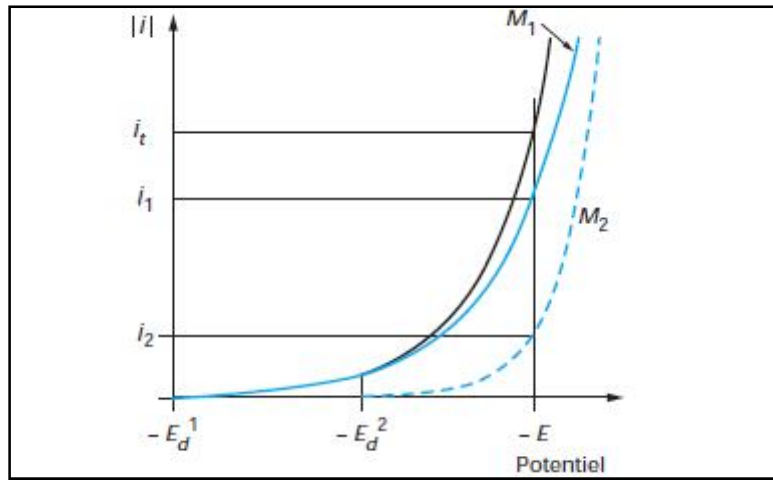


Figure I.4: Courbes de polarisation lors du dépôt d'un alliage composé de deux constituants M_1 et M_2 .

Dans la zone de potentiels entre $E_d^1 (I=0)$ et $E_d^2 (I=0)$, seul le métal M_1 se dépose. La formation du codépôt apparaît lorsque le potentiel est inférieur à $E_d^2 (I=0)$, potentiel de décharge du constituant le plus noble. Au potentiel E , il passe un courant total $i_t = i_1 + i_2$. 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 déposer l'élément M_1 et la fraction du courant $\frac{i_2}{i_1 + i_2}$ sert à déposer l'élément M_2 .

Brenner [8] a classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs des potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition :

- *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 complexants [9-11]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibres éloignés, la codéposition régulière est également possible [12-14].

- *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.

- *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).

- *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.

- *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, le cobalt ou le nickel [15, 16]. Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.3 Cinétique de nucléation

Le mécanisme de nucléation et de croissance peut être obtenu expérimentalement par l'analyse du courant de transition à un potentiel de déposition constant. La formation d'un nucléon stable et sa croissance peuvent être observées directement par le contrôle du courant en fonction du temps [17]. De la forme du courant de transition on peut obtenir des informations sur le mécanisme de nucléation qui a lieu (Figure I. 5). Scharifker et al. [18] ont

développé un modèle théorique (mathématique) qui vise à relier les paramètres cinétiques de la nucléation (densité de nucléation, coefficient de diffusion, taux de nucléation....) au potentiel appliqué qui joue un rôle déterminant dans la cinétique du processus de nucléation [19, 20].

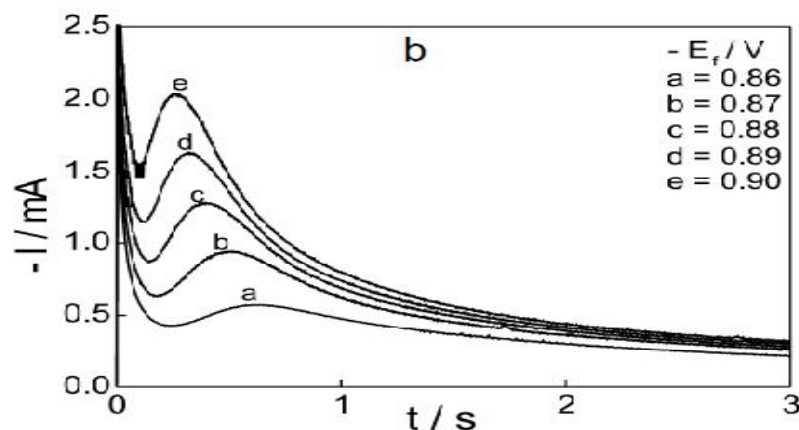


Figure I.5 : Courbes chronoampérométriques relatifs aux dépôts du Co sur le Pt [21].

Pour identifier le mode de nucléation, nous pouvons tracer les courbes qui correspondent aux relations qui relient la densité du courant (i) à $t^{1/2}$ et $t^{3/2}$, pour les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire avant que l'étape de diffusion l'imitant s'établisse (considérons la partie ascendante de la courbe transitoire $t < t_{max}$) (Figure I.6).

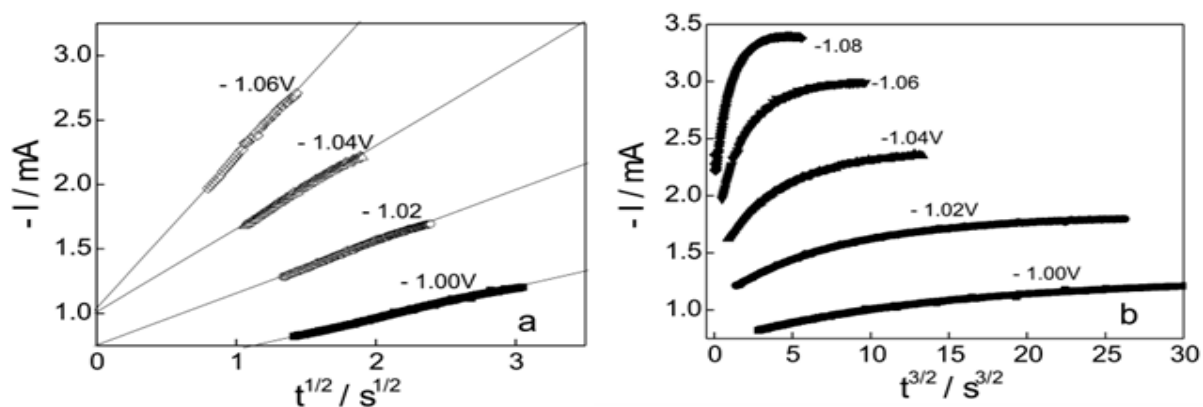


Figure I.6: Dépendance de courant de transition en fonction de $t^{1/2}$ et de $t^{3/2}$ pour les premiers stades de nucléation pour le dépôt du Fe sur le Pt [21].

• $i = f(t^{1/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) instantanée, contrôlée par la diffusion (eq I.8).

$$i = nFD^{3/2}c^{1/2}N_{\infty}kt^{1/2} \quad (I.8)$$

- $i = f(t^{3/2})$ est une droite pour une nucléation tridimensionnelle (3D) progressive, contrôlée par la diffusion (éq I.9).

$$i = nFD^{3/2}c^{1/2}AN_{\infty}k't^{3/2} \quad (I.9)$$

$$\text{Où } k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2} \text{ et } k' = \frac{4}{3}\left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}$$

D est le coefficient de diffusion, nF est la charge molaire des espèces électrodéposés, c la concentration de l'espèce électroactive, ρ la masse volumique du film, M la masse atomique du dépôt, N_{∞} la densité des sites actifs et AN_{∞} la vitesse de nucléation.

Afin de confirmer le type de nucléation, il est commode de mettre les équations des transitoires $i(t)$ sous une forme adimensionnelle, selon le modèle de Scharifker-Hills (Figure I.7).

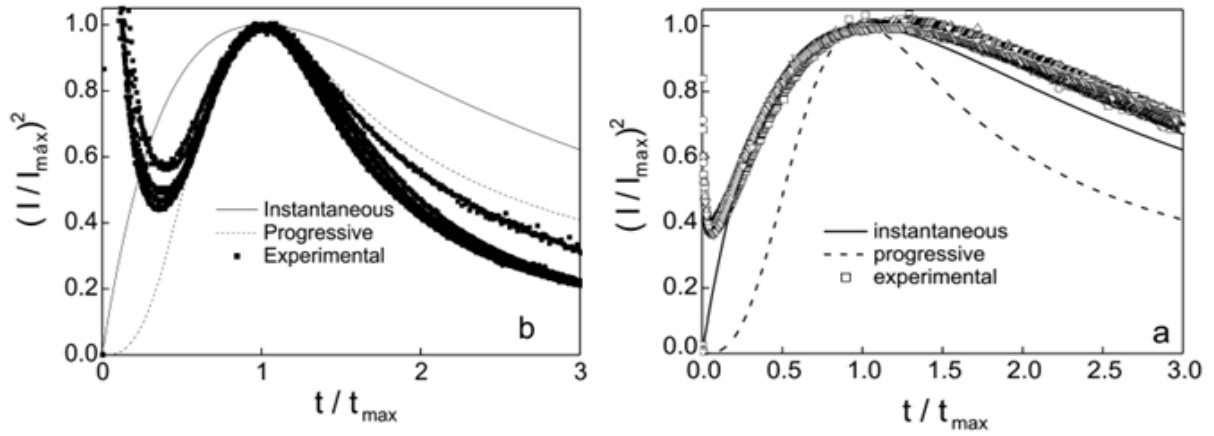


Figure I.7: Comparaisons des courbes chronoampérométriques normalisées avec les courbes théoriques de nucléation progressive et de nucléation instantanée selon le modèle théorique de Scharifker-Hills pour : a) Fe et b) Co sur le Pt [21].

- Ainsi pour une nucléation instantanée :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,9542\left(\frac{t_{\max}}{t}\right)\left\{1 - \exp\left[-1,2564\frac{t}{t_{\max}}\right]\right\}^2 \quad (I.10)$$

- Et pour une nucléation progressive :

$$\left(\frac{i}{i_{\max}}\right)^2 = 1,2254\left(\frac{t_{\max}}{t}\right)\left\{1 - \exp\left[-2,3367\frac{t^2}{t_{\max}^2}\right]\right\}^2 \quad (I.11)$$

Le tracer de $(i/i_{\max})^2$ en fonction de $(t/t_{\max})$ (Figure I.7) permet d'identifier le processus de nucléation mis en jeu lors d'une expérience d'électrodéposition et de définir ses paramètres caractéristiques. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux courbes théoriques décrites précédemment pour une nucléation instantanée ou progressive respectivement.

I.4 Facteurs affectant l'électrodéposition des métaux et des alliages

I.4.1 Facteurs thermodynamiques

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt dépendent essentiellement des divers paramètres, qui déterminent la possibilité de la codéposition de deux ou plusieurs métaux, tels que :

- La nature des métaux à déposer;
- Le potentiel d'équilibre de chacun des métaux dans l'électrolyte donné ;
- La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse ;
- La nature et la composition du bain;
- La concentration relative des ions métalliques dans la solution ;
- Les conditions de dépôt: Le potentiel ou la densité du courant imposé à la cathode, la température d'électrolyse, le pH de la solution, conditions hydrodynamiques (agitation de la solution), la présence des additifs organiques ou minéraux, etc.
- La nature du substrat et son état de surface,

L'effet de chaque paramètre peut être prédit, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire. Il faut noter que pour obtenir un codépôt, il est donc indispensable de rapprocher les potentiels de décharge des métaux, c'est-à-dire :

- Rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux ;
- Accroître la surtension de dépôt du métal le plus électropositif: on peut modifier la cinétique de dépôt du métal en la rendant plus difficile en ayant recours à un agent complexant ;
- Diminuer celle du métal le plus négatif.

I.4.2 Influence des paramètres d'élaboration sur la microstructure

La morphologie de surface peut donc varier en fonction des conditions d'élaboration. Un grand nombre de variables dans le processus de déposition a un effet sur la structure. Ceux-ci incluent la concentration d'ion métallique, les additifs, la densité du courant, la température, l'agitation et la polarisation, comme indiqué dans la figure I.8 [22]. Les flèches dans cette dernière figure indiquent la tendance qu'une augmentation du paramètre donné causera dans la détermination de tailles de grain.

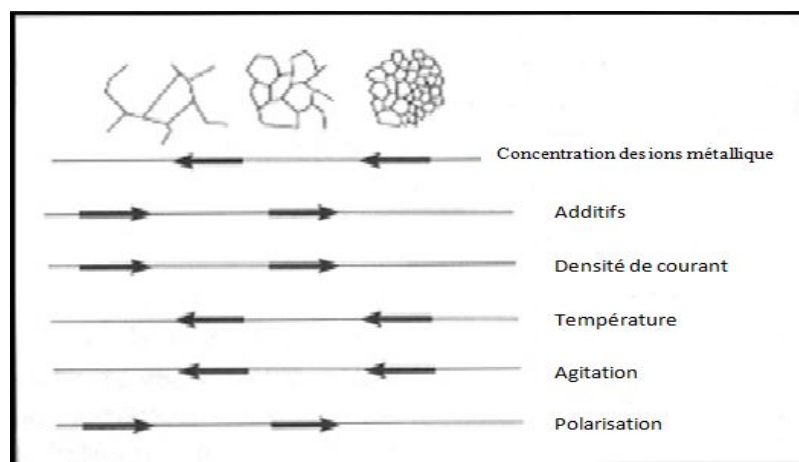


Figure I.8: Relation de structure des dépôts aux conditions opératoires de solutions [22].

I.4.3 Effet des additifs sur l'électrodéposition des métaux et des alliages

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'électrolyse conduit 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. Durant les travaux de développement d'un matériau magnétique performant, de nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de l'ajout de ces composés dans les bains d'électrolyse lors de l'électrodéposition de tous les films magnétiques [23-27]. 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 [25, 26] et les contraintes résiduelles réduites [27-30].

I.5 Type des additifs

Selon leurs effets sur les dépôts, les additifs peuvent être classés en trois catégories: agents mouillants, affineurs-brillanteurs et agents nivelants.

I.5.1. Agents mouillants

L'utilisation de surfactants comme additifs permet de modifier la tension superficielle de la cathode ou bien de nettoyer la surface de la cathode en enlevant les espèces bloquantes (espèces contaminantes organiques, bulles de H_2). Dans le cas où l'additif permet l'évacuation des bulles de gaz, les risques de piqûration et d'incorporation de l'hydrogène sont diminués; ceci permet d'améliorer les propriétés mécaniques du dépôt. L'utilisation de laurylsulfate de sodium (SDS) ou d'acide polyfluorosulfonique permet d'obtenir cet effet [31]. Les surfactants forment un film hydrophobe à la surface de la cathode, ce qui permet de bloquer les ions

hydrophiles [26]. Les ions hydratés sont alors plus facilement réduits à la surface de la cathode.

I.5.2 Affineurs-brillanteurs

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Effectivement, certains affineurs-brillanteurs vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt). Dans d'autres cas, ces affineurs-brillanteurs sont des agents complexants. Les additifs complexants permettent de former un complexe avec l'ion métallique diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de la microstructure. Ce phénomène pourrait être comparé à une inhibition [31]. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [25, 26]. La saccharine, l'acide benzène monosulfonique peuvent être utilisés en tant qu'agent brillanteur [31].

I.5.3 Nivelants

Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de la cathode. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités car les agents nivelants ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt. Dans le cas du nickel par exemple, la coumarine ou la thiourée peuvent être utilisées [31]. Cependant ces additifs peuvent s'incorporer dans le revêtement, ce qui accroît la teneur en impuretés et peut modifier les propriétés du dépôt. Dans le cas des bains de nickel, la saccharine est souvent utilisée afin d'obtenir un affinement des grains. La saccharine agit en créant de nombreux sites de germination à la surface ce qui permet l'affinement des grains. Cependant, l'ajout de saccharine se traduit par une augmentation de la teneur en soufre dans le dépôt [31].

I.6 Electrodeposition des films minces d'alliages Co-Ni

I.6.1 Électrolytes utilisés

Les types d'électrolytes et les additifs utilisés pour la préparation de l'alliage Co-Ni par voie électrochimique ont fait l'objet de plusieurs recherches. Le tableau I.1 rassemble les sels porteurs, les agents tampons et les agents complexants (les additifs), les plus mentionnés dans la littérature [32-37].

Tableau I.1: Composition chimique des différents électrolytes utilisés pour le dépôt de l'alliage Co-Ni [32-37].

	Bain Citrate (mol dm ⁻³)	Bain Sulfamate (mol dm ⁻³)	Bain Acétate (mol dm ⁻³)	Bain Sulfate (mol dm ⁻³)	Bain Chlorure (mol dm ⁻³)	Bain Watt (mol dm ⁻³)
NiSO ₄	1		0.17	0.05		
NiSO ₄ .7H ₂ O				0.20		
Ni-acétate			0.17			
Ni-sulfamate		0.50-1.20				
NiCl ₂			1.25		0.05-0.2	
NiCl ₂ .6H ₂ O					0.7-1	0.84
CoSO ₄	0.02			0.01-0.16		0.09
CoSO ₄ .7H ₂ O				0.007-0.02		
Co-sulfamate		0.044-0.07				
CoCl ₂			0.068		0.01-0.16	
CoCl ₂ .7H ₂ O					0.10-0.40	
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.20					
H ₄ Citrate		0.12				
H ₃ BO ₃		0.35-0.64	0.65	0.40	0.40-0.50	0.40
NaAc		0.5				
Saccharine				0.0075	0.0075	0.0003
Na ₂ SO ₄				0.10-0.70		
NaCl		0.70			0.10-0.70	0.70

I.6.2 Mécanisme de l'électrocristallisation de l'alliage Co-Ni

L'équation de Nernst cité précédemment (eq. I. 2), nous permet de distinguer deux domaines de potentiel (*Figure I.9*) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur à E_{eq} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).

- Lorsque le potentiel appliqué (E) est supérieur à E_{eq} , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (OPD).
- Les potentiels appliqués pour déposer l'alliage Co-Ni sont cathodiques (inférieur à E_{eq}).

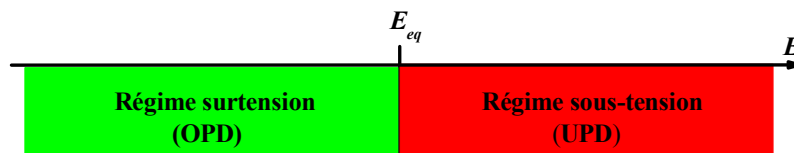


Figure I.9: Schéma des régimes surtension et sous-tension.

Wang et al. [38] 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. 10, 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 [39, 40], où le métal le moins noble (Co) se dépose préalablement [41-43]. C'est le cas, notamment du dépôt d'alliage binaire de métaux du groupe de fer.

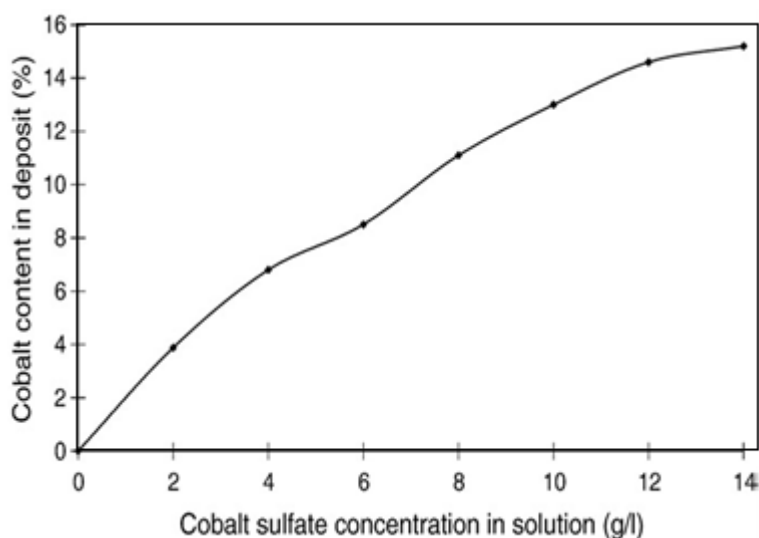


Figure I.10: Variation de la concentration de Co dans le film Co-Ni en fonction de la concentration de Co dans la solution [38].

Selon Bai et al. [44], la capacité d'adsorption de $\text{Co}(\text{OH})^+$ sur la surface de la cathode est supérieure à celle de $\text{Ni}(\text{OH})^+$ 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 [44] :



À la cathode:



Par la force électrostatique à la cathode :



Le renouvellement de OH^- dans l'équation (I. 15) favorise la formation et l'adsorption de $\text{M}(\text{OH})^+$.

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 [28]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni.

I.6.3 Résistance à la corrosion

Bakhit et al. [45] ont réalisé des courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni en variant la quantité de cobalt dans le film de 0 à 45 %, les dépôts obtenus sont testés dans une solution corrosif de 3.5 % NaCl à la température ambiante (Figure I.11). Ces derniers ont trouvé que la composition de l'alliage Co-Ni (17 % en Co) présente une densité de courant de corrosion la plus basse, une résistance de polarisation la plus élevée et expose la vitesse de corrosion la plus faible dans la gamme étudiée.

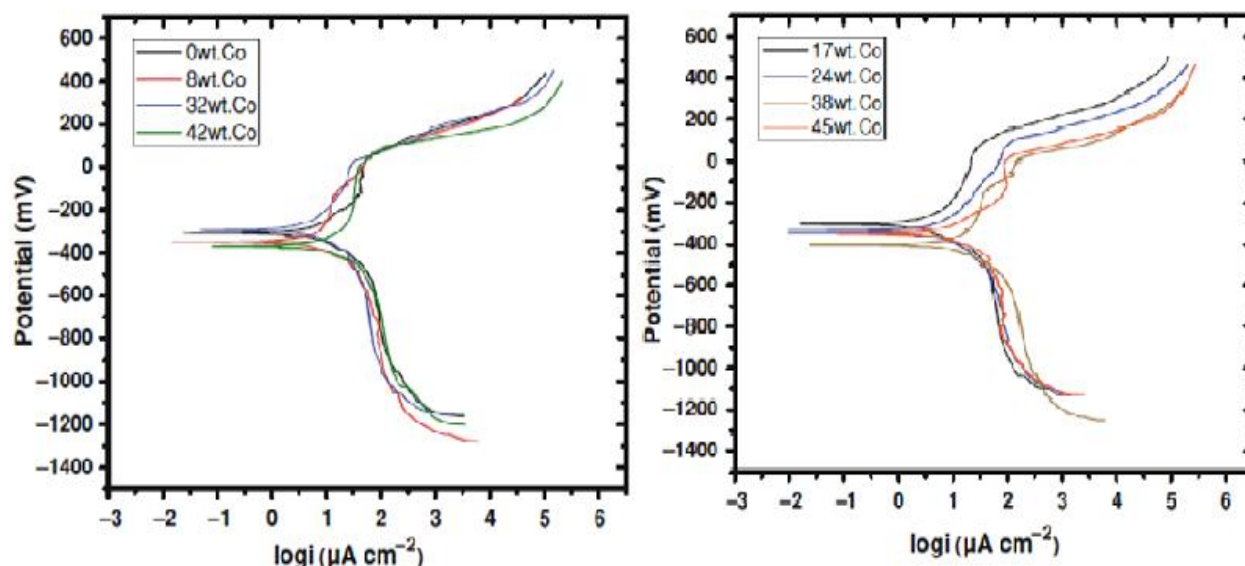


Figure I.11: Courbes de polarisation pour l'alliage Co-Ni [45].

Egalement, Myung et al. [46] ont étudié également la résistance à la corrosion des alliages Ni-Co préparé à partir des bains de chlorure avec différentes concentrations de cobalt comme le montre la figure I.12; la résistance à la corrosion a augmenté légèrement avec l'augmentation du cobalt jusqu'à ce qu'elle atteigne le maximum à 70 % puis elle a diminué brusquement. En effet, les dépôts riches en nickel avec une structure fcc ont une résistance à la corrosion plus élevée que les dépôts riches en cobalt avec une structure hcp.

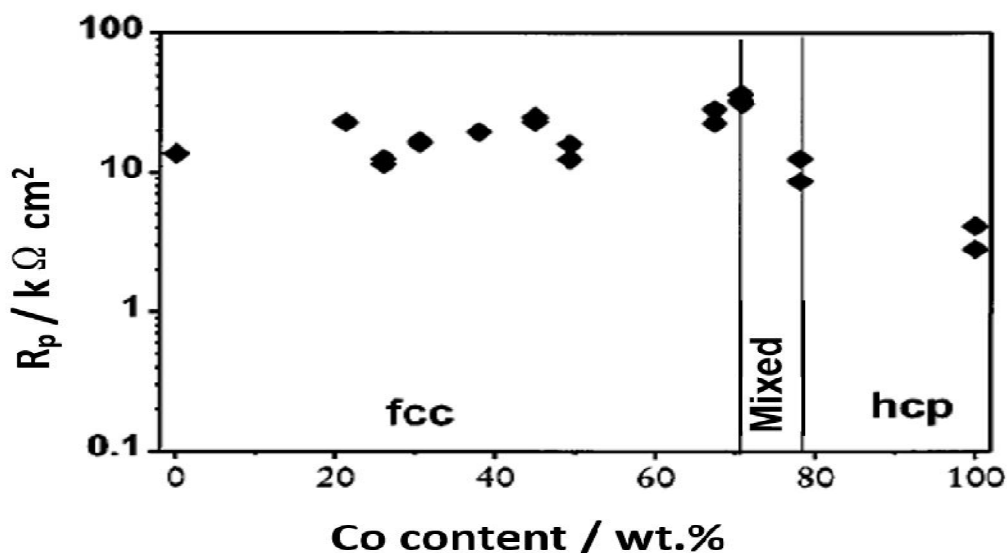


Figure I.12: La résistance à la corrosion de l'alliage Co-Ni testé dans 0.5 M NaCl [46].

D'autre part Hassani et al. [47] ont utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) comme technique électrochimique d'analyse pour montrer que la saccharine fait augmenter la résistance de transfert de charge (Figure I.13).

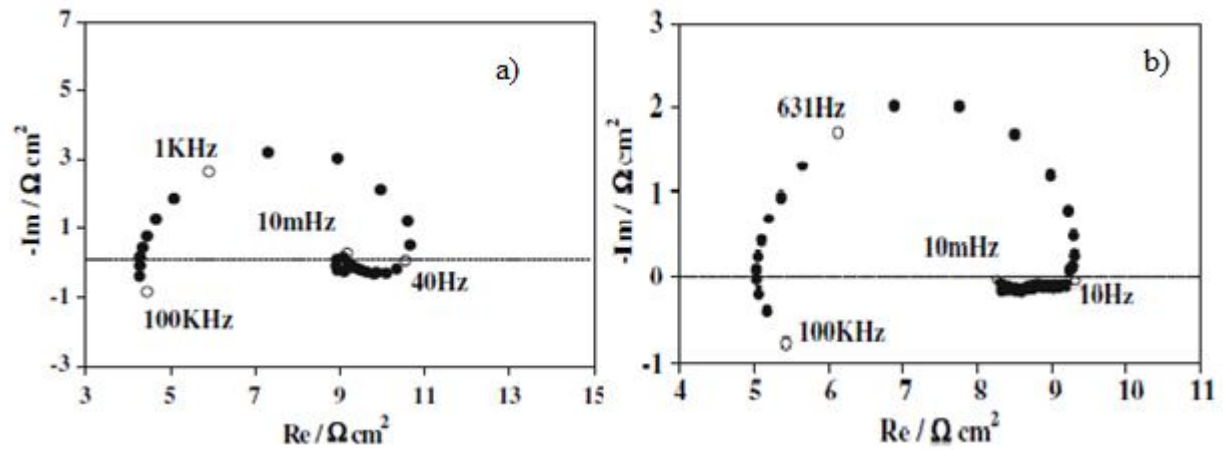


Figure I.13: Représentation de Nyquist du spectre de SIE réalisée lors de l'électrodéposition de l'alliage Co- Ni: a) Sans saccharine b) Avec saccharine [47].

La corrosion des alliages Co-Ni est expliquée par les réactions suivantes [48]:



La formation du film de passivation sur la surface d'électrode comprend les étapes suivantes [49, 50]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni. La dissolution des espèces adsorbées $M(H_2O)_{ads}$ conduit à une augmentation du potentiel dans la région active et le courant anodique [50]:



La dissolution de l'espèce adsorbée conduit à la destruction du film passif.

I.6.3 Structure cristalline de l'alliage Co-Ni

D'après le diagramme de phases binaire de Ni et de Co [51] 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 [52, 53] comme le montre la figure I. 14.

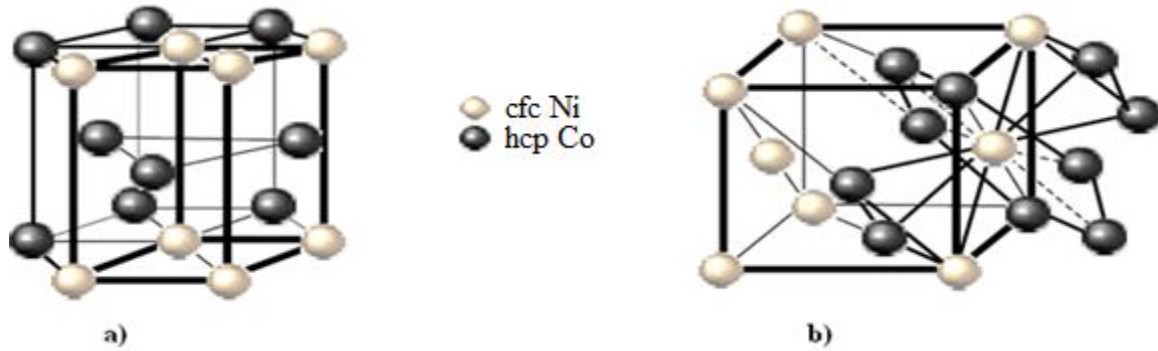


Figure I.14: Structures cristallines de l'alliage Co- Ni : a) Ni cfc est construit dans le Co hcp et b) Co cfc est construit dans le Ni cfc [52, 53].

Selon Wang et al. [41], la texture de l'alliage Co-Ni dépend de la teneur en cobalt et la phase change progressivement de la phase cfc à la phase hcp avec l'augmentation de la teneur en cobalt comme il est montré sur la figure I.15. Une teneur de 66 % en Co présente une structure mixte cfc-hcp. En arrivant à la teneur 81 %, la phase hcp avec les orientations (200), (100) et (101) similaire à celle du cobalt pure est obtenue. Myung et al. [46] ont signalé que la transition de la phase cfc à la phase hcp se produit dans la gamme de 72-78 % en cobalt.

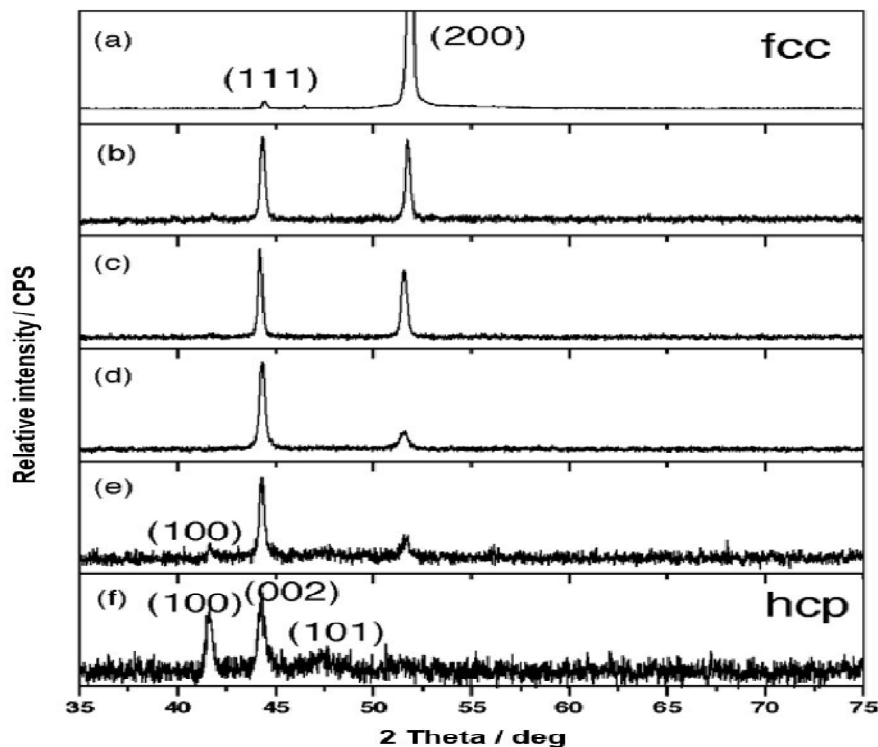


Figure I.15: Texture de l'alliage Co-Ni en fonction de la quantité de cobalt dans le film: a) 0 %, b) 7 %, c) 27 %, d) 49 %, e) 66 et f) 81 % en cobalt [41].

I.6.4 Rôle de la saccharine

La saccharine intervient à la surface de la cathode pour faire évoluer la microstructure des dépôts (agent nivelant, affineur-brillant). Burzyńska et al. [54] ont montré que des croissances sphériques sont clairement visibles sur les surfaces d'alliages obtenus dans les bains qui ne contiennent pas de substances supplémentaires. La présence de saccharine a provoqué un fort nivelage de la surface (Figure I.16).

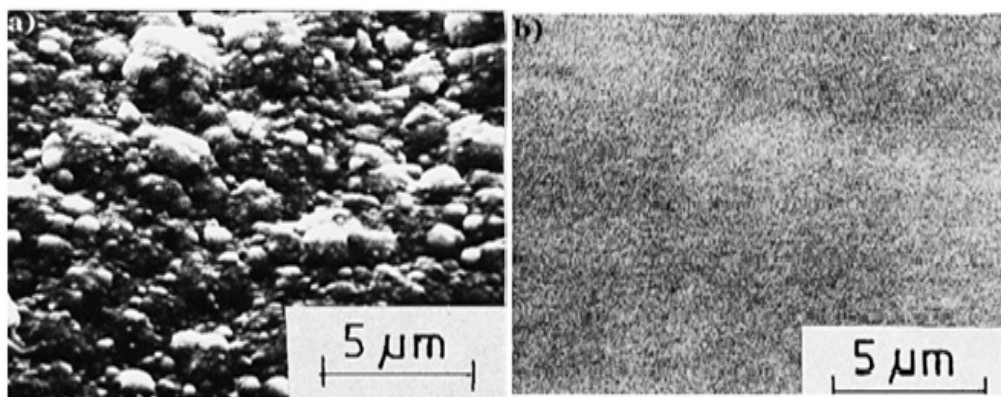


Figure I.16: Influence de la saccharine sur la microstructure de l'alliage Co-Ni: a) Sans saccharine b) En présence de la saccharine [54].

Dans la littérature, Hassani et al. [47] ont montré que l'addition de la saccharine inhibe la croissance pyramidale des grains, réduit la rugosité et produit une surface brillante comme l'indique la figure I. 17. Il apparaîtrait, donc, que le changement de la microstructure d'alliage est le résultat d'une adsorption spécifique des particules de la saccharine sur la surface du substrat, qui mène à la déposition du métal dans les cavités et conduit au nivelage de la surface du substrat.

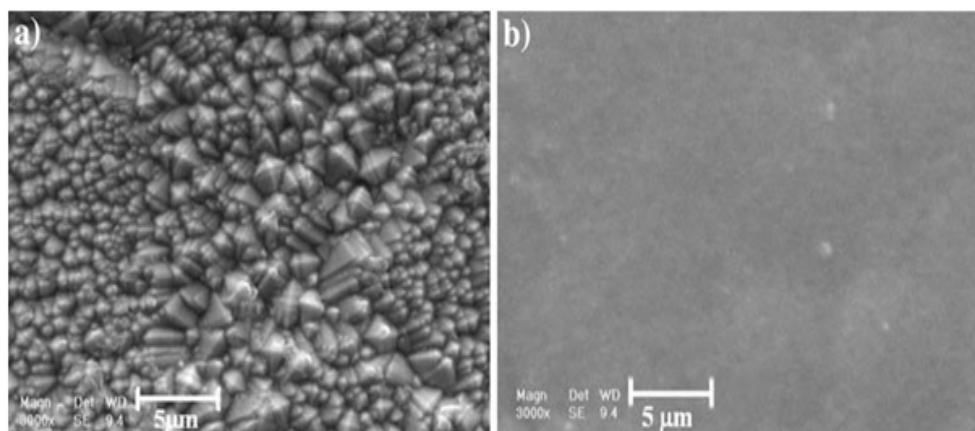


Figure I.17: Images MEB de la surface des couches d'alliage Co-Ni électrodéposées: a) Sans saccharine et b) Avec saccharine [47].

D'autre part Li et al. [55] ont montré que, dans le dépôt de l'alliage Co-Ni obtenu à partir d'électrolyte contenant de la saccharine qu'il existe une certaine quantité d'impuretés de soufre et de carbone (Tableau I.2). Il a été rapporté que ces impuretés rendent la ductilité de l'alliage très faible [56].

Tableau I.2: La quantité de cobalt, de soufre et de carbone obtenus à partir d'électrolyte contenant différentes quantités de la saccharine [55].

La quantité de saccharine (g/l)	3	4	5
Le pourcentage de Co dans l'alliage Co-Ni	8.5	7.4	6.1
La quantité de C (ppm)	250	350	400
La quantité de S (ppm)	450	800	1300

I.7 Conclusion

Dans cette partie nous avons décrit quelques notions d'électrochimie des métaux et nous avons donné les notions nécessaires pour comprendre le mécanisme de l'électrodéposition des métaux sur une électrode. Nous avons également abordé les principaux modes de nucléation et de croissance électrochimique impliqués dans le processus à l'équilibre thermodynamique et en régime cinétique. Egalement, l'effet des additifs sur l'électrodéposition des métaux et des alliages a été abordé.

Aussi, une étude bibliographique concernant les alliages Co-Ni et leur électrodéposition a été abordé, en particulier l'effet de la saccharine de l'alliage sur la codéposition de l'alliage Co-Ni.

Références bibliographiques

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "*Electrochimie. Principes, Méthodes et Applications*", Masson, Paris (1983).
- [2] W. Schmickler, "*Interfacial Electrochemistry*" Oxford University Press, UK (1996).
- [3] J. Amblard, "*Electrocristallisation -Aspects fondamentaux*", Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [4] J. Bockris, G.A. Razumney, "*Fundamental aspects of electrocrystallization*", Plenum press, New-York (1967) p27.
- [5] J. Bockris, B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, 3 (1961) p340.
- [6] F. Lenoir, R. Wiart, Extrait de "*Métaux, Corrosion, Industrie*", 557/558 (1972).
- [7] J.W. Dini, "*Electrodeposition, the materials science of coatings and substrat*", Noyes Publications (1992) p195.
- [8] A. Brenner, "*Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic*", 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [9] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 495 (2000) 19.
- [10] E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 63.
- [11] E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, *Surf. Coat. Technol.* 153 (2002) 261.
- [12] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1752.
- [13] M. Gu, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 4443.
- [14] M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, *J. Alloys. Compd.* 453 (2008) 15.
- [15] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 137.
- [16] E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 29.
- [17] Southampton Electrochemistry Group; "*Instrumental Methods in Electrochemistry*" New York: ellis Horwood (1990).
- [18] B. R. Scharifker, G.J. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [19] J. C. Heyrold, J. J. Metois, *Surf. Sci.* 180 (1987) 647.
- [20] J. L. Bubendorff, E. Beaurepaire, C. Mény, P. Panissod, J.P. Bucher, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 7120.
- [21] Fábio R. Bento and Lucia H. Mascaro *J. Braz. Chem. Soc* 13 (2002) 502.
- [22] M.P. Schlesinger, "*Fundamentals of Electrochemical Deposition*", Wiley, New York (1998).

- [23] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, J. Mater. Res. 13 (1998) 1186.
- [24] E. Thiele, R. Klemm, L. Hollang, C. Holste, N. Schell, H. Natter, R. Hempelmann, Mater. Sci. Eng. A 390 (2005) 42.
- [25] L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.
- [26] T. C. Franklin, Plat. Surf. Finish. 81 (1994) 62.
- [27] E. Chassaing, K. V. Quang, R. Wiart, J. Appl. Electrochem. 16 (1986) 591.
- [28] L.T.de Farias, A. S. Luna, D.C. Baptista do Lago, L. F. de Senna, Mater. Res. 11 (2008) 9.
- [29] S.M.S.I. Dulal, E.A. Charles, S. Roy, J. Appl. Electrochem., 34 (2004) 151.
- [30] F.I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrochim. Acta 56 (2011) 9391.
- [31] P. Benaben, F. Durut, *"Nickelage électrolytique-Caractéristiques"*, Techniques de l'Ingénieur, M1610 (2003).
- [32] C. Fan, D. L. Pyron, Electrochim. Acta, 41 10 (1996) 1713.
- [33] A. Bai, C. C. Hu, Electrochim. Acta, 47 (2002) 3447.
- [34] V.D. Jovic, N. Tosic, M. Stojanovich, J. Electroanal. Chem., 420 (1997) 43.
- [35] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta, 45 (2000) 1733.
- [36] N.V. Myung, K. Nobe, J. Electrochem. Soc., 148 3 (2001) C316.
- [37] A.N. Correia, S.A.S. Machado, J. App. Electrochem. 33 (2003) 367.
- [38] L.Yundong, J. Hui, W. Dong, G. Huiyan, Surf. Coat. Tech 202 (2008) 4952.
- [39] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang, Electrochim Acta 51 (2005) 85.
- [40] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, Appl. Surf. Sci 242 (2005) 326
- [41] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc, 146 (1999) 2886.
- [42] S. Gadad, T. M. Harris, J. Electrochem. Soc, 145 (1998) 3699.
- [43] S. Goldbach, R. de Kermadec, F. Lapicque, J. Appl Electrochem, 30 (2000) 277.
- [44] A. Bai, C. Hu, Electrochim Acta 50 (2005) 1335.
- [45] B. Bakhit, A. Akbari, J. Coat. Technol. Res. 10 (2) (2013) 285.

- [46] N. V. Myung and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) C136.
- [47] S. Hassani, K. Raeissi, M. A. Golozar, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 689.
- [48] K. R. Trethewey, J. Chamberlain, Longman Scientific & Technical, Harlow, England (1995) 75.
- [49] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu, *Scripta Materialia* 55 (2006) 657.
- [50] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3603.
- [51] M. Hansen Editor, *"Constitution of Binary Alloys"*, Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, USA (1958) p. 485.
- [52] C. P. Poole, Jr. Frank, J. Owens, Editors, *Introduction to Nanotechnology*, Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey (2002) p. 78.
- [53] W. Schatt, H. Worch, Editors, *Werkstoffwissenschaft*, 8th edition, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart (1996) p. 39.
- [54] L. Burzyn'ska, E. Rudnik, *Hydrometallurgy* 54 (2000) 133.
- [55] L. Yundong, J. Hui, W. Dong, G. Huiyan, *Surf. Coat. Tech.*, 202 (2008) 4952.
- [56] W.M. Yin, S.H. Whang, R.A. Mirshams, *Acta Mater.* 53 (2005) 383.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés lors de la réalisation de ce travail. Dans la première partie, nous présenterons les méthodes électrochimiques classiques (la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie) qui sont utilisées pour l'élaboration de nos dépôts. La technique de spectroscopie électrochimique d'impédance est employée pour l'étude de l'interface solide/liquide. Les courbes de polarisation sont utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion de nos dépôts. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description de la spectroscopie d'adsorption atomique (SAA), et la spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS). Les épaisseurs des dépôts sont mesurées par un profilomètre. Pour l'étude des propriétés morphologiques et structurales, nous avons utilisé la *microscopie à force atomique* (AFM) et la *microscopie électronique à balayage* (MEB) et la *diffraction des rayons X*, respectivement. Les propriétés magnétiques macroscopiques à température ambiante ont été étudiées à l'aide d'un *magnétomètre à gradient de champ alternatif* (AGFM).

II.1 Montage électrochimique

Le montage utilisé lors de l'électrodéposition de nos dépôts est montré sur la figure II 1.

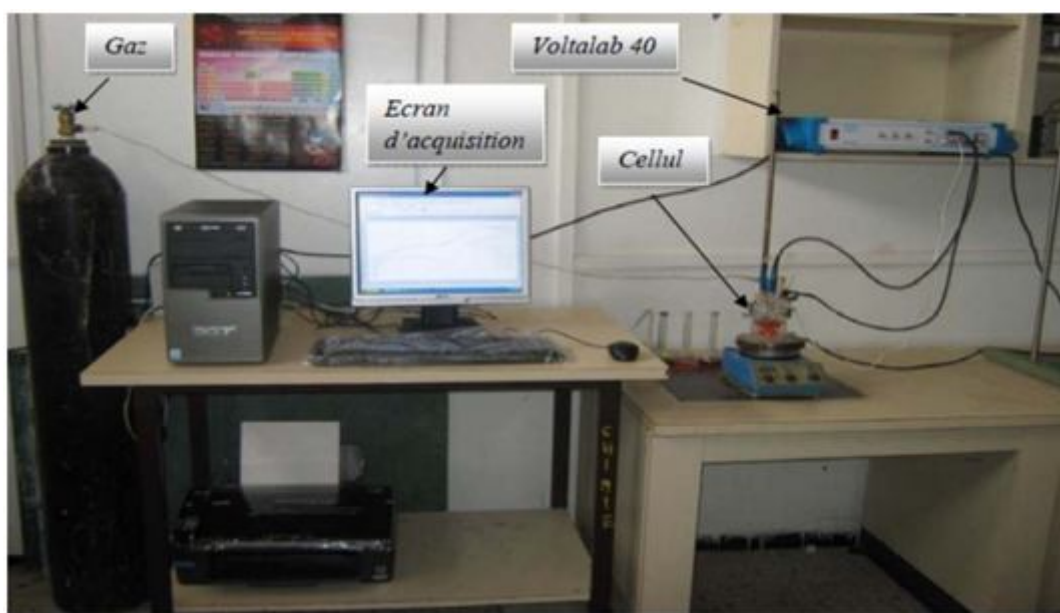


Figure II.1: Montage électrochimique à trois électrodes.

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml munie d'un couvercle de quatre orifices, 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 de potassium (ECS).
- *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'électrode de travail est constituée d'une plaque de silicium comme support sur laquelle est déposé par évaporation sous vide (sputtring) une couche de chrome de 100 nm (couche d'accrochage) suivie par une couche de ruthénium de 50 nm d'épaisseur (couche tampon) comme le montre la figure II.2.

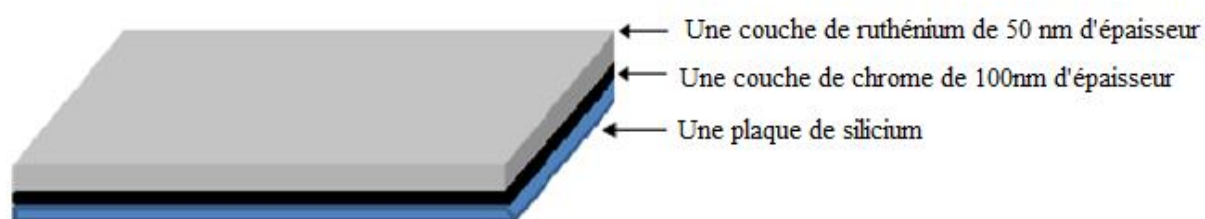


Figure II.2: *Electrode de travail.*

Toute l'étude électrochimique et l'élaboration des films de Co, Ni et des alliages Co-Ni étudiés sont obtenues par un Galvanost-Potentiostat de type Voltalab 40 piloté par un microordinateur.

II.1.1 Préparation des substrats

Chaque électrode de travail a une surface d'environ 0.5 cm^2 , ce substrat subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Après rinçage avec de l'eau bidistillée, les électrodes substrats subissent un lavage dans une solution d'acide nitrique 5-10 % pendant cinq minutes. Enfin, chaque électrode de travail est activée dans une solution d'acide chlorhydrique 30 % pendant une minute. Avant chaque mesure, les substrats sont dégraissés dans l'acétone et l'éthanol par ultrason durant une période d'environ 15 minutes et enfin ils sont bien rincés par l'eau bidistillée.

II.1.2 Bain et conditions d'élaboration des dépôts

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrodéposition tels que le type d'électrolyte (chlorure, sulfate ou Watt), la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, l'additif, l'agitation mécanique, le pH du milieu, la température, le potentiel ou le courant imposé et la nature du substrat.

La saccharine est utilisée comme aditif organique pour réduire les contraintes internes et pour affiner les grains et améliore la qualité du dépôt [1]. L'ajout de l'acide borique (H_3BO_3) joue le rôle d'agent tampon pour limiter l'alcalinisation de la solution au voisinage de la cathode, lieu de la réaction de décharge de l'hydrogène et aussi pour stabiliser le pH interfacial [2]. Dans notre étude, le pH de la solution est fixé à 3.4. Le contrôle du pH se fait par l'addition de l'acide chloridrique ou le KOH. Enfin, le KCl est utilisé comme sel support. Les électrodépôts ont été réalisés sous contrôle potentiostatique.

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 utilisées pour caractériser nos dépôts.

II.2.1 Méthodes électrochimiques

II.2.1.1 Voltamétrie cyclique

Le principe général de la voltampérométrie cyclique consiste à enregistrer le courant traversant l'électrode de travail en fonction du temps lors de l'application lors d'un balayage aller-retour de potentiel. Le courant I mesuré correspond au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts :

$$I = I_c + I_f \quad (\text{II.1})$$

Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé.

Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests. Le courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- La vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite).
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.
- La vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons.

Les courbes $I = f(E)$ (Figure II. 3) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode.

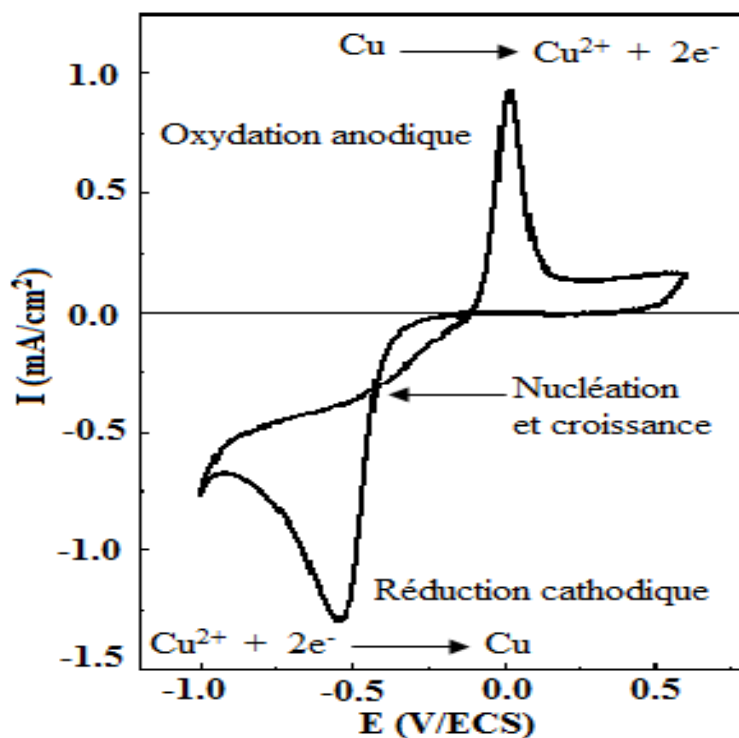


Figure II.3 : Voltampérogramme cyclique relative au dépôt des ions de cuivre sur une électrode de FTO [3].

II.2.1.2 Rendement en courant

L'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés a été déterminé par la technique de la voltammétrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [4] :

$$R_c = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Avec Q_{anod} la quantité d'électricité anodique et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique.

Les quantités d'électricités anodiques et cathodiques pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale $\int I dt$, sachant que le logiciel Voltamaster (logiciel de pilotage de Voltalab 40) peut convertir $i=f(E)$ en $i=f(t)$ (Figure II.4).

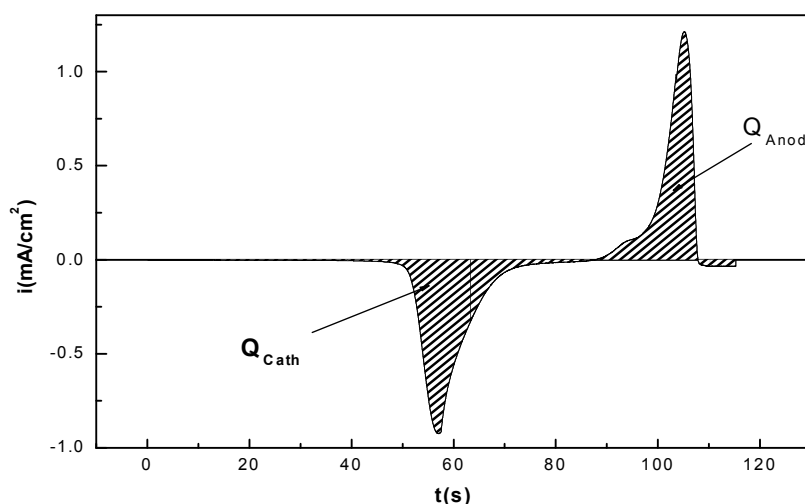


Figure II.4: Voltamogramme $i=f(E)$ convertit en $i=f(t)$.

III.2.1.3 Epaisseur des couches déposées

L'évolution du courant I en fonction du temps effectué à un potentiel constant permet la réduction du métal souhaité. Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $i = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration la quantité de charges Q qui traverse la cellule et de calculer l'épaisseur du dépôt :

$$Q = \int_0^t Idt \quad (\text{II.3})$$

Considérons la réaction de réduction suivante :



D'après la loi de Faraday, la quantité de charges s'exprime par :

$$Q = znF \quad (\text{II.5})$$

Où z nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée, n nombre de moles réduites au cours de la réaction et F constante de Faraday.

Le paramètre n peut également s'écrire de manière suivante :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho A e}{M} \quad (\text{I.6})$$

Où m est la masse déposée (g), M la masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ρ la masse volumique ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), V le volume (cm^3), A la surface de déposition (cm^2) et e l'épaisseur du dépôt (cm).

De l'équation III.5 et l'équation III.6 on obtient :

$$Q = \frac{z\rho A F e}{M} \quad (\text{II.7})$$

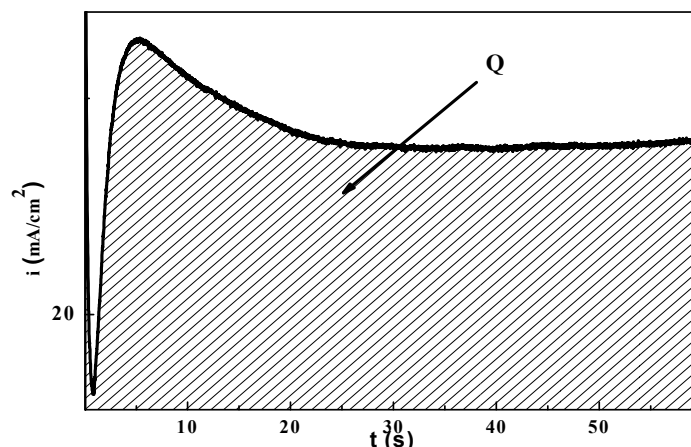


Figure II.5: $i = f(t)$ permet de calculer la quantité de charges (Q) par intégration.

De cette dernière équation on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur :

$$e = \frac{QM}{nSF\rho} \quad (\text{II.8})$$

Il est à noter que ces équations sont valables en supposant un rendement faradique de 100 % pour la réaction III.4. En considérant que seul l'alliage Co-Ni se dépose au potentiel appliqué (absence des réactions parasites, d'hydroxydes et d'impuretés), il s'agit donc d'épaisseur théorique.

II.2.1.4 Chronoampérométrie

En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue du potentiel d'électrode rend complexe l'interprétation des réponses $i = f(t)$. Il apparaît donc plus simple d'opérer en fixant l'une des deux grandeurs, soit le potentiel E , soit l'intensité de la densité de courant i . Dans le premier cas, à potentiel fixe, la variation $i = f(t)$ de la densité du courant conduit à la mise en œuvre de la technique appelée chronoampérométrie. Ainsi, lorsque la surtension η est suffisamment élevée, $i = f(t)$ s'exprime de manière simple selon la relation dite de Cottrell [5]:

$$i = nFAc (D/\pi t)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Où i est la densité du courant appliqué (A.cm^2), n est le nombre des électrons mis en jeu, c est la concentration volumique initiale en ions actifs dans la solution, A est la surface de l'électrode (cm^2), F est la constante de Faraday (96500 C) et D est le coefficient de diffusion.

La courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (Figure II.6) comprend en général trois zones distinctes [6, 7] :

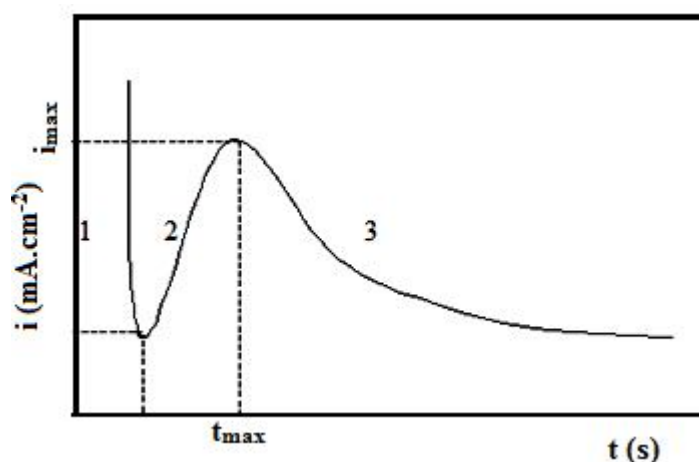


Figure II.6: Schéma typique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

- La zone 1 : appelée zone d'induction, elle correspond au début de la nucléation, les germes se forment sur les sites actifs de la surface, appelés encore les centres de nucléation. Dans cette zone, le courant décroît rapidement, ce qui correspond à la charge de la double couche puis commence à croître. A ce stade, les germes se forment les uns indépendamment des autres et les zones de diffusion ne se recouvrent pas.
- La zone 2 : correspond à une croissance des germes traduit par une augmentation de courant jusqu'à une valeur maximale. Dans cette zone les deux phénomènes opposés de recouvrement et non recouvrement des zones de diffusion peuvent avoir lieu.
- La zone 3 : lors de la croissance des cristallites, les zones de diffusion s'étendent ce qui conduit à un régime de diffusion qui limite le processus et le courant décroît selon l'équation de Cottrell (citée précédemment).

II.2.1.5 Techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie du solide et des matériaux. Elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques qui se produisent aux interfaces électrode-solution. La spectroscopie d'impédance électrochimique peut nous donner des renseignements sur les différents phénomènes électrochimiques tels que le comportement anodique des métaux, la résistance à la corrosion, les électrodes modifiées par un film de polymère redox. Elle permet l'étude des électrolytes solides et l'estimation de l'état de charge des piles et des accumulateurs.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{II.10})$$

Ici, $|\Delta E|$ désigne l'amplitude et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (\text{II.11})$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (Figure II.7).

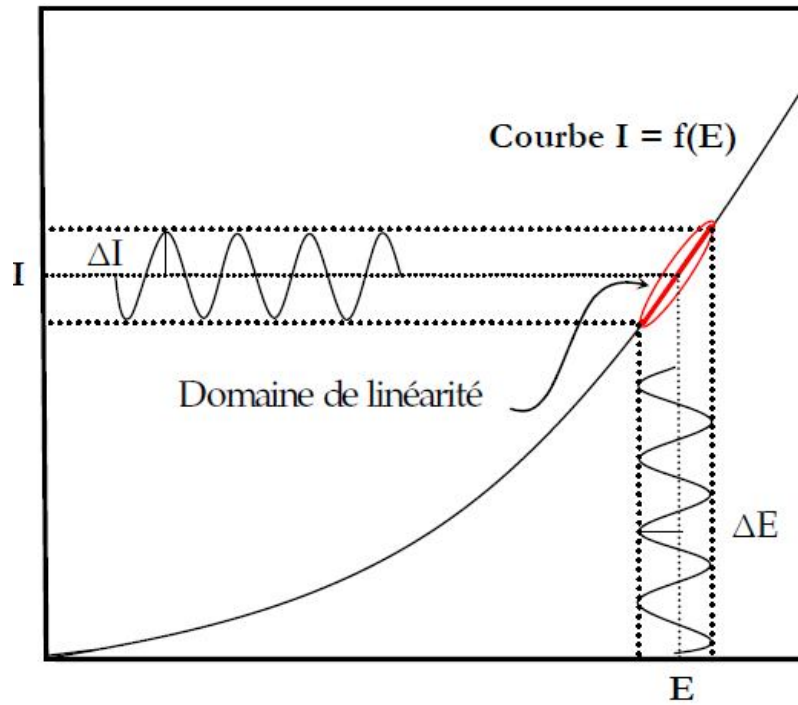


Figure II.7: Représentation d'un cycle de Lissajous.

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (\text{II.12})$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist).

A l'interface électrode/solution, le passage du courant peut s'effectuer suivant deux voies :

- La production d'une réaction électrochimique par transfert d'électron à travers l'interface, donnant naissance au courant faradique IF .
- La variation de charge interfaciale, donne naissance à un courant capacitif IC .

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédance électrochimique consiste à modéliser l'impédance du système électrochimique par un circuit électrique équivalent.

• *Transfert de charge*

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique IF et le courant de charge de la double couche IC peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = IF + IC \quad (\text{II.13})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.8) [8,9]. La résistance Re du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée Cd). La résistance de transfert de charges Rt est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

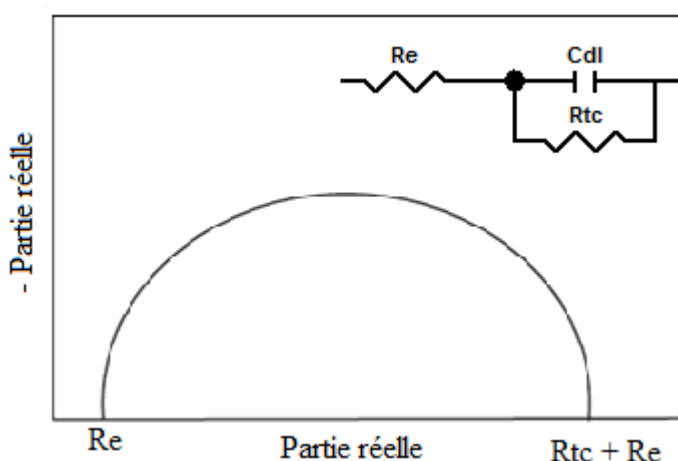


Figure II. 8 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [9].

- Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par résistance de transfert de charge (R_t) et une impédance de diffusion (Warburg impédance, Z_w) parallèle avec une capacité de la double couche (C_{dl}). Le phénomène de diffusion se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg aux basses fréquences. L'extrapolation de la droite à 45° représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe (Figure II.9).

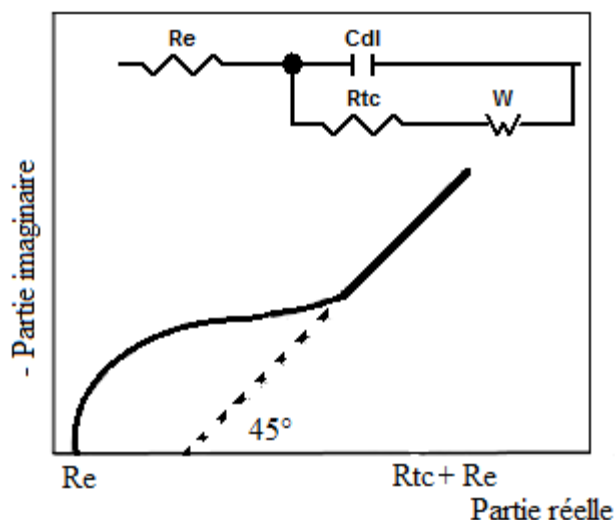


Figure II.9 : Diagramme de Nyquist pour une couche de diffusion d'épaisseur infinie [9].

- Etape d'adsorption

Aux basses fréquences, une étape intermédiaire d'adsorption des espèces a lieu sur la surface de l'électrode substrat. Celle-ci se manifeste par une boucle inductive. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L , en prenant en considération la résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche (Figure II.10).

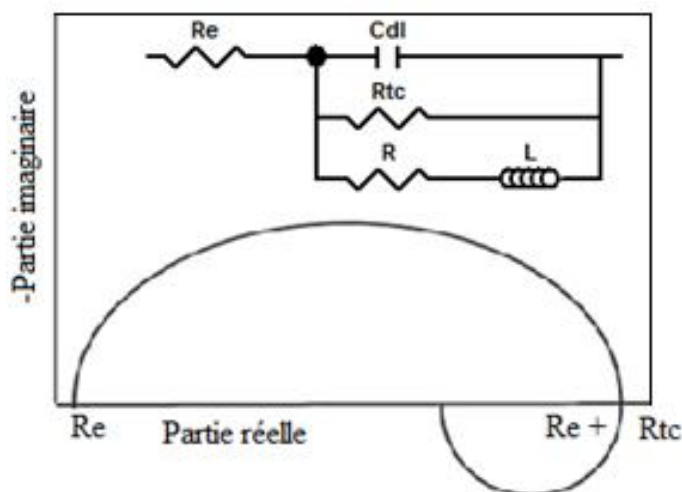


Figure II. 10 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [10].

• *Inhomogénéité de surface*

Il est à noter que dans le cas d'inhomogénéité de la surface, la capacité de la double couche (C_{dl}) est remplacée par un élément à phase constante (CPE). Ce phénomène se manifeste sur le demi-cercle, dans le plan de Nyquist représentant la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche, qui devient aplati [11].

L'élément $\text{---} \overset{C}{\text{---}} \text{---}$ est remplacé par $\text{---} \overset{CPE}{\text{---}} \text{---}$ dans les circuits équivalents. L'impédance d'un CPE est donnée par l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} \times (j\omega)^{-\alpha} \quad (\text{II.14})$$

Z_{CPE} : Impédance d'élément à phase constante; C : Capacité; j : Nombre complexe;

ω : Pulsation; α : Déphasage.

Si α est égal à 1, l'utilisation du CPE n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité.

I.2.1.6 Méthode des droites de Tafel

Cette méthode est utilisée lorsque le système électrochimique est fortement polarisé, c'est-à-dire les portions pour lesquelles les surtensions $\eta \gg 100$ mV (domaine anodique) et $\eta \ll 100$ mV (domaine cathodique).

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité du courant (I) par la relation suivante:

$$I = I_R + I_{OX} = I_0 \left[e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta} - e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta} \right] \quad (\text{II.15})$$

I_0 est le courant d'échange, avec i_a et i_c les densités de courant d'oxydation et de réduction respectivement et η_a et η_c représentent les surtensions anodique et cathodique.

On notera en outre que si la surtension (en valeur absolue) est élevée, l'une des réactions devient négligeable et l'équation II.15 peut être simplifiée. Ainsi, pour une valeur de surtension très négative, η_c , le processus est cathodique et l'équation de *Bulter-Volmer* peut s'écrire :

$$i_c = i_0 e^{-\alpha \frac{nF}{RT} \eta_c} \quad (\text{II.16})$$

Où

$$i_a = -i_0 e^{(1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_a} \quad (\text{II.17})$$

En passant par les logarithmes supérieurs, ces deux dernières relations deviennent :

$$\text{Log}(i_c) = \text{Log}(i_0) - \frac{\alpha.n.F}{3.2.R.T} \eta_c \quad (\text{II.18})$$

Où

$$\text{Log}(i_a) = \text{Log}(i_0) + \frac{(1-\alpha).n.F}{3.2.R.T} \eta_a \quad (\text{II.19})$$

La figure II.11 illustre la relation de Tafel, à partir du moment où une seule réaction intervient (anodique ou cathodique), chaque courbe est une droite correspondant aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion et du courant de corrosion.

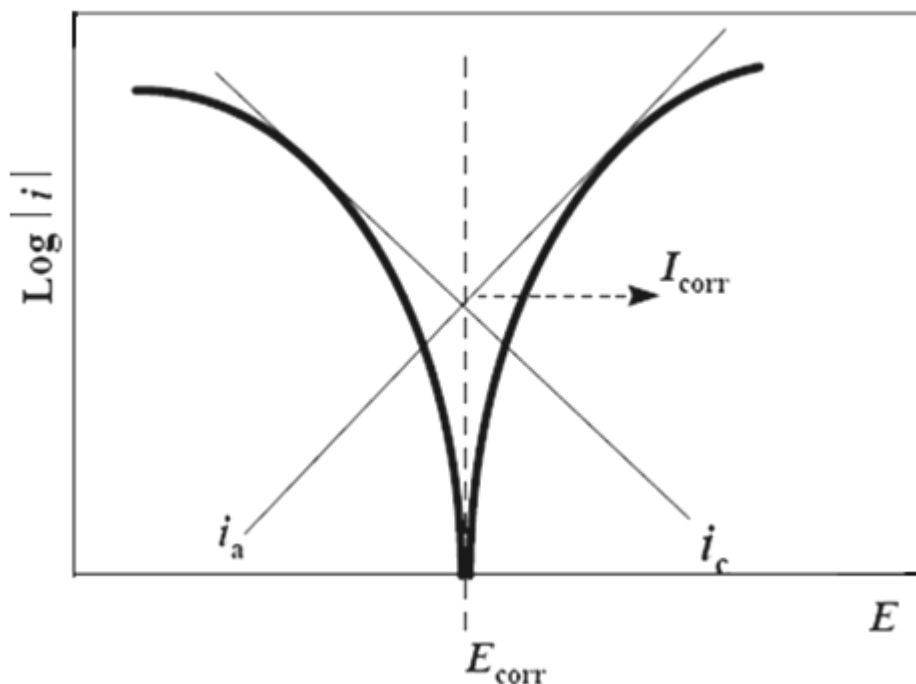


Figure II.11: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.3 Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Le principe de cette méthode consiste à étudier les émissions ou les absorptions de la lumière par l'atome libre, les éléments sous forme d'analytes sont transformés vers l'état d'atome libre dans un dispositif d'atomisation par apport d'énergie thermique. Ces atomes sont capables d'absorber des rayonnements éléments spécifiques. A cette fin, une lampe élément spécifique avec une cathode creuse fabriquée en l'élément destiné à être étudié est introduite sur le chemin de rayonnement d'un spectromètre d'absorption atomique avec le dispositif d'atomisation et un détecteur. En fonction de la concentration de l'élément devant être déterminé dans l'échantillon, une partie de l'intensité des rayonnements de la lampe à cathode creuse est absorbée par les atomes formés. Deux photomultiplicateurs mesurent l'intensité des rayonnements non atténués et des rayonnements après avoir quitté le dispositif d'atomisation pendant la fourniture d'une solution échantillon. La concentration en élément dans l'échantillon peut être calculée à partir de la différence entre les deux intensités.

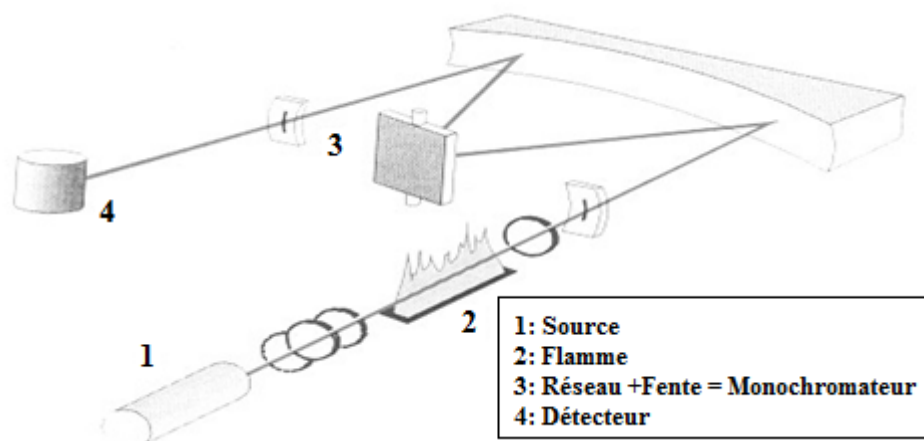


Figure II.12 : Schéma de principe de spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

II.4 Méthodes de caractérisations "ex-situ"

II.4.1 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM) appartient à une famille plus large de techniques d'analyses de surfaces nommées techniques de microscope à champ proche (Scanning Probe Microscopies : SPM). 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. Quatre ans plus tard, Binnig et al. [12], accédaient, grâce à l'adaptation de l'un de ces microscopes, au premier microscope à force atomique.

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.13. 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.

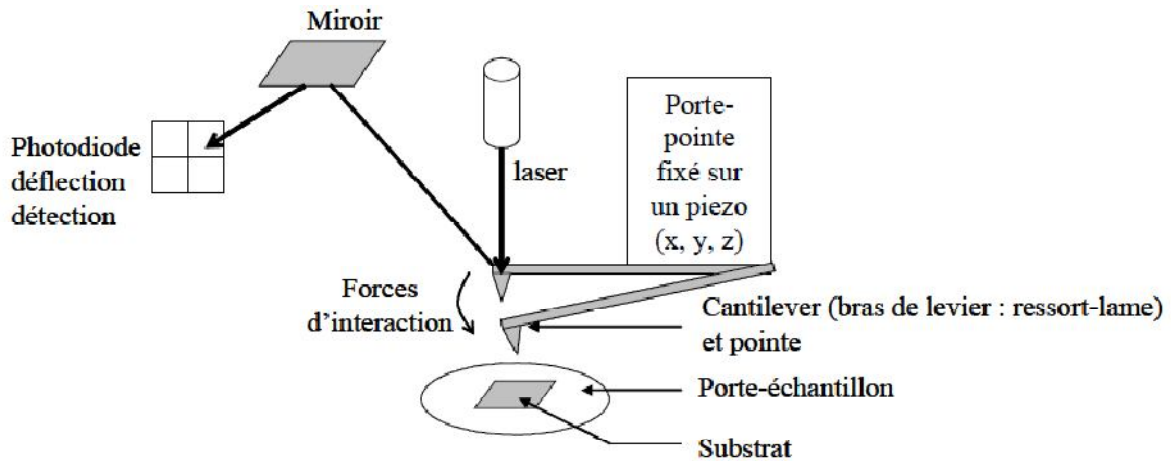


Figure II.13: Principe de mesure de forces d'interaction entre une pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

II.4.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy: SEM) est une technique de microscope électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Le principe de fonctionnement de la microscope électronique à balayage est basé sur un faisceau d'électrons (sonde électronique) balayant la surface de l'échantillon à analyser. La figure II.14 illustre le schéma de principe d'un MEB, où l'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. Pour le MEB, le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons : la métallisation peut s'effectuer par exemple au carbone ou encore à l'or.

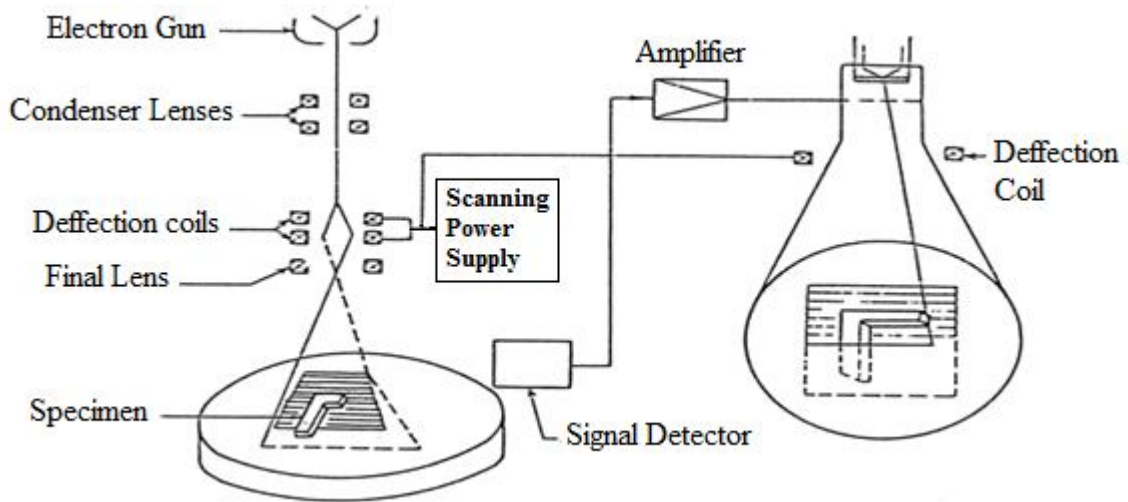


Figure II.14: Schéma général du microscope électronique à balayage.

II.4.3 Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X 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 interatomiques (0.2-2 Å). Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces.

Dans le cas d'un objet diffusant périodiquement on observe une diffusion intense dans des directions discrètes. Cette forme particulière de diffusion est appelée diffraction. Pour qu'il ait diffraction dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. En admettant que la partie irradiée contienne un très grand nombre de cristallites, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présentent au faisceau une famille de plan (hkl) (Figure II.15) donnée sous une incidence θ , compatible avec une réflexion sélective d'ordre n . Ceci est exprimé par la condition de Bragg [13] :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \quad (\text{II.20})$$

Où : λ est la longueur d'onde et n l'ordre de diffraction (n est un nombre entier) et d est la distance interréticulaire.

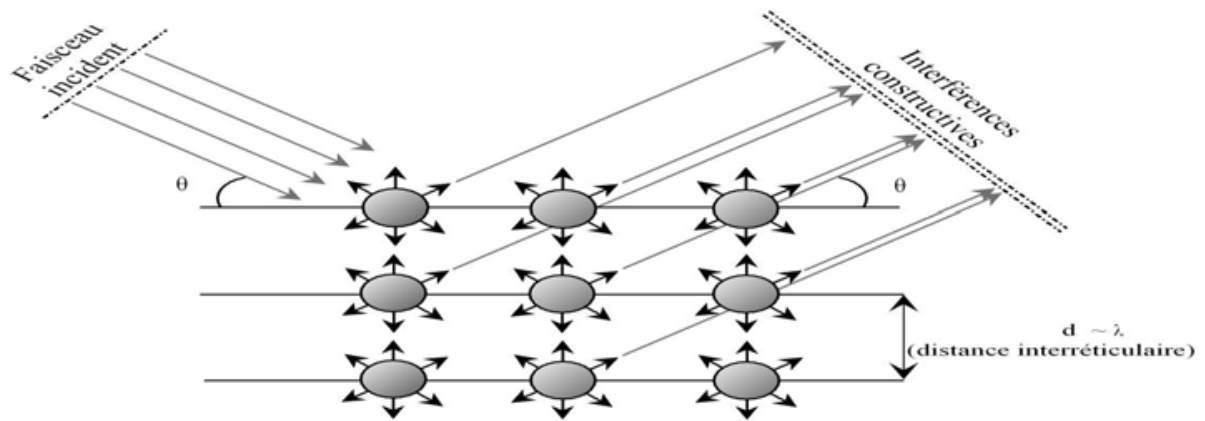


Figure II.12: Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl).

Par cette technique, on peut déterminer la distance interréticulaire et la taille moyenne des cristallites (D) selon l'axe de croissance, suivant la relation classique de Scherrer [14]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II.21})$$

Sachant que θ est l'angle de Bragg, pour la réflexion (hkl) choisie, λ est la longueur d'onde utilisée en Å, β est la largeur angulaire à mi hauteur du pic exprimée en radian.

II.4.4 Caractérisation magnétique

II.4.4.1 Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM)

Le principe de mesure consiste à faire osciller l'échantillon magnétique avec une amplitude A_0 et une fréquence f_0 dans un système de détection constitué par des bobines. La tension induite s'écrit:

$$V = KMA_0f_0 \quad (\text{II.22})$$

Où M est le moment magnétique de l'échantillon et K est une constante.

Le champ magnétique peut être appliqué soit parallèlement, soit perpendiculairement au plan de l'échantillon. L'aimantation d'une substance cristallisée s'oriente préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, appelée direction d'aimantation facile. En appliquant un champ magnétique suivant différentes directions on peut connaître l'axe

d'aimantation facile. Ce comportement magnétique est étudié classiquement par les courbes d'hystérésis.

Le moment magnétique M_s à saturation est calculé à partir de la relation suivante :

$$M_s = \frac{m_s}{n_a \mu_b} \quad (\text{II.23})$$

Où m_s est le moment total déduit de la courbe d'hystérésis, n_a est le nombre d'atome contenu dans l'épaisseur de l'électrodépôt.

$$\mu_b = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

Le nombre d'atomes est évalué en connaissant l'épaisseur du matériau électrodéposés

$$n_a = \frac{e_p \cdot S \cdot \rho \cdot N_A}{M} \quad (\text{II.24})$$

Où e_p est l'épaisseur du film électrodéposé, S est la surface du substrat utilisé, ρ est la masse volumique du métal électrodéposé, N_A est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire du métal électrodéposé.

Les constituants d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) sont les suivants :

- Un électroaimant qui permet de fournir un champ magnétique.
- Un système de bobine permet de produire un gradient de champ alternatif
- Un élément piézoélectrique solidaire par une tige.

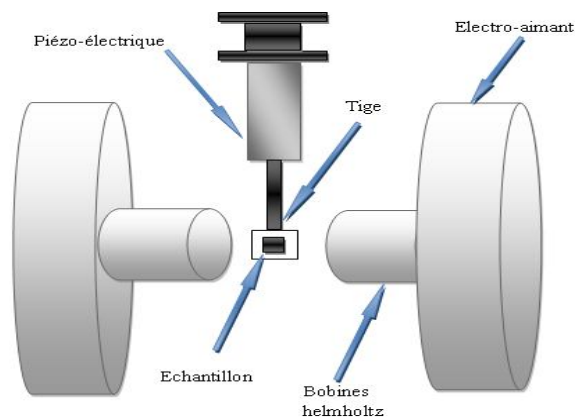


Figure II.16: Principe d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

II.4.4.2 Cycle hystérésis

Lorsqu'un champ magnétique H_a est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible, ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles. Si le champ appliqué H_a dépasse une certaine valeur critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles (Figure II.17).

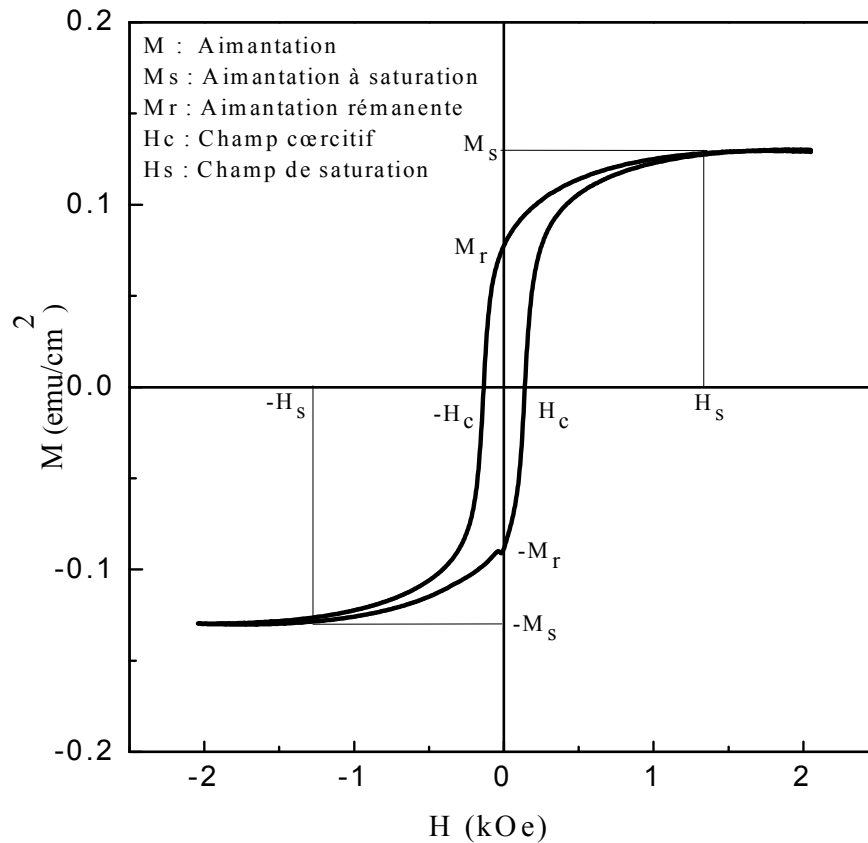


Figure II.17: Cycle d'hystérésis et ses principales grandeurs.

Si le champ appliqué H_a est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation M_s . Tous les moments sont parallèles à H_a . Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ H_a , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente M_r pour $H = 0$. Cette aimantation rémanente M_r ne peut être réduite à une aimantation nulle quand on applique un champ $-H_c$ opposé à l'aimantation. Le champ $-H_c$ nécessaire pour annuler l'aimantation est le *champ coercitif*. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine $(0, H)$; $(H, -H)$; $(-H, H)$ et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de

l'aimantation rémanente M_r , le champ coercitif (H_c) et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation (M_r/M_s). Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau. M_r et H_c sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques.

Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente M_r et un fort champ coercitif H_c . Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques doux possèdent un champ coercitif H_c faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs. Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif H_c ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [15].

II.5 Conclusion

Ce chapitre souligne les conditions d'élaborations et les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail. Les méthodes électrochimiques sont utilisées pour l'étude de processus de nucléation et croissance et pour élaborer nos dépôts. Puis l'analyse chimique est réalisée par spectroscopie d'adsorption atomique (SAA), et par la spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX). Enfin, les méthodes de caractérisations (SIE, DRX, AFM et AGFM) sont utilisées pour caractériser les couches minces de l'alliage Co-Ni électrodeposé par la chronoampérométrie.

Références bibliographiques

- [1] H. Natter, R. Hempelmann, J. Phys. Chem 100 (1996) 19525
- [2] Y. Radé, *Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique*, 10 (1983).
- [3] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Beniaiche, A. Azizi, International Journal of Nanoscience. 12 (2013) 1250038.
- [4] S.M.SI. Dulal, H, J. Yun , C.B. Shin, C.K.Kim, Electrochim. Acta 53 (2007) 934.
- [5] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "*Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*", Oxford University Press, Oxford, (1993) 456.
- [6] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2047.
- [7] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochim. Acta. 51 (2005)
- [8] Y. Surme, A.A. Gurten, E. Bayol et E. Ersoy, J. Alloy Comp., 485 (2009) 98.
- [9] B. Trachli, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Université Ibn Tofail (Maroc), (2001).
- [10] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, Corr. Sci., 38 (1996) 1935.
- [11] P. Zoltowski, J. Electroanal. Chem., 443 (1998) 149.
- [12] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- [13] J. P. Eberhart, "*Analyse structurale et chimique des matériaux*", Dunod, Paris, (1997) 191.
- [14] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray Diffraction*", Second ed., Addison-Wesley, Reading, MA, (1978).
- [15] A. Herpin, "*Théorie du magnétisme*", P.U.F de Paris, France (1968).

Chapitre III

*Etude de l'effet de la composition du bain sur la cinétique et les
propriété des alliages Co-Ni*

Dans ce troisième chapitre on s'intéresse à l'étude proprement dite d'électrodéposition des alliages Co-Ni. Notre étude est basée sur l'effet de la composition du bain en employant trois rapports de concentration ($\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$): (5/1), (1/1) et (1/5). Le comportement électrochimique de nos dépôts ainsi que l'étude de l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés ont été identifiés par la voltamétrie cyclique. La chronoampérométrie a été utilisée pour l'élaboration de nos dépôts. La composition des alliages Co-Ni est obtenue par la spectroscopie d'absorption atomique. L'interface électrode électrolyte est étudiée par l'emploi de la spectroscopie d'impédance électrochimique. La résistance à la corrosion est évaluée par les courbes de polarisation (courbes de Tafel). Enfin, ce chapitre se termine par une étude de la morphologie obtenue par la microscopie à force atomique (AFM).

III.1 Conditions d'élaboration des dépôts

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels comme mentionné dans la partie II. 1. 2. Pour étudier l'influence de la concentration des éléments à déposer nous avons engagé trois rapports de concentration ($\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) : (5/1), (1/1) et (1/5). La composition du bain électrolytique est représentée dans le tableau III.1.

Tableau III.1: La composition chimique du bain électrolytique.

	Co-Ni (1/5)	Co-Ni (1/1)	Co-Ni (5/1)
$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, mol/l	0.02	0.1	0.1
$\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$, mol/l	0.1	0.1	0.02
KCl, mol/l	1	1	1
H_3BO_3 , mol/l	0.5	0.5	0.5

III.2 Etude électrochimique

III.2.1 Voltammétrie cyclique

Comme on a vu dans le chapitre II, la voltammétrie consiste à étudier la variation de la densité de courant en fonction du potentiel; les voltampérogrammes obtenus nous permettent donc de déterminer la gamme du potentiel dans laquelle l'électrodéposition est possible. Nos

premières expériences ont été faites dans le but d'étudier le comportement électrochimique du substrat de ruthénium. L'électrode substrat est testée dans l'électrolyte support (sans les ions de Co^{2+} et Ni^{2+}). Le voltamogramme correspondant (Figure III.2) ne montre aucune réaction dans le domaine de potentiel de 0,9 à -1,4 V.

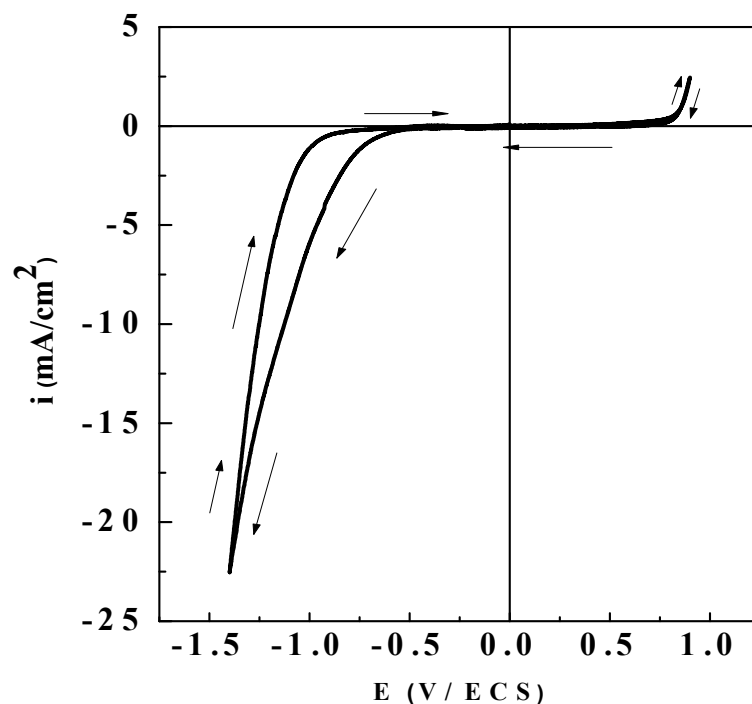


Figure III.2: Voltampérogramme du substrat de Ru plongé dans l'électrolyte support.

On note également qu'en absence des ions de Co^{2+} et de Ni^{2+} dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène qui est inévitable dans les solutions aqueuses et elle commence à partir d'un potentiel d'environ -0.5 V.

Après, l'électrode substrat est plongée dans les bains Co-Ni (5/1), Co-Ni (1/1) et Co-Ni (1/5). Les voltamogrammes correspondants sont représentés sur la figure III.3.

On remarque que l'augmentation de la proportion du Ni dans l'alliage cause un déplacement des branches anodiques vers les potentiels les plus négatives selon l'ordre de composition (5/1), (1/1) et (1/5), respectivement. Les pics cathodiques associés à l'électrolyte contenant les proportions (1/1) et (1/5) sont nettement masquée par le pic de réduction des protons. Pour la composition (5/1), on observe un pic cathodique vers -1,23 V qui est caractéristique du dépôt de notre alliage [1-3]. Une autre caractéristique de ces voltamogrammes est la présence d'un nœud de croisement des branches cathodiques et anodiques ce qui est due aux phénomènes de nucléation et de croissance cristalline [4, 5].

Pour les branches anodiques (associée à la dissolution de la couche d'alliage précédemment formé), les potentiels de pic d'oxydation se déplacent vers les potentiels les plus positif en augmentant la proportion du Ni dans les alliages Co-Ni. Il est clair que la cinétique des réactions cathodiques et anodiques lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est fortement influencée par la composition du bain électrolytique.

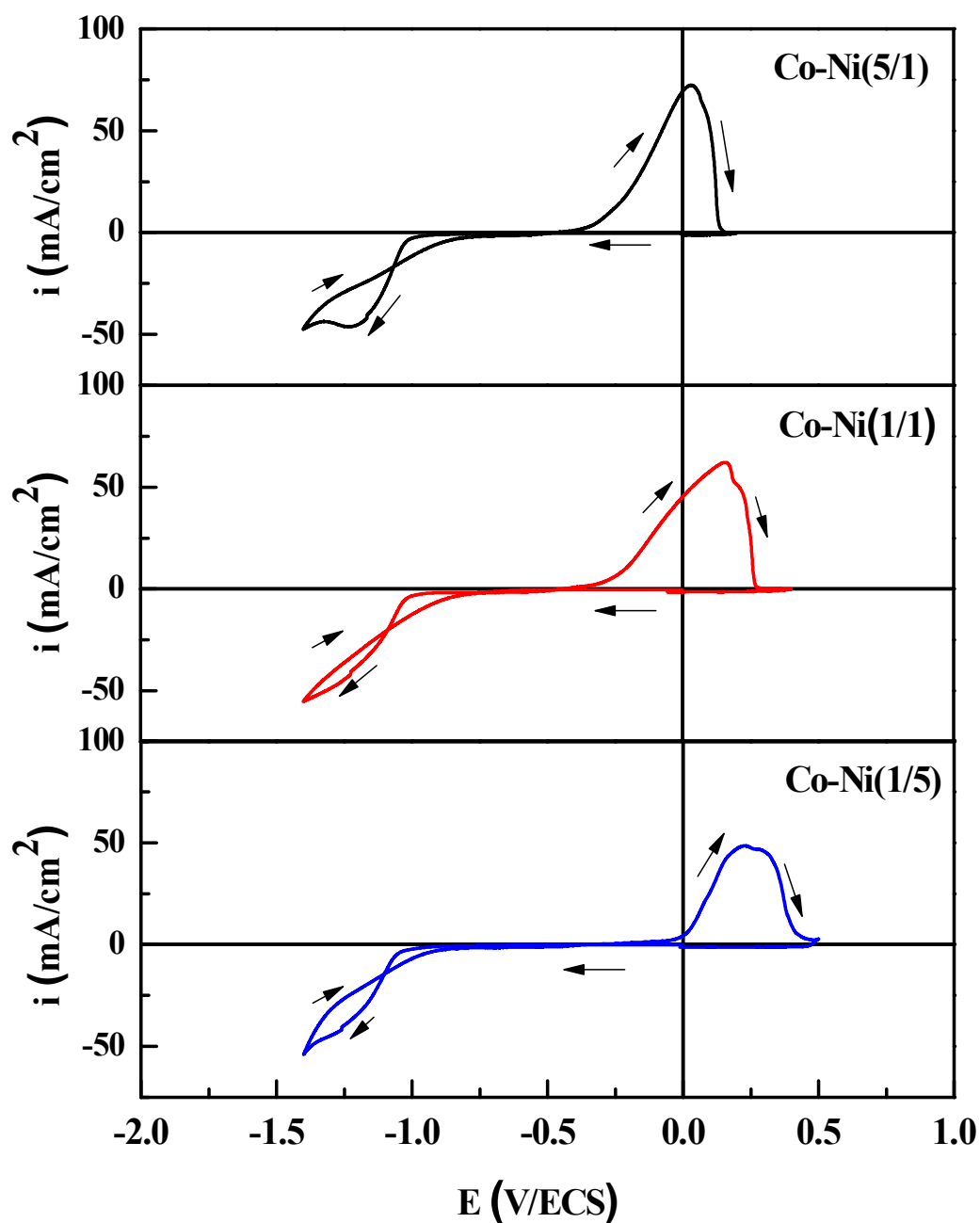


Figure III.3: Voltampérogrammes réalisés à différents rapports de concentration engagée dans la solution électrolyte.

III.2.2 Rendement en courant

Le rendement de la réaction de dépôt est obtenu en effectuant le rapport entre la charge ayant traversé l'électrode lors du dépôt et la charge du pic de dissolution pour des alliages Co-Ni obtenus à différents rapports de concentration. Ces rendements sont calculés par la relation suivante [6]:

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

Avec Q_{anod} la quantité d'électricité anodique et Q_{cath} la quantité d'électricité cathodique.

La figure III.4 représente les rendements obtenus lors du processus de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni. Dans nos conditions expérimentales, le rendement augmente avec la surtension et atteint le maximum, 0.87 à 1.15 V pour (5/1), 0.78 à 1.16 V pour (1/1) et 0.77 à 1.06 V pour (1/5), respectivement avant que le courant dû à l'hydrogène domine [7].

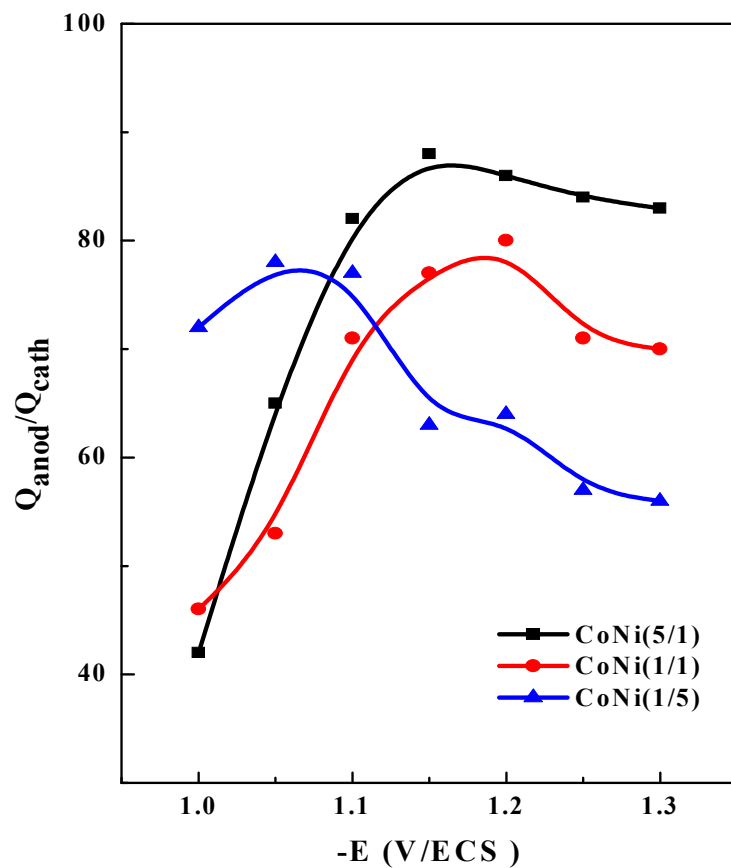


Figure III.4: Rendement en courant lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni.

A faible potentiel, l'évolution du rendement en courant est contrôlée par l'évolution du courant de dépôt de l'alliage. A des potentiels élevés, le courant d'hydrogène devient important, cela influe directement sur le rendement; ces derniers sont faibles à des potentiels plus négatives [7].

Il faut noter ici que les valeurs de ces rendements en courant sont faibles en comparaison avec celles citées dans la littérature [8, 9]. Egalement, il est important de signaler que l'utilisation de la microbalance à quartz permet une séparation ou une mesure *in situ* de la contribution de l'hydrogène.

III.2.3 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour obtenir des informations concernant l'influence de la quantité du cobalt sur le transfert de charge durant le processus de dépôt de l'alliage Co-Ni. L'ensemble des diagrammes d'impédance est tracé avec une amplitude de 10 mV dans un domaine de fréquence entre 60 kHz et 10 mHz en mode potentiostatique à -1.1 V pendant 5 minutes pour les trois compositions. La figure III.5 présente les diagrammes d'impédance tracés dans le plan de Nyquist de l'interface dépôt électrolyte obtenus pour les alliages dans une solution de NaCl 3 %.

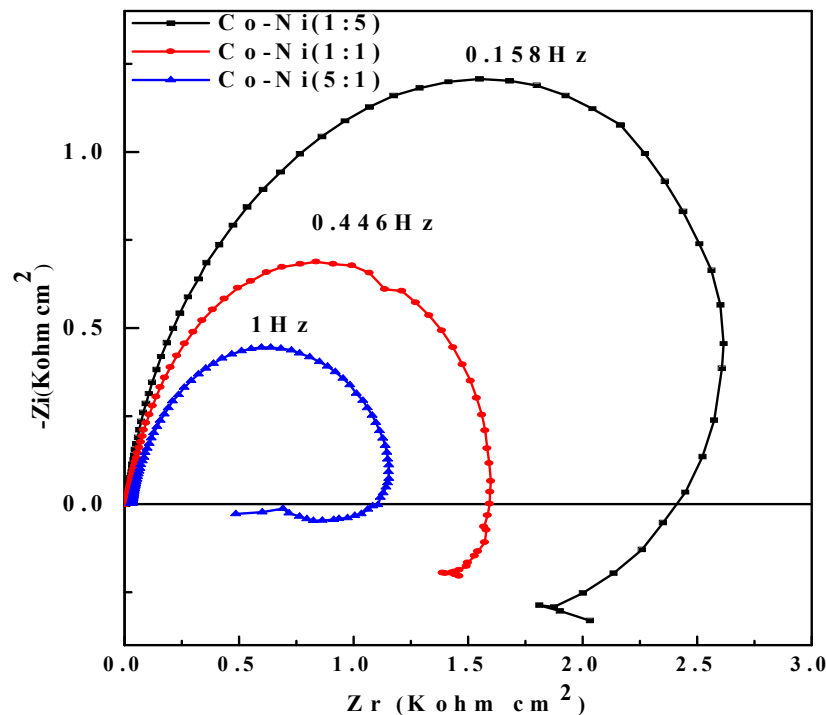


Figure III.5: Représentation de Nyquist de spectre de spectroscopie d'impédance électrochimique réalisée lors de l'électrodéposition de l'alliage Co- Ni.

On note que l'ensemble des diagrammes présente presque la même allure. Cependant, ces graphes sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région des hautes fréquences (HF), les diamètres de ces boucles représentent les résistances de polarisation ou de transfert de charge R_{tc} , et d'une boucle inductive dans les régions des basses fréquences (BF).

Il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'obtenir les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

Dans cet objectif, on a examiné les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist à différentes concentrations en cobalt par le logiciel Zview de Solartron (Scribner Associates.Inc) en employant plusieurs modèles cinétiques des circuits électriques équivalents qui sont appropriés pour l'étude des films minces. La démarche la plus courante dans ce cas est de commencer par modéliser de façon empirique chacune des contributions " *hautes fréquence*" (HF) et " *basse fréquences*" (BF), en suite modéliser les deux parties ensemble par un circuit équivalent général.

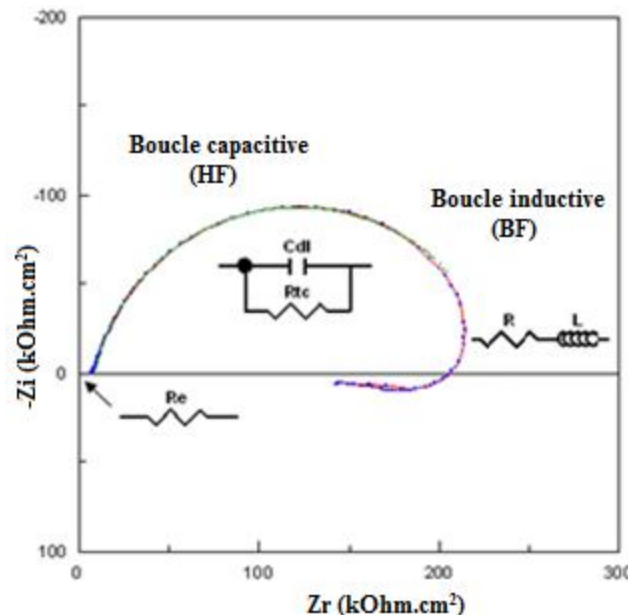


Figure III .6: Modélisation des spectres d'impédance.

- Aux hautes fréquences

L'analyse de ces diagrammes aux hautes fréquences permet d'observer une première boucle capacitive qui correspond à la réponse de l'électrode c'est-à-dire au processus de transfert de charge et à la capacité de la double couche. Les diamètres de ces cercles sont considérés comme les résistances de transfert de charge. Le point d'intersection à haute fréquence entre cette boucle et l'axe des réels est évalué comme résistance d'électrolyte (R_e). Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . On définit ainsi une surtension d'électrode η :

$$\eta = E_I - E_{eq} \quad (III.2)$$

Expérimentalement, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{mesurée}$) qui diffère de cette valeur propre (η) par un terme de la chute ohmique (IR_e), selon l'équation III. 3 :

$$\eta_{mesurée} = \eta + IR_e \quad (III.3)$$

Où R_e est la résistance de la solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence. I est le courant d'électrolyse. Notons que ce terme (IR_e) ne doit pas être considéré comme une surtension d'électrode. Elle est en effet propre à l'électrolyte et aux positions des électrodes.

La capacité de la double couche mesurée correspond à la fréquence maximale dans laquelle la partie imaginaire atteint le maximum dans le plant de Nyquist. Elle est calculée en utilisant la relation suivante :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \times \frac{1}{R_p} \quad (III.4)$$

Où R_p est la résistance de polarisation, f_{max} est la fréquence maximale dans laquelle la partie imaginaire atteint le maximum dans le plant de Nyquist.

Le circuit proposé aux hautes fréquences est constitué donc d'une résistance d'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (R_e). La résistance d'électrolyte est branchée en série avec une capacité de la double couche C_{dc} et une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge branchée en parallèle avec la capacité de la double couche électrique.

• Aux basses fréquences

Aux basses fréquences une étape intermédiaire d'adsorption des espèces a lieu sur la surface de l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive. Elle est modélisée par une inductance L placée en série

avec une résistance noté R_{film} qui représente la résistance du film lors l'adsorption des espèces de l'hydrogène et des composants intermédiaires ($\text{Co}(\text{OH})^+_{\text{ads}}$ et $\text{Ni}(\text{OH})^+_{\text{ads}}$) [10].

Les résultats obtenus à partir des diagrammes d'impédances sont en accord avec le mécanisme de réduction des alliages Co-Ni mentionné dans la littérature [11, 12] :



L'électrodéposition de l'alliage Co-Ni est accompagnée par la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène qui se produit souvent sur la surface de la cathode qui peut être résumé en trois étapes [13]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni.

• *Le circuit équivalent global*

Les deux circuits aux hautes et basses fréquences sont rassemblés dans un seul circuit équivalent comme l'indique la figure III. 7.

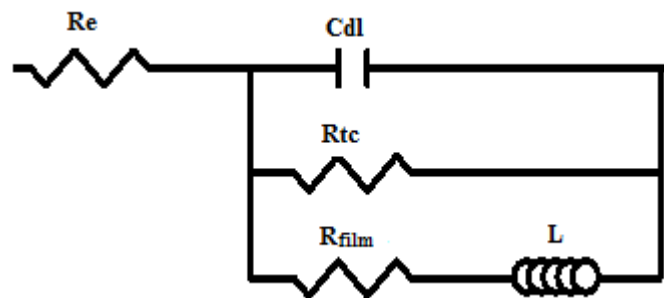


Figure III .7: Circuit électrique équivalent.

Ici la résistance du film (R_{film}) est en série avec l'inductance (L) et les deux sont placés en parallèle avec le circuit composé de la C_{dc} et de la R_{tc} . Ensuite ce circuit est utilisé pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'obtenir les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), de

la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de l'électrolyte (R_e) mesurées aux hautes fréquences ainsi que celles de la résistance du film (R_{film}) et l'inductance (L) mesurées aux basses fréquences sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III. 2: Les valeurs de la résistance de l'électrolyte (R_e), de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et de la capacité de la double couche (C_{dl}).

	R_e (Ohm.cm ²)	R_{tc} (Ohm.cm ²)	C_{dl} (μF cm ⁻²)	R_{film} (Ohm.cm ²)	L (H)
Co-Ni (5/1)	15.82	168	336	770	260
Co-Ni (1/1)	18.10	104	832	802	214
Co-Ni (1/5)	20.36	117	831	811	195

III.3 Analyse de la composition chimique par spectroscopie d'absorption atomique

La composition élémentaire de l'alliage Co-Ni électrodéposé pendant 5 minutes à -1.1 V est obtenue en utilisant l'analyse élémentaire menée par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA); réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Shimadzu. Dans un premier temps, chaque dépôt obtenu est dissous dans 5 cm³ d'acide nitrique (HNO₃). Le concentré obtenu est ensuite dilué avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 25 cm³.

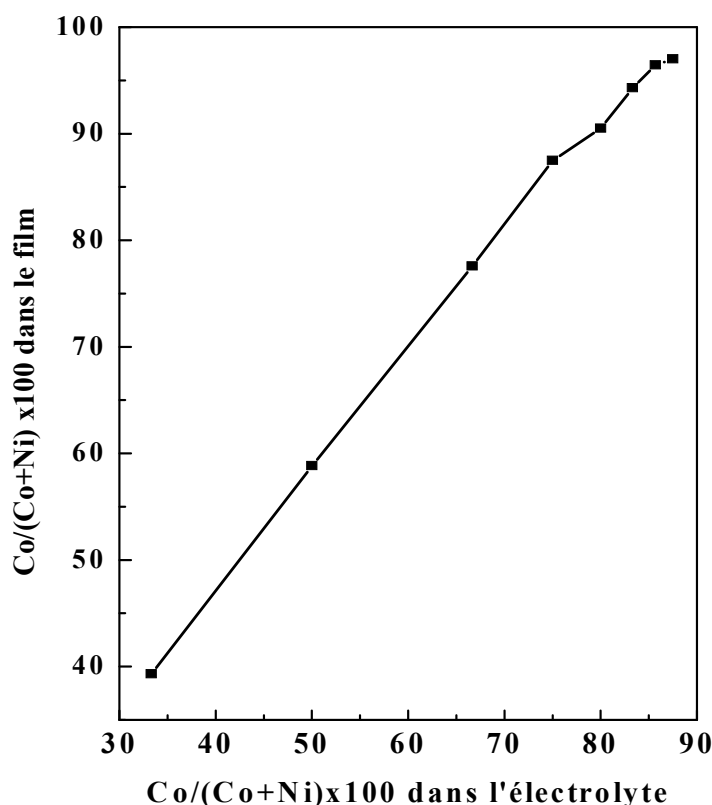


Figure III.8: Variation de la concentration de Co dans le film Co-Ni en fonction de la concentration de Co dans la solution électrolytique.

La figure III.8 montre les pourcentages massiques (%) du Co dans le film de l'alliage Co-Ni en fonction des pourcentages massiques du cobalt dans la solution; seulement la quantité du Co est variable et celle du Ni est maintenue constante. La teneur en Co dans le film augmente de 39,30 à 97,01 % avec l'augmentation du pourcentage Co dans la solution de 33,34 à 87,50 %, respectivement. On remarque aussi que l'augmentation de la teneur en Co dans le film est supérieure à celle dans l'électrolyte. Cette observation expérimentale indique que la codéposition de l'alliage Co-Ni est anormale, où le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni. Ce phénomène a été observé par de nombreux chercheurs [14, 15].

La figure III.9 représente les mesures des compositions élémentaires des couches électrodéposées de l'alliage Co-Ni pour les compositions (5/1), (1/1) et (1/5), électrodéposés aux différents potentiels, en appliquant les potentiels pendant 5 minutes.

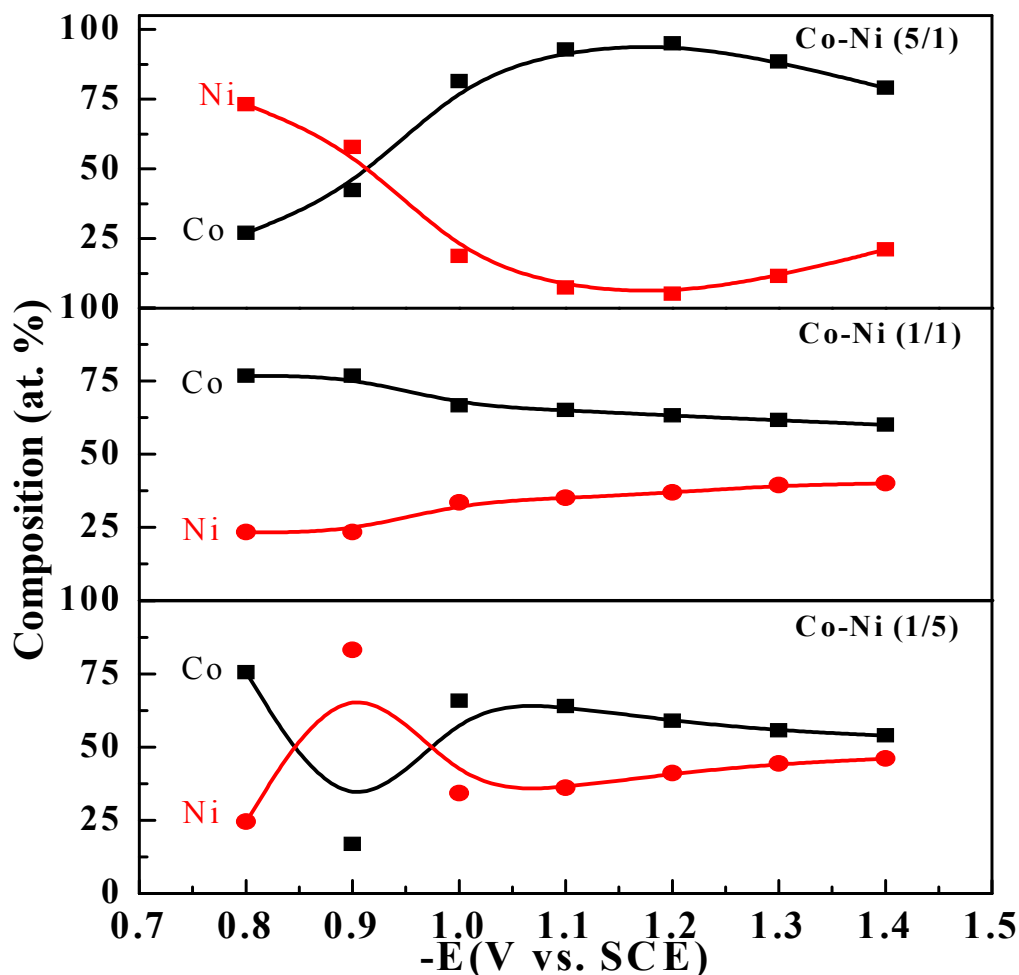


Figure III.9: Composition chimique de l'alliage Co-Ni obtenue par spectroscopie d'absorption atomique à différents potentiels de dépôt.

Pour la composition (5/1) à -0.9 V, le film contient une faible quantité en cobalt (36.88 %) et une quantité importante en nickel (73.12 %). En augmentant le potentiel de dépôt, la quantité de nickel diminue et la quantité de cobalt augmente, en arrivant à -1.1 V le film formé est de composition $\text{Co}_{93}\text{Ni}_7$. Pour obtenir un dépôt riche en cobalt, il faut donc choisir un potentiel dans la région la plus négative ($E < -1.05$ V). Pour la composition (1/1), le film contient une quantité importante en cobalt (75 %) à -0.9 V puis commence à diminuer vers -1.1 V, on obtient la composition $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ et le dépôt reste riche en cobalt dans la gamme du potentiel étudié. Pour la composition (1/5), à -0.9 V l'alliage contient 75 % en Co; cette quantité diminue et l'alliage devient riche en Ni dans la gamme de $-0.94 < E < -1.07$ V. Puis,

le Co domine, en arrivant à -1.1 V il atteint la composition $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ et le dépôt est riche en Co une deuxième fois.

III. 4 Courbes de polarisation (courbes de Tafel)

La figure III.10 représente les courbes de polarisation de l'alliage Co-Ni obtenue pour les compositions (5/1), (1/1) et (1/5) déposés à -1.1 V.

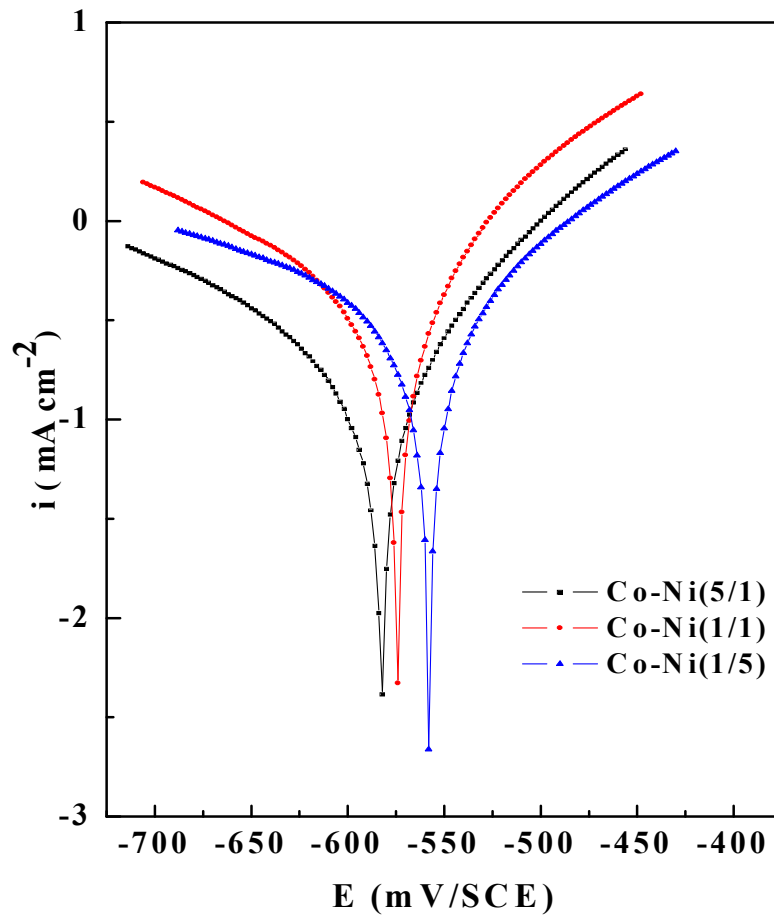


Figure III. 10: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Ni-Co.

Les dépôts obtenus sont utilisés comme électrode de travail testée dans une solution corrosive de NaCl (3 %) à température ambiante; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.3. On remarque que la densité du courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la quantité du cobalt dans le bain. La résistance de polarisation (R_p) de l'alliage Co-Ni est calculée par l'emploi de la relation de Stern-Geary [16]:

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{i_{corr}} \quad [\text{III.12}]$$

Où β_a et β_c sont, respectivement les pentes anodiques et cathodiques de Tafel, i_{corr} est la densité du courant de corrosion. Selon les résultats mentionnés dans le tableau III.3, la résistance de polarisation augmente avec l'augmentation du cobalt dans le bain. Il est à noter que la résistance de corrosion dépend de plusieurs facteurs comme la composition chimique du bain, la composition de la phase, la texture ou l'orientation préférée, la taille des grains, les contraintes internes, la porosité, la morphologie et la rugosité du surface.

Tableau III.3: Représentation des paramètres de corrosion obtenus à partir de ces courbes de polarisation

	E(i=0) mV	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	R_p ohm.cm^2	β_a mV	β_c mV	vitesse $\mu\text{m}/\text{Y}$
Co-Ni (5/1)	-586	70	439.9	99	-250	350.1
Co-Ni (1/1)	-474	128	176.87	110.5	-189.3	804.8
Co-Ni (1/5)	-558	118	213.56	134.4	-244.2	674.0

Selon le diagramme d'équilibre des phases de l'alliage CoNi réalisé à température ambiante, le pourcentage de cobalt dans l'alliage Co-Ni est divisé en trois gammes [17]:

- Si le pourcentage en cobalt est entre 0 et 63 %, l'alliage Co-Ni se compose d'une seule phase solide notée α avec une structure cubique à face centrée (cfc).
- Si le pourcentage en cobalt est entre 63 et 72 %, l'alliage Co-Ni se compose de deux phases notées α et ϵ ; ces deux phases sont stables avec une structure mixte hcp-cfc. C'est le cas de la composition (1/5) et (1/1) où les films formés ayant une composition $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ et $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$, respectivement.
- Si le pourcentage en cobalt est entre 72 et 100 %, l'alliage Co-Ni se compose d'une seule phase solide notée ϵ avec une structure hcp. C'est le cas de la composition (5/1) où le film formé est de composition $\text{Co}_{93}\text{Ni}_7$.

La résistance à la corrosion élevée de la composition (5/1) peut être due à la formation d'une seule phase. En général, une seule phase présente une meilleure résistance à la corrosion en comparaison avec deux ou plusieurs phases suite à l'absence de l'effet galvanique. La corrosion des alliages Co-Ni est expliquée par les réactions suivantes [18]:



La formation du film de passivation sur la surface d'électrode comprend les étapes suivantes [19-21]:



Où M représente les atomes de Co et de Ni. La dissolution des espèces adsorbé $M(H_2O)_{ads}$ cause une augmentation du courant anodique dans la région active du potentiel [21]:



Suite à la dissolution de l'espèce adsorbée, des nouveaux sites apparaissent sur la surface de l'électrode ce qui conduit à la destruction du film passif.

III.5 Etude par microscope à force atomique (AFM)

Les figures III.11 et III.12 présentent des images AFM en 2D et 3D, respectivement, réalisées par un microscope à force atomique de type ASYLUM RESEARCH MFP 3D. L'ensemble des images indiquent une morphologie similaire avec des grains homogènes, et d'ordre nanométrique, distribués uniformément sur la surface du substrat. La surface de dépôt est caractérisée par une structure granulaire régulière et recouvre presque la totalité de la surface du substrat. Egalement, les grains obtenus deviennent de plus en plus fins en diminuant la quantité du cobalt dans l'alliage.

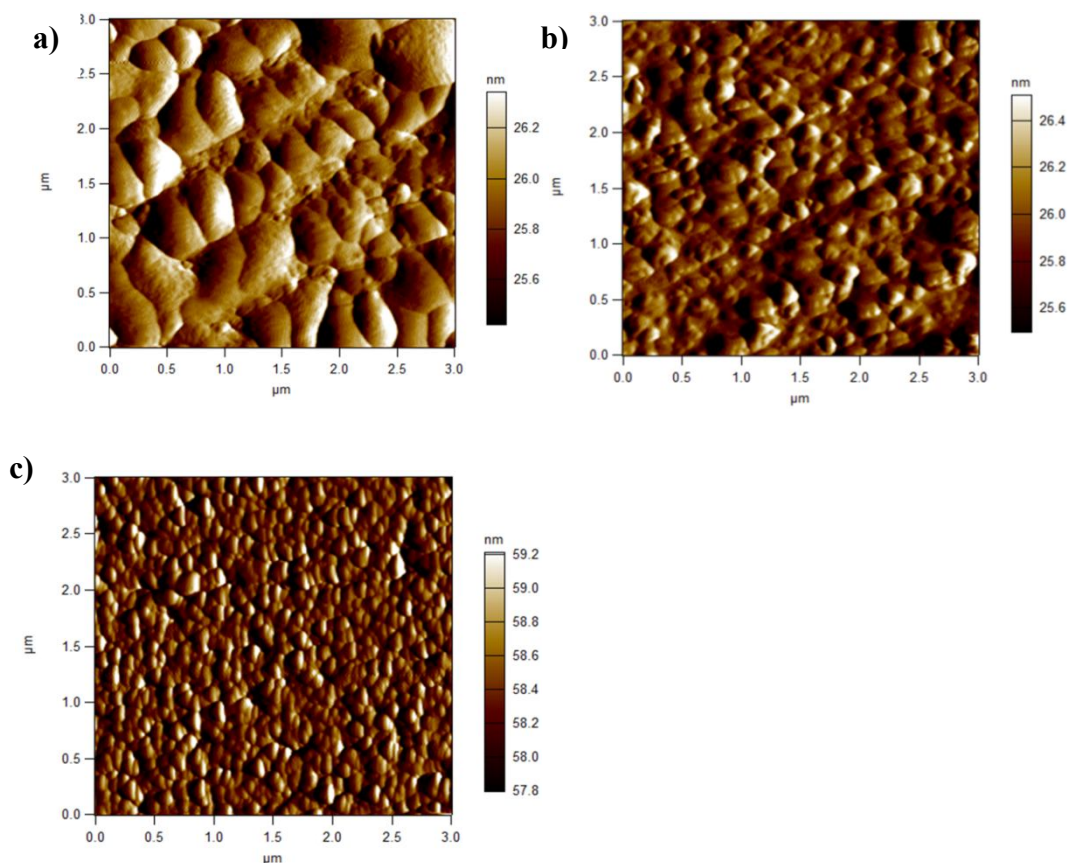


Figure III.11: Images AFM en 2D de la topographie des surfaces des dépôts obtenus à partir de différents bains: a) 5/1, b) 1/1 et c) 1/5.

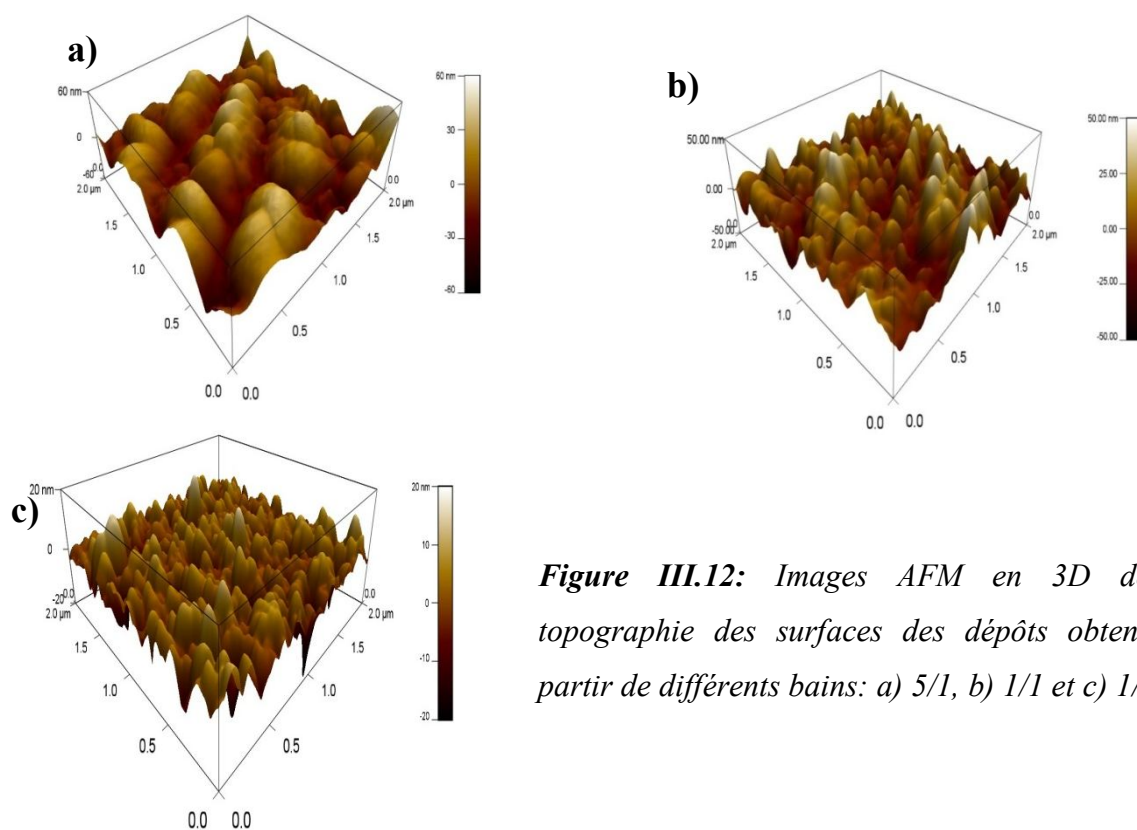


Figure III.12: Images AFM en 3D de la topographie des surfaces des dépôts obtenus à partir de différents bains: a) 5/1, b) 1/1 et c) 1/5.

Les valeurs de la rugosité de surface connues par l'abréviation RMS, en anglais "*Root Mean Square*", sont obtenus des images précédentes (Tableau III.4). On remarque que la rugosité de surface a été influencée significativement par la quantité de cobalt présente dans le dépôt. L'augmentation de la quantité du cobalt dans le dépôt conduit à l'augmentation de la rugosité qui diminue avec la diminution de la taille de grain.

Tableau III.4: Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM des alliages de Co-Ni.

Bains	(5/1) Co-Ni	Co-Ni (1/1)	Co-Ni (1/5)
(RMS) (nm)	18.863	17.397	3.924

III. 6 Caractérisation structurale par diffraction de rayon X

Les essais de diffraction des rayons X sont réalisés sur un diffractomètre D5000 Siemens sur un goniomètre $\theta/2\theta$. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). La figure III.13 rassemble les diagrammes DRX des couches électrodéposées de l'alliage Co-Ni pour les compositions (5/1), (1/1) et (1/5), électrodéposés à -1.1 V pendant 5 minutes. Le diagramme de la composition (5/1) indique que les films de l'alliage Co-Ni ont une structure cristalline marqué par la présence de deux pics, le premier situé à $2\theta = 42,1^\circ$ correspond à la structure hcp avec l'orientation (100) et le deuxième vers $2\theta = 44,3^\circ$ qui correspond à la structure hcp avec l'orientation (002) et en cfc avec l'orientation (111). Cela est en accord avec les résultats obtenus par l'analyse chimique par spectroscopie d'adsorption atomique qui indique que le film est formé majoritairement en Co ($\text{Co}_{93}\text{Ni}_7$) où le pourcentage de Co dans l'alliage Co-Ni (5/1) est entre 72 et 100 %. Selon le diagramme d'équilibre des phases de l'alliage Co-Ni, il existe seulement la structure hcp pour cette composition. Pour les compositions (1/1) et (1/5), on remarque la présence de deux pics, le premier vers $2\theta = 44,3^\circ$ qui correspond à la structure hcp avec l'orientation (002) et / ou la structure cfc avec l'orientation (111). Le deuxième pic vers $2\theta = 51^\circ$ qui correspond à la structure cfc avec l'orientation (200) où les films ont des compositions $\text{Co}_{64}\text{Ni}_{36}$ et $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ pour (1/5) et (1/1) respectivement. En accord avec le diagramme de phases où il existe une structure mixte hcp-cfc.

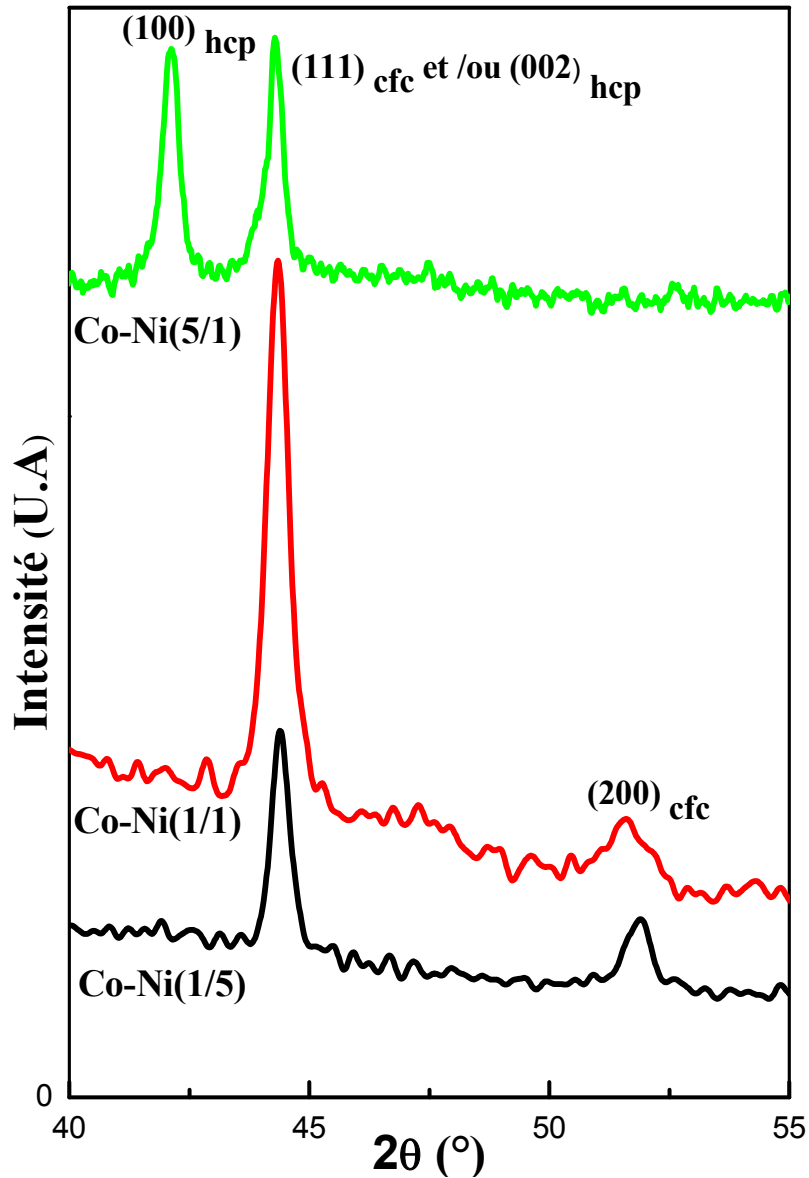


Figure III. 13: Diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts Co-Ni électrodéposés par chronoampérométrie à -1,1 V pendant 5 minutes à différentes compositions.

À partir de la formule classique de Scherrer, on peut déterminer la taille moyenne des cristallites selon l'axe de croissance [22] :

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{III.20})$$

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 tailles moyennes des cristallites de la phase selon hcp avec l'orientation (002) et / ou la phase cfc selon l'orientation (111) estimées à partir de cette dernière relation sont 33.38,

38.14 et 56.62 nm pour la composition (1/5), (1/1) et (1/5), respectivement. Cela indique que la taille des cristallites dépend des conditions d'élaboration des dépôts tels que la quantité du Co dans le film. On peut remarquer ici que l'augmentation de la quantité du Co dans l'alliage Co-Ni fait augmenter la taille des cristallites.

III. 7 Conclusion

La première partie de ce travail, concerne l'étude de la cinétique de l'électrocristallisation des alliages Co-Ni, montre que :

- La codéposition de l'alliage Co-Ni est anormale, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni qui est plus noble.
- Les ions du métal le moins noble Co^{2+} ont une influence plus importante sur le comportement de la déposition de l'autre ion Ni^{2+} .
- Le rendement en courant et la composition du film sont influencés par le potentiel de déposition dans ce système.
- La Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE) indique la présence d'une première boucle capacitive aux hautes fréquences qui correspond au processus de transfert de charge et à la capacité de la double couche suivi par une boucle inductive traduisant l'adsorption des espèces sur la surface de l'électrode substrat.
- L'augmentation de la quantité du Co dans le dépôt conduit à l'augmentation de la rugosité et améliore la résistance à la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] A. Dolati, M. Sababi, E. Nouri, M.Ghorbani, Mater. Chem. Phys, 102 (2007) 118.
- [2] E. Gomez, S. Pané, X. Alcobe, E. Vallés, Electrochim. Acta 51 (2006) 5703.
- [3] E. Gomez, J. Ramirez, E. Valles, J Appl. Electrochem. 28 (1998) 71.
- [4] A .N. Correa, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [5] S. Fletcha, Electrochim. Acta 28 (1983) 917.
- [6] K.Y. Sasaki, J.B. Talbot, J. Electrochim. Soc.147 (2000) 189.
- [7] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [8] C. Arkam, V. Bouet, C. Gabrielli, G. Maurin, H. Perrot, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 103.
- [9] A.N. Correia, S.A.S. Machado, J. Appl. Electrochem. 33 (2003) 367.
- [10] R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, J. Appl. Electrochem 36 (2006) 957.
- [11] K.M. Yin, J. Electrochem. Soc.140 (1993) 1560.
- [12] M. Ramasubramanian, S.N. Popôva, B.N. Popov, R.E. White, K.M. Yin, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2164.
- [13] J. Koryta, J. Dvořák, L. Kavan,"*Principles of Electrochemistry*", 2nd Edition, John Wiley and Sons, Belfast, UK, (1993) 354.
- [14] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [15] Y. Li , H. Jiang, D. Wang, H. Ge, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4952.
- [16] M. Stern, AL. Geary, J. Electrochem Soc 104 (1957) 56.
- [17] ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, Vol. 3, ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- [18] K. R. Trethewey, J. Chamberlain,"*Corrosion for Science and Engineering*". Longman Scientific & Techincal, Harlow, England (1995) 75.
- [19] L. Wang, J. Zhang, Y. Gao, Q. Xue, L. Hu, T. Xu, *Scripta Materialia* 55 (2006) 657.
- [20] W. A. Badawy, F. M. Al-Kharafi, J. R. Al-Ajmi, J.Appl. Electrochem. 30 (2000) 693.
- [21] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3603.

[22] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction 2nd ed. Reading MA Addison Wesley (1978).

Chapitre IV

Influence de la saccharine sur le processus de l'électrodéposition des
alliages Co-Ni.

Ce chapitre est consacré à une étude comparative basé sur l'effet de la saccharine sur les propriétés électrochimique, d'analyse chimiques (SAA et EDX), morphologiques (AFM et MEB), épaisseur (à l'aide d'un profilomètre), structurales (DRX) et magnétiques (AGFM).

1- La voltamétrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer, ainsi qu'elle rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation.

2- L'étude de l'évolution du rendement en courant en fonction des potentiels imposés est réalisée également par la technique de la voltamétrie cyclique.

3- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour comprendre les différents processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte.

4- La résistance à la corrosion est évaluée par les courbes de polarisation.

5- La composition chimique est déterminée par l'analyse élémentaire par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) qui permet une analyse locale ou globale des échantillons.

6- La topographie et la morphologie des surfaces sont réalisées par une étude quantitative des images obtenues par AFM et MEB.

7- La structure cristalline ainsi que la texture des couches d'alliage Co-Ni sont déterminées par DRX.

8- Les propriétés magnétiques (cycles d'hystérésis) des couches sont obtenues à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

IV.1 Caractérisation électrochimique des dépôts Co-Ni

L'étude électrochimique réalisée dans le chapitre précédent, nous a permis de déterminer le rapport de concentration ($\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$) : (5/1) qui permet l'obtention des meilleurs propriétés de l'alliage Co-Ni. Ces derniers ont été préparés dans les mêmes conditions de déposition. Le seul paramètre qui varié entre les différents échantillons étudiés est la concentration de la saccharine ajoutée comme additif organique dans les bains d'électrodéposition. Le tableau IV.1 récapitule les conditions de l'électrodéposition de Co-Ni.

Tableau IV .1: La composition chimique du bain électrolytique.

Bain conventionnel		Saccharine-ajouté au bain		Conditions de travail	
Composition	Concentration (M)	Composition	Concentration (M)		
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.1	CoCl ₂ .6H ₂ O	0.1	pH	3.8
NiCl ₂ .6H ₂ O	0.02	NiCl ₂ .6H ₂ O	0.02	Agitation	néant
H ₃ BO ₃	0.5	H ₃ BO ₃	0.5	T(°C)	~20
KCl	1	KCl	1	Anode	Platine
C ₇ H ₅ NO ₃ S	0.00	C ₇ H ₅ NO ₃ S	(0.00, 0.003, 0.004 et 0.005)	Cathode	Si(100)/Cr/Ru (0.5 cm ²)

IV.1.1 Voltammétrie cyclique (VC)

Une première étape de cette étude est d'identifier le comportement électrochimique et le domaine de stabilité de notre substrat. L'électrode substrat est testée dans l'électrolyte support (sans les ions Co²⁺ et Ni²⁺) en présence de la saccharine. Le voltamogramme correspondant est représenté sur la figure IV.1. Cette étude montre que l'électrode est stable dans le domaine de potentiel allant de 0,9 à -1,4 V et ne subit aucune modification. Vu l'absence des ions métalliques (Co²⁺ et Ni²⁺), on constate deux courants, un cathodique et l'autre anodique. Le premier courant est dû au décharge des protons à partir d'un potentiel de -0.5 V d'environ. Puis un grand courant cathodique est observé à un potentiel autour de - 1.0 V, attribué au dégagement de l'hydrogène. Ceci indique clairement la présence inévitable de cette réaction concurrente lors de l'électrodéposition des métaux en solution aqueuse [1]. Le deuxième courant autour de + 0.7 V est dû au dégagement de l'oxygène.

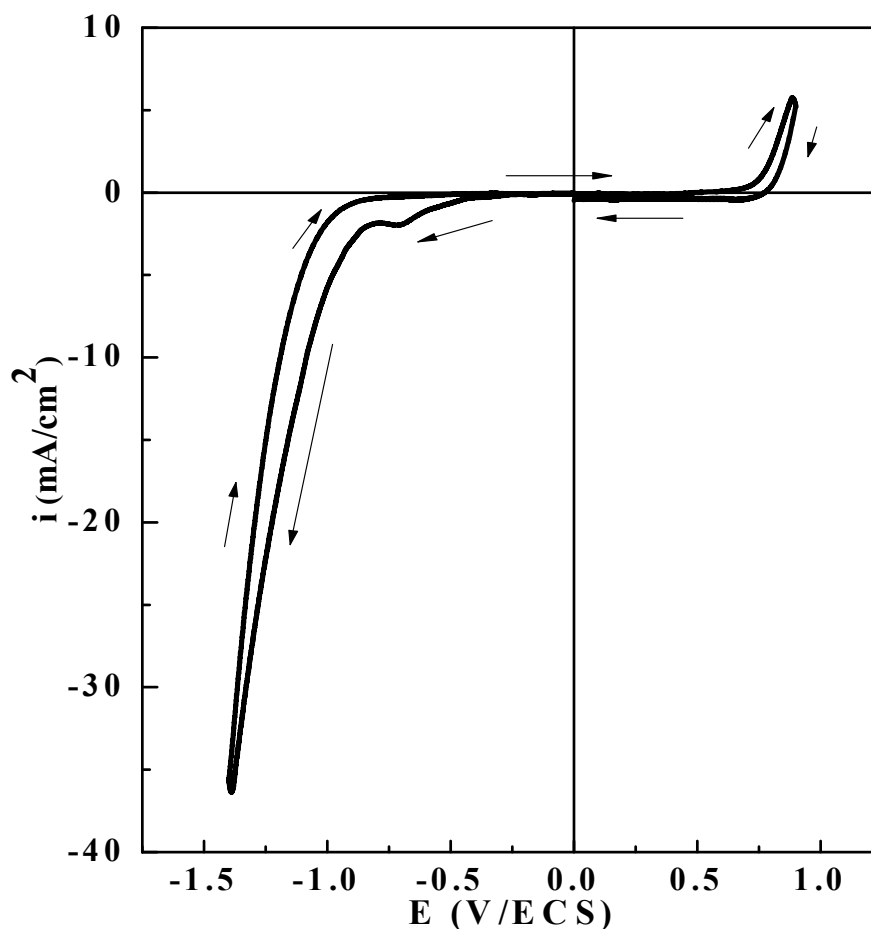


Figure IV.1: Voltampérogramme du substrat Ru plongé dans l'électrolyte support en présence de la saccharine (0.004 M).

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration de la saccharine sur le comportement électrochimique de l'alliage Co-Ni nous avons effectué quatre voltammogrammes avec une vitesse de balayage de 20 mV/s entre 0.4 et -1.4 V; le premier sans aditif et les autres avec trois concentrations différentes de la saccharine (0.003, 0.004 et 0.005 M). La figure IV. 2 montre les voltammogrammes cycliques typiques obtenues. On remarque que la cinétique des réactions de réduction et d'oxydation est influencée par la concentration de la saccharine dans l'électrolyte. Cela est traduit par l'augmentation de la densité du courant des branches anodiques et cathodiques par rapport à celles de la courbe associée à l'électrolyte sans additif. On note aussi la présence d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique, qui est caractéristique d'un processus de nucléation et croissance électrochimique [2].

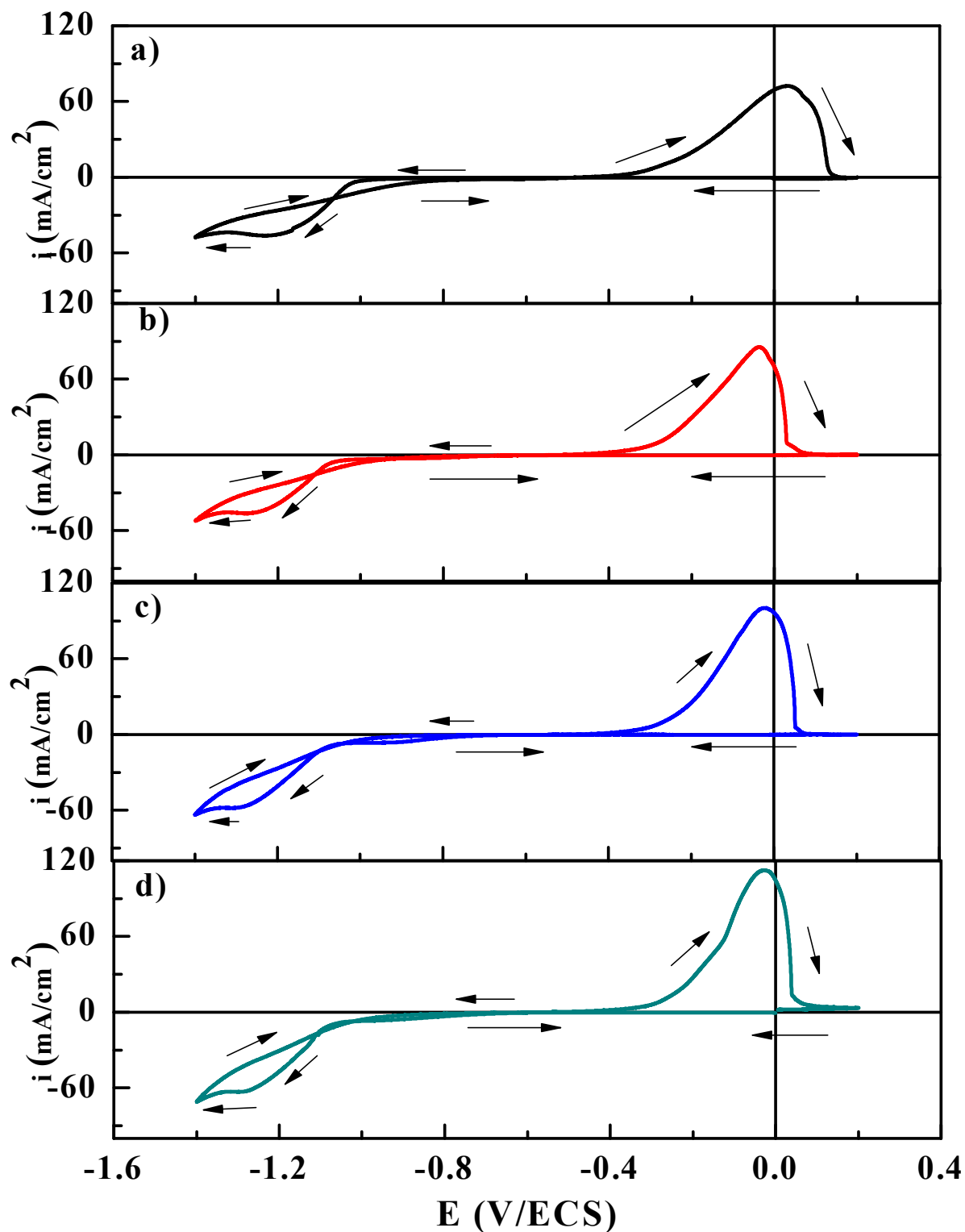


Figure IV.2: Voltampérogrammes du substrat plongé dans une solution contenant 0.5 M H_3BO_3 + 1 M KCl + 0.1M $CoCl_2$ + 0.02M $NiCl_2$ + x M saccharine, a) $x= 0$, b) $x= 0.003$, c) $x= 0.004$ et d) $x= 0.005$ M.

L'augmentation de la concentration de la saccharine dans la solution fait augmenter l'intensité des pics d'oxydation et les déplacent vers les potentiels les plus cathodiques par rapport à celui du Co-Ni sans additif; ce qui indique que l'alliage Co-Ni devient riche en Co (cela est confirmé par l'absorption atomique). Les paramètres cinétiques obtenus de ces voltamogrammes sont rassemblés dans le tableau IV.2. On remarque qu'en ajoutant la saccharine à la solution les potentiels initiaux de déposition ainsi que les pic de réduction se déplacent vers les valeurs les plus négatives. Cela veut dire que la cinétique de réduction de la réaction cathodique est fortement influencée par la concentration de la saccharine dans l'électrolyte et leur présence rend le processus global dans l'électrode difficile et nécessite plus d'énergie.

Pour les branches anodiques, les courants des pics d'oxydation deviennent intenses et se déplacent vers les potentiels les plus cathodiques. Ce comportement en oxydation montre que la quantité du cobalt déposée est supérieure en opérant avec l'électrolyte qui contient la saccharine [3, 4]. Lorsque la concentration de la saccharine augmente, les potentiels de croisement se déplacent vers les potentiels les plus cathodiques et l'alliage devient plus noble.

Tableau IV.2: Valeurs des potentiels initiaux de réduction, des courants et des potentiels de pics (cathodiques et anodiques) obtenus pour différentes concentrations de la saccharine.

Saccharine (M)	$-E_{réduction}$ (V /ECS)	$-E_{croisement}$ (V/ECS)	$-E_{PC}$ (V/ECS)	$-I_{PC}$ (mA/cm ²)	$-E_{Pa}$ (mA/cm ²)	$-I_{Pa}$ (mA/cm ²)
0	0.59	1.06	1.23	47.03	0.09	71.11
0.003	0.78	1.10	1.28	47.66	0.03	85.52
0.004	0.72	1.11	1.30	58.31	0.02	101.00
0.005	0.72	1.11	1.32	64.58	0.02	110.60

IV.1.2 Rendement en courant

Le rendement de la réaction de déposition est obtenu en effectuant le rapport entre la charge ayant traversé l'électrode lors du dépôt et la charge du pic de dissolution de l'alliage Co-Ni à différents concentrations de la saccharine (0, 0.003, 0.004, 0.005 M) en fonction du potentiel du borne cathodique (Figure IV. 3). Ces rendements sont calculés suivant la relation [5, 6]:

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

Les quantités d'électricités anodiques Q_{anod} et cathodiques Q_{cath} pour chaque potentiel cathodique imposé sont mesurées par l'intégrale $\int I.dt$.

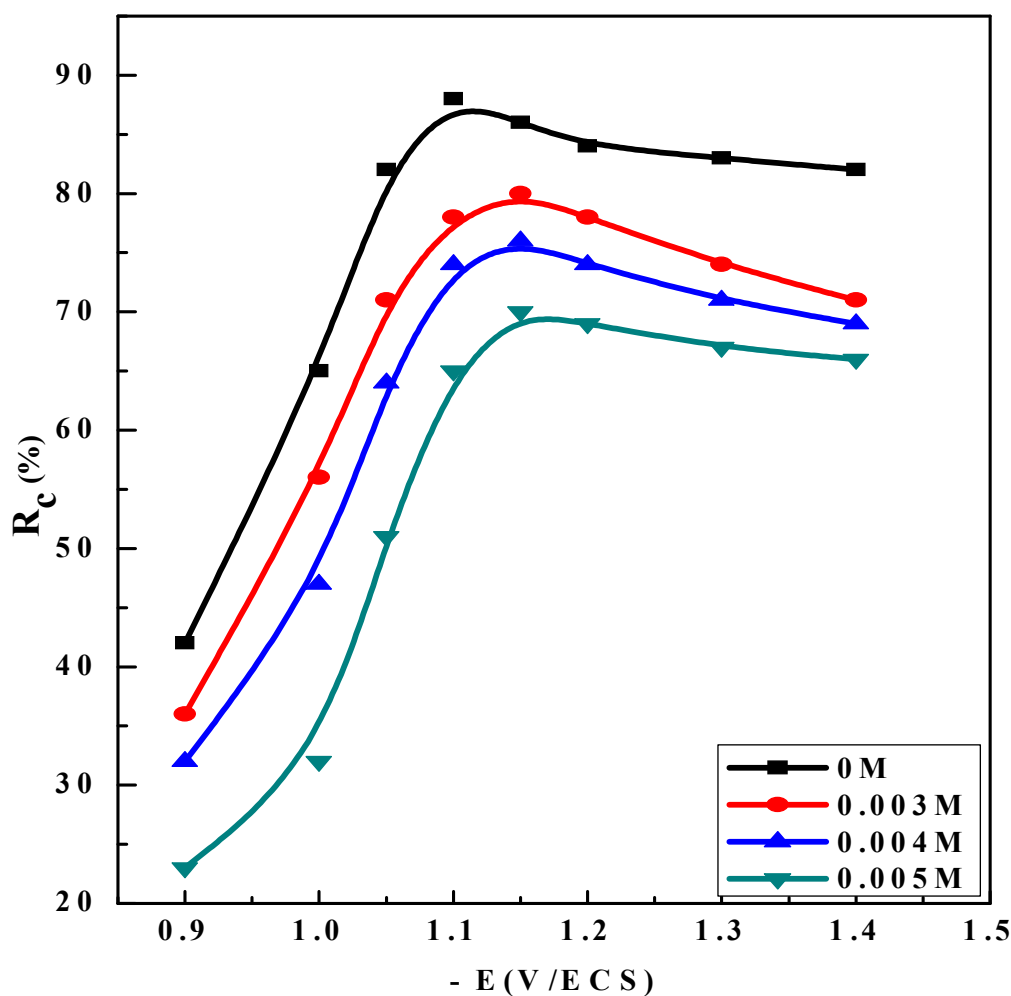


Figure IV.3 : Variation du rendement en courant (R_c) en fonction du potentiel de déposition de l'alliage Co-Ni en absence et en présence de la saccharine à différentes concentrations.

On remarque qu'aux faibles potentiels, l'évolution des rendements est contrôlée par l'évolution du courant d'hydrogène; le rendement augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué avant que le courant dû à l'hydrogène se sature [7]. Ensuite le courant atteint des valeurs maximales dans la gamme de -1.05 à -1.15 V pour les quatre bains (cet augmentation en R_C est due à l'augmentation du taux de déposition du Co-Ni dans le film). Puis le rendement diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué (surtension). Notons simplement que le dégagement d'hydrogène est le processus responsable de cette diminution des valeurs de rendements en courants lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ni car le courant dû à l'hydrogène se sature avec l'augmentation de la surtension. D'autre part, l'ajout de la saccharine dans la solution a un effet remarquable sur le rendement, ces valeurs diminuent avec l'augmentation de la concentration de la saccharine (Figure IV. 4).

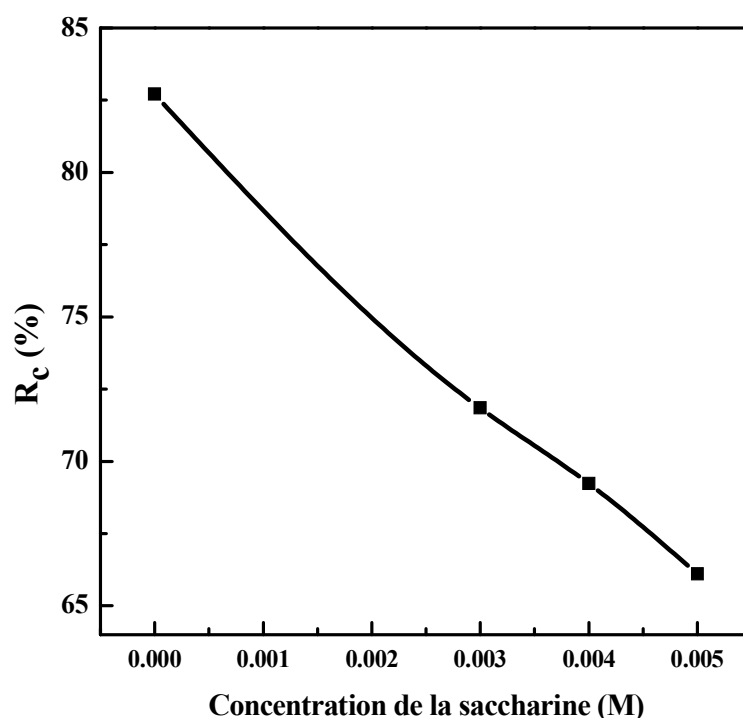


Figure IV.4: Rendement en courant en fonction de la concentration de la saccharine dans l'électrolyte.

Les molécules de la saccharine s'adsorbent réversiblement sur les sites actifs de la surface de l'électrode, ensuite ces sites seront bloqués et réduit la croissance du dépôt [8]. Les remarques concernant les rendements en courant restent valables; l'effet de saturation du courant d'hydrogène étant plus marqué, l'hydrogène résultant de la réduction des ions CoOH^+ et NiOH^+ [9].

Il est important de noter ici que les valeurs de ces rendements en courant sont contrôlées également par le pH de la solution électrolytique. Il est bien connu que l'utilisation de la microbalance à quartz permet une séparation ou une mesure *in situ* de la contribution de l'hydrogène, ce qui reste à dire que ces valeurs du rendement de différentes réactions de déposition nous renseignent donc quantitativement sur l'agencement des dépôts (rugosité, craquage....).

IV.1.3 Tracé des courbes chronoampérométriques

Les courbes $i = f(t)$ ont été tracées à différents potentiels choisis selon les courbes voltampérométrique précédentes (Figure IV.5).

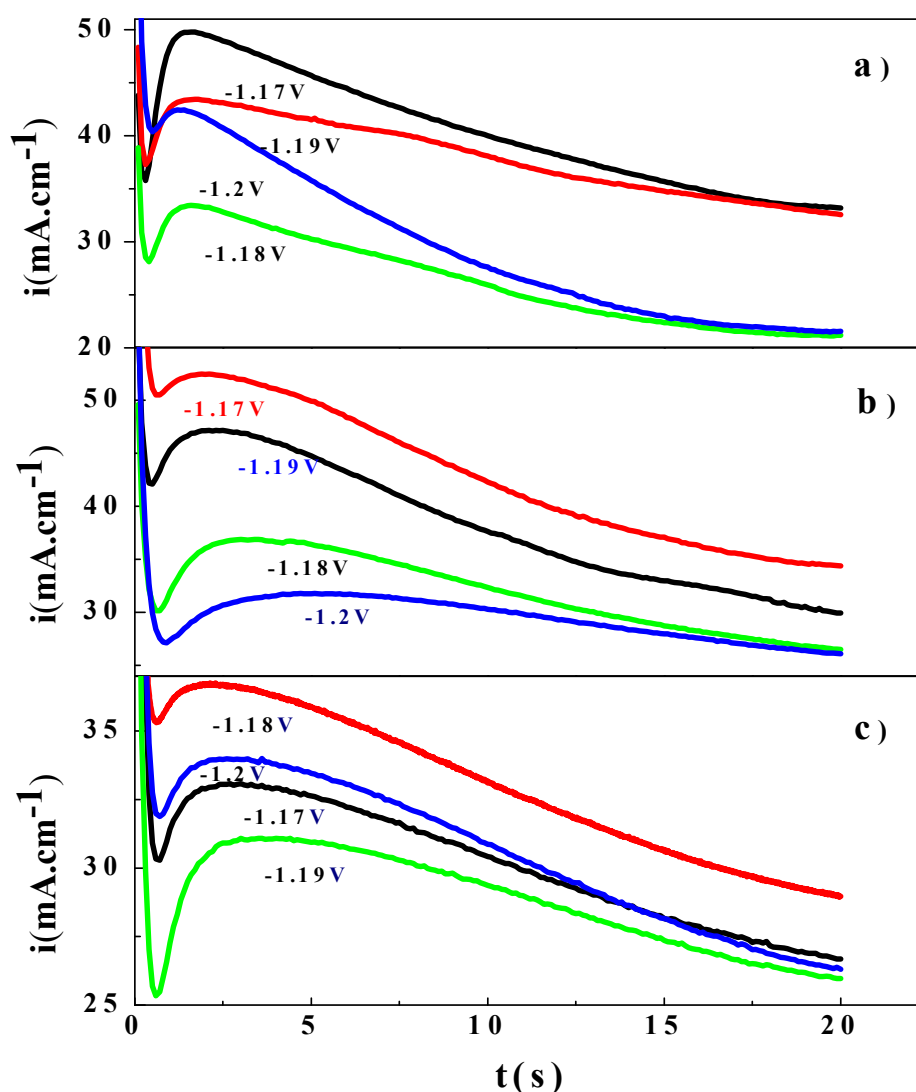


Figure VI.5: Réponses courant-temps de la déposition de Co-Ni pour différentes concentrations de la saccharine: a) 0.003, b) 0.004 et c) 0.005 M.

On observe que les chronoampérogrammes commencent par un saut du courant qui correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour former les premiers germes de nucléation, puis il croît pour atteindre un maximum $i_{\max}$ pendant un temps égale à $t_{\max}$; cette partie correspond à la croissance des germes et leurs recouvrements [10, 11]. Ensuite, le courant décroît jusqu'à une limite qui est imposée par la diffusion des ions à travers la solution vers la surface de l'électrode. Les valeurs de $t_{\max}$ et de $i_{\max}$ en fonction des potentiels imposés pour les trois bains sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Valeurs de $E_{\text{imposé}}$, $t_{\max}$, $i_{\max}$ pour l'alliages Co-Ni en présence de différentes concentrations de la saccharine.

	Concentration de la saccharine dans le bain					
	(0.003 M)		(0.004 M)		(0.005 M)	
-E(V)	$t_{\max}$	$-i_{\max}$	$t_{\max}$	$-i_{\max}$	$t_{\max}$	$-i_{\max}$
1.17	1.48	49.81	2.02	52.53	2.74	33.05
1.18	1.48	33.45	3.10	36.90	2.21	36.74
1.19	1.64	43.46	2.21	47.25	3.18	31.07
1.2	1.26	42.42	4.98	31.81	2.74	33.93

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué, le courant de transition $i_{\max}$ ne varie pas régulièrement. Le courant électrique introduit dans notre système ne sert pas uniquement à la réaction électrochimique désirée et la surtension ne sert pas uniquement aussi au transfert des électrons comme source d'énergie d'activation. Selon Soto et al. [12], cela est dû à la présence d'autres phénomènes qui ne sont pas pris en considération comme le processus d'adsorption, la formation d'une monocouche où le courant capacitif est plus important. D'autres auteurs ont expliqué ce phénomène par l'existence de la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène [13, 14].

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les molécules de la saccharine s'adsorbent réversiblement [15] sur les sites actifs de la surface de l'électrode, ensuite elles les bloquent et réduisent la croissance du dépôt, ainsi que l'adsorption de l'hydrogène et des

composants intermédiaires ($\text{Co (OH)}^+_{\text{ads}}$ et $\text{Ni (OH)}^+_{\text{ads}}$) [16, 17] . Comme le courant Faradique I_f est donné par la relation suivante:

$$I_f = I_{Ni} + I_{Co} + I_{Co-Ni} + I_{H_2} + I_{adsorption} \quad (\text{IV. 2})$$

Donc ce courant faradique peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- La vitesse de transfert de masse de l'espèce électroactive du sein de la solution vers l'électrode.
- La vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution.
- La vitesse des réactions chimiques qui précède ou qui suivent le transfert d'électrons.

En effet, le courant correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode) est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique (I_f) et le courant capacitif, I_c :

$$I = I_f + I_c \quad (\text{IV. 3})$$

Donc une grande partie du courant imposé ne sert pas au dépôt de l'alliage Co-Ni, mais sert au dégagement d'hydrogène et au phénomène d'adsorption, cela conduit à une grande divergence entre les courbes expérimentaux et les courbes théoriques; c'est pour cette raison que le modèle théorique de Scharifker-Hills est inapplicable en présence de la saccharine. Cela nous pousse à chercher d'autres méthodes électrochimiques pour étudier l'interface électrode-électrolyte comme la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

IV.2 Analyse de la composition chimique par la spectroscopie spectroscopie atomique

L'étude de l'analyse élémentaire menée par la spectroscopie d'absorption atomique des couches électrodéposées d'alliage Co-Ni a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Shimadzu. Les codépôts de Co-Ni sont obtenus à un potentiel constant; -1.1 V pendant 5 minutes. La figure IV. 6 montre les pourcentages massiques du Co dans le film de l'alliage Co-Ni en fonction des pourcentages massiques du Co dans la solution en absence et en présence de la saccharine. Egalement cette dernière figure illustre l'effet de la concentration de la saccharine (0.004 M) sur la quantité du cobalt dans le dépôt en fonction de la concentration des ions du cobalt dans les électrolytes (dans les deux cas la quantité du nickel est maintenue constante et la quantité du cobalt est variable).

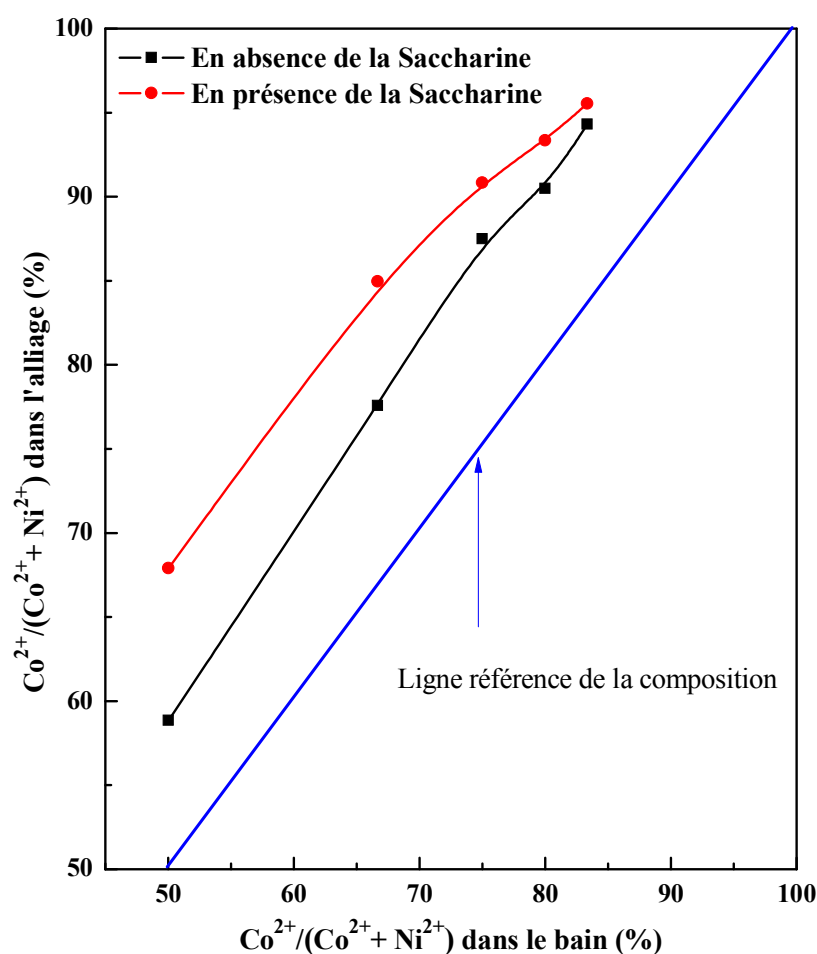


Figure IV.6: Variation de la concentration de Co dans le film Co-Ni en fonction de la concentration de Co dans la solution: a) En absence et b) En présence de la saccharine.

En absence de la saccharine, la teneur en Co dans le film augmente avec l'augmentation du Co dans la solution. On remarque que l'augmentation de la teneur en Co dans le film croît de 39,30 à 97,01 %, et reste supérieure à celle dans l'électrolyte qui varie de 33,34 à 87,50 %, respectivement. Cette observation indique que la codéposition de l'alliage Co-Ni est de type anormale, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni. Ce phénomène est observé par de nombreux chercheurs [20, 21]. Du point de vue thermodynamique, l'élément Co est moins noble que le Ni, et par conséquent se réduit à un potentiel plus cathodique [22].

La variation de la teneur en Co en présence de la saccharine (0.004 M) dans le film varie de 67.91 à 95.50 et reste supérieure à celle dans l'électrolyte qui augmente de 50.05 à 83.28, respectivement. Cette observation indique que la codéposition de l'alliage Co-Ni reste

toujours anormale, et l'addition de la saccharine n'a pas d'effet sur le type de la codéposition de l'alliage Co-Ni. On remarque aussi que la quantité du Co dans l'alliage Co-Ni électrodéposé en présence de la saccharine est plus élevée que la quantité électrodéposée en absence de la saccharine et l'alliage est devenu riche en Co. Ceci conduit à dire que la présence de la saccharine inhibe l'électrodéposition de Ni et accélère celle du Co. Cela est dû à l'augmentation de la vitesse de transport des ions de Co dans la double couche qui conduit à la réduction de l'épaisseur de celle-ci; mais en dehors de cette couche la concentration de Co^{+2} est restée constante. Ce dernier gradient de concentration provoque le mouvement des espèces Co^{+2} . Selon la première loi de Fick, l'augmentation du gradient de la concentration produit une augmentation du flux de diffusion des ions Co^{+2} . Sachant que l'électrodéposition du Co est contrôlée par la diffusion [20, 23]. Cet effet cause une augmentation de la quantité du Co dans la couche électrodéposée sur la surface du substrat. Il est à noter que la taille du Co(OH)^+ est inférieure à celle du Ni(OH)^+ , donc le flux de Co(OH)^+ vers la cathode est plus important par rapport à Ni(OH)^+ . Pour ces raisons, nous pouvons dire que l'adsorption de l'espèce Co(OH)^+ est supérieure à l'adsorption de Ni(OH)^+ . Bai et al. [24] ont expliqué le codépôt anormal de l'alliage Co-Ni par la capacité supérieure d'adsorption de Co(OH)^+ que celle du Ni(OH)^+ sur la surface de la cathode.

IV.3 Evaluation de la résistance à la corrosion

IV.3.1 Evaluation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le but d'obtenir des informations concernant l'influence de la concentration de la saccharine sur le transfert de charge durant le processus de déposition de l'alliage Co-Ni, des mesures d'impédance ont été réalisées dans le plan de Nyquist. Ces mesures sont réalisées dans un domaine de fréquence de 60 kHz à 5 mHz (Figure IV.7). Dans un premier temps, les films de Co-Ni sont déposés à 1.1 V pendant 300 s en présence et en absences de la saccharine (0, 0.003, 0.004, 0.005 M). Ensuite, ils sont utilisés comme électrodes de travail et analysés dans une solution de NaCl (3 %). On note que l'ensemble des diagrammes obtenus présente presque la même allure (Figure IV.7).

L'addition de la saccharine conduit à l'augmentation de la taille du demi-cercle d'impédance caractérisant la formation d'une nouvelle couche. On observe une première boucle capacitive aux hautes fréquences (correspond au processus de transfert de charge et à la capacité de la double couche) suivie par une boucle inductive (traduisant l'adsorption des espèces sur la surface de l'électrode substrat).

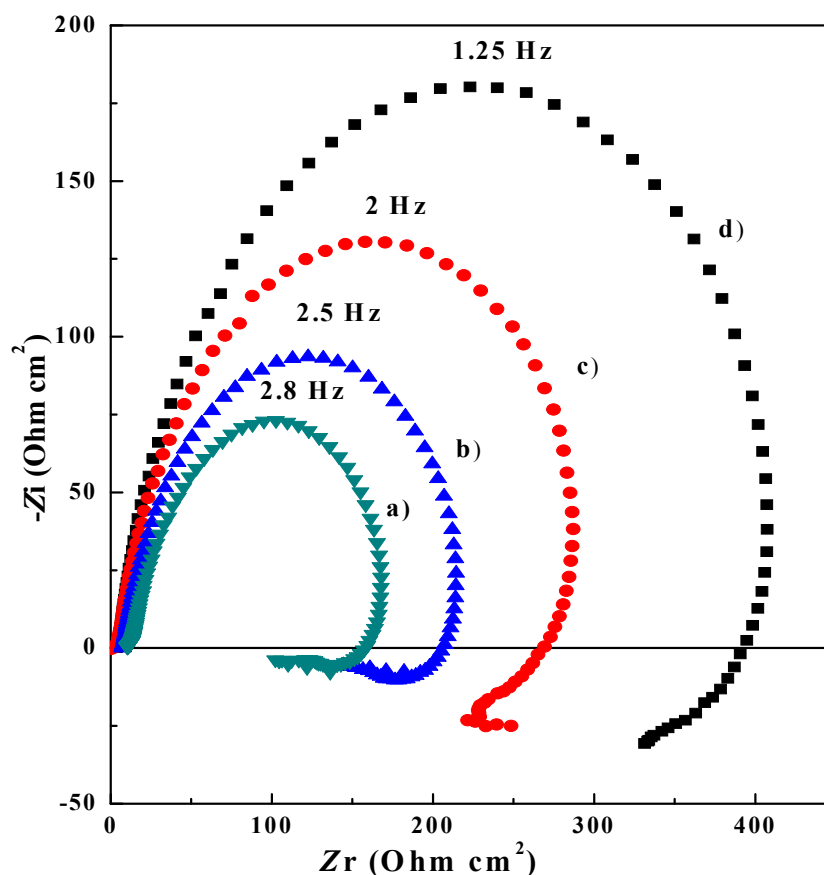


Figure IV. 7 : Représentations de Nyquist de spectrs de SIE réalisée lors de l'électrodéposition de l'alliage Co- Ni en fonction de la concentration de la saccharine: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M. La gamme de fréquences est comprise entre 60 kHz et 5 mHz.

Le circuit équivalent utilisé pour ajuster les diagrammes expérimentaux est constitué de la résistance d'électrolyte (R_e) en série avec la résistance de transfert de charge (R_{tc}) qui est branchée en parallèle avec la capacité de la double couche électrique (C_{dl}). Ces deux dernières sont placées en parallèle avec un circuit composé de la résistance du film (R_{film}) qui est en série avec l'inductance (L), comme l'indique la figure IV. 8.

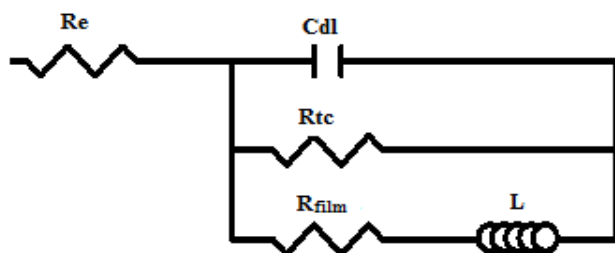


Figure IV. 8: Circuit électrique permettant la modélisation des spectres d'impédance.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), de la capacité de la double couche (C_{dl}) et la résistance de l'électrolyte (R_e) mesurées aux hautes fréquences ainsi que celles de la résistance du film (R_{film}) et l'inductance (L) mesurées aux basses fréquences sont rassemblées dans le tableau IV.4. On observe une augmentation de la résistance de transfert de charge conjointement à la diminution de la capacité de la double couche engendrant la formation d'une couche différente à celle des dépôts sans saccharine. La résistance du film ainsi que l'inductance augmentent lorsque la concentration de la saccharine augmente dans la solution. Cela est confirmé par l'augmentation des diamètres des boucles inductives. Donc l'adsorption des éléments intermédiaires diminue suite à l'adsorption réversible de la saccharine qui bloc les sites actifs sur la surface de l'électrode.

Tableau IV.4: Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}), de la capacité de la double couche (C_{dl}), la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance du film (R_{film}) et l'inductance (L).

Saccharine (M)	R_e (Ohm.cm ²)	R_{ct} (Ohm.cm ²)	C_{dl} (μF/cm ²)	R_{film} (Ohm.cm ²)	L (H)
0	15. 83	168	336	770	260
0.003	18.24	214	296	863	800
0.004	15.48	362	266	1437	1299
0.005	14.87	437	260	4690	5969

IV.3.2 Evaluation par les courbes de polarisation

L'étude du phénomène de corrosion a été réalisée par l'emploi des films de Co-Ni électrodéposés en absence et en présence de la saccharine comme électrode de travail, puis ils ont été analysés dans une solution de NaCl (3%). Les courbes de polarisation ont été enregistrées en effectuant un balayage linéaire de -1.4 à 0.2 V avec une vitesse de balayage de 1 mV. S⁻¹ et un temps d'immersion de 15 minutes. Les courbes de polarisation obtenues présentent presque la même allure (Figure IV.9). Chaque courbe exprime une linéarité entre la surtension et le logarithme du courant (droites de Tafel). En augmentant la concentration de la saccharine dans la solution, les potentiels de corrosion de l'alliage Co-Ni se déplacent vers les potentiels les plus positifs (déplacement anodique). Il est noté que les valeurs des potentiels de corrosion sont obtenues à partir du traitement des courbes de polarisation. En

extrapolant ces droites on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr}) (méthode d'extrapolation des droites de Tafel).

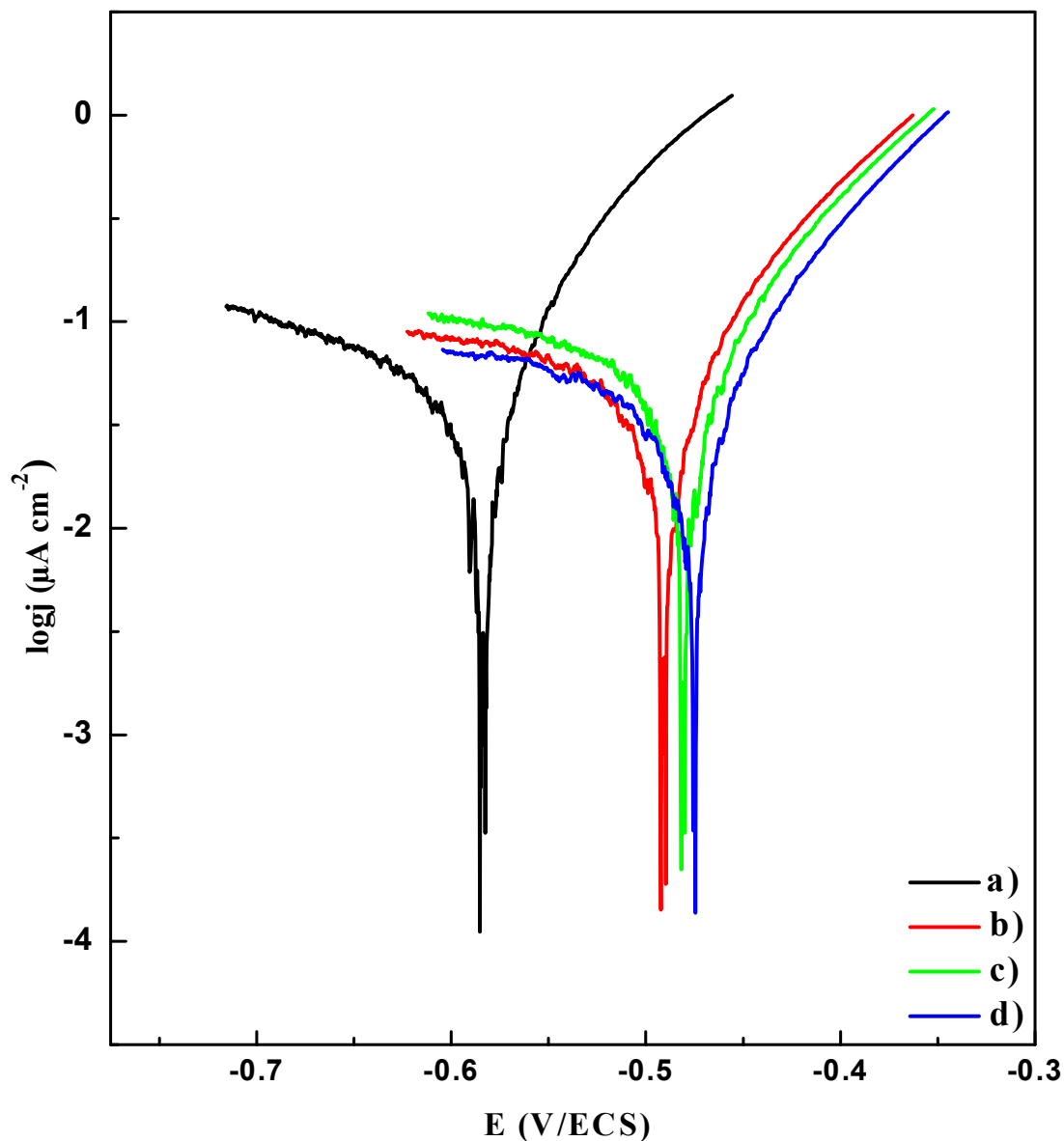


Figure IV.9: Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage Co-Ni en fonction de la concentration de la saccharine: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M.

Les valeurs des paramètres obtenues à partir de ces courbes sont rassemblées dans le tableau VI.5. On remarque que la saccharine fait diminuer le potentiel mixte de l'alliage Co-Ni (E_{corr}), fait diminuer le courant de corrosion et fait augmenter la résistance de polarisation. Pour évaluer la résistance de nos alliages à la corrosion, on a calculé le rendement d'inhibition par la relation suivante :

$$\eta_z = \frac{(R_p - R_p^0)}{R_p} \times 100 \quad (\text{IV. 4})$$

Où R_p et R_p^0 représente la résistance de polarisation de l'alliage en présence et en absence de la saccharine, respectivement.

Tableau IV.5: Représentation des paramètres obtenus à partir des courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour les alliages de Co-Ni obtenus à différentes concentrations de la saccharine.

bain	- E _{corr} (V)	β _a V (decade ⁻¹)	β _c V (decade ⁻¹)	i _{corr} μ (A.cm ⁻²)	R _p (Ohm.cm ⁻²)	η _z	Vitesse de corrosion (mm.y ⁻¹)
0	0.586	0.099	0.250	70.0	439.90	-	9.38
0.003	0.492	0.107	0.274	64.4	534.98	17.77	7.25
0.004	0.481	0.107	0.307	60.3	554.11	2061	5.52
0.005	0.474	0.111	0.312	53.6	663.25	33.67	4.81

Les résultats obtenus nous conduit à dire que la présence de la saccharine dans le bain conduit à l'augmentation de la résistance de notre alliage contre la corrosion. Il est à noter que la corrosion des alliages dépend de plusieurs facteurs comme la composition du bain, la taille des grains, la porosité, la morphologie de la surface du dépôt et de la texture de l'alliage.

IV.4 Mesure des épaisseurs des couches déposées

La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt. Ce qui a comme conséquence la création d'une surface dont la rugosité augmente avec l'épaisseur et le temps du dépôt. Alors avant de commencer les caractérisations des dépôts, il est important de déterminer les épaisseurs des couches électrodéposées en présence et en absences de la saccharine.

Dans un premier temps, on a fixé la quantité de charge à 1.31 C /cm² et le potentiel de déposition est de l'ordre de -1.1 V, l'épaisseur théorique est calculé à partir de l'expression:

$$e = \frac{QM}{nSF\rho} \quad (\text{IV. 5})$$

Où M la masse molaire (g.mol⁻¹), n le nombre de mole réduit au cours de la réaction, F la constante de Faraday, S la surface de déposition (cm²) et ρ la masse volumique (g.cm⁻³).

L'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration de la quantité de charges Q qui traverse la cellule.

$$Q = \int_0^t Idt \quad (IV.6)$$

Les valeurs des épaisseurs théoriques mesurées à différentes concentration de la saccharine est de l'ordre de $0.90 \mu\text{m}$ (Tableau VI.6).

Dans un deuxième temps, les hauteurs moyennes de l'épaisseur des couches électrodéposées sont mesurées à l'aide d'un profilomètre de type AltiSurf 500 comme l'indique la figure VI.10.

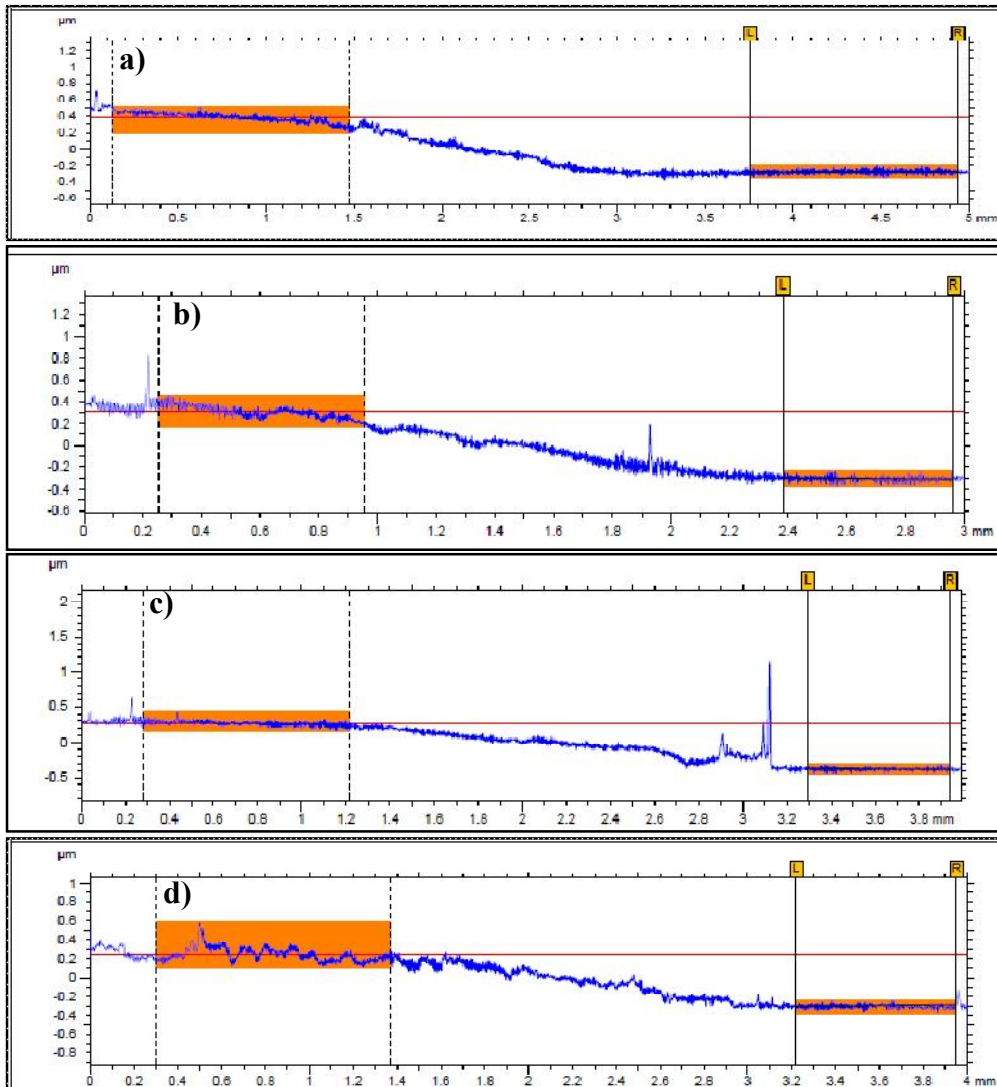


Figure IV.10 : Graphes de profilomètre pour la détermination des épaisseurs des échantillons obtenus à différentes concentrations de la saccharine: a) 0, b) 0.003, 0.004 et 0.005 M.

Les valeurs des épaisseurs des dépôts mesurées à différentes concentrations de la saccharine sont supérieures à celles des épaisseurs obtenues en absence de la saccharine. Cela peut être lié aux différents paramètres: la rugosité, la morphologie de surface, la taille et la répartition des grains et leurs orientations.

Tableau VI. 6: Valeurs théoriques et mesurées de l'épaisseur des couches déposées.

Saccharine (M)	Q (C/cm ²)	e _{théorique} (μm)	e _{mesurée} (μm)
0	1.31	0.90	0.6612
0.003			0.7429
0.004			0.7 326
0.005			0.7641

IV.5 Observations morphologiques

IV.5.1 Observation par microscope à force atomique (AFM)

Les figures IV.11 et IV.12 présentent des images AFM en 2D et en 3D, respectivement. Ces images montrent que la taille des grains diminue de plus en plus que la concentration de la saccharine augmente dans la solution. Ainsi que les agrégats des électrodépôts apparaissent comme des îlots bien distribués sur la totalité de la surface du substrat. Ces images montrent aussi la présence de quelques trous qui sont dues au dégagement des bulles d'hydrogène à la surface de l'électrode.

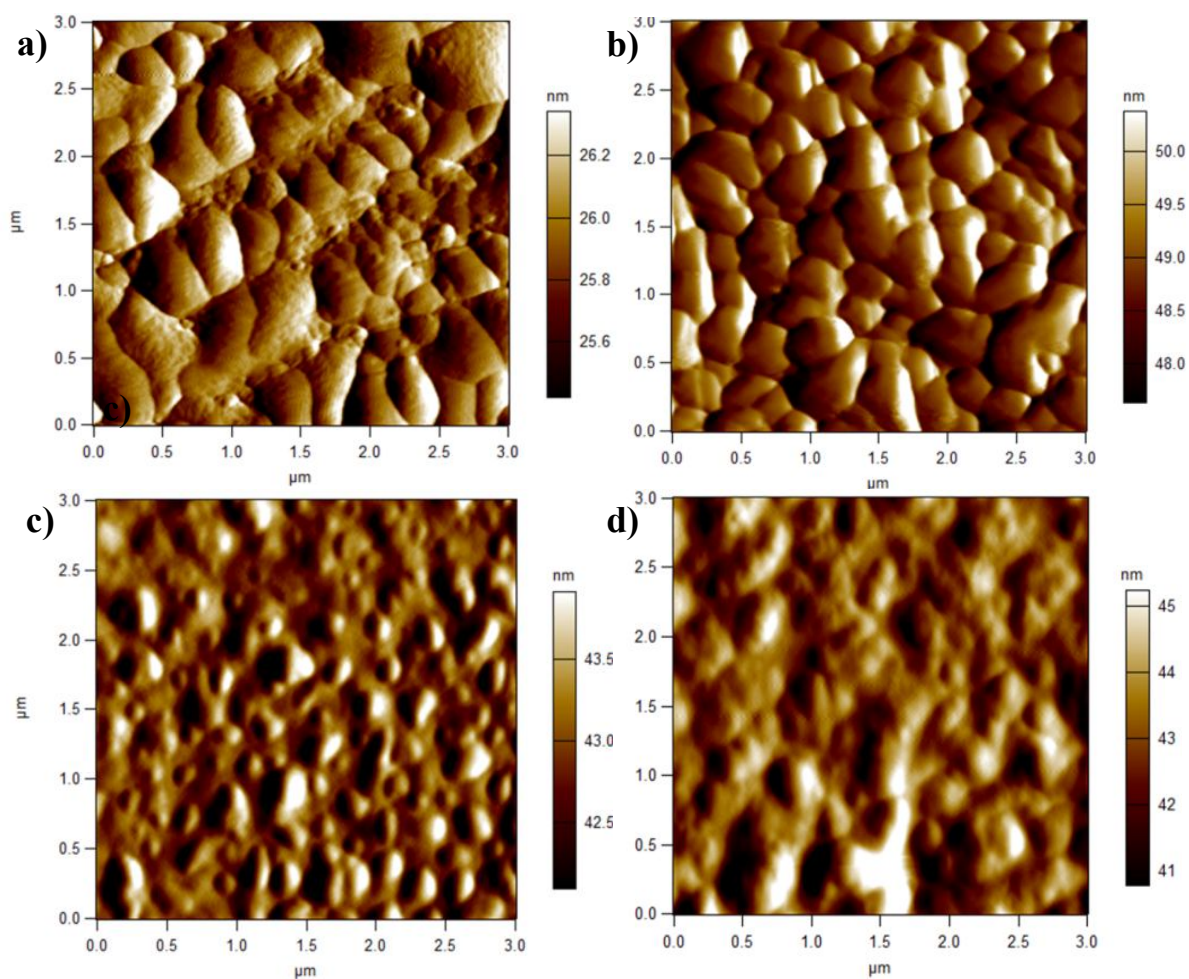


Figure IV.11 : Images AFM en 2D de l'alliage Ni-Co en fonction de la concentration de la saccharine dans la solution: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M.

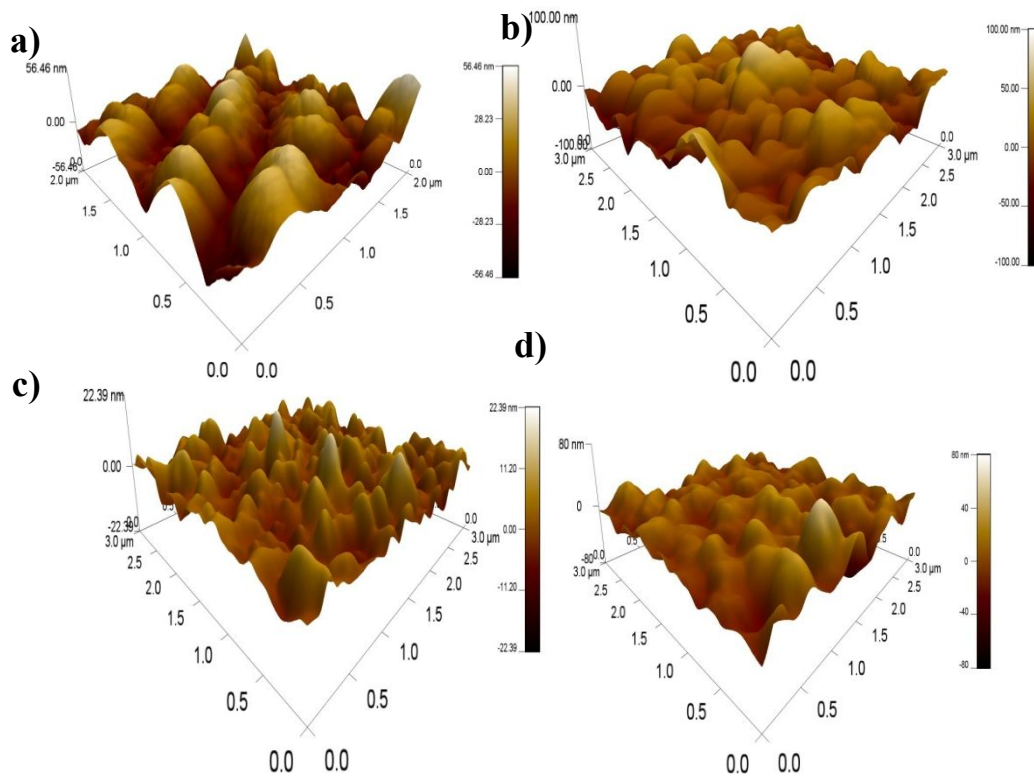


Figure IV.12: Images AFM en 3D de l'alliage Ni-Co en fonction de la concentration de la saccharine dans la solution: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M.

La rugosité de la surface est l'une des paramètres topographiques le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des informations obtenues à partir des images AFM [25-28]. Les résultats sont exprimés sous forme de rugosité moyenne (R_m) qui présente la moyenne arithmétique de la variation de hauteur sur les profils de rugosité, ainsi que le RMS (Root Mean Square) qui est l'écartement moyen des pics de rugosité de surface [30]. La variation de ces paramètres, exprimés en nm donne une description générale sur l'influence de la saccharine sur la rugosité de surface. Les images des films de nos électrodépôts ont été réalisées par un AFM de marque ASYLUM RESEARCH MFP 3D.

La figure VI.13 présente la variation de la rugosité des films des alliages Co-Ni en fonction de la concentration de la saccharine. On remarque que les électrodépôts des alliages Co-Ni deviennent moins rugueux de plus en plus que la concentration de la saccharine augmente dans la solution. Une corrélation peut être réalisée entre la rugosité et la composition des films déterminée précédemment. Ces résultats confirment bien les propriétés de nivellement et d'affinement de la saccharine utilisée dans notre travail [30].

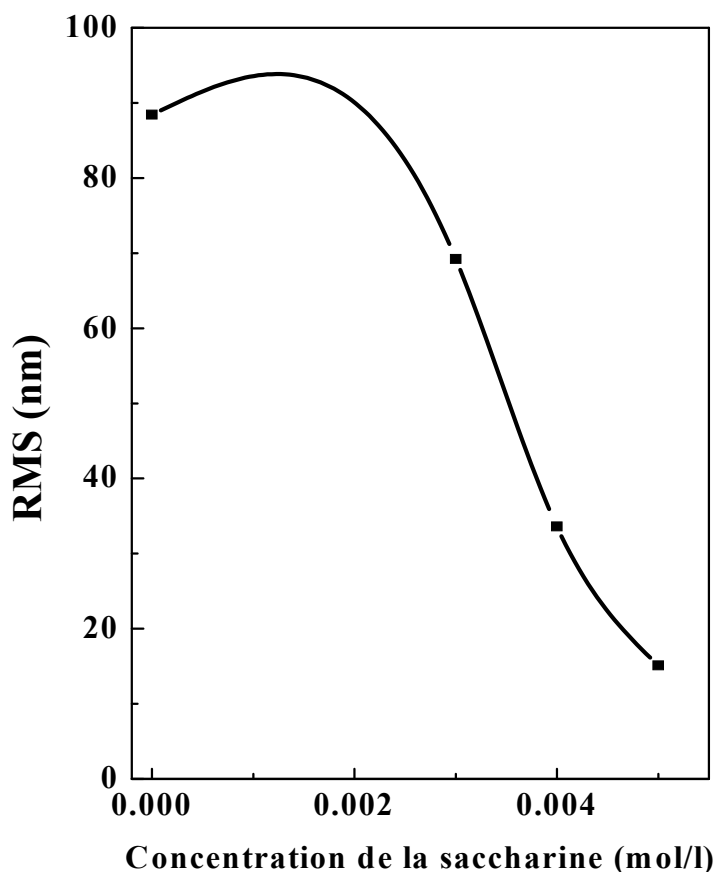


Figure IV.13: Variation de la rugosité de l'alliage Co-Ni en fonction de concentration de la saccharine dans la solution.

IV.5.2 Observations par microscope électronique à balayage (MEB)

Il est important d'observer la morphologie de nos dépôts et d'examiner les modifications engendrées par l'addition de la saccharine. Pour cela nous avons utilisé la technique de microscope électronique à balayage (MEB). Les échantillons ont été observés par l'intermédiaire d'un microscope électronique à balayage de type JEO JSM5800LV.

La figure IV.14 montre les images MEB obtenues de l'alliage Co-Ni électrodéposé en absence et en présence de la saccharine. On distingue des modifications importantes de la surface; ces modifications ont été accompagnées par des changements morphologiques ou les cristallites formées sont relativement fines. La présence de la saccharine donne des dépôts très lisses et brillants en raison de l'inhibition de certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier les points hauts de la cathode. La déposition du métal s'effectue donc dans les cavités, car la saccharine ne s'adsorbe pas dans les creux (sa taille est importante). Cela conduit alors un certain nivellement du dépôt. En présence de la saccharine la surface des

dépôts présente également une structure granulaire mais avec beaucoup de fissures. Ces derniers sont probablement dûs à un intense dégagement d'hydrogène. Cependant, l'ajout de la saccharine conduit à l'augmentation de la teneur en soufre et en carbone dans le dépôt [31]. Ces images MEB confirment bien la structure granulaire des dépôts observés précédemment lors de l'étude menée par AFM, ainsi que la présence des trous qui résultent de la réaction de dégagement d'hydrogène qui accompagne souvent les processus d'électrodéposition à partir de solutions aqueuses [32].

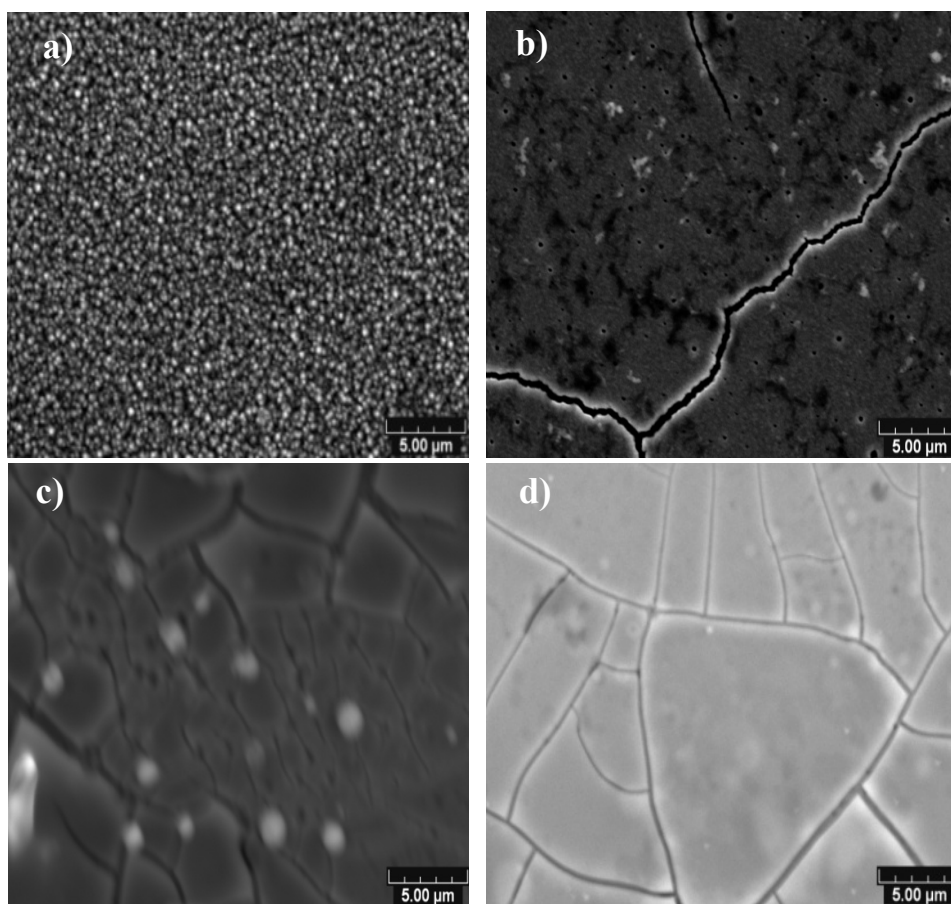


Figure IV.14: Images MEB de la surface des couches d'alliage Co-Ni électrodéposées à différentes concentrations de la saccharine: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M.

D'autre part l'analyse élémentaire de la composition des films de l'alliage Co-Ni réalisées en présence et en absence de la saccharine (Figure IV.15) effectuée par Energie Dispersive de rayons X (EDX) associée au MEB confirment que le Ni et le Co sont les éléments qui constituent nos alliages.

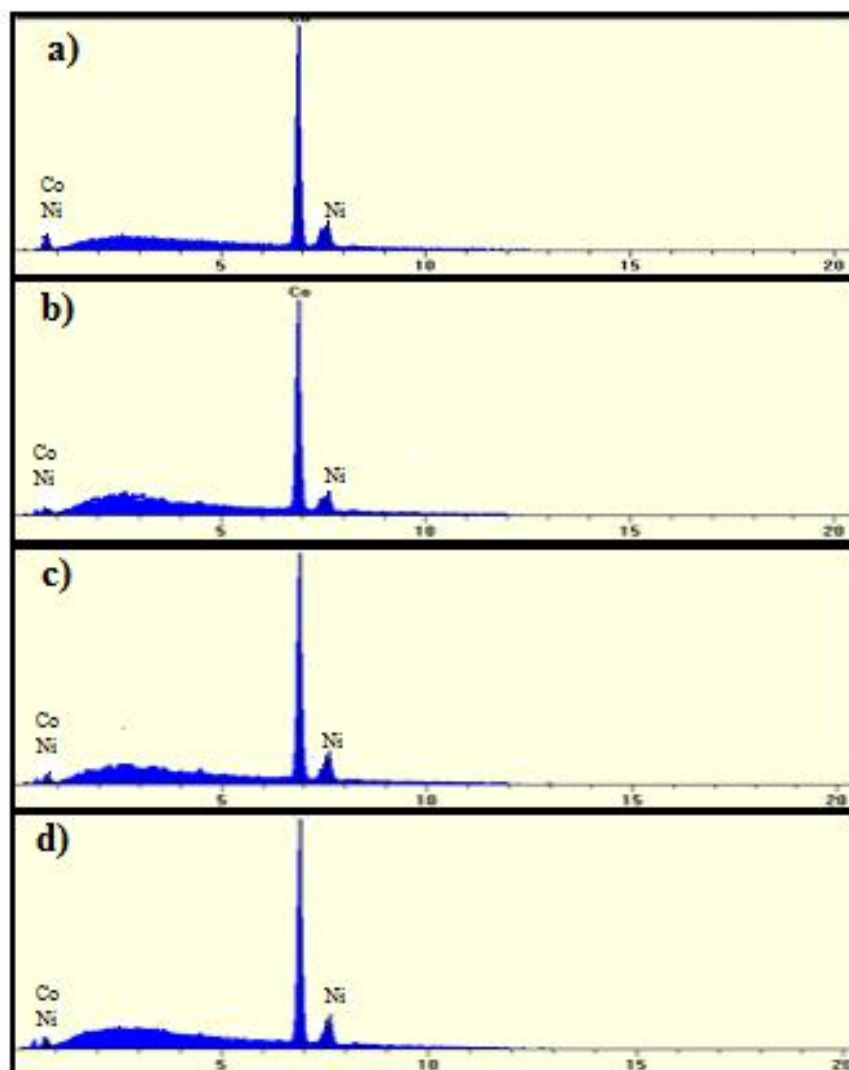


Figure IV.15: Spectres d'énergie dispersive (EDX) associés aux alliages Co-Ni pour différentes concentrations de la saccharine: a) 0, b) 0.003 c) 0.004 et d) 0.005 M.

Egalement, la composition chimique des nanofilms est représentée dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Composition chimique des alliages obtenu par EDX des films de Co-Ni.

[Saccharine] dans le bain (M)	Le pourcentage massique (%)	
	(Co)	(Ni)
0	91.98	8.02
0.003	94.52	5.48
0.004	95.14	4.86
0.005	95.77	4.23

L'ensemble des résultats obtenus indiquent qu'en augmentant la concentration de la saccharine dans l'électrolyte, la portion du Co augmente et celle du Ni diminue; donc les dépôts deviennent riches en Co en augmentant la concentration de la saccharine dans le bain. Cela est en accord avec les résultats obtenus par la spectrométrie d'adsorption atomique.

IV. 6 Caractérisation structurale par DRX

Les essais de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre BRUKER D8 FOCUS sur un goniomètre $\theta/2\theta$. La figure IV.16 rassemble les diagrammes DRX réalisés pour les couches des alliages Co-Ni obtenues à différentes concentrations en saccharine. En général, l'ensemble des diagrammes indique que les films ont une structure cristalline marqué par la présence de deux pics distincts, le premier situé à $2\theta = 42,1^\circ$ correspond à la structure hcp avec l'orientation (100) et le deuxième vers $2\theta = 44,3^\circ$ qui correspond à la structure hcp selon l'orientation (002) et / ou la structure cfc selon l'orientation (111).

Une structure mixte hcp cfc est observée pour tous les dépôts. Il n'ya pas de changement notable dans la texture et l'orientation en augmentant la concentration de la saccharine dans la solution. Seulement une réduction de l'intensité des pics est observée à des concentrations élevées de la saccharine en comparaison avec l'électrolyte sans additif. Cela est probablement dû à une diminution de la teneur en Ni dans le film. C'est-à-dire l'augmentation de la concentration de la saccharine conduit à la formation d'un film riche en Co comme on a montré dans les mesures de la spectrométrie d'absorption atomique.

Ceci met en évidence des modifications microstructurales de ces films. Nous avons ainsi estimé la taille des cristallites (D), les paramètres de maille (a et c) ainsi que le taux des contraintes (ϵ) des différents dépôts élaborés. La taille des cristallites est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction par l'utilisation de la relation classique de Scherrer [33]:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV. 7})$$

Où D est la taille moyenne des cristallites (nm), β est la largeur à mi hauteur du pic de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisé $\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Cu}) = 1.5406 \text{ \AA}$ et θ est la position du pic de diffraction.

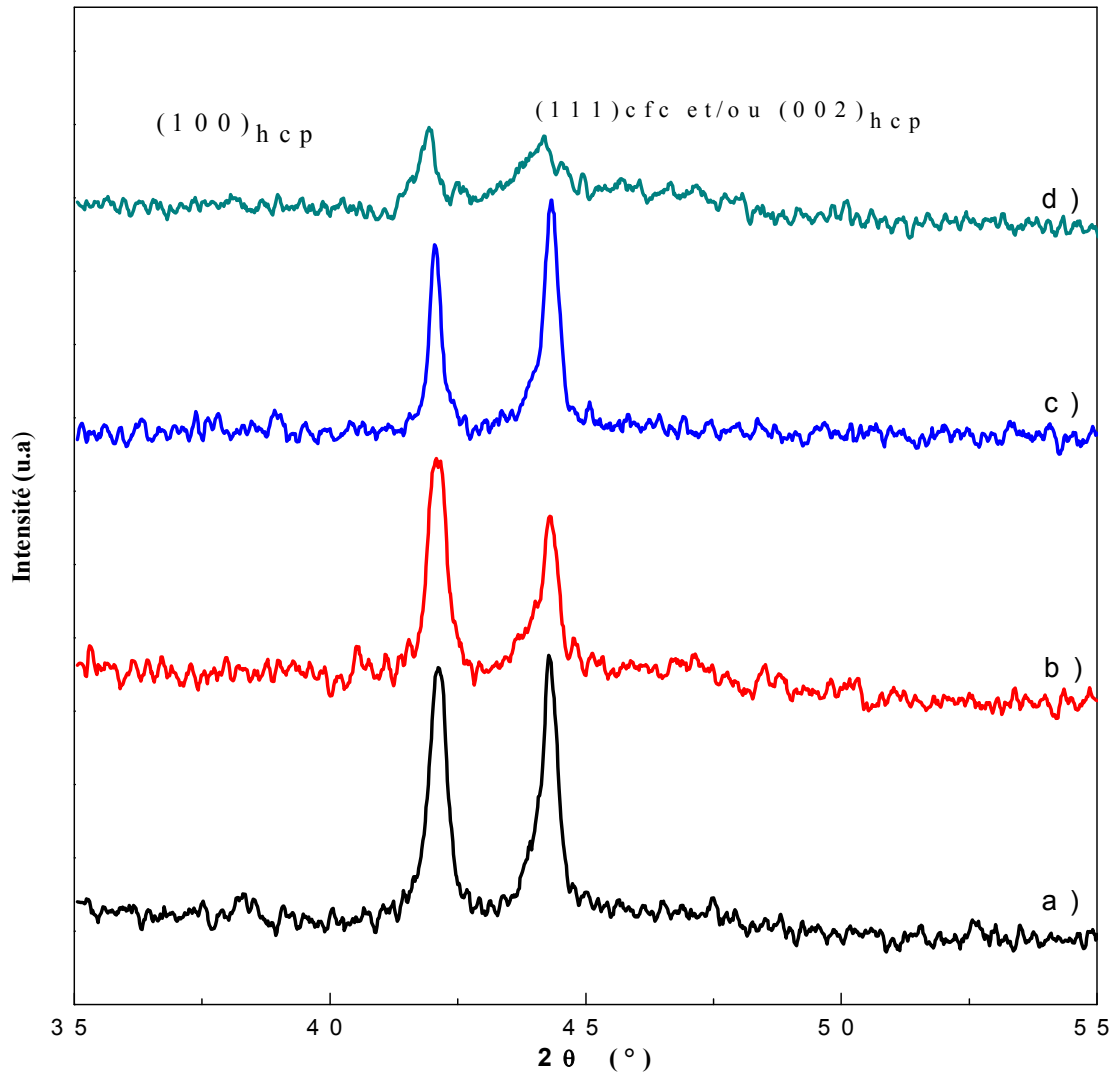


Figure IV.16: Diagrammes DRX pour les dépôts de l'alliage Co-Ni obtenus à différentes concentrations de saccharine: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M.

Concernant les paramètres de maille (a et c) pour les deux structure cfc et hcp, les paramètres sont donnés par les équations suivantes [34]:

- Pour le système cubique (cfc) :

$$a = d \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right) \quad (\text{IV.8})$$

- Pour le système hexagonal (hcp) :

$$a = d \left(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2} \right) \quad (\text{IV.9})$$

$$c = 2 \sqrt{\frac{2}{3}} a \quad (\text{IV.10})$$

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.

Pour l'orientation (100) hcp, le paramètre de maille c devient

$$a = d \quad (IV. 11)$$

$$d = (n \cdot \lambda) / (2 \sin \theta) \quad (IV. 12)$$

$$\lambda_{K\alpha 1}(Cu) = 1.5406 \text{ \AA} \text{ et } n=1 \quad (IV. 13)$$

La détermination des contraintes par DRX se fait par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir de l'équation suivante [35]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta d}{d} \times 100 = \frac{d - d_o}{d_o} \times 100 \quad (IV. 14)$$

Où d_o est la distance interréticulaire initial dans l'état non déformé et d est la distance interréticulaire dans l'état déformé.

Le tableau VI.8 présente les résultats obtenus pour le pic le plus intense selon la direction (100) hcp.

Tableau IV.8: Evolution des paramètres structuraux de l'alliage Co-Ni électrodéposé à différentes concentrations de la saccharine.

[Saccharine] (M)	2 θ (°)	FWHM(°) β	a (nm)	c (nm)	D (nm)	ε (%)
0	42.11	0.381	0.956	0.156	44.591	0.433
0.003	42.09	0.407	0.949	0.154	41.771	0.462
0.004	42.06	0.487	0.939	0.153	34.940	0.553
0.005	41.90	0.732	0.892	0.145	23.212	0.835

Egalement une augmentation de la contrainte interne des cristallites a été observée. Cela indique que la saccharine affine les grains et rend l'alliage contraint. Ceci est traduit par l'apparition du craquage sur les images MEB. D'après Watanabe [36], l'origine des contraintes serait due à plusieurs phénomènes : la coalescence de deux grains pour former un

seul grain afin de minimiser l'énergie de surface, la différence de coefficient de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat ou bien l'incorporation d'hydrogène (incorporation en substitution ou insertion, porosité). Les fortes contraintes internes dans les films électrodéposés peuvent produire des phénomènes de fissuration ou de flexion. Les contraintes internes résiduelles sont influencées par la densité du courant, la température, l'ajout d'additifs, le substrat, ...

IV.7 Mesure des propriétés magnétiques

Les caractéristiques magnétiques des dépôts de l'alliage Co-Ni sont le champ d'une vaste recherche, car ces alliages exhibent des phases nouvelles, stables et des propriétés magnétiques très intéressantes. Dans cette perspective, nous allons présenter une étude des cycles d'hystérésis magnétiques des échantillons élaborés sous régime surpotentiel à -1.1 V à partir des électrolytes en absence et en présence de la saccharine. Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg avec un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) à température ambiante.

IV.7. 2 Effet de la saccharine sur les propriétés magnétiques

Il a été démontré auparavant que la présence de la saccharine dans la solution modifie considérablement les propriétés microstructurales des dépôts telles que la taille des cristallites et la rugosité du film. Après avoir déterminé la direction d'aimantation facile, une série de cycles d'hystérésis a été mesurée parallèle au plan des échantillons en fonction de la concentration de la saccharine. Les cycles d'hystérésis obtenus sont représentés sur la figure V.17. On remarque que ces cycles d'hystérésis présentent la même forme. L'ensemble des cycles d'hystérésis obtenus sont étroits caractérisant la formation d'un matériau doux.

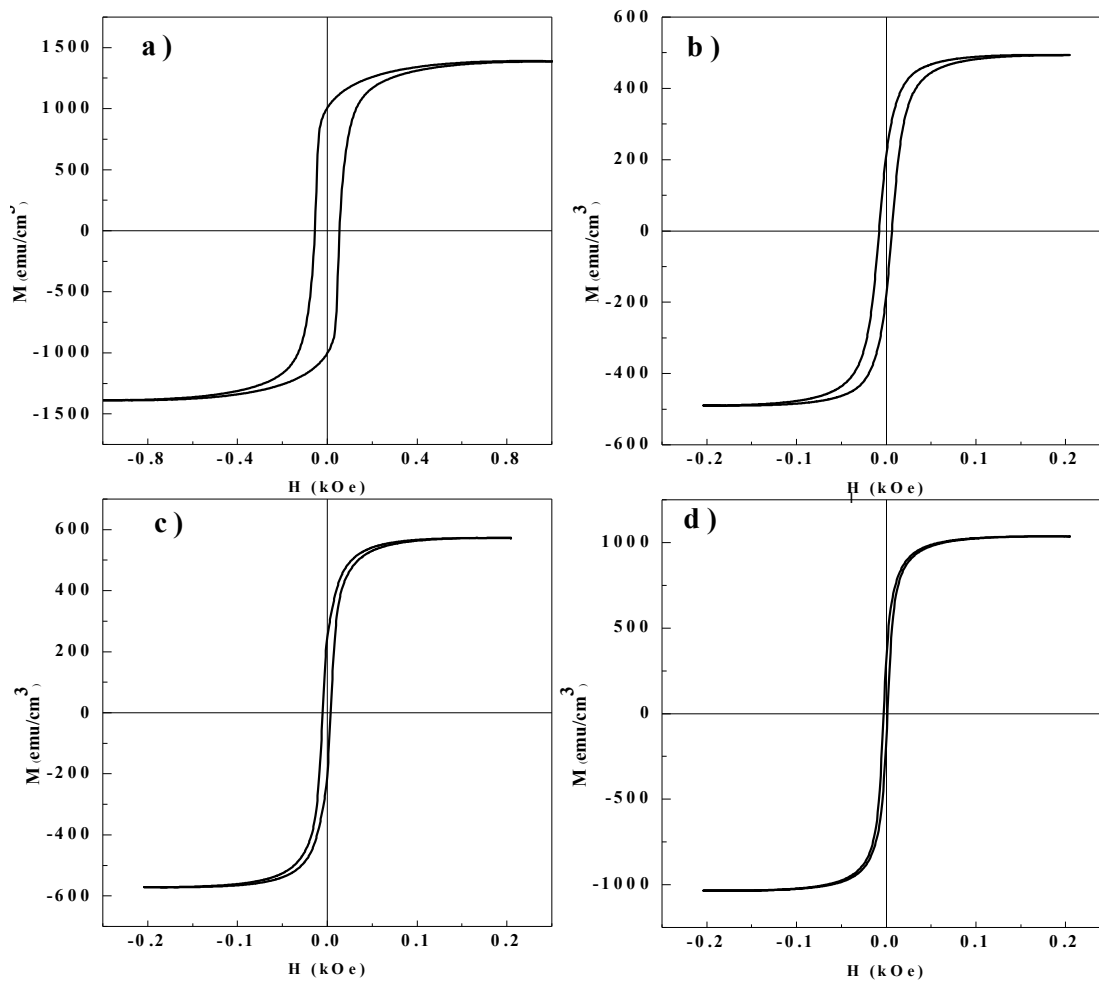


Figure IV.17: Cycles d'hystérésis mesurés sous un champ parallèle pour des alliages de Co-Ni électrodéposés à différentes concentrations de saccharine: a) 0, b) 0.003, c) 0.004 et d) 0.005 M.

Le tableau IV.10 rassemble les valeurs de M_s , l'aimantation rémanente (M_r), (M_s/M_r) et le champ coercitif (H_c) ainsi que la taille des cristallites obtenues par DRX. On remarque que les propriétés magnétiques de l'alliage Co-Ni sont fortement influencées par la présence de la saccharine dans l'électrolyte. Le champ H_c diminué de 56.01 Oe et descendre jusqu'à 1.4Oe en présence de la saccharine. L'aimantation à saturation (M_s) diminue puis reprend et arrive à 1043.03 emu/cm². Ce changement dans les propriétés magnétique peut être lié à la formation des grains fins en présence de la saccharine comme l'indique la diminution de la taille des cristallites calculé à partir des diagrammes de DRX. Cette forte diminution du champ coercitif en présence de la saccharine laisse présager l'utilisation de ces alliages dans la fabrication des dispositifs magnétiques de stockage de l'information (MRAM).

Tableau IV.9 : Evolution des paramètres magnétiques de l'alliage Co-Ni électrodéposé à différentes concentrations de la saccharine dans la solution.

[Saccharine] (M)	D (nm)	H _c (Oe)	M _s (emu/cm ²)	M _r (emu/cm ²)	M _s /M _r
0	50.53	56.01	1856.77	1112,72	1.66
0.003	44.04	6.05	491.31	210.17	2.33
0.004	43.85	3.63	567.54	250.68	2.26
0.005	43.75	1.40	1043.03	294.07	3.54

IV. 8 Conclusion

La première partie de ce travail, concerne l'étude de la cinétique de l'électrocristallisation des alliages Co-Ni, elle montre que :

- La cinétique de réduction de la réaction cathodique est fortement influencée par la concentration de la saccharine dans l'électrolyte. L'ajout de la saccharine rend le processus global à l'électrode difficile et nécessite plus d'énergie. Le courant électrique introduit dans le système ne sert pas uniquement à la réaction électrochimique désirée et la surtension ne sert pas uniquement au transfert des électrons comme source d'énergie d'activation.
- La codéposition de l'alliage Co-Ni reste de type anormale avec ou sans l'ajout de la saccharine, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni et la saccharine n'a pas d'effet sur le type de la codéposition de l'alliage. La saccharine a une influence très importante sur le comportement de la déposition de l'alliage Co-Ni. Le Ni est inhibé par la présence de l'additive. La vitesse de déposition du Co est accélérée par la présence de la saccharine.
- La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique et les courbes de polarisation confirment bien la formation d'une couche protectrice. La présence de la saccharine améliore les propriétés microstructurales et protège le métal contre la corrosion. Par conséquent ce la fait augmenter la durée de vie des matériaux dans les différentes applications de la technologie (le taux de corrosion diminue avec l'augmentation du pourcentage du Co dans l'alliage suite à l'absence de l'effet galvanique). Egalement l'incorporation de la saccharine dans l'alliage Co-Ni change la morphologie de l'alliage, favorise aussi la phase (hcp) et les dépôts deviennent plus riches en Co.

Références bibliographiques

- [1] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, W, "*Surface Electrochemistry*", Plenum Press, New York (1993) P833.
- [2] T. J. Kemp, "Southampton electrochemistry group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*", Ellis Horwood Ltd. Chichester, UK(1985).
- [3] S. Tebbakh, , A. Beniaiche, N. Fenineche, A. Azizi G. Schmerber, A. Dinia, Trans Inst Met Finish 91 (2013) 17.
- [4] E. Gómez, S. Pane, X. Alcobe, E. Vallés, Electrochim Acta 51 (2006) 5703.
- [5] Y. Messaoudi, N. Fenineche, A. Guittoum, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, J Mater Sci. Mater Electron, 24 (2013) 2962.
- [6] S. Swathirajan, J, Electrochem. Soc, 133 (1986) 671.
- [7] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [8] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, J. Mater. Res, 13 (1998) 1186.
- [9] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [10] M. Cerisier, K. Attenborough, J.P. Celis, C. Van Haesendonck, Appl. Surf. Sci. 166 (2000) 154.
- [11] E. Gomez, R. Pollina, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 397 (1997) 111.
- [12] A.B. Soto, E.M. Arce, M.P. Pardave, I. González, Electrochem. Acta. 41 (1996) 2647.
- [13] S. Floate, M. Hyde. R.C. Compton, J. Electroanal. Chem. 523 (2002) 49.
- [14] R. B. Fabio, H. Lucia, J. Mascaro, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 502.
- [15] S. Hassani, K. Raeissi, M. A. Golozar, J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 689.
- [16] H. Natter, R. Hempelmann, J. Phys. Chem, 100 (1996) 19525.
- [17] G.F. Wang, K.C. Chan, K.F. Zhang, Scr. Mater, 54 (2006) 765.
- [20] G. Qiao, T. Jing, N. Wang, Y. Gao, X. Zhao, J. Zhou, W. Wang, Electrochim Acta 51 (2005) 85.
- [21] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, Appl. Surf. Sci, 242 (2005) 326.

- [22] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Bruxelles (1966).
- [23] A. Brenner, *"Electrodeposition of Alloys Principles and Practice,"* Academic Press, New York, Vol. II (1963).
- [24] A. Bai, C. Hu, *Electrochim Acta*, 50 (2005) 1335.
- [25] E. Barrera, M. P. Palomar, N. Batina, I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1787.
- [26] N.M. Martyak, R. Seefeldt, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4303.
- [27] J.R. Smith, S. Breakspear, S. A. Campbell, *Trans. Inst. Met. Finish.* 81 (2003) 26.
- [28] R. Sekar, C. Eagammai, S. Jayakrishnan, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 49.
- [29] C. Vasilescu, P. Drob, E. Vasilescu, I. Demetrescu, D. Ionita, M. Prodana, S.I. Drob, *Corr. Sci.* 53 (2011) 992.
- [30] W. Plieth *"Electrochemistry for Materials Science"* Elsevier (2008).
- [31] L. Yundong, J. Hui, W. Dong, G. Huiyan, *Surf. Coat. Techn.* 202 (2008) 4952.
- [32] A. Subramaniaa, A.R. Sathiya Priya, V.S. Muralidharan, *Inter. J. Hydrogen. Energ.* 32 (2007) 2843.
- [33] B. D. Cullity, *"Elements of X-ray diffraction"* 2nd ed. Reading MA Addison Wesley (1978).
- [34] S. Ravy, *"Structure de la Matière Condensée"*, <http://www.lps.u-psud.fr/Utilisateurs/ravy/> (2006).
- [35] H. P. Klug, L. E. Alexander; *"X-ray diffraction procedures for polycrystallite and amorphous materials"*, 2nd edition. John Wiley and Sons, New York (1974).
- [36] T. Watanabe, *Nano-Plating Microstructure Control: Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure.* Elsevier UK (2004).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'élaboration électrochimique de dépôts de l'alliage Co-Ni sur un substrat de Rétinum à partir d'un bain de chlorure. Nous avons tenté de relier les paramètres de l'électrodéposition à la composition, à la morphologie, à la structure cristalline et aux propriétés magnétiques de ces alliages.

• *Etude sans saccharine*

Le changement du rapport Co/Ni dans l'électrolyte a permis d'observer des modifications dans les courbes voltampérométriques selon la concentration du Co.

- La codéposition de l'alliage Co-Ni est de type anormale, le Co qui est moins noble se dépose avant le Ni. L'étude de la composition des films montre que la teneur en Co et en Ni dans les films dépend du potentiel appliqué.
- L'effet du potentiel appliqué sur le rendement cathodique (R_C) a montré qu'un maximum en R_C a été obtenu pour un film élaboré entre -1.1 et -1.2.
- Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que l'impédance mesurée au potentiel appliqué correspond à l'impédance de la couche formée. Cette impédance se caractérise par une boucle capacitive à haute fréquence (HF) suivie d'une boucle inductive à basse fréquence (BF).
- L'augmentation de la teneur en Co fait augmenter la rugosité et améliore ainsi la résistance à la corrosion suite à l'absence de l'effet galvanique.

• *Etude avec saccharine*

La présence de la saccharine rend le processus global dans l'électrode difficile et nécessite plus d'énergie où le courant électrique introduit dans le système ne sert pas uniquement à la réaction électrochimique désirée, et la surtension ne sert pas uniquement au transfert des électrons comme source d'énergie d'activation. La codéposition de l'alliage Co-Ni reste toujours de type anormal par l'ajout de la saccharine. Ce dernier n'a pas d'effet sur le type de la codéposition de l'alliage. La saccharine a une influence très importante sur le comportement de la déposition de l'alliage Co-Ni.

Le rendement en courant dépend des potentiels appliqué, d'autre part l'ajout de la saccharine dans la solution a fait diminuer le rendement lorsque la concentration de l'additif a augmenté. La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation confirment la formation d'une couche protectrice. La présence de la saccharine améliore les

propriétés microstructurales et protège le métal contre la corrosion et par conséquence augmente la durée de vie des matériaux dans les différentes applications de la technologie. L'incorporation de la saccharine dans le film Co-Ni change la morphologie de l'alliage, favorise la phase (hcp) et les dépôts deviennent riches en Co. La présence de la saccharine dans la solution diminue la taille des cristallites et la rugosité du film. L'étude des propriétés magnétiques montrent clairement que l'axe facile d'aimantation de ces dépôts est parallèle à la surface des couches. L'effet de la saccharine sur les différents paramètres magnétiques est remarquable, le champ coercitif (H_c) et l'aimantation à saturation (M_s) diminuent considérablement en présence de la saccharine, cela ouvre la voie de l'utilisation de ces alliages dans des microsystèmes magnétiques.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet de la saccharine sur les propriétés électrochimiques, morphologiques, structurales et magnétiques des films minces d'alliage Co-Ni électrodéposés sur un substrat de ruthénium à partir d'un bain de chlorure. L'étude cinétique de dépôt par la technique voltammétrique a permis d'optimiser les conditions d'électrodéposition de ces couches minces. Les analyses réalisées par SAA montrent que la codéposition de l'alliage Co-Ni est de type anormal. L'étude faite par les courbes de polarisation et par spectroscopie d'impédance indique que la présence de la saccharine améliore et protège le métal contre la corrosion. La caractérisation *ex-situ* des échantillons a été déterminée par microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayons X (DRX) et magnétométrie à gradient de champ magnétique alternatif (AGFM). Les propriétés magnétiques de ces alliages ont été considérablement améliorées par l'ajout de la saccharine.

Mots clés : Alliages magnétiques, Co-Ni, Electrodeposition, Additifs, Morphologie, Structure, Propriétés magnétiques.

Abstract

Co-Ni alloys thin films were electrodeposited on Ru substrates from a chloride-saccharin bath at pH 3.8. The effects of adding saccharin to the bath on the electrochemical deposition, corrosion resistance, chemical composition, physical and magnetic properties of the deposits were investigated. The cyclic voltammetry (CV), potentiodynamic polarisation, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), atomic absorption spectroscopy (AAS), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction and hysteresis curves were applied to assess the codeposition process, and determine corrosion resistance, composition, morphology, nanocrystallinity and magnetic properties. Effectively, CV measurements revealed that the addition of saccharin in the electrolytic bath modifies the deposition process and an anomalous codeposition takes place; this enhanced the Co percentage in the Co-Ni deposits. Saccharin addition also increases the double layer capacitance and decreases the charge transfer resistance. On the other hand, the Tafel plots show a higher corrosion resistance for the deposits obtained from a bath with saccharin than those obtained from a bath without it. Furthermore, the presence of the saccharin in the bath also causes notable changes in the morphology and structure characteristics of deposits. In addition, it was found that the additive influences the magnetic properties of Co-Ni alloy thin films. The coercivity and magnetisation saturation are diminished for Co-Ni films prepared from electrolytes with addition of saccharin.

Keywords: Electrodeposition, Co-Ni, Anomalous co-deposition, Saccharin, Morphology, Corrosion

ملخص:

إن دراسة التوضع الكهروكيميائي نهتم في هذا العمل بدراسة تأثير المواد المضافة (السكارين) على الخصائص الكهروكيميائية، الهيكلية، البنوية والخصائص المغناطيسية لرقائق السبيكة الحبيبية كوبالت-نيكل (Co-Ni)، حصلنا عليها بواسطة التوضع الكهروكيميائي على أسطح الرينيوم Ru في محلول كلوريد. لقد تم تحديد البنية للعينات بمختلف طرق التحليل أي بتقنية انحراف الأشعة (DRX)، والمجهر الإلكتروني (MEB) والمانيومتري المدرج ذو حقل مغناطيسي متناوب (AGFM). وأظهرت الخصائص المورفولوجية التي أجريت بواسطة MEB أن مورفولوجية السبائك تختلف باختلاف تركيز المواد المضافة. أكد التحليل البنوي DRX أن سبائك المزيج تتكون من خليط من fcc + hcp. هذه الدراسة سمحت لنا نوعاً ما بتحديد شروط التوضع الكهروكيميائي لمزيج Co-Ni وخاصة السكارين على خصائص الفيلم النهائية. وهذا أساسي وضروري لتحقيق تركيب مغناطيسي بواسطة طريقة كهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: مزيج حبيبي، سبائك Co-Ni، التوضع الكهروكيميائي، المواد المضافة، إنشاء-نمو، مورفولوجي، بنية، خصائص مغناطيسية.