

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THESE

Présentée par

BOUBATRA Mustapha

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : **Génie Electrochimique**

THEME

**ETUDE IN SITU DE L'ELECTRODEPOSITION DU NICKEL ET
DE SES ALLIAGES : UNE APPLICATION DE LA
MICROBALANCE A CRISTAL DE QUARTZ**

Soutenue le : 25/02/2014

Devant le jury composé de :

Président :	Pr. Ali OURARI	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Rapporteur :	Pr. Amor AZIZI	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Examineurs :	Pr. Abdelkrim KAHOUL	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
	Pr. Laid MAKHLOUFI	Université Abderrahmane Mira, Bejaia
	Pr. Abdellah MERROUCHE	Université Mohamed Boudiaf, M'Sila
	Pr. Saci MESSAADI	Université Hadj Lakhdar, Batna
Invité :	Ing.Rech. Guy Schmerber	CNRS-UDS -Strasbourg

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé alternativement au Laboratoire de Chimie, Ingénierie moléculaire et Nanostructures de l'Université de Sétif et au Laboratoire de l'Institut des Nanosciences de Paris (INSP), Université Pierre et Marie Curie, dans le cadre de l'accord programme Algéro-Français Tassili N° 08MDU743.

Je tiens à remercier en tout premier mon directeur de thèse Monsieur le Professeur Amor Azizi. C'est grâce à lui, que j'ai pu, en effet, découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience ou plutôt cette « grande aventure » très riche sur le plan scientifique et humain. Il a su me laisser libre de mes orientations tout en étant présent chaque fois que j'en ai eu besoin, que ce soit pour me fournir une idée importante au moment où j'en manquais ou bien pour me rassurer lorsque je doutais. Je tiens à le remercier pour son aide précieuse et ses conseils judicieux lors de la correction de mon manuscrit. Enfin sa grandeur scientifique, sa rigueur, sa simplicité, sa grande gentillesse ont été pour moi de véritables atouts.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Ali Ourari, Professeur à l'Université de Sétif, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

J'exprime mes plus sincères remerciements aussi aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail ; Monsieur Laid Makhloufi, Professeur à l'Université de Bejaïa, Monsieur Abdellah Merrouche, Professeur à l'université de M'Sila, Monsieur Saci Messaadi, Professeur à l'université de Batna, Monsieur Abdelkrim Kahoul, Professeur à l'université de Sétif 1 et Monsieur Guy Schmerber, Ingénieur de Recherche à l'IPCMS (Université de Strasbourg).

Je tiens aussi à remercier Aziz Dinia de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR 7504 CNRS - Université de Strasbourg leur aide précieuse. remercie très sincèrement Monsieur Julien Christian, Directeur du Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes, Sciences Analytiques de l'Université P. & M. Curie-Paris 6, CNRS UMR 7195, France.

Je souhaite particulièrement remercier Professeur Nacer-Eddine Chelali ainsi que Professeur Henry Groult, Emmanuel Briot pour le temps qu'ils m'ont consacré. Un merci tout particulier au personnel du MEB pour leurs commentaires vis-à-vis des travaux effectués.

Toute ma sympathie à mes amis et en particulier Dr Derradji Chebli.

A vous tous, ma famille, je dédie ce modeste travail en espérant avoir été, et continuer d'être, à la hauteur des espoirs que vous avez placé en moi.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A mes enfants Amine, Yasmine et Akrame

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

Mustapha

TABLE DES MATIERES

Abréviations et symboles.....	I
Introduction.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique	
Introduction.....	4
I.1. Généralités sur les métaux de transition et alliages ferromagnétiques.....	4
I.2. Mécanismes de l'électrodéposition.....	6
I.3. Aspects cinétiques de l'électrodéposition.....	9
I.3.1. Etapes d'une réaction électrochimique.....	9
I.3.1.1. Le transfert de masse.....	10
I.3.1.2. Les réactions chimiques.....	10
I.3.1.3. Réaction limitée par le transfert de charge.....	10
I.3.1.4. Réaction limitée par le transport de masse.....	11
I.3.1.5. Interface électrode- électrolyte.....	13
I.4. Electrodéposition d'alliages binaires.....	15
I.4.1. Paramètres influençant la composition chimique d'un alliage.....	16
I.4.2. Phénomènes de codéposition dans les alliages.....	17
I.4.2.1. Codéposition normale.....	17
I.4.2.2. Codéposition anormale.....	18
I.4.2.3. Codéposition induite.....	18
I.5. Electrodéposition des systèmes Ni, Ni-Co et Ni-Fe.....	19
I.5.1. Mécanisme de l'hydroxyde.....	19
I.5.2. Mécanisme de l'adsorption en deux étapes.....	22
I.5.3. La réaction d'évolution de l'hydrogène.....	24
I.6 .Conclusion.....	24
I.7. Références bibliographiques.....	25

Chapitre II : Conditions expérimentales et techniques d'étude

II.1. Dispositif expérimental des mesures électrochimiques.....	28
II.1.1. Cellule électrochimique.....	28
II.1.2. Montage électrochimique.....	29
II.1.3. Electrodes.....	29
II.1.4. Préparation des substrats.....	31
II.1.5. bains d'électrodéposition.....	32
II.2. Méthodes expérimentales.....	34
II.2.1. Techniques électrochimiques.....	34
II.2.1.1. Voltamétrie cyclique.....	34
II.2.1.2. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	37
II.2.1.2.1. Principe.....	37
II.2.1.2.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist.....	38
II.2.1.3. Microbalance à cristal de quartz électrochimique.....	40
II.2.1.3.1. Aspects théoriques.....	40
II.2.1.3.2. Accès à la masse et loi de Sauerbrey.....	43
II.2.1.3.3. Aspects expérimentaux.....	45
II.2.1.3.4. Méthode de détermination du rendement faradique et de l'épaisseur des dépôts....	47
II.3. Techniques de caractérisation ex-situ.....	48
II.3.1. La Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA).....	48
II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	49
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	50
II.3.4. Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM).....	52
II.4. Conclusion.....	54
II.5. Références bibliographiques.....	55

Chapitre III : Etude in-situ par microbalance à cristal de quartz

III.1. Calcul de spéciation.....	57
III.1.1. Diagrammes de spéciation : Principe théorique.....	57
III.1.2. Diagrammes de spéciation des bains électrolytiques.....	59
III.1.2.1. Effet de la concentration de NiCl_2 sur les diagrammes de spéciation.....	59
III.1.2.2. Diagrammes de spéciation du cobalt et du fer.....	62
III.2. Etude électrochimique.....	63
III.2.1 Effet de la concentration de l'électrolyte support.....	63
III.2.2. Etude de l'électrodéposition de Ni, Ni-Co et Ni-Fe.....	65
III.2.3. Influence du pH de l'électrolyte sur les dépôts de nickel.....	69
III.2.4. Etude électrogravimétrique in-situ par microbalance à quartz de l'électrodéposition.....	72

III.2.4.1. Le nickel.....	72
III.2.4.2. Le système Ni-Co.....	73
III.2.4.3. Le système Ni-Fe	75
III.2.4.4. Calcul du rendement de déposition en fonction du pH.....	77
III.2.4.5. Calcul de l'épaisseur des dépôts	79
III.2.4.6. Etude du mécanisme de l'électrodéposition.....	80
III.2.4.7. Cinétique des dépôts à partir des données gravimétriques et coulométriques.....	81
III.2.4.8. Effet du pH sur la cinétique des dépôts selon les données gravimétriques et coulométriques.....	84
III.2.4.9. Cinétique des dépôts de nickel en présence et en l'absence de l'acide borique.	86
III.3. Conclusion	87
III.4. Références bibliographiques	89

Chapitre IV : Effet du pH de l'électrolyte sur les propriétés des dépôts de Ni, Ni-Co et Ni-Fe

IV.1 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique	91
IV.1.1. Modélisation par un circuit électrique équivalent.....	102
IV.2. Détermination de la composition des dépôts de Ni-Co et de Ni-Fe.....	106
IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	108
IV.4. Diffraction des rayons des dépôts du nickel, Ni-Co et Ni-Fe.....	114
IV.4.1. Détermination de quelques paramètres structuraux.....	117
IV.5. Mesures magnétiques.....	120
IV.6. Conclusion	122
IV.7. Références bibliographiques.....	123
Conclusion générale.....	126

Abréviations

&

Symboles

Liste des abréviations et des symboles

- Abréviations

Au : Symbole chimique de l'or

CA : Chronoampérométrie

CE : Contre électrode

cfc : Cubique face centrée

Co : Symbole chimique du cobalt

DRX: Diffraction aux rayons X

2D : Croissance bidimensionnelle

3D : Croissance tridimensionnelle

EQCM: Microbalance à cristal de quartz électrochimique "electrochemical quartz cristal microbalance"

E : potentiel d'électrode

ET : Electrode de travail

ER : Electrode de référence

ECS : Electrode au calomel saturé

ENH : Electrode normale à hydrogène.

ECS : Electrode au calomel saturé.

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

FM : Ferromagnétique

Fe : Symbole chimique du fer

FWHM : Largeur à mi hauteur (full width at half maximum)

GMR : Magnétorésistance géante

HCl: Symbole chimique de l'acide chlorhydrique

H_c : Champ coercitif

HNO₃ : Symbole chimique de l'acide nitrique

H₃BO₃ : Symbole chimique de l'acide borique

HER : Réaction d'évolution d'hydrogène

MEB : Microscope électronique à balayage (MEB)

Ni : Symbole chimique du nickel

NaCl : Symbole chimique du chlorure de sodium.

Na₂CO₃ : Symbole chimique du carbonate de sodium

O_x : Espèce oxydée d'un couple rédox

OPD : Dépôt en surtension
PEH : Plan externe de Helmholtz.
PIH : Plan interne de Helmholtz.
Pt : Symbole chimique du platine
QCM : Microbalance à cristal de quartz
QCM : Microbalance à cristal de quartz
Red : Espèce réduite d'un couple rédox
Ru : Symbole chimique du ruthénium
REH : Réaction d'évolution de l'hydrogène
SAA : Spectroscopie d'absorption atomique
UPD : Dépôt en sous tension
VC : Voltamétrie cyclique
 V_M : Volume du métal.
 V_H : Volume de Helmholtz.
 V_S : Volume de solution.

- **Symboles**

A : Surface active (cm^2)
 AN_∞ : Taux de la nucléation, dans le cas où la nucléation est progressive
 C_0 : Concentration au sein de la solution (mol.l^{-1})
 C_i : Concentration de l'espèce i (mol.l^{-1})
 C_e : Concentration au niveau de l'électrode (mol.l^{-1})
 C_{dc} : Capacité de double couche (F)
C : Capacité (F)
 D_0 : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
d : Epaisseur (m)
 $\Delta\Phi$: Différence de potentiel à l'interface électrolyte/semi-conducteur (V)
 $\Delta\Phi_{SC}$: Différence de potentiel de la couche de charge d'espace (V)
 $\Delta\Phi_H$: Différence de potentiel de la couche de *Helmholtz* (V)
 $\Delta\Phi_{GC}$: Différence de potentiel de la couche de *Gouy-Chapman* (V)
 ΔI : Courant sinusoïdal
 δ_N : Epaisseur de la couche de diffusion de Nernst
 ε : Constante diélectrique (F.m^{-1})

- E_{dep} : Potentiel de déposition
- E : Potentiel (V)
- E_t : Tension sinusoïdale (V)
- ΔE : Amplitude du potentiel
- E^0 : Potentiel standard pris dans les conditions standard.
- f_0 : fréquence de résonance intrinsèque du cristal (Hz)
- f : Fréquence de résonance du cristal de quartz en Hz
- F : Constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)
- Δf : Variation de fréquence (Hz)
- $\Psi_{Me_{ads-S}}$: Energie de liaison Me adatome-substrat
- $\Psi_{Me_{ads-Me}}$: Energie de liaison Me adatome-métal
- H_c : Champ coercitif
- H_s : Champ de saturation
- I_t : Courant sinusoïdal (A)
- i_{max} : Courant maximal de transition en mode continu
- j : Densité de courant à l'électrode (A.cm⁻²)
- i_0 : Courant d'échange (A)
- i_{ox} : Courant d'oxydation (A)
- i_{red} : Courant de réduction (A)
- k : Constante du transfert de charge apparent
- k_0 : Constante de transfert électronique
- Me: Métal
- Me_{ads} : Atome du métal adsorbé
- M : Aimantation
- M_s : Aimantation à saturation
- M_r : Aimantation rémanente
- M_1 : Métal 1
- M_2 : Métal 2
- M : Masse (g)
- Δm : Variation de masse (g)
- n_e : Nombre des électrons mis en jeu.
- n_m : Nombre de mole
- N_0 : Site de nucléation

- N : Nombre total de nuclei
- η : Surtension
- Q_{dc} : Paramètre caractéristique du CPE de la double couche
- Q_f : Paramètre caractéristique du CPE de film
- R_{el} : Résistance (Ω)
- R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
- R_s : Résistance de solution (Ω)
- R_{tc} : Résistance de transfert de charge (Ω)
- R_{tcA} : Résistance de transfert de charge anodique (Ω)
- R_{tcC} : Résistance de transfert de charge cathodique (Ω)
- ρ : Masse volumique
- ρ_q : Masse volumique du cristal en quartz ($2684 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
- ρ : Coefficient de conductivité
- ρq : Densité du matériau
- σ : Coefficient de Warburg ($\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$)
- T : Température ($^{\circ}\text{K}$)
- t : Temps (s)
- t_{max} : Temps maximal relatif à i_{max}
- Γ : Taux de recouvrement
- θ : Angle incident
- μq : Module de cisaillement d'un matériau ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
- ν : Viscosité cinématique ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- ν : Déphasage
- V : Volume
- v_{bal} : Vitesse de balayage ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)
- λ : Longueur d'onde (m)
- W : Impédance de diffusion de Warburg (Ω)
- W_{δ} : Impédance de diffusion-convection (Ω)
- Z_C : Impédance liée à la capacité
- Z_L : Impédance liée à l'inductance
- z: Nombre d'électrons échangés

Z_{im} : Partie imaginaire de l'impédance électrochimique (Ω)

Z_{Re} : Partie réelle de l'impédance électrochimique (Ω).

Introduction

Introduction

Les couches minces magnétiques à bases de métaux de transition (Ni, Co, Fe,...) présentent un grand intérêt pour la communauté scientifique. Pour cela, elles ont été largement étudiées au cours de ces dernières années. Leurs domaines d'applications sont extrêmement vastes [1, 2]. Leurs utilisations dans les développements technologiques les plus récents permettent la réalisation de dispositifs toujours plus performants et de taille toujours plus réduite. Le domaine de l'enregistrement magnétique présente l'un de ces secteurs d'activité où ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [3-7]. A titre d'exemple le couplage magnétique entre deux couches minces magnétiques [8] (épaisseur des couches de quelques Angströms), à travers une couche non magnétique est intéressant pour l'étude de la magnétorésistance géante (capteurs magnéto-résistifs, dispositif à injection de spins polarisés, etc...) ; l'anisotropie magnétique est intéressante pour l'étude de couches minces à haute densité de stockage (mémoires magnétiques) [9]. Pour toutes ces applications, on a souvent besoin d'obtenir des dépôts avec des interfaces les plus planes possibles avec les meilleures propriétés possibles. Dans la pratique, l'obtention de matériaux avec des propriétés magnétiques spécifiques dépend des conditions d'élaboration [10-12]. Les méthodes d'élaboration de couches minces sont très variées. On peut distinguer les méthodes physiques, telles que l'évaporation ou la pulvérisation, des méthodes chimiques, en phase vapeur ou liquide. Les méthodes physiques nécessitent un équipement très lourd et des conditions de travail très particulières (le vide, la température du substrat, la vitesse de dépôt,...). Contrairement aux autres techniques d'élaboration, la voie électrochimique est facile à mettre en œuvre, avec un équipement moins coûteux et des résultats similaires à ceux élaborés par d'autres techniques. Par conséquent, nous avons choisi d'élaborer nos alliages, par voie électrochimique [13-15]. Dans son principe, l'électrodéposition des métaux, est opérée le plus souvent à partir des solutions de leurs sels simples, les sulfates, les chlorures, les nitrates... Le processus global à l'électrode substrat sera dans ce cas la décharge des ions métalliques hydratés suivi de leur incorporation dans le réseau cristallin du dépôt qui se forme à la surface. Cette technique est applicable à tout couple de matériaux dont les valeurs de potentiels d'équilibre sont suffisamment éloignées [16-20]. Réaliser des couches ayant des structures et propriétés parfaitement identifiées n'est pas une mission facile, cela est dû à la multitude des paramètres à contrôler dans le milieu liquide. L'un de ces paramètres est le potentiel de l'électrode de travail qui manifeste un rôle majeur en mode de nucléation et de croissance des films électrodéposés. L'étude de la cinétique se heurte également aux difficultés qui viennent de l'instabilité de ce potentiel dans le temps. La variation du potentiel de l'électrode a pour cause non seulement la modification de la surface active de l'électrode et le changement de la densité du courant, mais aussi d'autres facteurs. En effet, la variation du potentiel et du pH dans le temps est

bien observée dans l'électrodéposition d'un métal sur un autre de nature différente. Par conséquent, le but de ce travail est porté principalement sur l'étude des couches minces de Ni, Ni-Co et de Ni-Fe en fonction du pH. Ces derniers systèmes sont connus comme étant des matériaux magnétiques, donc intéressants dans le domaine de l'enregistrement magnétique (H_c élevé). Ces matériaux sont électrodéposés sur un substrat composé d'une couche tampon d'Or pulvérisée sur un support de silicium monocristal. L'objectif principal de cette thèse, est donc l'étude de la cinétique électrochimique d'électrodéposition du Ni et des alliages Ni-Co et Ni-Fe en utilisant la nouvelle technique *in situ* de microbalance à cristal de quartz couplée aux méthodes classiques électrochimiques. La thèse sera organisée en quatre chapitres qui se répartissent comme suit :

Le premier chapitre de ce manuscrit concerne la présentation du sujet et des objectifs visés ; ce chapitre est découpé en deux parties : dans la première nous présenterons les quelques propriétés physico-chimiques du Ni et de ces alliages Ni-Co et Ni-Fe fer et puis nous donnons des notions générales de l'électrodéposition en décrivant l'interface solide- solution. Dans la seconde partie de ce chapitre on présentera également une revue bibliographique assez détaillée des mécanismes de l'électrodéposition du Ni et des alliages Ni-Co et Ni-Fe.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que les méthodes de caractérisation des matériaux obtenus. Une partie importante de ce chapitre est consacrée à la microbalance à cristal de quartz électrochimique.

Le troisième chapitre présente la démarche expérimentale et les résultats obtenus pour l'électrodépôt des couches minces Ni, Ni-Co et Ni-Fe. Tout d'abord une analyse de chimie des solutions est présentée. Des études électrochimiques des électrolytes contenant un ion métallique, puis deux ions (systèmes Ni(II)-Co(II) et Fe(II)), puis les électrolytes binaires sont présentées. L'influence des paramètres d'électrodéposition tel que le pH de l'électrolyte sur la cinétique des dépôts selon les données gravimétriques est étudiée. Egalement, dans ce chapitre, l'effet de l'acide borique a été présenté.

Le quatrième chapitre est consacré essentiellement à la caractérisation physico-chimique de nos dépôts. Cette caractérisation est menée par différentes techniques à savoir :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la composition chimique à l'aide de la technique d'analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), structurale par la technique de diffraction aux rayons X (DRX) et magnétique par magnétométrie à gradient de champ (AGFM). Ces résultats sont corrélés à l'analyse électrochimique et électrogravimétrique réalisés dans le chapitre III de cette thèse.

Dans une conclusion générale, nous avons présenté la synthèse des différents résultats développés dans le cadre de cette thèse avec quelques perspectives.

Références

- [1] M. P. Pileni, In *Nanoscale Materials in Chemistry*; Klabunde, K. J., Ed.; John Wiley, Sons Inc.: New York, 2001; Chapter 2, p 61.
- [2] D. Ferri, T. Bürgi, T. A. Baiker, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 3187.
- [3] W. J. Scott, A. K. Datye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3708.
- [4] A. Khaleel, R. M. Richards, *Nano. Mat. Chem*, Klabunde, K. J., Ed. John Wiley, Sons Inc.: New York, 2001; Chapter 4, p 85-120.
- [5] D. D. Awschalom, D. P. Divincenzo, *D. P. Phys. Today*, 48 (1995) 43.
- [6] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science*, 272 (1996) 1924.
- [7] J. R. Weertman, R. S. Averback In *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Application*; Edelstein, A. S., Cammarata, R. C., Eds.; Institute of Physics Publishing: London, U.K., 1996; Chapter 13, p 323.
- [8] L. Gunther, *Phys. World*, 3 (1990) 28.
- [9] J. Woltersdorf, A. S. Nepijko, E. Pippel, *Surf. Sci.* 106 (1981) 64.
- [10] Z. L. Wang. In *Characterization of Nanophase Materials*; Wang, Z. L. Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH: New York, 2000; Chapter 1.
- [11] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2559.
- [12] T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, D. P Amalnerkar, H. Minoura, *Thin. Solid. Films.* 83 (2001) 397.
- [13] A.M. Zaky, H.W. Pickering, K.G. Weil, *Plat. Surf. Finish.* 10 (2001) 48.
- [14] J. M. D. Coey, G. J. Hinds, *Alloys. Comp.* 326 (2001) 238.
- [15] R. Hasegawa, *Physica. B.* 299 (2001) 199.
- [16] A. Blondel et al., *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 3019.
- [17] E. Peter, T. Kadar, L. Becsei, T. Toth, J. Pogany, L.Tarnoczi, T. Kamasa, P. B, I. Lang, G. Cziraki, A. Schwarzacher, W. J. *Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3311.
- [18] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, New York (1963).
- [19] D. V. Subrahmanyam , T. L. Rama Char, *Metal Finishing*, 64(12) (1966) 66.

Chapitre I

Bibliographie

Introduction

Durant les trois dernières décennies, les couches minces ont connu un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition.

Les applications potentielles de ces "couches minces" sont extrêmement variées et intègrent plusieurs domaines, allant du magnétisme à l'optique en passant par la chimie, la mécanique [1-3].

L'élaboration des matériaux en couches minces est devenue une partie importante de la recherche ces dernières années [4]. Dans ce contexte, différents travaux traitant de l'élaboration et des propriétés magnétiques et structurales de ces nanomatériaux existent dans la littérature.

Dans la famille des matériaux magnétiques doux plusieurs travaux sont par exemple consacrés à l'élaboration des films minces Fe-Ni [5] et Fe-Co [6]. En effet leur intérêt est dû au fait qu'ils présentent un très faible champ coercitif (H_c) et une aimantation à saturation élevée ce qui conduit leurs utilisation dans la fabrication des têtes de lecture/écriture magnétiques.

Concernant les supports d'enregistrement (le media), on utilise des nanomatériaux durs (H_c élevé), pour cela plusieurs travaux sont consacrés aux films Ni-Co, Ni-Fe et Co-Fe [7].

Ces films sont généralement élaborés par voie physique, la voie électrochimique est récemment exploitée. Dans ce contexte notre choix est porté sur l'étude du mécanisme de l'électrodéposition du nickel et de ses alliages binaires Ni-Co et Ni-Fe.

I.1. Généralités sur les métaux de transition et alliages ferromagnétiques

Les métaux de transition et alliages ferromagnétiques sont formés d'atomes appartenant à la fin de la série 3d (Fe, Co, Ni) : les bandes qui participent au transport sont issues des niveaux électroniques 3d et 4s des atomes. Les couches électroniques 3d de Fe, Co, Ni sont plus que demi-pleines : la règle de Hund prévoit pour les atomes isolés, le remplissage total de la sous-couche de spin 3d.

Parmi les métaux de transition 3d, le nickel, le cobalt et le fer présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en-dessous de la température de Curie (T_C) : ils sont ferromagnétiques dans le cas des métaux de transition de la première série (Ni, Co, Fe) (§ Figure I.1) [7, 8, 10].

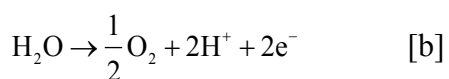
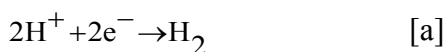
Tableau périodique des éléments montrant la triade du groupe de fer (Fe, Co, Ni) encerclée en rouge. Les données de masse atomique sont indiquées dans les cellules.

Figure I.1: Triade du groupe de fer dans le tableau périodique des éléments

Les métaux de transition se distinguent des métaux simples par leurs propriétés :

- Variabilité de la valence.
- Paramagnétisme.
- Ferromagnétisme de certains éléments (Fe, Ni, Co, ...)
- Grande valeur de chaleur de sublimation d'où des températures de fusion élevées.

Les domaines de stabilité et de corrosion du nickel sont présentés dans le diagramme d'équilibre tension-pH pour le nickel (§ Figure I.2), Les tensions sont mesurées par rapport à l'électrode standard à hydrogène ESH. a et b sont les limites conventionnelles d'électroactivité de l'eau ; c correspond à l'équilibre du couple Ni^{2+}/Ni :



Les courbes sont tracées pour une concentration de 10^{-6} mol/L. L'hydroxyde $Ni(OH)_2$ (bleu clair) présente un produit de solubilité d'environ 10^{-16} à 20 °C: il se dissout facilement dans les acides et il s'unit à l'ammoniaque et aux amines pour donner des complexes bleus ou violets comme le complexe $Ni(NH_3)_6(OH)_2$ [3].

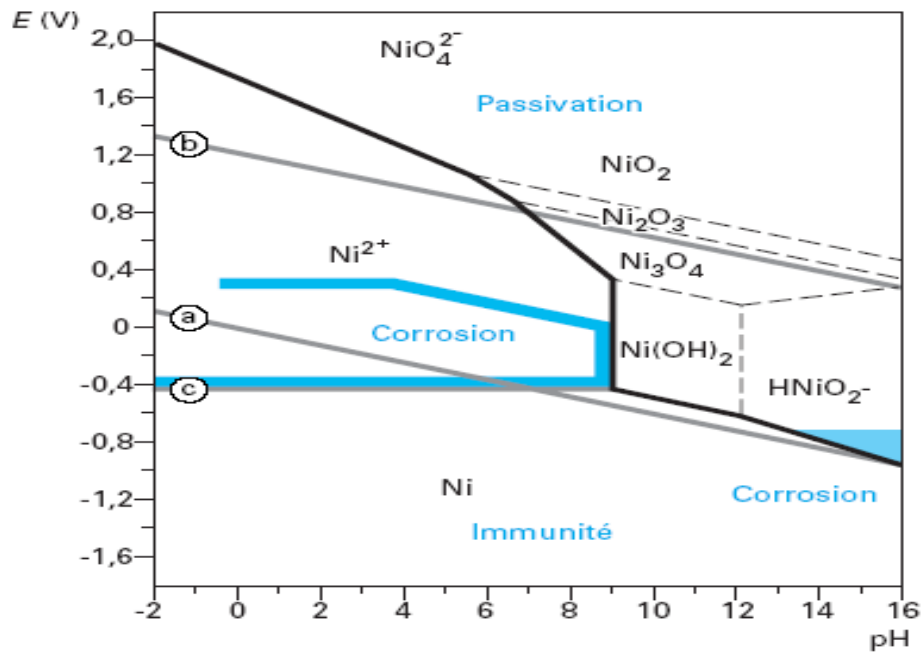


Figure I.2: Diagramme tension – pH du système nickel/eau à 25 °C [3].

I.2. Mécanismes de l'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 :

- Transport de l'ion métallique hydraté ou du complexe hydraté du centre de la solution vers la cathode ;
- Perte d'une partie de l'hydratation de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode ;
- Transfert de charge avec la formation d'adatome (ou adions) à la surface de la cathode ;
- Formation de germes à la surface de la cathode par diffusion des adatoms à la surface de l'électrode ;
- Rassemblement de plusieurs germes afin de minimiser l'énergie de surface pour former des noyaux stables.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure I.3 dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la

surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, ...) [11].

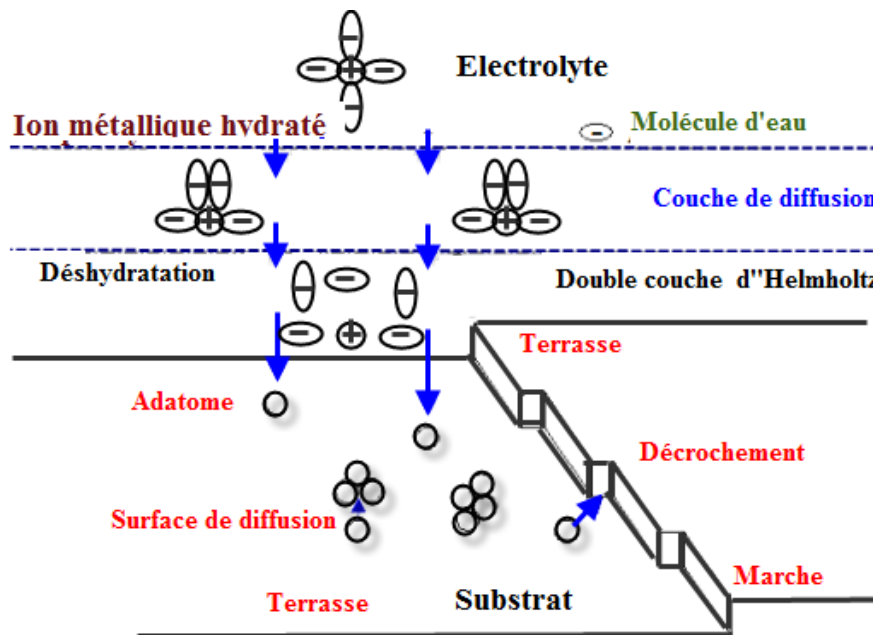
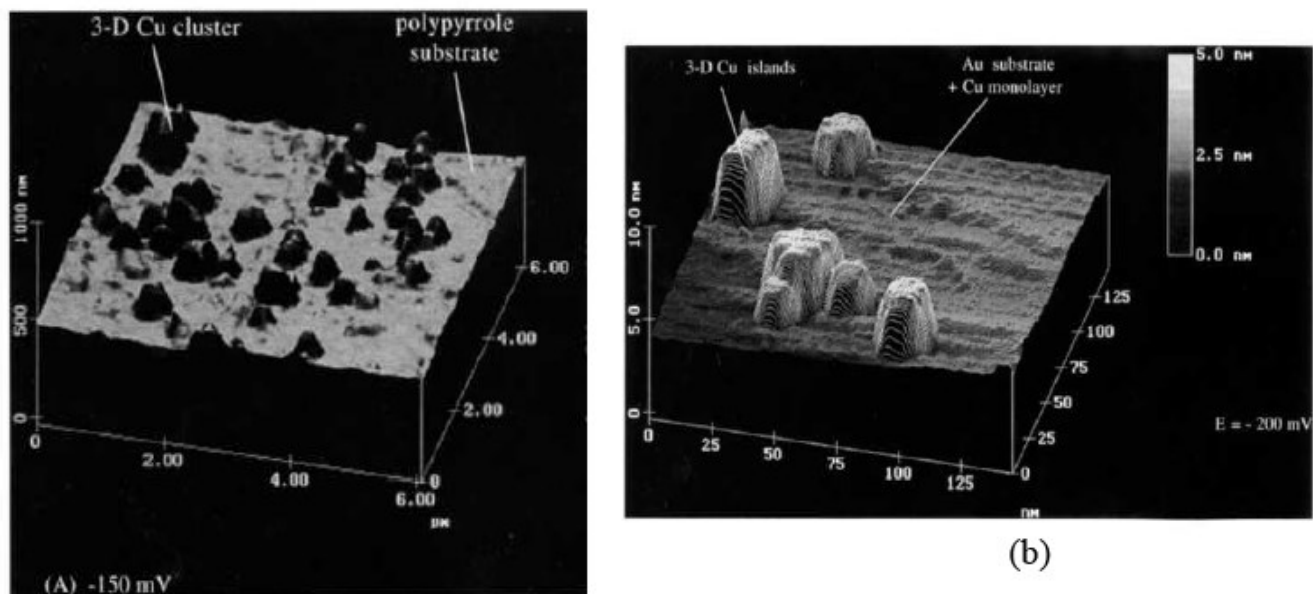


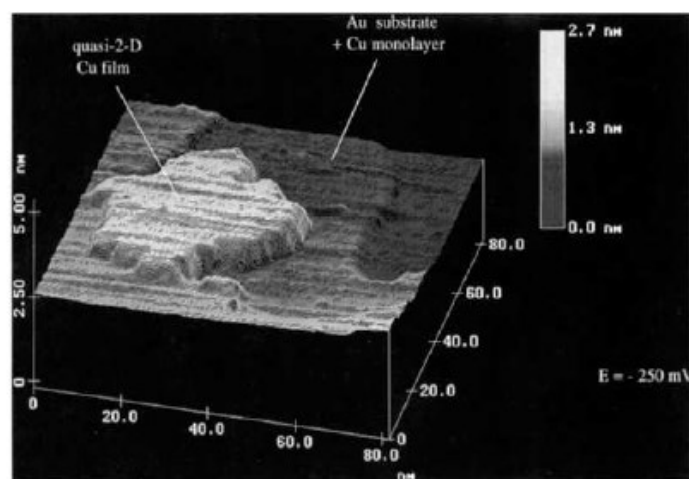
Figure I.3 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrodéposition [12].

Des images obtenues par microscopie à effet tunnel (STM) et par microscopie à force atomique (AFM) ont permis de valider ces stades initiaux de croissance en fonction des paramètres d'électrodéposition [13] (§ Figure I.4). Cette approche présente un grand intérêt du point de vue théorique puisqu'elle permet d'expliquer les premiers stades des mécanismes d'électrocrystallisation sur des surfaces idéales. Cependant l'expérience montre que les dépôts électrolytiques suffisamment épais sont toujours polycristallins. Au-delà d'une certaine épaisseur qui dépend largement du système considéré, l'influence du substrat devient négligeable, et la microstructure du dépôt est contrôlée par les paramètres d'élaboration.



(a)

(b)



(c)

Figure I.4: a) Image AFM in-situ d'un dépôt de cuivre sur une surface conductive de polypyrrole sans additifs ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$). b) Image STM in-situ d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'or ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4$) c) Image STM in-situ d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'or ($0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM CuSO}_4 + 3 \cdot 10^{-4} \text{ M Benzothiazonium}$ comme additif) [13]

Dans certaines conditions, la formation de l'édifice cristallin se fait par un processus de germination/croissance (§ Figure I.3). La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition de ces deux mécanismes mais aussi des phénomènes de coalescence.

Les adatoms formés à la surface se regroupent sous forme de clusters. Ces clusters vont alors croître perpendiculairement par rapport au substrat mais aussi parallèlement, afin de former des grains. Cependant la croissance de certains grains peut être bloquée par la croissance plus rapide des grains environnants ou des phénomènes de coalescence peuvent se produire.

Toutefois, la présence d'espèces adsorbées à la surface de la cathode peut fortement perturber les mécanismes de croissance. Par exemple dans le cas où l'additif bloque la croissance perpendiculairement à la surface, une croissance par couche peut être favorisée, illustrée par la figure I.4, conduisant à l'élimination des facettes [11].

I.3. Aspects cinétiques de l'électrodéposition

Le paramètre mesurable qui détermine la vitesse d'électrodéposition est la densité de courant cathodique. La relation qui lie la densité de courant au potentiel de l'électrode permet d'obtenir des informations sur les mécanismes réactionnels. Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique et suivant le système considéré peut devenir limitante. Le ralentissement de la cinétique d'une réaction électrochimique se traduit par la présence d'une surtension, qui est d'autant plus grande que la cinétique est ralentie. La surtension totale peut être considérée comme la somme des surtensions associées à chaque étape de la réaction d'électrodéposition, c'est à dire :

- la surtension de réaction (lorsque les réactions chimiques sont impliquées dans le processus global), la surtension de transfert de charge (transfert des porteurs de charge à travers la double couche),
- la surtension de cristallisation (processus lié à l'incorporation de l'adatom à réseau cristallin) ;
- la surtension de diffusion (traduit le transport de l'ion métallique du centre de la solution à l'électrode).

Mais ces différentes contributions ne sont pas mesurables, et seule la surtension totale est accessible expérimentalement.

I.3.1. Etapes d'une réaction électrochimique

D'une manière générale on peut décomposer une réaction électrochimique en plusieurs étapes. Ces étapes sont rassemblées sur la figure I.5.

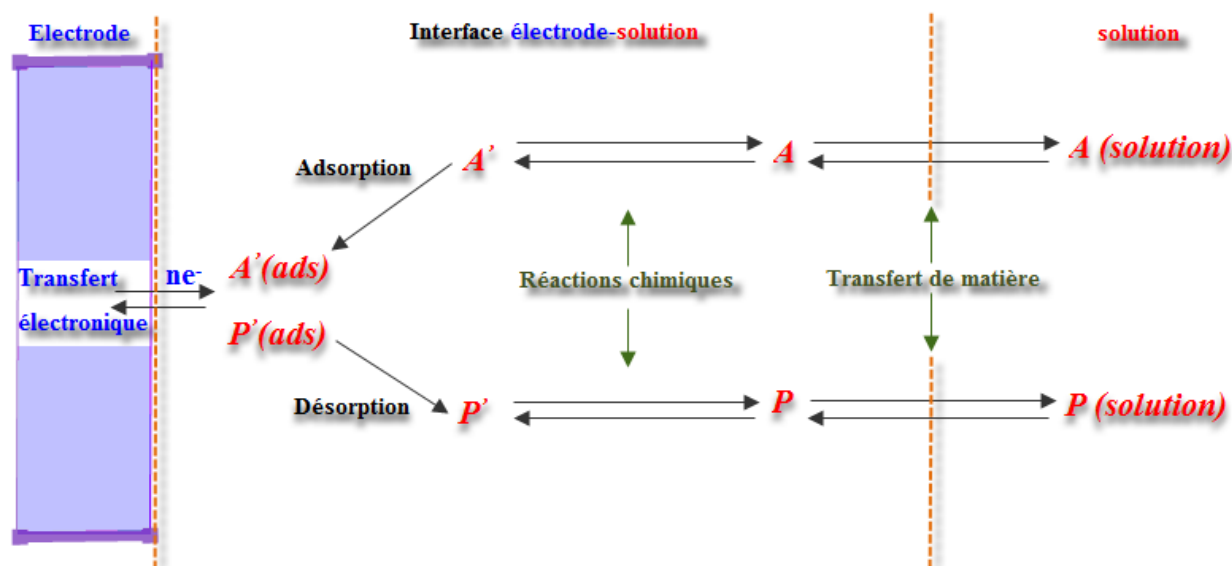


Figure I.5 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique [12]

I.3.1.1. Le transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- Le transport par migration : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} .
- Le transport par diffusion : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.
- Le transport par convection : concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

I.3.1.2. Les réactions chimiques

Il peut s'agir de réactions acido-basiques, de complexation, de déshydratation, ces réactions se déroulent avant ou après les réactions d'électrode décrites ci-dessous.

I.3.1.3. Réaction limitée par le transfert de charge

Dans le cas où la réaction de réduction des ions métalliques est limitée par le transfert de charge, le phénomène peut être décrit par l'équation de Butler-Volmer qui donne une relation entre le potentiel et la densité de courant [14].

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad [I-1]$$

j : Densité de courant

j_0 : Densité de courant d'échange

α : Coefficient de transfert de charge

z : Nombre d'électrons échangés

E_{eq} : Potentiel à l'équilibre

T : Température

R : Constante des gaz parfait

η : Surtension ($\eta = E - E_{eq}$)

F : Constante de Faraday

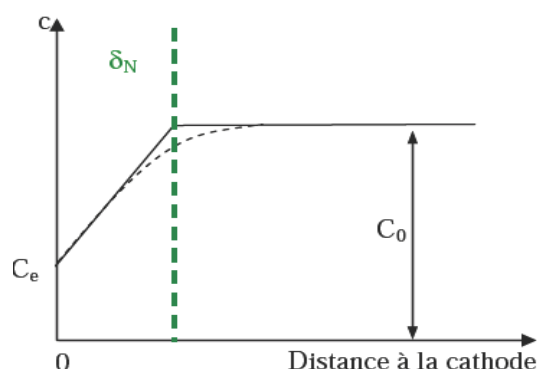
Pour les réactions de dépôt électrolytique, le terme correspondant à la partie anodique est souvent négligé et l'équation devient alors [14]:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \quad [I-2]$$

Cette relation prévoit donc que la densité de courant de réduction augmente en valeur absolue avec la surtension cathodique lorsque l'étape cinétiquement limitante est l'étape de transfert de charge.

I.3.1.4. Réaction limitée par le transport de masse

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de dépôt puisque le réactif présent à l'interface métal/électrolyte est continuellement consommé par la réaction de réduction de l'espèce métallique (§ Figure I.4). Ce transport de matière s'effectue par migration, convection et diffusion [15]. La couche de diffusion δ correspond à une zone à l'interface entre l'électrode et la solution au sein de laquelle le transfert de masse par convection peut-être négligé. Dans le cas où un électrolyte support transporte la majeure partie du courant ionique, le transport du réactif dans cette couche se fait majoritairement par diffusion. L'épaisseur de la couche de diffusion (comprise entre 0,1 mm et 1 μ m) dépend de divers paramètres tels que la convection, la viscosité de la solution et le coefficient de diffusion des cations dans la solution [14,15]. La figure I.6 montre le profil de concentration en cations métalliques au voisinage de l'électrode de travail dans le cas d'un dépôt en régime continu [16].



δ_N : Epaisseur de la couche de diffusion de Nernst

C_0 : Concentration au sein de la solution

C : Concentration.

C_e : Concentration au niveau de l'électrode

Figure I.6: Profil de concentration au voisinage de la cathode en régime continu (en pointillé noir profil réel) [15].

La diminution de la concentration en espèce métallique à la surface de l'électrode a pour conséquence de limiter le transfert des cations métalliques et donc de diminuer la densité de courant. L'équation de Butler-Volmer devient alors :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta\right) - \frac{C_e}{C_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \eta\right) \right] \quad [I-3]$$

Pour une efficacité de la cathode de 100 %, la densité de courant cathodique peut également s'exprimer suivant la relation [I-4] dans le cas où le transport se fait uniquement par diffusion [16].

$$j = zFD \frac{(C_0 - C_e)}{\delta_N} \quad [I-4]$$

D : Coefficient de diffusion

Dans le cas extrême où la concentration en ions à la surface d'électrode s'annule la relation précédente se simplifie, et permet d'exprimer la densité de courant limite j_d :

$$j_d = zFD \frac{C_0}{\delta_N} \quad [I-5]$$

La vitesse de dépôt du métal est donc limitée par la valeur de j_d , lorsque le transfert de masse devient l'étape cinétiquement limitante. Pour des densités de courant supérieures à j_d , le dégagement d'hydrogène intervient. De plus, il est nécessaire de se placer en dessous de j_d puisque dans le cas où le dépôt s'effectue à j_d le dépôt sur les arêtes est favorisé par rapport au dépôt dans les creux, ce qui conduit à des dépôts rugueux et parfois poudreux et friables.

L'agitation permet de diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion [15-18], et d'augmenter la valeur de j_d et donc la gamme de densité de courant cathodique applicable à l'élaboration des revêtements dans le cas où l'apport de matière limite le processus.

La région interphase métal-solution peut se représenter selon le schéma de la figure I.6 [19]. Dans la zone a-c ou double couche, se produisent les phénomènes d'électrodes et dans la zone c-d les phénomènes de diffusion.

- a-b : couche de transfert, couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrodes.
- b-c : couche diffuse, portion de solution électrolytique dans laquelle, tant à courant nul qu'à courant non nul, il existe en tout point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.
- c-d : couche de diffusion, portion de solution électrolytique dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la phase II ; les gradients de potentiels

électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse b-c, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle.

Lors d'un dépôt électrolytique, on distingue :

- l'apport de l'ion hydraté, de l'intérieur de la solution jusqu'à l'électrode,
- le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin.

Ces deux mécanismes difficilement dissociables interviennent lorsque l'ion hydraté se trouve dans la zone a-c, au niveau de l'électrode (§ Figure I.7).

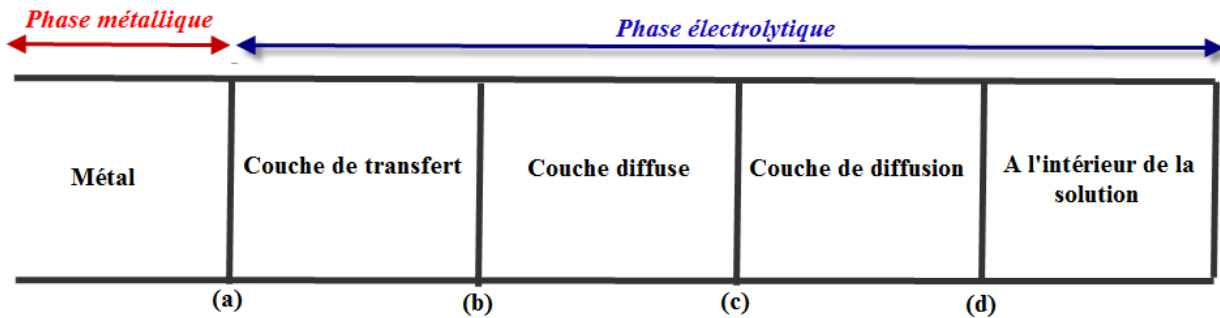


Figure I.7 : Interphase métal – solution [19].

I.3.1.5. Interface électrode- électrolyte

Un cristal métallique peut être représenté par un ensemble d'ions positifs occupant les positions du réseau et des électrons mobiles. L'ensemble est électriquement neutre. Autrement dit le nombre de charges positives et négatives est identique. Une zone mince adjacente au solide, comporte une charge négative, alors qu'une fine couche située sous la surface possède une charge positive (§ Figure I.8).

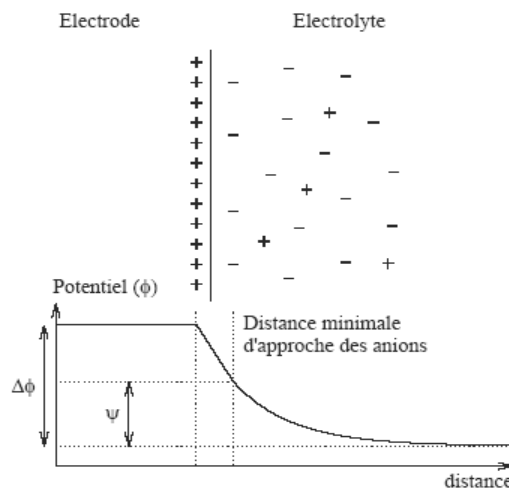


Figure I.8: Distribution des charges et variation du potentiel électrique Φ à la surface de l'électrode [20-22].

On appelle double couche électrique ou simplement double couche, la zone d'interface contenant cette séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. Le potentiel est la nature chimique des ions présents à la surface sont responsables sur les propriétés et la composition de la double couche.

Dans une solution aqueuse les cations métalliques dissous sont généralement hydratés (solvatés). Les molécules d'eau entourant les cations métalliques sont de nature dipolaire et s'orientent en fonction des charges situées à la surface. De ce fait les cations métalliques ne peuvent s'approcher à la surface que d'une distance inférieure aux rayons de la sphère d'hydratation. Les anions ne sont pas hydratés et peuvent s'adsorbés (chimisorption) même sur un métal chargé négativement (§ Figure I.9). Le plan qui est le plus près du métal et qui contient les centres électriques des molécules du solvant et les espèces chimisorbées ou espèces dites spécifiquement adsorbées est dit plan interne de Helmholtz (PIH). Les lieux des centres électriques des ions hydratés sont situés dans un plan appelé plan externe de Helmholtz (PEH). La couche de Helmholtz est une région où se produit la quasi-totalité de la variation interfaciale du potentiel électrique Φ métal et Φ électrolyte. Il s'établit ainsi une couche de répartition des ions excédentaires entre les forces de rétrodiffusion et d'attraction électrostatique exercées par la surface du métal. Cette couche appelée couche diffuse de Gouy-Chapman. Le terme de "double couche" provient des premières publications de Helmholtz sur le sujet [20-22].

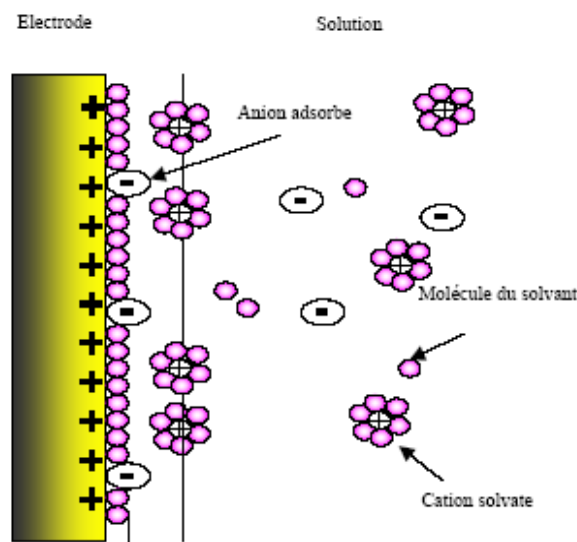


Figure I.9: Structure de la double couche électrique avec anions adsorbés [20-22].

I.4. Electrodeposition d'alliages binaires

Considérons un électrolyte composé de deux espèces ioniques métalliques A et B. Supposons que les métaux considérés ne forment en toute rigueur ni combinaisons, ni solutions solides entre eux ou avec le métal qui constitue la cathode. Supposons aussi que A est le métal le plus noble, c'est-à-dire que $E_{eqA} > E_{eqB}$.

D'un point de vue thermodynamique, la déposition de l'alliage binaire A/B nécessite l'application d'un potentiel inférieur à E_{eqB} ; si le potentiel est supérieur, seule l'espèce A est réduite

Trois réactions peuvent prendre place à la cathode lors du dépôt d'un alliage binaire : la réduction des deux espèces électroactives et la réduction d'hydrogène. Ainsi le courant I mesuré à l'électrode de travail peut s'exprimer en fonction des courants partiels.

$$I = I_A + I_B + I_H \quad [I-6]$$

où I_A et I_B sont les courants partiels de réduction des espèces A et B, et I_H le courant partiel correspondant à la réduction d'hydrogène. La proportion de chaque espèce (A et B) au sein de l'alliage peut s'exprimer en fonction de ces courants partiels.

$$X_B = \frac{I_B / I_A}{I_A / n_A + I_B / n_B} \quad (\text{En pourcentage molaire de B}) \quad [I-7]$$

Avec n_A et n_B les nombres d'oxydation des espèces A et B.

La figure I.10 représente deux cas particuliers d'électrodeposition d'alliage binaire où l'évolution d'hydrogène a été négligée.

Dans le cas (a), la codéposition des deux espèces est régie par la diffusion. La composition de l'alliage est constante sur toute la gamme de potentiel correspondant au plateau de diffusion. Le courant limite de chacune des espèces I_{ix} est alors :

$$i_{ix} = \frac{n_x F A D_x C_x^*}{\delta_x} \quad [I-8]$$

Dans le cas (b), la déposition de l'espèce A est régie par la diffusion, alors que celle de B est limitée par le transfert de charge. Pour un potentiel appliqué entre et E_{eq} et E_m , l'alliage est majoritairement composé de l'élément A, puis majoritairement composé de l'élément B pour des potentiels inférieurs. Il est donc possible de déposer un alliage métallique binaire à partir d'un seul électrolyte et de contrôler sa composition en fonction du courant ou du potentiel imposé.

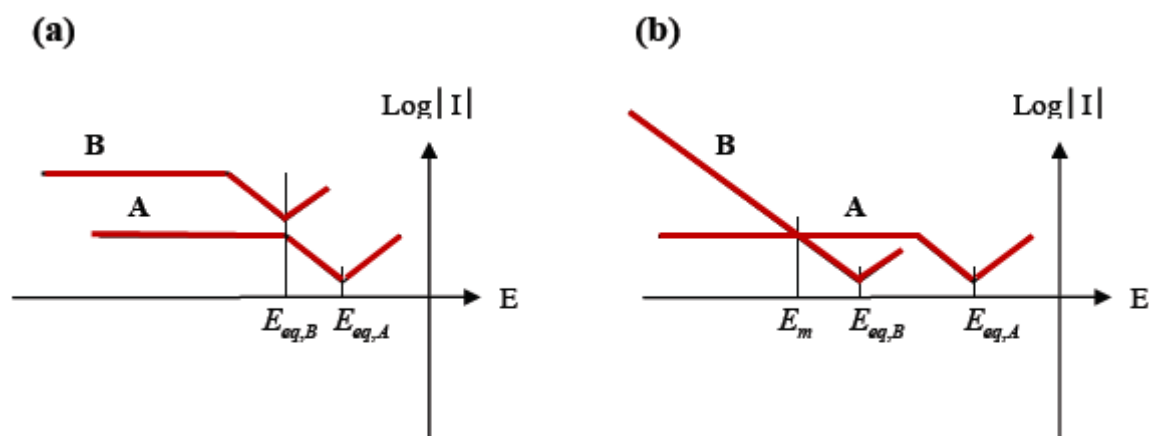


Figure I.10 : Courbes $\log I = f(E)$ de deux espèces actives ioniques A et B, où A est plus noble que B. (a) la déposition des deux espèces est régie par la diffusion. (b) la déposition de A est régie par la diffusion, celle B par le transfert de charge.

I.4.1. Paramètres influençant la composition chimique d'un alliage

La préparation par voie électrochimique d'un alliage dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique. En effet selon Brenner [23], pour obtenir une composition finale désirée, il est préférable de varier le rapport des concentrations des ions métalliques sans varier notablement la concentration totale des ions dans les bains électrolytiques. Ce mode opératoire est généralement le plus utilisé [24].

Le potentiel ou le courant imposé en mode continu sont des facteurs importants dans le contrôle de la composition chimique de l'alliage. L'agitation mécanique, le pH du milieu, la température et la nature de la surface, tous ces paramètres chimiques et/ou physiques ne sont pas exclus ; leur grande influence est observée dans l'électrodéposition des alliages.

La figure I.11 montre que la codéposition de deux métaux, M_1 et M_2 , de potentiels thermodynamiques différents, n'est effective, à un même potentiel, que si l'activité de leurs ions dans un électrolyte donné, et les surtensions afférentes à leur électrodéposition respective, sont convenablement choisies [24-26].

D'un point de vue pratique, cela peut être réalisé, soit :

- En diminuant la concentration de l'espèce la plus noble dans l'électrolyte, donc son potentiel thermodynamique, et partant, de rapprocher les potentiels d'équilibre des deux métaux. L'effet escompté est toutefois marginal (59 mV pour une solution d'un ion bivalent diluée 100 fois à 25°C), d'autant qu'en deçà d'une concentration limite en ions métalliques, la qualité du revêtement en pâtit ;

- En modifiant les potentiels thermodynamiques des métaux via des agents complexants (organiques ou inorganiques, selon le cas) pour réduire l'activité de l'ion libre à des valeurs très faibles.

Classiquement, l'agent complexant est choisi de sorte :

- Qu'il se combine avec les ions du métal le plus noble,
- Que le codépôt ne se fasse pas dans un domaine de potentiel favorable au dégagement d'hydrogène.

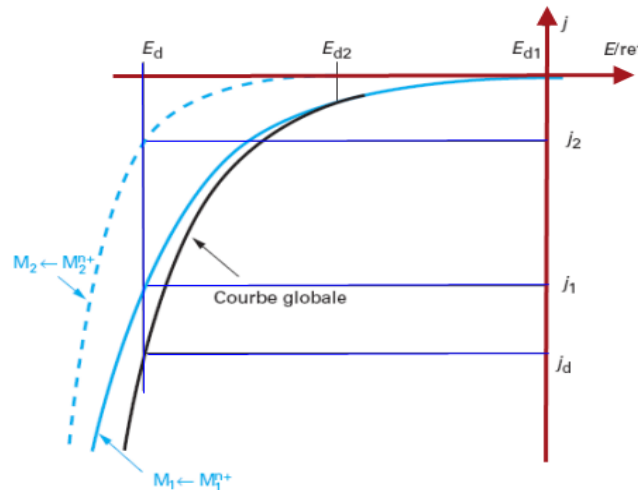


Figure I.11 : Courbe d'un dépôt d'un alliage constitué de deux éléments M_1 et M_2 , [23]

I.4.2. Phénomènes de codéposition dans les alliages

I.4.2.1. Codéposition normale

Brenner [23] fut le premier à classer les systèmes de codéposition en normaux et anormaux, à partir de concepts principalement thermodynamiques. Les systèmes normaux, pour lesquels le métal le plus noble se dépose préférentiellement, regroupent trois types de systèmes. Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surpotentiels, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leurs état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre). Peu de systèmes étudiés dans ce cas, à titre d'exemple :

- Les *systèmes réguliers* pour lesquels la codéposition est sous contrôle diffusionnel. Le pourcentage du métal le plus noble dans le dépôt augmente avec les grandeurs qui permettent d'accroître sa concentration au niveau de la cathode :
 - Augmentation de la concentration totale en ions métalliques du bain ;
 - Diminution de la densité de courant ;
 - élévation de la température ;
 - Augmentation de l'agitation.

- Les *systèmes irréguliers*, caractérisés par une codéposition sous contrôle d'activation. Ce type de système se rencontre lorsque les potentiels réversibles des éléments d'alliages sont très voisins et/ou les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides.

La codéposition irrégulière est très fréquente dans le cas d'électrolytes complexants.

- Les *systèmes équilibrés* pour lesquels la valeur du rapport de la teneur en éléments métalliques dans le dépôt est identique à celle des cations correspondants dans l'électrolyte. La codéposition équilibrée est obtenue avec des courants d'électrolyse très faibles, de sorte à ne pas s'éloigner de l'équilibre thermodynamique des systèmes considérés. Ce cas unique relève plus d'une pratique académique qu'industrielle.

I.4.2.2. Codéposition anormale

S'agissant des systèmes anormaux, leur comportement diffère de celui prévu par des considérations d'équilibres thermodynamiques.

Ces systèmes se déclinent en deux autres :

- Les *systèmes « anormaux »* pour lesquels une électrodéposition préférentielle du métal le moins noble est observée. Pour un bain donné, la codéposition anormale ne se produit que pour des conditions particulières de concentrations et de paramètres opératoires.
- Les *systèmes induits* pour signifier que certains métaux – tels le germanium, le molybdène et le tungstène – qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls à partir d'une solution aqueuse, peuvent néanmoins l'être comme composants d'un alliage avec les métaux : fer, cobalt et nickel.

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition en alliage du groupe du fer [23, 27]. Les lois de la thermodynamique prévoient que les ions métalliques des couples ayant les potentiels les plus élevés réagiront les premiers aux cathodes. Cependant dans la triade du nickel, cobalt et fer, ces lois ne sont pas parfaitement respectées, ce qui caractérise bien une codéposition anormale.

I.4.2.3. Codéposition induite

Certains éléments ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le germanium peuvent se déposer facilement en présence du fer ou du nickel. 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. En général les phénomènes de codéposition sont plus complexes et ne trouvent pas d'explications rigoureuses. A l'heure actuelle, il existe très

peu d'études fondamentales concernant les mécanismes des codépositions, et les phénomènes mis en jeu.

I.5. Electrodeposition des systèmes Ni, Ni-Co et Ni-Fe.

L'étude bibliographique sur les mécanismes de l'électrodeposition du nickel et des alliages Ni-Co et Ni-Fe, nous a conduit à ce qui suit :

L'électrodeposition du nickel a été largement étudiée par plusieurs chercheurs. Les travaux récents proposent l'adsorption d'un complexe de nickel puis une réaction de transfert de charge en deux étapes selon le mécanisme suivant :



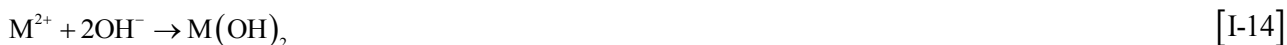
A. Saraby-Reintjes et al [29] ont affirmé à partir d'une étude faite dans un bain de Watts contenant NiSO_4 et NiCl_2 en présence de H_3BO_3 que la réaction [I-10] est l'étape limitante du processus de déposition. Concernant les alliages, actuellement, il existe deux mécanismes viables pour décrire la codéposition anormale des alliages Ni-Co et Ni-Fe. Pour plus de commodité, l'un est désigné comme mécanisme d'hydroxyde car il suppose que les hydroxydes formés jouent un rôle essentiel dans la codéposition, l'autre type est appelé mécanisme de double adsorption car il suppose que le dépôt du métal se produit en deux étapes et les espèces intermédiaires sont formées et adsorbées à la surface de l'électrode.

I.5.1. Mécanisme de l'hydroxyde

Dahms et Croll [28] furent les premiers à tenter d'expliquer la fonction d'inhibition du comportement anormal observé lors de la codéposition alliage Ni-Fe. La valeur de pH à la surface de la cathode est supposée élevée en raison de réactions secondaires suivantes :



Il a été proposé que la codéposition anormale soit due à la réaction concurrente de dégagement d'hydrogène qui devient très gênante pour le dépôt du nickel. En raison de cette condition, le pH de la surface pourrait augmenter favorisant ainsi la formation d'hydroxydes métalliques selon la réaction (I-14).



Où M représente Ni, Co et Fe. Par conséquent, il a été affirmé que la réaction de réduction du nickel est inhibée et cette inhibition est due à l'adsorption préférentielle d'hydroxydes ferreux à la cathode, et ces hydroxydes ferreux bloquent ainsi les sites disponibles à la surface.

Giuliani et Lazzari [30] ont supposé que durant la codéposition de l'alliage Ni-Fe, les réactions de réduction des ions H^+ et Ni^{2+} se produisent en premier, provoquant une augmentation du pH à la surface de la cathode et donc la formation de $NiOH^+$, $CoOH^+$ et $FeOH^+$. Ils ont alors émis l'hypothèse que $FeOH^+$ était plus facilement déchargé que $NiOH^+$, provoquant ainsi la codéposition anormale. Ils ont aussi trouvé que la déposition de Fe seul commence à un potentiel plus négatif alors que le dépôt de Ni produit à un potentiel plus positif comparativement à l'alliage Ni-Fe à partir de bain sulfate. Par conséquent, non seulement la déposition du nickel est inhibée mais la déposition du fer est améliorée.

Beltowska-Lehman et Riesenkauf [31] ont utilisé une microélectrode en verre spécial pour mesurer le pH dans la couche pendant le dépôt cathodique d'alliage Ni-Fe à partir de solution sulfate, et ont trouvé une alcalinisation suffisante pour la formation d'hydroxyde de fer comme suggérée par Dahms et Croll. [28]. Hessami et Tobias [32] ont développé un modèle mathématique pour la codéposition de l'alliage Ni-Fe en se basant sur les résultats précédents, les résultats expérimentaux montrant que les ions d'hydroxyde de métal pourrait agir comme un tampon pour modérer l'alcalinité de la couche limite à proximité de la cathode, Par conséquent, ils se tournèrent vers ions produits d'hydrolyse ($NiOH^+$, $CoOH^+$ et $FeOH^+$), similaire à Giuliani et Lazzari [30] qui ont de plus grandes constantes de dissociation. Les réactions chimiques suivantes :



Avec les réactions suivantes à la cathode :





Une dissociation beaucoup plus petite constante de FeOH^+ a été utilisée dans leur modèle de sorte que la concentration de surface calculée de FeOH^+ était considérablement plus élevée que celle des NiOH^+ . En outre, ils ont affirmé que FeOH^+ , CoOH^+ et NiOH^+ sont en concurrence avec des sites de stockage, et que l'augmentation du pH à la surface a été tamponnée ce qui provoque une concentration encore plus faible en NiOH^+ par rapport à la déposition de Ni métallique seul, donc conduisant à l'inhibition du dépôt de Ni [33-35].

Gangasingh et Talbot [36] ont proposé un mécanisme très similaire pour la codéposition de Ni-Fe comme celui développé par Dahms et Croll. [28]. La différence était que Ni^{2+} et Fe^{2+} ont été pris pour former des hydroxydes métalliques aqueux ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq) et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (aq) au lieu d'hydroxydes solides des réactions selon la réaction homogène suivante :



Où M représente Ni, Co ou Fe. La dissociation de l'acide borique a également été incluse dans leur modèle. En fonction de leurs résultats de modélisation, la valeur du pH de la surface est comprise entre 3 et 3,2, cette valeur est largement inférieure à la valeur (environ 6,6) à laquelle les hydroxydes solides pourraient se former. Pourtant, un comportement anormal n'a été observé [37-39]. Grande et Talbot [36] ont suggéré un mécanisme similaire pour la codéposition de l'alliage Ni-Fe et Ni-Co par rapport à celui proposé par Hessami et Tobias [32]. Il a été conclu que les ions monohydroxyde (NiOH^+ , CoOH^+ et FeOH^+) doivent être inclus dans le modèle et les taux de dépôt ont été contrôlés par le transfert de charge de ces ions monohydroxydes. B. N Popov et al. [40] ont étudié la déposition d'alliage de Ni-Fe, en présence de différents additifs. Ils ont montré que, bien que Ni^{2+} est présent dans la solution avec une plus grande concentration de Fe^{2+} , la concentration calculée en FeOH^+ est deux fois plus grande que celui de NiOH^+ . Ils ont affirmé que l'ion FeOH^+ réduit les sites d'adsorption pour le NiOH^+ , par conséquent, il ralentit le dépôt du nickel, ce qui concorde avec la théorie proposée par Hessami et Tobias. [32]

Ramasubramanian [41] a proposé un mécanisme pour la codéposition de l'alliage Ni-Fe en supposant que le dépôt était uniquement due à la réduction du métal des ions monohydroxyde NiOH^+ , et la surface est presque entièrement recouverte par NiOH^+ et FeOH^+ .

Sasaki et Talbot [42] ont repris le travail de Grande et Talbot [43] et ont inclus l'aspect de l'adsorption à la surface dans leur modèle. Un écart dans le nombre de sites de surface est pris dans ce modèle, qui est utilisée pour calculer le taux des métaux pendant la codéposition des alliages binaires de fer.

L'acide borique permet localement de limiter les variations du pH lors de l'élaboration du dépôt. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît avec la densité de courant conduirait à une élévation du pH et à la formation d'hydroxyde de nickel. Il existe deux couples faisant intervenir l'acide borique [44].



En considérant le pKa de l'acide borique [(pKa (H₃BO₃/H₂BO₃⁻) = 9,24)] le domaine de prédominance de la forme acide peut être déterminé. Celle-ci prédomine pour un pH inférieur à 9,2, ce qui a pour conséquence la possibilité de réduction de cette espèce [45] et pourrait éventuellement conduire à une adsorption de bore. Enfin, le chlorure de nickel diminue la passivation de l'anode ; il joue un rôle sur les contraintes internes et favoriserait aussi la formation d'une morphologie pyramidale et une texture d'orientation [46].

Notons qu'il est possible, lors de l'élaboration du bain, d'ajouter des additifs, en petites quantités, destinés à modifier certaines propriétés du revêtement. Les additifs les plus couramment utilisés pour le nickel sont : la saccharine, la coumarine, le sodium tétradécyl sulfate, la thiourée, des composés à base de benzène ou d'aldéhyde, [47]. En particulier, certains d'entre eux évitent la formation de piqûres dans le dépôt provoquées par le dégagement de dihydrogène. Dans notre cas, ces additifs ne seront pas utilisés pour éviter d'incorporer des impuretés (comme le soufre) dans les revêtements qui auraient pour effet de modifier les propriétés mécaniques et électrochimiques.

I.5.2. Mécanisme de l'adsorption en deux étapes

Tabakovic et al. [48] ont proposé un autre type de mécanisme de codéposition pour l'alliage Ni-Fe codéposition. Ils ont supposé que le dépôt métallique s'est produit en deux étapes par l'intermédiaire un intermédiaire adsorbé comme suit :



Où M représente Ni, Co et Fe supporté. Ils ont ensuite supposé que la surface préférentielle de couverture de fer provoque l'inhibition du dépôt de nickel. Ce modèle diffère de mécanismes précédents en ce que la cause de l'adsorption préférentielle a été supposée être une conséquence de la cinétique de réaction simples métalliques. Ainsi, il a été suggéré que la codéposition anormale ne dépende pas directement de la cinétique d'hydrogène et de surface [49].

Baker et West [50] ont effectué une spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour étudier le dépôt Ni et la codéposition alliage Ni-Fe. Leurs spectres de dépôt de nickel appuyé le mécanisme

en deux étapes proposé par adsorption Matlosz [51]. Dans leur état d'équilibre, une modification de la relation linéaire entre la vitesse de dépôt et la couverture de la surface libre de la première étape de la réduction de Fe^{2+} a été trouvée pour réaliser une prédiction beaucoup mieux de la dépendance composition de l'alliage sur le Fe^{2+} électrolyte concentration.

Krause et al [52] ont montré que le mécanisme développé par Matlosz [51] peut être simplifié à des surtensions moyennes avec une concentration en ion Fe^{2+} relativement faible par rapport à celle de Ni^{2+} comme suit:



Toutefois, aucun mécanisme n'a été proposé pour décrire l'effet inhibiteur sur le taux Ni, ainsi ce qui limite grandement sa généralité.

Sasaki et Talbot [42] ont observé à partir de leurs expériences sur la codéposition des alliages binaires du groupe du fer que le taux en métal plus noble est resté stable ou inhibée, le taux en métal le moins noble a été augmenté par rapport à leurs dépôts métalliques simples, ces constatations sont semblables à celles observées dans la littérature [53, 54]. Dans ces travaux que lors du dépôt d'alliage Ni-Fe, Fe exerce un effet inhibiteur sur Ni et Ni à son tour exerce un effet accélérateur sur Fe.

Un comportement similaire a également été observé pour le système Ni-Co et Co-Fe. Plus le taux du métal le plus noble est inhibée, plus la vitesse de réaction est accélérée. Les réactions suivantes ont été proposées pour rendre compte de l'effet catalytique sur le dépôt de métal le moins noble (indiquée comme espèces 2) par le métal le plus noble (indiquée comme espèces 1).

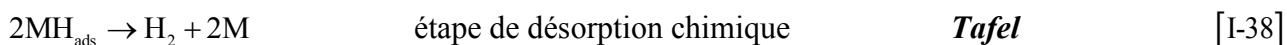
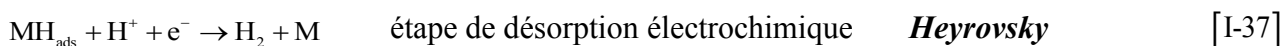


L'espèce plus noble favorise la formation de l'intermédiaire métallique mixte qui adsorbe sur la surface de l'électrode (Réaction I-47). Les ions métalliques moins nobles sont alors réduits de façon catalytique (Réaction I-48). L'inhibition de la déposition de métal plus noble est attribuée à une surface de blocage, effet causé par le taux élevé de couverture $[\text{M}_1\text{M}_2(\text{III})]$ annoncé intermédiaire. Par conséquent, il a été conclu que les réactions I-47 et I-48 sont responsables non seulement de l'amélioration du dépôt du métal le moins noble, mais aussi de l'inhibition du métal le plus noble.

Golodnitsky et al. [55] ont étudié le dépôt d'alliage Ni-Co à partir d'un électrolyte sulfamate avec des additifs anioniques différentes, ils sont arrivés aux mêmes conclusions que celles de Sasaki et Talbot [42].

I.5.3. La réaction d'évolution de l'hydrogène (REH)

Dans le domaine cathodique en milieu chlorure, intervient la réaction d'évolution d'hydrogène (REH) qui se décompose en plusieurs étapes. Une première étape, appelée étape de *Volmer* correspond à la formation d'un intermédiaire adsorbé de type MH_{ads} , par adsorption de protons à la surface du métal. La deuxième étape est une étape de désorption électrochimique après adsorption d'un nouveau H^+ (étape de *Heyrovsky*) ou/et une étape de désorption chimique après la recombinaison de deux intermédiaires adsorbés (étape de *Tafel*). Ces trois étapes sont données ci-dessous :



Chaque étape du mécanisme réactionnel (*Volmer*, *Heyrovsky* et *Tafel*) est considérée comme élémentaire et dans le domaine de potentiel balayé, les cinétiques de la REH sont supposées contrôlées par les transferts de charges [56-59]. La vitesse v_i de chaque étape i peut alors être exprimée en fonction du taux de recouvrement q de la surface par l'hydrogène adsorbé H_{ads} .

I.6 .Conclusion

D'après cette étude bibliographique on sait aujourd'hui que le système d'électrodéposition est l'un des plus complexes, en raison de l'in vraisemblable diversité des processus chimiques et physiques qui interagissent au cours de la croissance et influent sur le processus.

Si certains d'entre eux ont été mis à jour au cours des vingt dernières années, notre vision du processus d'électrodéposition en couche mince reste particulièrement fragmentaire.

Avec une telle bibliographie aussi riche et diversifiée tant par les expériences que par les développements théoriques, il nous est apparu indispensable d'étudier le mécanisme de dépôt des alliages Ni-Co et Ni-Co par la méthode électrogravimétrie à l'aide de la microbalance à cristal de quartz électrochimique en commençant par une étude préliminaire par voltammétrie cyclique.

Cette étude est réalisée par électromicrogravimétrie à cristal de quartz, méthode qui associe les mesures électrochimiques classiques à des mesures de masses déposées à la surface du substrat.

I.7. Références bibliographiques

- [1]. M. Prutton, Thin Ferromagnetic Films, Butterworths, Washington (1964).
- [2]. J. A. Mathias, G. A. Feddle, IEEE Trans. Magn. 5, 728 (1969).
- [3] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Brussels (1966).
- [4] H. V. Venkatasetty, J. Electrochem. Soc, 117 (1970) 403.
- [5]. L. T. Romankiw, I. M. Croll, M. Hatzakis, IEEE Trans. magn, 6, 597 (1970).
- [6] K. Ohashi, Y. Yasue, M. Saito, K. Yamada, T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, IEEE. Trans magn, 34, 1462 (1998).
- [7] C. Janot, M. Gerl, J. Grilhe, J.Caisso : Propriétés électroniques des métaux et des alliages, Editions Masson et Cie, 1997 (France).
- [8] M. L. Billas et coll., Science 265 (1994) 1682.
- [9] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, Y. Sogawa, K. Ohashi, Y. Yasue, M. Saito, K. Yamada, IEEE Trans. magn, 34 (1998) 1432.
- [10] X. Liu, G. Zangari, L. Shen, J. Appl Phys, 87 (2000) 5410.
- [11] T. R. Bergstresser, H. D. Merchant, Defect Structure, Morphology and Properties of deposits, - Surface Morphology of Electrodepositists-, Min.Met. Mat Soc. (1995) 115.
- [12] T. Watanabe, Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure, Elsevier (2004) 697.
- [13] R. J. Nichols, E. Bunge, H. Meyer, H. Baumgärtel, Surf. Sci 335 (1995) 110.
- [14] E. Chassaing, Alliages électrodéposés, Techniques de l'Ingénieur M1620 (2006).
- [15] J. Amblard, Electrocrystallisation -Aspects fondamentaux-, Techniques de l'Ingénieur D906 (1976).
- [16] N. Kanani, Electroplating- Basic Principles, Processes and Practice -, Elsevier (2004) 353 p.
- [17] J-C. Puipe, Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986) 1-243.
- [18] P. Costa, Nanomatériaux -Structure et élaboration-, Techniques de l'Ingénieur M4026 20.
- [19]. J. P Cellis, J. R Roos, Les Perspectives d'Avenir des Dépôts Composites, Oberflache Surface 24, Heft 10, pp352-357,1993.

- [20] H. L. F, Von Helmholtz, Ann. Physic, 89 (1853) 211.
- [21] G. Quincke. Pogg. Ann. 113 (1861) 513.
- [22] H. L. F, Von Helmholtz, Ann. Physic, 7 (1879) 737.
- [23] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York (1963).
- [24] T. Osaka, M. Takai, Y. Sogawa, T. Momma, K. Ohashi, M. Saito , K. Yamada, J. Electrochem, Soc, 146 (1999) 2092.
- [25] T. Osaka, Electrochim Acta, 45 (2000) 3311.
- [26] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2^{ème} Edition, Masson, Paris, 1991.
- [27] P.C. Andricacos, N. Robertson, IBM J. Res. Dev., 42 (1998) 671.
- [28] H. Dahms , I. M. Croll, J. Electrochem Soc, 112 (1965) 771.
- [29] A. Saraby-Reintjes, M. Fleischmann, Electrochim. Acta, 29 (1984) 557.
- [30] L. Giuliani , M. Lazzari, Electrochim. Met, 3 (1968) 45.
- [31] E. Beltowska-Lehman , A. Riesenkampf, Surf. Technol, 11 (1980) 349
- [32] S. Hessami , C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc, 136 (1989) 4611.
- [33] E. Gomez, J Ramirez , E. Valles, J. Appl. Electrochem, 28 (1998) 71
- [34] E. Gomez , E. Valles, J. Appl. Electrochem, 29 (1999) 805.
- [35] L. Burzynska , E. Rudnik, Hydrometallurgy, 54 (2000) 133.
- [36] D. Gangasingh , J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc, 138 (1991) 3605
- [37] M Duch, J. Esteve, E. Gomez, R. Perez-Castillejos , E. Valles, J. Electrochem. Soc, 149 (2002) C201.
- [38] A. M. Abd El-Halim , M. H. Fawzy, Tran. Inst. Met. Finish, 71 (1993) 125.
- [39] S. S. Abd El Rehim, K. Khaled, A. M. S. Abulkibash , M. Emad, Trans. Inst. Met. Finish, 78, (2000) 41.
- [40] B. N Popov, K. Yin , R. E. White, J. Electrochem. Soc, 140 (1993) 1321.
- [41] M. Ramasubramanian, S. N. Popova, B. N. Popov , R. E. White, J. Electrochem. Soc, 143 (1996) 2164.
- [42] K. Y. Sasaki , J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc, 147 (2000) 189.
- [43] W. C. Grande , J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc, 140 (1993) 675.
- [44] D. R. Lide - Handbook of Chemistry and Physics 75th Edition, CRC Press (1993 – 1995).
- [45] Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, , J. Appl. Electrochem 30 (2000) 231-238.
- [46] G. Di Bari, Nickel Plating (Nickel electroplating), ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering, ASM International, Materials Park, OH 44073 (1994) page 201-212.

- [47] C. C. Koch, Nanostructured Materials – Processing, Properties and Potential Applications, Noyes Publications (2002) 179-215.
- [48] I. Tabakovic, V. Inturi , S. Riemer, J. Electrochem Soc, 149 (2002) C18.
- [49] J. S. Newman, Electrochemical Systems, Second Edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1991).
- [50] B. C. Baker , A. C. West, J. Electrochem. Soc, 144 (1997) 169.
- [51] M. Matlosz, J. Electrochem Soc, 140 (1993) 2272.
- [52] T. Krause, L. Arulnayagam , M. Pritzker, J. Electrochem Soc, 144 (1997) 960.
- [53] N. Zech, E. J. Podlaha , D. Landolt, J. Appl. Electrochem, 28 (1998) 1251.
- [54] N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc, 146 (1999) 2886.
- [55] D. Golodnitsky, N. V. Gudin, G. A. Volyanuk, Plat. Surf. Fin, 85(2) (1998) .
- [56] H. He, H. Liu, F. Liu, K. Zhou, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 958.
- [57] Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes, , J. Appl .Electrochem 32 (2002) 629
- [58] H. He, H. Liu, F. Liu, K. Zhou, Surf. Coat. Tech. 201 (2006) 958.
- [59] Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes, J. Appl. Electrochem 32 (2002) 629.

Chapitre II

Conditions expérimentales et techniques d'étude

Conditions expérimentales et techniques d'étude

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyse, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des mécanismes de l'électrodéposition du nickel et de ces alliages binaires Ni-Co et Ni-Fe. Les techniques d'analyse chimique (SAA), de structure (DRX) et de morphologie (MEB) ont à leurs tour été utilisées pour apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques. Les propriétés magnétiques de couches élaborées ont été étudiées à l'aide d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM).

II.1. Dispositif expérimental des mesures électrochimiques

II.1.1. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est représentée par la figure II.1. C'est une cellule en verre PYREX à double paroi, munie d'un couvercle de cinq orifices. Un orifice pour désaérer la solution avec de l'azote et placer les électrodes.

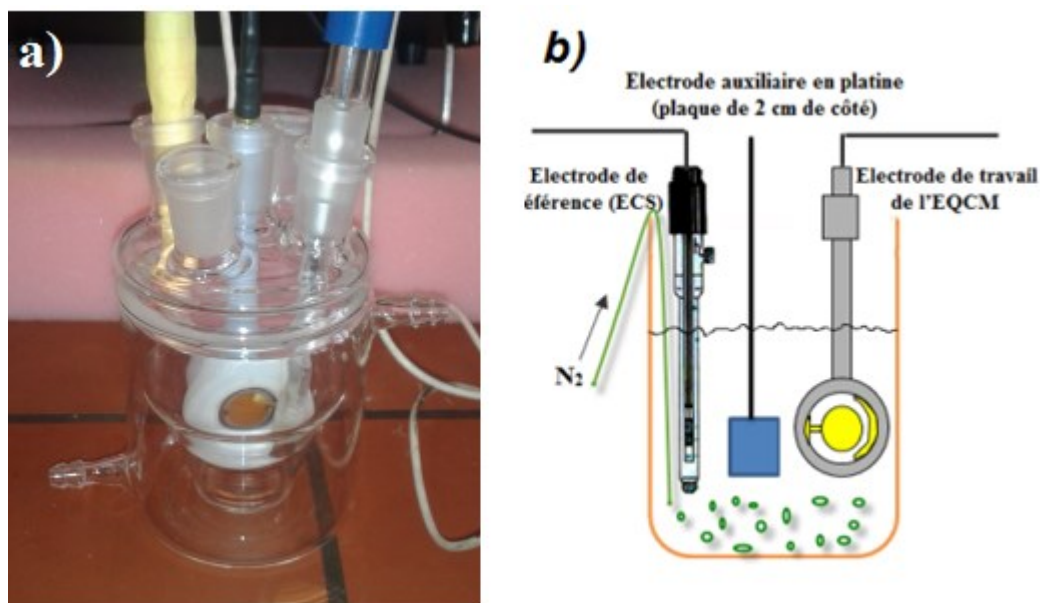


Figure II.1 : a) Photo de la cellule électrochimique b) Schéma détaillé de la cellule d'électrodépôt.

II.1.2. Montage électrochimique

Le montage utilisé pour les études électrochimiques des films de Ni, Ni-Co et Ni-Fe par électrolyse est présenté par la figure II.2.

Le quartz (Maxtek, Inc.) qui fait office d'électrode de travail est maintenu dans la canne de la microbalance à quartz. La surface en contact avec l'électrolyte est de 1,26 cm² (§ Figure II.1). La contre électrode est une plaque de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel à KCl saturé. Les quartzs utilisés présentent des surfaces polies miroir d'or. Les dépôts ont été réalisés avec un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT30 (Eco-Chemie) piloté par ordinateur avec le logiciel GPES, version 4.9. Le potentiostat est équipé d'un analyseur de fréquence intégré, capable de fonctionner dans la gamme des fréquences de 10 μ Hz à 1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV (§ Figure II.2).

L'élaboration électrochimique à courant imposé de films minces de nickel, cobalt et fer a été réalisée à température ambiante et en régime stationnaire (sans agitation).



Figure II.2 : Représentation schématique du dispositif expérimental.

II.1.3. Electrodes

a) Electrodes de travail

L'électrode de travail subit un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. D'abord, un entretien dans un bain d'éthanol sous ultrason pendant dix minutes pour éliminer toutes premières impuretés éventuellement susceptibles d'affecter les surfaces des

électrodes. Après rinçage avec de l'eau bidistillée, les substrats sont trempés dans une solution d'acide nitrique 5-10 % pendant trois minutes. Les électrodes sont encore dégraissées par une solution d'alcool éthylique et lavées soigneusement à l'eau bidistillée. Enfin, après tout ce traitement, chaque électrode de travail est activée dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique pendant une minute (§ Figure II.3).

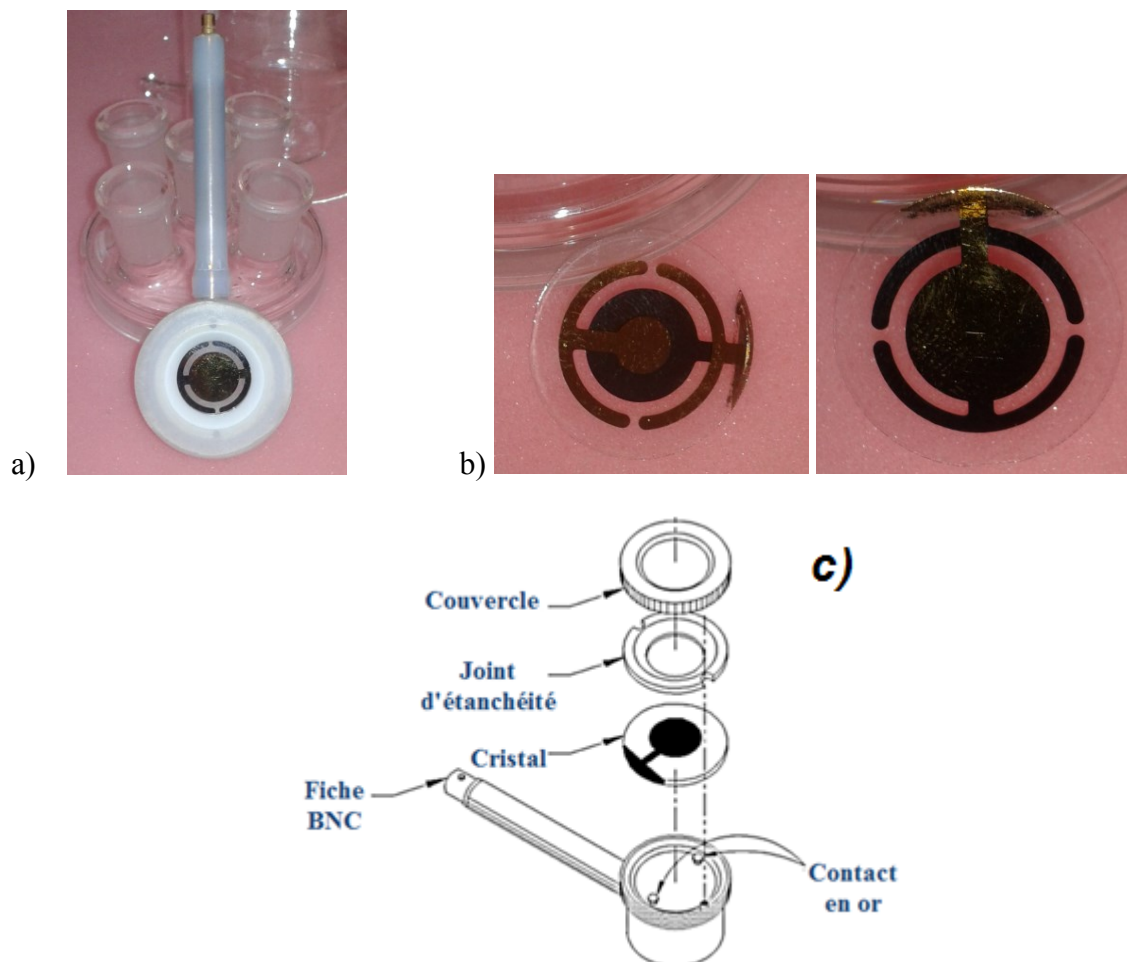


Figure II.3: (a) sonde avec cristal, (b) cristal utilisé, (c) montage du cristal dans la sonde.

b) Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel à KCl saturé (XR 140, Radiomètre). Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à cette électrode (ECS).

c) Electrode auxiliaire

Cette électrode utilisée tout au long des essais électrochimiques est constituée d'une plaque de platine de 2 cm de côté.

II.1.4. Préparation des substrats

Les substrats d'or de la microbalance à cristal de quartz subissent le traitement préliminaire qui a été déjà mentionné et qui consiste à les nettoyer dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons, ensuite les rincer soigneusement à l'eau bidistillée ce qui nous permet d'avoir une surface propre, donc une meilleure reproductibilité des résultats (§ Figure II.4).

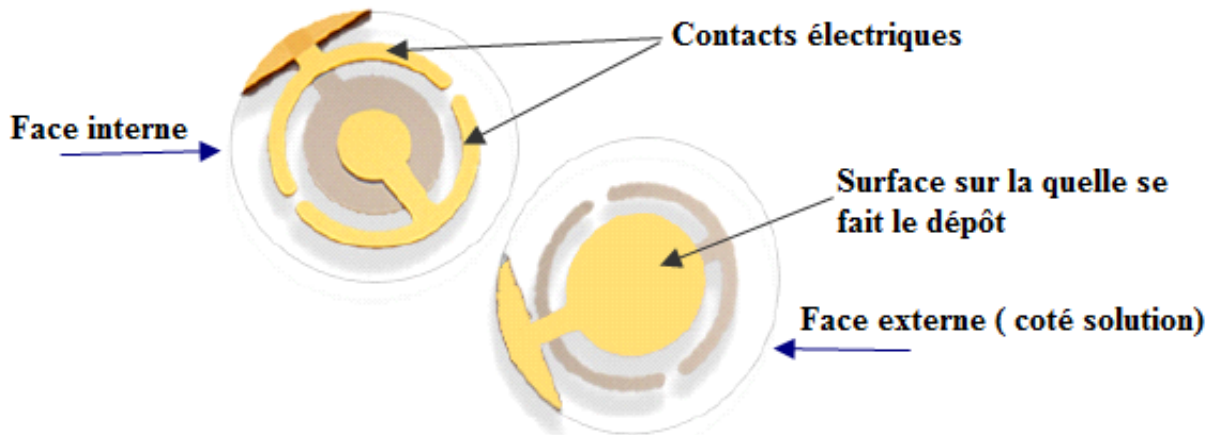


Figure II.4 : Substrats d'or de la microbalance à cristal de quartz.

Une mauvaise orientation du cristal du quartz dans la sonde entraîne un dysfonctionnement de la QCM. Pour cela, on procède à la mise du cristal dans un repère d'alignement de la sonde, ensuite une rotation du cristal d'un angle de 90° dans le sens positif (§ Figure II.5). Lors de l'alimentation de la QCM, le moniteur affiche une valeur de la fréquence légèrement inférieure à 5 MHz (fréquence dans le vide du cristal), on note la valeur de cette fréquence f_0 dans l'air qui sera utile pour le calcul des variations de la fréquence. On introduit avant de commencer l'expérience les différentes conditions de manipulations telles que la fréquence du cristal du travail, le type d'expérience à réaliser c'est-à-dire en mode simple ou par voie électrochimique et les unités à afficher. Les caractéristiques des cristaux utilisés sont rassemblées dans le tableau II.1.

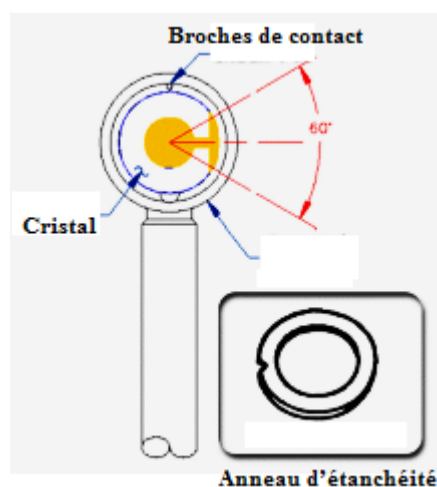


Figure II.5 : Orientation du cristal dans la sonde [1].

Tableau II.1 : Caractéristiques des cristaux de quartz utilisés [1].

Type de cristal	5 MHz AT cut
Epaisseur	333 microns
Domaine de fréquence	4.976-5.020 MHz
Résistance électrique	10 Ohms
Diamètre du cristal	25.4 mm
Diamètre de l'électrode d'or	12.7 mm
Surface active	1.26 cm ²

II.1.5. Bains d'électrodéposition

Le bain chlorure a été choisi par plusieurs auteurs [2-4] dans l'électrodéposition du nickel. Les couches issues de ce genre de bain sont caractérisées par des structures moins rugueuses et sont composées de variété allotropique de nickel cfc, en outre les milieux chlorure donnent des grains fins de nickel et un rendement faradique assez important [5]. Les milieux sulfates sont à leurs tours utilisés ; les structures qu'offrent ce genre de bains sont caractérisées par des grains volumineux. Selon les études présentées par E. Gomez et al [6], le potentiel de dépôt du nickel dans les milieux chlorures est moins cathodique que celui observé dans le cas des dépôts à partir des milieux sulfates.

Dans notre étude nous avons utilisé un bain chlorure. La sérieuse difficulté rencontrée dans ce processus est le phénomène de dégagement de l'hydrogène qui se manifeste par une réaction concurrente à celle du dépôt et par conséquent le rendement en courant utile se trouve fort loin de l'unité [7]. La consommation des ions H⁺ au voisinage immédiat de l'électrode conduit à une élévation du pH, ce qui entraîne l'hydrolyse des sels du métal à déposer avec formation d'autres substances qui à leurs tours risquent d'être insérés dans la texture du dépôt. Pour limiter ces phénomènes, nous avons ajouté à la solution électrolytique une quantité appropriée d'acide borique. Ce dernier joue le rôle d'un tampon et améliore la qualité du dépôt [8]. D'autres additifs organiques (tensio-actifs) peuvent être ajoutés au bain électrolytique dans le but de raffiner la structure de dépôt [9,10].

Il faut signaler que les phénomènes d'électrodéposition des métaux sont extrêmement sensibles à la pureté des bains utilisés. L'addition des agents tensioactifs rend encore l'étude plus délicate et la compréhension de leurs effets n'est pas simple et nécessite un travail de thèse à part, ce qui n'est pas notre propos ici. Pour ces raisons et d'autres, nous avons évité d'ajouter les tensioactifs dans les bains électrolytiques utilisés. Nous avons rassemblé dans le tableau II.1 les

principaux éléments constitutifs des bains utilisés dans la préparation des films de nickel et des alliages binaires Ni-Co et Ni-Fe.

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux et alliages. Comme indiqué dans le paragraphe précédent, Les bains que nous avons utilisés se caractérisent par la présence de quelques additifs tel que le chlorure de sodium pour améliorer la conductivité de la solution et l'acide borique qui joue le rôle d'un tampon [11, 12]. Le nickel étant plus noble que le cobalt et le fer, c'est-à-dire son potentiel d'équilibre est plus électropositif (§ Tableau II.2).

Tableau II.2 : Potentiels standards E° du nickel, du cobalt et du fer [13]

Couples red/ox	E° (V/ESH)
Ni^{+2}/Ni	-0.24
Co^{2+}/Co	-0.28
Fe^{2+}/Fe	-0.44

Dans notre cas nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique et en régime continu. La composition utilisée pour le dépôt des métaux seuls est résumée dans les tableaux II.3.

Tableau II.3 : Composition des électrolytes pour les dépôts du nickel, du cobalt et du fer.

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol/l)	H_3BO_3 (mol/l)	NaCl (mol/l)	Electrolyte
0.1	0	0	0.5	1	nickel (a)
0	0.1	0	0.5	1	cobalt (b)
0	0	0.1	0.5	1	fer (c)
Température ambiante, pH= 3.90, sans agitation					

Nous avons vu au chapitre précédent que la composition d'alliage est fortement dépendante des proportions des ions métalliques à déposer. Pour mieux cerner les difficultés dues à la concentration de ces éléments nous avons choisi de travailler avec deux proportions seulement (rapport de concentrations) des ions de Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+} . Le rapport des concentration de $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ et

$\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ dans les bains est 1:1. La composition des bains correspondante est représentée dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Composition des électrolytes pour le dépôt des alliages Ni-Co et Ni-Fe

NiCl₂.6H₂O (mol/l)	CoCl₂.6H₂O (mol/l)	FeCl₂.4H₂O (mol/l)	H₃BO₃ (mol/l)	NaCl (mol/l)	Rapport molaire des alliages
0.1	0.1	0	0.5	1	Ni-Co (1:1)
0.1	0	0.1	0.5	1	Ni-Fe (1:1)
Température ambiante, pH= 3.90, sans agitation					

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts :
Les techniques stationnaires et les techniques non-stationnaires dites transitoires.

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment à l'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [13,14]. Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

II.2.1.1. Voltamétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur. La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $v=dE/dt$ (§ Figure II.4). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme [15-17]. Elle consiste à imposer à l'électrode de travail une rampe de potentiel qui varie linéairement avec le temps. La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet du potentiel appliqué. Dans le cas qui nous intéresse (régime de diffusion pure), la caractéristique de $i(E)$ aller est différente de la caractéristique retour car entre l'aller et le retour, la couche de

diffusion a été modifiée dans sa composition. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltampéromètre cyclique sont données par les figures II.6 et II.7.

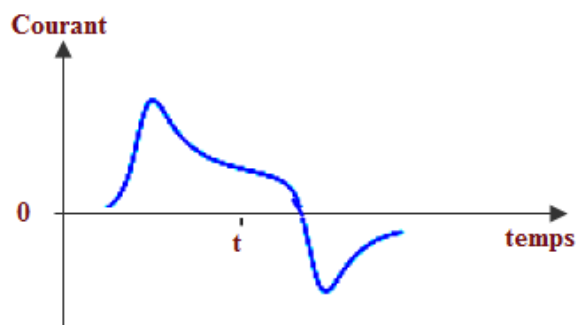


Figure II.6 : Variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure [16]

La bonne conductivité des électrolytes utilisés, nous permet de négliger la chute ohmique qui pourrait entraîner une déformation de la courbe intensité-potentiel.

Le balayage cyclique de potentiel va d'un potentiel anodique E_1 relatif au système étudié vers un potentiel cathodique d'inversion E_2 choisi préalablement puis on revient au potentiel de départ E_1 . Au potentiel E_1 le substrat doit être libre d'espèces électrodéposées. La courbe intensité-potentiel enregistrée est un voltammogramme. Le signal imposé peut être varié. En effet, on peut changer les bornes du balayage, arrêter le balayage à des potentiels fixés pendant un temps déterminé. La vitesse de l'aller peut être différente de celle du retour (§ Figure II.7).

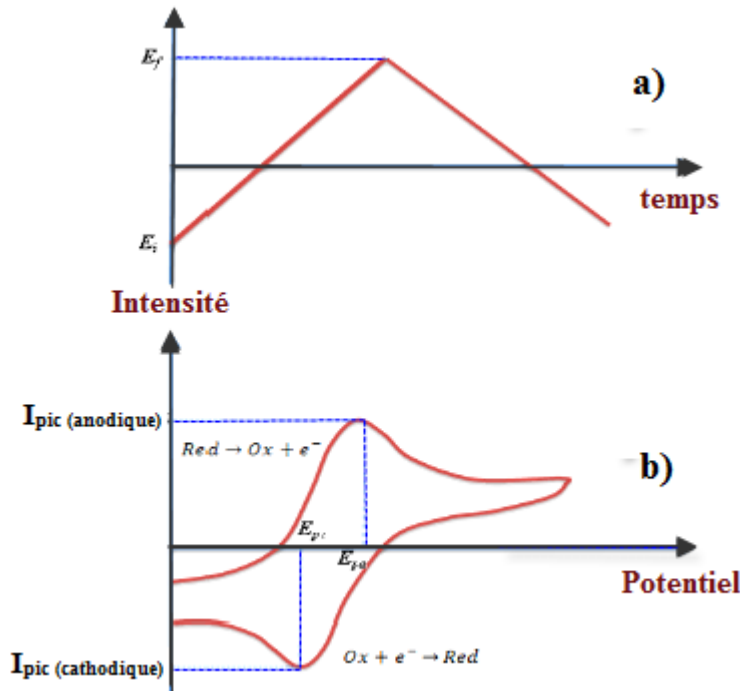


Figure II.7 : Voltampérométrie cyclique. (a): forme du potentiel imposé ($E = f(t)$) et (b): réponse en courant $I = f(E)$ [13]

Les voltammogrammes enregistrés qui peuvent être simples ou complexes, donnent des renseignements qualitatifs sur la cinétique de germination et le type de croissance des germes électrodéposés. En effet, il n'existe pas de théorie rendant compte quantitativement de ces courbes. Elles jouent le rôle de caractérisation en permettant [18]:

- La détermination des potentiels de déposition et de dissolution d'un métal ou de décharge du proton.
- Le type de cristallites formés (2D ou 3D).
- Le contrôle cinétique de la croissance (diffusion ou activation).

Dans tous les cas, lorsqu'on effectue ces types de balayages cycliques, il se produit à la surface de l'électrode de travail la réduction des ions métalliques à étudier et ensuite l'oxydation des espèces éventuellement produites lors de cette réduction. Le domaine de potentiel exploré est choisi de sorte qu'aucune réaction électrochimique parasite n'interfère avec celle étudiée [19].

La voltamétrie cyclique permet de faire une analyse cinétique de la réaction principale de dépôt. La variation de la vitesse de balayage permet aussi l'étude de la nature de la réaction, des limitations cinétiques (transfert électronique, transport de matière par exemple) [13]. Dans des zones bien définies de potentiel, cette technique joue un rôle important pour différencier les réactions qui peuvent être couplées, notamment dans le cas des dépôts d'alliages que nous avons étudiés.

Nous donnons ici brièvement les courants et les potentiels de pics dans le cas d'un régime de diffusion naturelle pure. En considérant que l'électrode et l'électrolyte sont immobiles.

Si la cinétique de transfert électronique est rapide comparée à celle de diffusion de l'espèce électroactive le courant et le potentiel de pic sont donnés respectivement par les expressions suivantes : relation de *Randles-Sevcik* [14].

$$I_p = -270An^{3/2}D^{1/2}c_{Ox}v^{1/2} \quad [II-1]$$

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} \quad [II-2]$$

La différence des potentiels de pic anodique et cathodique est:

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{0.059}{n} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad [II-3]$$

La relation II.2 indique que le courant de pic (ici cathodique) est :

- Proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.
- Proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive dans la solution.

Si la cinétique de transfert électronique est lente (système lent), l'expression du courant de pic cathodique est donnée par la relation suivante [13]:

$$I_p = -300An(n\alpha_c)^{1/2} D^{1/2} c_{ox} v^{1/2} \quad [\text{II-4}]$$

Dans cette dernière relation est supposé que le surpotentiel est grand et le système est suffisamment lent pour que l'on puisse admettre que le courant répond aux approximations de Tafel. Dans ces relations :

I_p : Courant de pic cathodique (A).

D_{ox} : Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

c : Concentration de l'espèce électroactive au sein de l'électrolyte (mol/l.).

n : Nombre d'électrons transféré.

v : Vitesse de balayage de potentiel ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

A : Surface de l'électrode (cm^2).

α_c : Coefficient de transfert de charge cathodique.

On peut s'informer sur la nature de l'étape limitante de la réaction en traçant les courbes I_p en fonction de $v^{1/2}$ où E_p en fonction de $\text{Log } v$:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite la réaction est sous contrôle d'une diffusion pure.

- Si $E_p = f(\text{Log } v)$ est une droite :

Avec la pente constante, la réaction est rapide

Avec la pente égale à $-28\alpha n$ (mV) dans ce cas le transfert de charge est lent.

II.2.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.2.1.2.1. Principe

La mesure d'impédance ou de l'admittance d'un système électrochimique s'effectue en appliquant au système une contrainte sous la forme d'une variation sinusoïdale de différence de potentiel électrique, de fréquence $f = \omega/2\pi$. Pour l'étude du comportement d'un système électrochimique à une électrode indicatrice donnée, cette différence de potentiel étant imposée entre l'électrode de travail et une électrode de référence (de potentiel suppose fixe), la contrainte revient à surimposer une variation sinusoïdale $\Delta E(t)$ du potentiel de l'électrode de travail à une valeur fixe E_0 (généralement E_0 est choisie de façon à avoir un courant nul dans la cellule électrochimique, le potentiel d'abandon) [20,21] ; soit la loi :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) = \Delta E_0 \sin(\omega t) \quad [\text{II-5}]$$

La réponse du système est un courant d'intensité $I(t)$, composante continue I_0 (le courant correspondant au potentiel E_0 , courant évidemment nul dans le cas où E_0 est le potentiel d'abandon) et une composante alternative $\Delta I(t)$. Si I_0 n'est pas nul, on opère dans les conditions où ce courant est stationnaire ($I_0 = \text{constante}$) (§ Figure II.11).

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) = \Delta I_0 \sin(\omega t + \phi)$$

[II-6]

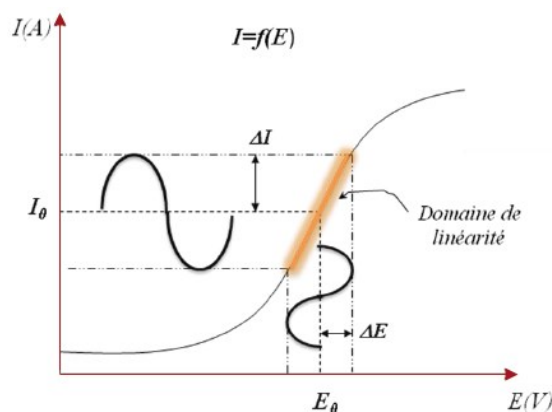


Figure II.11 : L'analyse en petits signaux d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [21].

En fait en électrochimie, il est d'usage de tracer plutôt $-Im$ en fonction de Re . Le graphe ainsi obtenu s'appelle un diagramme de *Nyquist*.

Une autre manière de représenter un nombre complexe est de tracer le module en fonction de la vitesse angulaire. En électrochimie, il est aussi usuel de tracer $\log(wH)$ en fonction de $\log(w)$ et le graphe ainsi obtenu s'appelle un diagramme de *Bode* [21]

De façon générale, vis-à-vis d'une faible excitation sinusoïdale, une cellule électrochimique équivaut simplement à une impédance ; on doit donc être capable d'en donner les caractéristiques sous forme d'un circuit électrique équivalent, formé de résistance et de capacité, et traversé, pour une excitation donnée, par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle. A l'interface électrode/solution le passage de courant peut s'effectuer suivant deux voies parallèles :

- 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, donnant naissance au courant capacitif IC .

II.2.1.2.2. Interprétation des diagrammes de Nyquist

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 :

$$I = IF + Ic$$

[II-7]

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 [20, 21] (§ Figure II.12).

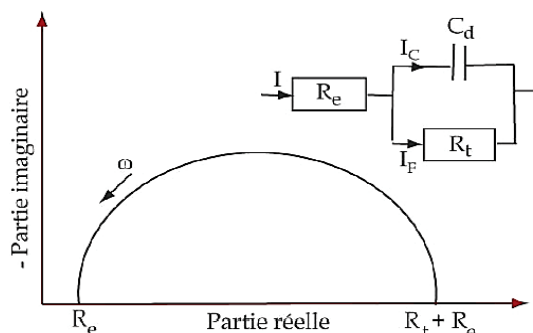


Figure II.12: Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [20].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de R_e faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati [21]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur n [22]. Si n est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [20, 21].

Les différents paramètres utilisés pour modéliser les courbes d'impédances sont résumés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Récapitulatif des différents symboles, paramètres et expressions de l'impédance

Description	Symboles	Paramètres	Expression de l'impédance
Résistance	R	R	1/R
Capacité	C	C	$J\omega L$
Inductance	L	L	$-J/\omega L$
Warburg	W	Y_0	$Y_0/(j\omega)^{1/2}$
CPE	Q	$Y_{0,n}$	$Y_0/(j\omega)^n.nC [0.1]$

II.2.1.3. Microbalance à cristal de quartz électrochimique.

La microbalance à cristal de quartz ou Quartz Crystal Microbalance (QCM) est composée d'un capteur constitué d'un disque fin de quartz dont les deux faces sont couvertes par des électrodes métalliques. Le cristal de quartz étant piézoélectrique, l'application d'une tension aux bornes des deux électrodes provoque un déplacement en cisaillement du disque.

Ainsi, l'application d'une tension alternative aux bornes des électrodes du quartz provoque la mise en résonance de celui-ci. La fréquence de résonance f des cristaux de quartz se situe dans le domaine du mégahertz. Le cristal de quartz se comporte donc comme un oscillateur harmonique.

Cette oscillation est extrêmement sensible à tout changement se produisant à la surface du cristal. En 1959, G. Sauerbrey a démontré que la fréquence de résonance varie linéairement lorsque l'on dépose une masse sur la surface [23].

Les microbalances à cristal de quartz peuvent être incorporées dans divers systèmes de production de couches minces comme par exemple l'évaporation sous vide. En milieu liquide, on parle de microbalance à cristal de quartz électrochimique (MCQE) ou Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) [24-25].

II.2.1.3.1. Aspects théoriques

Une microbalance piézoélectrique permet de mesurer des variations de masse très faibles en mesurant le changement de fréquence associé d'un cristal piézoélectrique. Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. En raison de son excellent facteur de qualité, le quartz est le matériau le plus utilisé pour ce système de mesure.

Le dispositif de microbalance à quartz est constitué d'une lame de quartz extrêmement fine dont les deux faces sont recouvertes d'un dépôt métallique faisant office d'électrodes. Les fréquences de résonance f_0 (de l'ordre de quelques mégahertz) d'un tel dispositif dépendent de la configuration du capteur et de la fréquence de la tension alternative appliquée aux électrodes (§ Figure II.13).

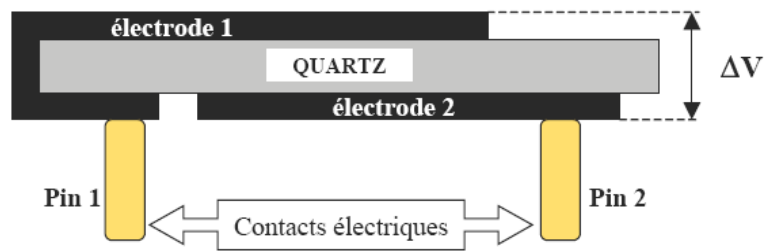


Figure II.13: Coupe transversale du cristal de quartz.

La différence de potentiel est imposée via les 2 pins : le pin 1 établit le contact électrique au niveau de la surface active qui joue ainsi le rôle de l'électrode de travail tandis que le pin 2 fait contact au verso du cristal. Les deux électrodes sont constituées d'un film mince composé de plusieurs matériaux : un formant la couche d'adhésion et l'autre la couche extérieure. La couche d'adhésion est une fine couche métallique intercalée entre le quartz et le revêtement (§ Figure II.14).

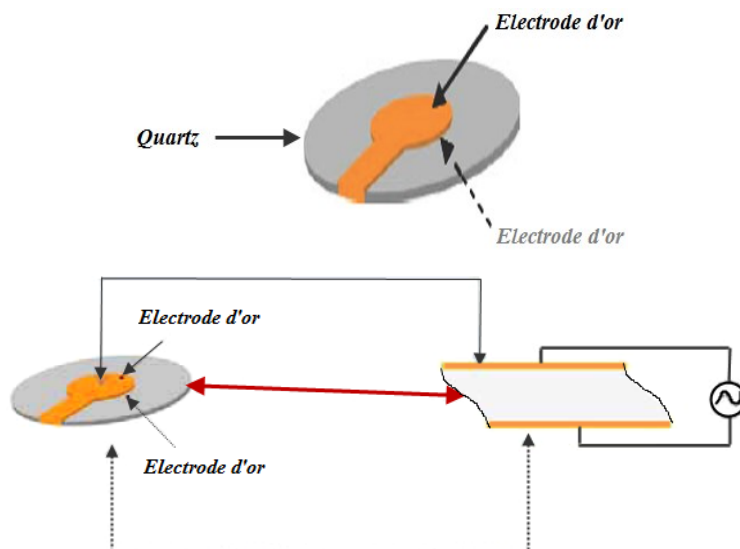


Figure II.14 : Schéma représentant le mode de fonctionnement de la microbalance à quartz

Il s'agit d'une méthode de mesure originellement développée pour mesurer de très petites masses, de l'ordre de quelques nano- grammes à quelques microgrammes. Le principe de mesure est basé sur une variation de fréquence de résonance d'une fine lame de quartz (§ Figure II.15). Après une introduction aux phénomènes physiques mis en jeux et à l'instrumentation de mesure nécessaire à l'observation de la variation de masse, nous présentons un montage simple permettant à moindre coût d'observer et de mesurer la masse de cuivre de l'ordre de quelques centaines de nanogrammes obtenue par électrodeposition.

La combinaison avec l'électrochimie fournit deux méthodes indépendantes d'estimation de la masse déposée et ainsi permet d'aborder les problèmes liés aux interprétations de mesures issues de la microbalance à quartz. [26-29]

La piézoélectricité est un phénomène connu depuis 1880 [26, 27] dont le principe est le couplage entre l'application d'un champ électrique et le déplacement du matériau possédant cette propriété. Un certain nombre de matériaux de structure cristalline asymétrique (chirale) possède cette propriété, le plus communément utilisé en pratique étant le quartz.

Le type d'ondes acoustiques générées dans le matériau piézoélectrique dépend du déplacement en fonction de l'orientation du champ électrique, lui-même fonction de la disposition des électrodes déposées à la surface de quartz. Nous nous intéressons ici au résonateur à quartz possédant la configuration suivante: un fin disque de quartz dont les deux faces planes sont couvertes d'électrodes (§ Figure II.15).

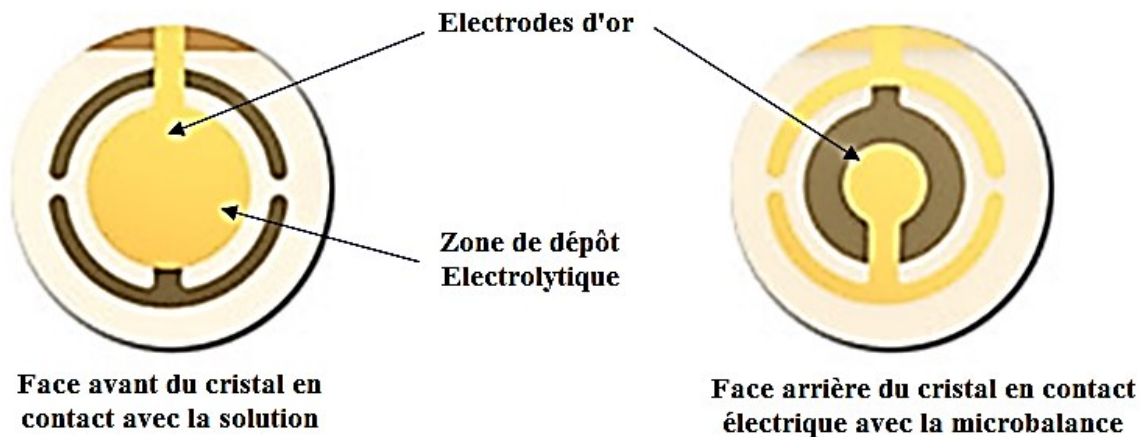


Figure II.15: Vues du quartz

La piézoélectricité est une polarisation électrique produite par un effort mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes, et cette polarisation est proportionnelle à l'effort et change de signe avec. L'effort mécanique peut être de type torsion, tension, compression, flexion ou cisaillement. De plus, l'inverse peut être aussi réalisé :

L'application d'un champ électrique à travers le quartz produit une déformation mécanique, les mesures par QCM sont basées sur ce principe. Le quartz est composé de silice et se trouve sous la forme de cristaux (§ Figure II.16).

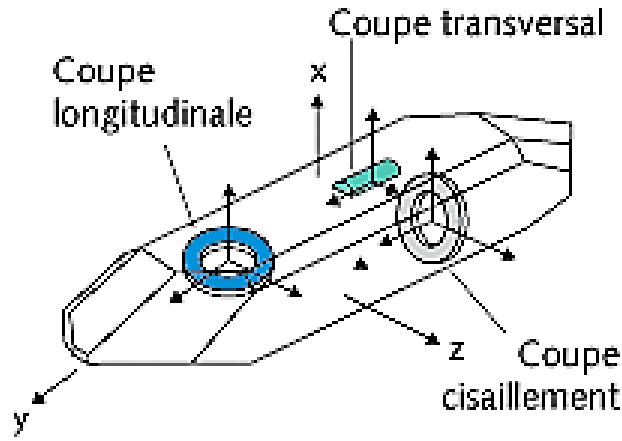


Figure II.16: Schéma d'un cristal de quartz avec ses différents axes d'orientation

II.2.1.3.2. Accès à la masse et loi de Sauerbrey

Considérons une plaque étendue constituée d'un milieu isotrope (§ Figure II.17). Soit un champ électrique F appliqué qui engendre un déplacement en cisaillement provoquant un décalage (d/2) des couches les unes contre les autres de manière parallèle, sans que des déformations n'apparaissent dans ces couches. Le déplacement en cisaillement du disque peut être représenté par une onde transversale plane [30].

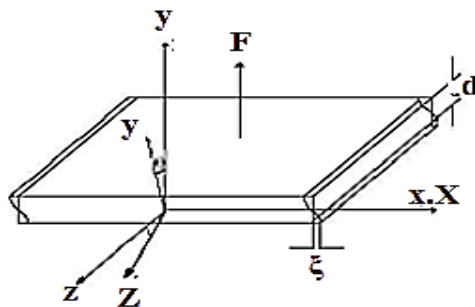


Figure II.17: Vibration en cisaillement d'épaisseur d'une plaque de quartz. (y : normale à la plaque, x et z dans le plan de la plaque), X : axe électrique, Y : axe mécanique et Z : axe optique du cristal de quartz). Le champ électrique F appliqué est parallèle à l'axe y.

Avec les notations de la figure II.18, l'amplitude du cisaillement ne dépend alors que des coordonnées spatio-temporelles y et t :

$$\xi_p = \xi \left(\frac{d}{2}, t \right) \cdot \sin \left(\frac{\pi y}{d} \right) \tag{II-8}$$

Avec : d : épaisseur du quartz dans la direction de propagation de l'onde.

La fréquence de résonance propre du quartz f est reliée a la vitesse v de l'onde acoustique et a la longueur d'onde par la relation :

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{1}{d} \sqrt{\frac{c}{\rho}} = \frac{N}{d} \quad [\text{II-9}]$$

Avec : C : Module d'élasticité du mode de vibration ($2,947 \cdot 10^{10} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)

ρ : Masse volumique du quartz ($2,648 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$)

N : Constante de fréquence caractéristique de la coupe (= $v/2$). Pour un quartz de coupe

AT (notre cas), $N = 1670 \text{ kHz.mm}$

Les couches proches de la surface du quartz influencent la fréquence propre par leur masse et non pas par leurs propriétés élastiques. Par conséquent, une couche suffisamment mince (< 2% de la fréquence initiale) sur la plaque influence la fréquence propre de la même façon qu'une couche de plaque de même masse.

Le quartz avant dépôt est en résonance à sa fréquence propre donc égale à $f = N/d$. En supposant qu'une couche mince d'épaisseur suffisamment faible pour négliger la différence entre ses propriétés élastiques et celles du quartz soit déposée à la surface du quartz (surfaces identiques), la variation de fréquence peut être estimée à partir de la relation :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta M}{\rho c S d} \quad [\text{II-10}]$$

Avec ρ : masse volumique de la couche mince

S : surface de la couche mince déposée et du quartz

m : variation de masse reliée a la variation d'épaisseur par :

$$\Delta m = \rho c S \Delta d \quad [\text{II-11}]$$

Ainsi, la variation de fréquence est proportionnelle à la variation de masse selon la formule suivante :

$$\Delta f = -K \Delta m \quad [\text{II-12}]$$

Avec : K : constante appelée constante de calibrage, $K = \frac{f^2}{S \cdot N}$

Cette loi n'est valable que sous certaines conditions : impédance acoustique du matériau assimilé à celui du quartz, film déposé supposé homogène et couvrant la totalité de la surface active de l'électrode de quartz, variation de fréquence inférieure à 2% de la fréquence initiale du cristal de quartz. Ces conditions correspondent au cas étudié [31-34].

Dans ce cas, K est connue quel que soit le matériau déposé :

$$K = \frac{2f^2}{S \sqrt{\rho \cdot c \cdot C}} \quad [\text{II-13}]$$

La constante K ne dépend que des propriétés du cristal de quartz. De ce fait, aucun calibrage ne devrait être nécessaire. Cependant, la différence de fréquence de résonance fondamentale, les matériaux ainsi que le module d'élasticité peuvent varier d'un quartz à l'autre. Il est donc nécessaire de déterminer la valeur expérimentale de la constante de calibrage. Ce calibrage, mis en place par R. Beck [35], est réalisé par déposition de cuivre métal en milieu acide sulfurique. Ce système, fiable et répétable, permet de déterminer une constante de calibrage avec une incertitude relative moyenne de 1,5%.

La relation de Sauerbrey est :

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 n \Delta m}{S \sqrt{\mu \rho d}} = -K \Delta m \quad [\text{II-14}]$$

avec f_0 , fréquence fondamentale (5 MHz),

n , ordre harmonique,

S , surface active du quartz (aire de l'électrode 1,26 cm²),

μ , module de cisaillement du quartz (2,947 g·cm⁻¹·s⁻²),

ρ , masse volumique du quartz (2,648 g·cm⁻³).

K , constante (4,17 Hz·g⁻¹)

d : épaisseur du quartz dans la direction de propagation de l'onde

II.2.1.3.3. Aspects expérimentaux

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à température ambiante avec un potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT30 (Eco-Chemie) piloté par le logiciel GPES, version 4.9.

Le potentiostat est relié à une cellule électrochimique à trois électrodes. La première est l'électrode de travail qui de l'or déposé sur un cristal de quartz ($S=1,26 \text{ cm}^2$) maintenu dans la canne de la microbalance à quartz (Maxtek, Inc, modèle RQCM (§ Figure II.18) qui est pilotée par le logiciel RQCM Data Logging Software v. 1.6.0. La contre électrode est une plaque de platine. L'électrode de référence est une électrode ECS. Le pH est mesuré avec une électrode de pH combinée (WTW SenTix 97/T) connecté à un pH-mètre WTW-multiline P4. La fixation du pH a été effectuée par ajout de Na₂CO₃ ou de HCl à la solution à l'aide d'une micropipette. Les expériences ont été réalisées en milieu désaéré avec barbotage d'azote avant et pendant toutes les expériences.

Selon la relation de Sauerbrey [23], la fréquence de résonance varie linéairement lorsque l'on dépose une masse sur la surface

$$\Delta f = -\left(\frac{2f_0^2}{S \sqrt{\mu \rho d}}\right) \Delta m = -k \Delta m \quad [\text{II-15}]$$

De plus, si la technique de la microbalance à cristal de quartz est couplée à des mesures électrochimiques, il est possible, à partir des variations du courant I et de la masse m , de calculer le rapport $\left(\frac{m}{Q}\right)$ selon l'équation II-16 :

$$\frac{m}{Q} = \frac{M}{(z.F)} \quad [\text{II-16}]$$

Avec

- m : masse du produit formé à l'électrode (en g.cm^{-2})
- M : masse molaire (en g.mol^{-1})
- Q : quantité d'électricité (en C.cm^{-2})
- z : nombre d'électrons échangés pour 1 mole de produit formé
- F : constante de faraday (96485 C.mol^{-1}).

Ce rapport $\left(\frac{m}{Q}\right)$ permet de formuler des hypothèses quant à la nature du produit formé à l'électrode à condition que le dépôt soit homogène sur la totalité du quartz avec une texture compacte. Plusieurs phénomènes bien identifiés peuvent modifier les mesures. Par exemple, la rugosité de la surface peut conduire à une surestimation de la masse par rapport à celle attendue due à un piégeage de la solution d'électrolyte dans le dépôt.



Figure II.18: La microbalance à cristal de quartz (RQCM)

II.2.1.3.4. Méthode de détermination du rendement faradique et de l'épaisseur des dépôts

Le principe de la microbalance à quartz repose sur la propriété piézoélectrique du quartz. La fréquence propre de vibration du quartz varie en fonction de sa masse. Le courant oscillatoire mettant en vibration le quartz circule entre deux électrodes en or déposées sur chacune de ses faces. Au fur et à mesure que la matière se dépose sur le quartz, la masse formée par l'ensemble augmente, ce qui fait diminuer la fréquence du quartz, selon l'équation de Sauerbrey [13].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 n \Delta m}{S \sqrt{\mu \rho d}} = -K \Delta m \quad [\text{II-17}]$$

Nous pouvons alors déterminer, avec la microbalance, l'épaisseur de notre dépôt connaissant la masse volumique du dépôt.

$$m_{\text{réelle}} = \rho \cdot V = \rho \cdot S \cdot e \quad [\text{II-18}]$$

$$\text{D'où, } e = \frac{m_{\text{réelle}}}{\rho \cdot S} \quad [\text{II-19}]$$

avec e : l'épaisseur déposée et S : la surface électroactive du cristal.

D'autre part, connaissant la quantité de courant imposé lors du dépôt, et en établissant une équation de la réaction électrochimique, nous pouvons en déduire la masse théorique d'oxyde électrodéposé.

En effet, à courant constant, on peut écrire la quantité de courant ou charge q comme :

$$q = It \quad [\text{II-20}]$$

$$q = n \cdot N \cdot F \quad [\text{II-21}]$$

Avec I : intensité du courant (supposé constante),

t : durée de l'électrodéposition,

n : nombre de moles oxydées au cours de la réaction,

N : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction considérée,

F : constante de Faraday ($F = 96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La masse s'écrit de la manière suivante : $M = n \cdot m$ où M est la masse molaire du composé formé.

$$\text{On obtient ainsi : } q = \frac{m \cdot N \cdot F}{M} \quad [\text{II-22}]$$

$$\text{On peut ainsi déterminer la masse théorique : } m_{\text{théorique}} = \frac{q \cdot M}{N \cdot F} \quad [\text{II-23}]$$

Le rendement faradique γ est égal au rapport des masses réelle et théorique si le dépôt est pur.

$$\gamma = \frac{m_{\text{réelle}}}{m_{\text{théorique}}} \quad [\text{II-24}]$$

Avec $m_{\text{réelle}}$: masse déterminée par la microbalance à quartz,

$m_{\text{théorique}}$: masse déterminée à partir de la quantité de charge.

II.3. Techniques de caractérisation Ex-Situ

II.3.1. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Le dosage d'élément par SAA repose sur le principe qu'un atome soumis à un rayonnement d'énergie E , peut passer d'un état fondamental à un état excité, caractérisé par des électrons à un niveau d'énergie plus élevé et instable : c'est le phénomène d'absorption. Le retour de l'atome à son état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayonnement photonique spécifique caractérisé par sa longueur d'onde λ (§ Figure II.19). En pratique, l'absorbance A peut être appréhendée par la variation de l'intensité lumineuse à travers la chambre d'atomisation de l'élément à doser.

$$A = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi_T}\right) \quad \Phi_0 \text{ est le flux incident} \quad [\text{II-25}]$$

Φ_T est le flux transmis

Deux types de sources sont couramment utilisés :

- Lampes à décharge électrique dans une vapeur métallique

Une charge électrique est produite dans une ampoule contenant un gaz rare (argon ou néon) sous faible pression et une petite quantité d'un élément métallique qui est vaporisé puis excité dans la chaleur de la lampe. Le retour des électrons sur l'état fondamental s'accompagne d'une émission de radiations contenant en grande proportion les raies de résonance de l'élément métallique.

- Lampes à cathode creuse sont formées d'un tube en verre ou en quartz rempli d'un gaz rare sous faible pression et muni de deux électrodes. L'anode est un simple fil en tungstène alors que la cathode est un petit cylindre creux réalisé dans (ou recouvert par) le même élément que celui qu'on recherche à doser dans l'échantillon. Le spectrophotomètre d'absorption atomique de type Shimadzu est constitué de ce type de lampe. La lampe a pour rôle de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, l'application d'une tension entre anode et cathode produit une ionisation du gaz rare (argon).

En SAA dite en flamme, on utilise le premier dispositif, l'échantillon est aspiré à travers un fin capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. La limite de détection en SAAF est de l'ordre de la partie par million (ppm) [36, 37].

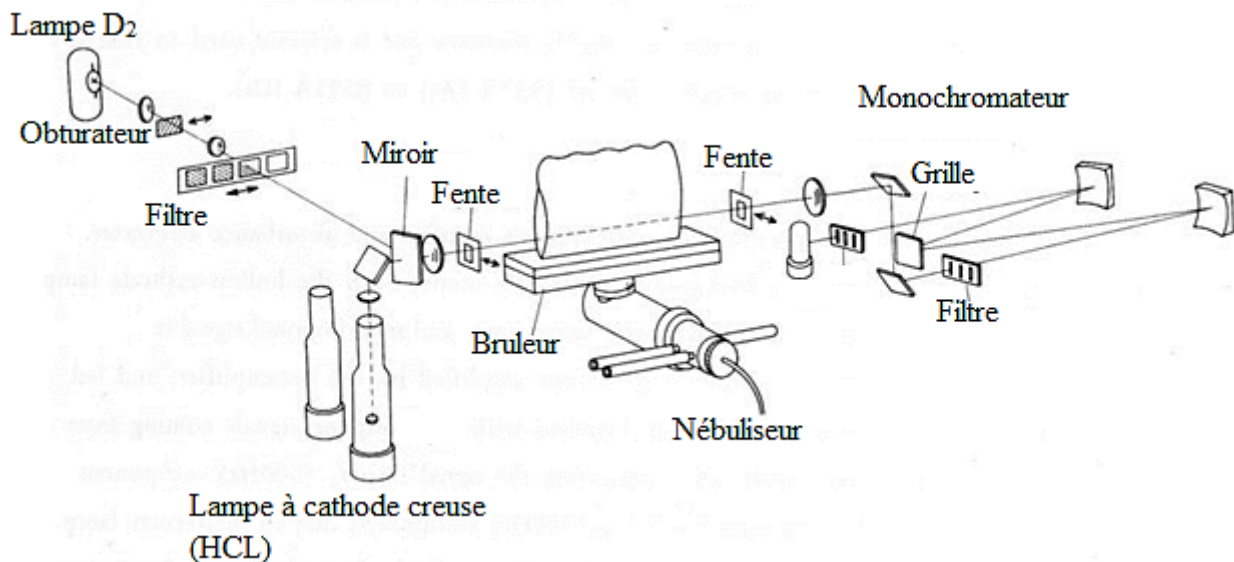


Figure II.19: Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [36].

II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin faisceau d'électrons accélérés (de 10 à 30 keV) diffuse peu et constitue un volume d'interaction (dit, poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique moyen de l'échantillon.

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses chimiques.

Sous l'incidence d'électrons primaires, des électrons secondaires sont éjectés de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent alors accès à la morphologie de surface de l'échantillon analysé [38-40].

Les électrons secondaires sont ensuite détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (celui-ci absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons), associé à un photomultiplicateur qui convertit les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires. La formation d'images par les électrons secondaires est le mode image de base dans les microscopes à balayage. Les principaux contrastes liés à la formation de ces images sont :

Contraste d'inclinaison : l'émission des électrons secondaires augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue. Ainsi, en général les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent plus brillants que leurs centres [40].

Contraste d'ombrage : les électrons secondaires émis par des zones cachées du détecteur de collection des électrons paraissent plus sombres (§ Figure II.20).

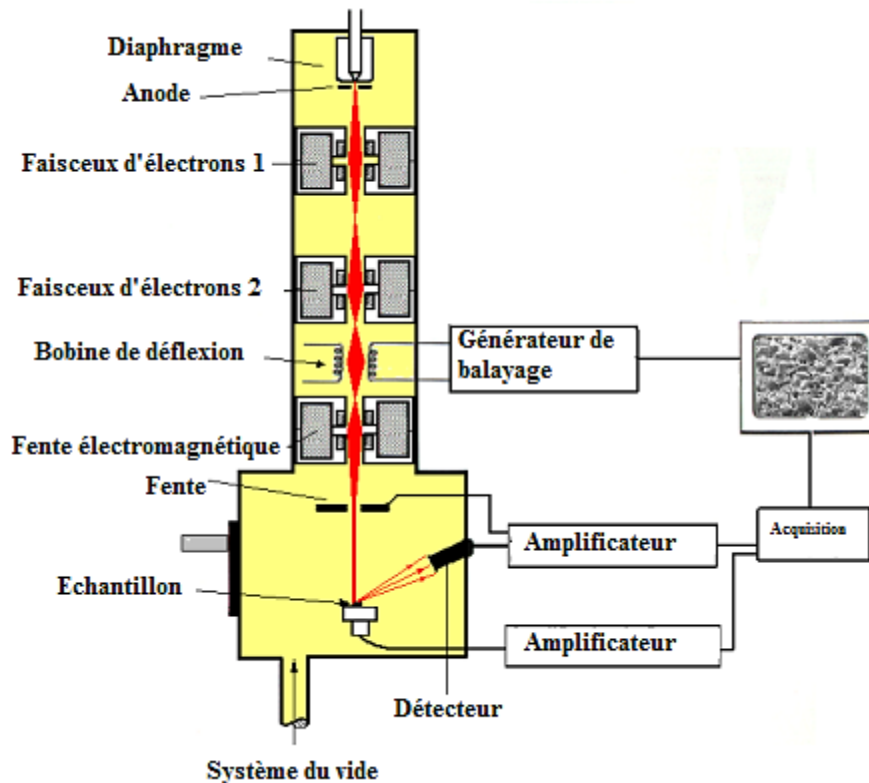


Figure II.20: Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [38].

II.3.3. Diffraction des 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 "ex-situ" des couches minces [41]. 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.21) donnée sous une incidence θ , compatible avec une réflexion sélective d'ordre n. Ceci est exprimé par la condition de Bragg [41] :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d(hkl)} \tag{II-26}$$

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

On peut voir une illustration du montage de diffraction des rayons X à la figure II.21. Chaque composé organisé possède des valeurs de d_{hkl} et des intensités qui lui sont propres. On enregistre l'intensité de diffraction détectée en fonction de l'angle de Bragg, la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme des rayons X (§ Figure II.22).

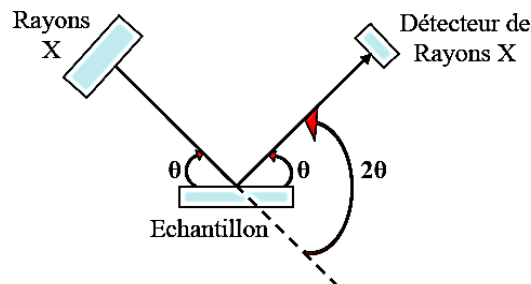


Figure II.21: Illustrations du montage de Bragg de diffraction des rayons X.

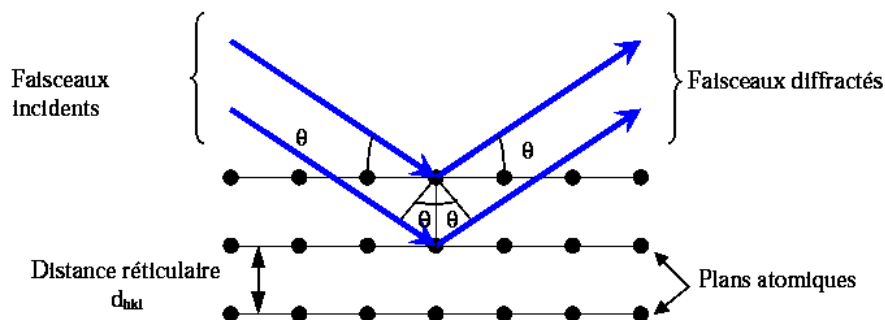


Figure II.22: Réflexion sélective sur une famille de plans réticulaires (hkl [41]).

Dans le cadre de ce travail, les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Siemens D501 de l'Université P. & M. Curie-Paris 6. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre $\lambda_{K\alpha}(Cu) = 1.540598 \text{ \AA}$.

La technique de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la taille moyenne des cristallites des films électrodéposés, ce qui fournit des renseignements sur les conditions de cristallisation. En effet si la taille des cristallites est inférieure à un micron l'utilisation de la relation de Scherrer (II.12) est possible pour donner une dimension moyenne t des cristallites :

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [II-27]$$

Où : d est la taille des cristallites ($[d] = \text{nm}$), λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ est la position du pic considéré. Les distances sont exprimées en (\AA) et les angles en radian.

La largeur à mi-hauteur est mesurée directement par le diffractomètre. Donc la simple mesure de la largeur de pics de diffraction donne une valeur de la taille moyenne des cristallites s'il n'y a pas d'autres causes d'élargissement, et si le pic est symétrique (pic Gaussien) [41] (§ Figure II.21).

II.3.4. Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM)

Nous avons réalisé les mesures magnétiques à l'IPCMS de Strasbourg avec un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM). Le principe de mesure consiste à faire osciller l'échantillon magnétique avec une amplitude et une fréquence dans un système de détection constitué par des bobines (§ Figure II.23). Le schéma de principe de l'AGFM est présenté sur la figure II.23.

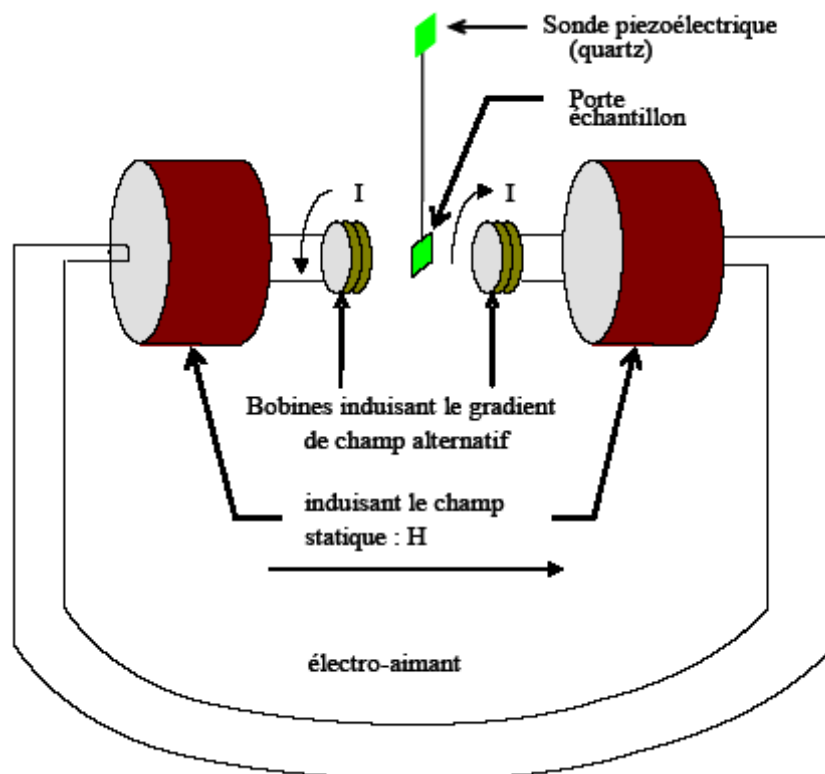


Figure II.23 : Principe d'un magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM)[43]

L'échantillon magnétique est soumis à la fois au champ magnétique créé par l'électroaimant et au gradient de champ alternatif fourni par le système de bobinage. La force magnétique générée par le champ alternatif sur l'échantillon provoque une oscillation d'une tige dans laquelle l'échantillon est installé à son extrémité. L'amplitude de l'oscillation est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et à la valeur du gradient de champ. La déflexion périodique de la tige déforme l'élément piézo-électrique solidaire, ce qui induit une tension de sortie proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. La mesure s'effectue en détection synchrone à la fréquence d'excitation des bobines de Helmholtz. Le champ magnétique peut être appliqué soit parallèlement, soit perpendiculairement au plan de l'échantillon [43].

Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est la propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur.

Des interactions d'échange positif favorisent dans une substance ferromagnétique le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins. Le comportement du matériau passe de son état ordonné ferromagnétique à l'état désordonné paramagnétique.

Cycle hystérésis [44]

L'effet de 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. Ces courbes consistent à mesurer l'aimantation de l'échantillon en fonction d'un champ magnétique appliqué de l'extérieur. Un cycle d'hystérésis représenté sur la figure II.10, est défini par les grandeurs suivantes :

M_s (aimantation à saturation) : est l'aimantation maximale obtenue dans le matériau lorsqu'on sature celui-ci par un champ magnétique extérieur.

H_s (champ magnétique à saturation) : c'est le champ nécessaire pour obtenir une aimantation à saturation. variation du champ magnétique sur le domaine $(0, H)$; $(H, -H)$; $(-H, H)$ et en mesurant les variations de son aimantation.

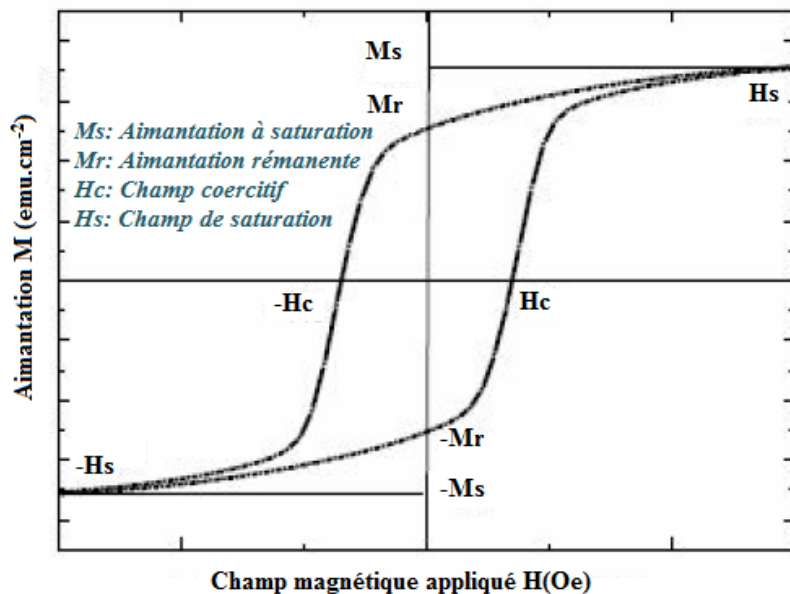


Figure II.14 : Courbe typique de première magnétisation et boucle d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé les techniques d'élaboration et de caractérisation de nos électrodépôts ainsi que l'étude in situ par la microbalance à cristal de quartz électrochimique couplée aux méthodes électrochimiques. Une description succincte des différentes techniques de mesure électrochimique qui nous a permis d'étudier la cinétique d'électrodéposition de notre matériau et d'avoir le maximum d'informations (le potentiel de dépôt, le pH,..) à différentes conditions. Dans un second temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation utilisées pour connaître les propriétés structurales et morphologiques de nos couches minces. A partir de la description des techniques expérimentales et des équations associées à chaque système, présentées dans ce chapitre, une démarche d'analyse est suivie. Cette démarche conduit à la détermination du mode de nucléation et de croissance ainsi que le mécanisme d'électrodéposition.

II.5. Références bibliographiques

- [1] Maxtek Operation and Service Manual/Research Quartz Crystal Microbalance, Second, Maxtek Inc.: Santa Fe Springs, CA, 2003.
- [2] S. Armanov, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3323.
- [3] A. A. Pasa, M. L. Munford, E. Voltolini, L. Seligman, M. Sardela, M. L. Sartorelli, *Proceedings of the Magnetic materials, processes, and devices VI. Electrochem. Soc*, 2000 (2001) 137
- [4] R. Lopez Anton, M.L. Fdez-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. Herreros, M. Insausti, *Mat. Sci. Eng. A335* (2002) 94.
- [5] A. Azizi, A. Sahari, M.L. Felloussia, G. Schmerber, C. Meny, A. Dinia, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 320.
- [6] E. Gomez, E. Valles, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 693.
- [7] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiama, H. Fukushima, *J. Appl. Electrochem*, 32 (2002) 48.
- [8] N. Myung, *Kor. Chem. Soc*, 22 (2001) 994.
- [9] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol*, 201 (2006) 1752.
- [10] M. H. Seo, D. J. Kim, J. S. Kim, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 122..
- [11] E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 111.
- [12] P. Fricoteaux, C. Rouse, *J. Electroanal. Chem*, vol. 612 (2008) 9.
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Methodes et Applications*, Edit. Masson, (1983).
- [14] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, (1954).
- [15] F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol*, 201 (2006) 1752.
- [16] M. H. Seo, D. J. Kim, J. S. Kim, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 122.
- [17] E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 45.
- [18] S. Sam, G. Fortas, A. Guittoum, N. Gabouze, S. Djebbar, *Surf Sci*, 601 (2007) 4270.
- [19] G. Herzog, D. Arrigan, *J. Electroanal.* 17 (2005) 1816.
- [20] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, (1987) 10.
- [21] J.L. Manzoori, A. Bavali-Tabrizi, *Microchim. Acta.* 141 (2003) 201.
- [22] M. M. Ahadian, A. I. zad, E. Nouri, A. Dolati, *J. Alloy. Comp*, 443-1 (2007) 81.
- [23] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- [24] J. L. McCrea, G. Palumbo, G. D. Hibbard, U. Erb, *Sci. Technol.* 10 (1973) 126.
- [24] M. D. Ward, *Principles and applications of the electrochemical quartz crystal microbalance in Physical Electrochemistry* (Ed.: I. Rubinstein), Marcel Dekker, New York, (1995) 293.
- [26] Su Y. H., Xie Q. J., Cao Z. J., et al., *Electroanal.*, 18 (2006) 1105.

- [27] N. Myung, Chem. Soc. 9 (2001) 994.
- [28] M. Lukaszewski, A. Czerwinski, J. Electroanal. Chem., 38 (2006) 589.
- [29] M. Ferreira, H. Varela, R. Torresi, Electrochim. Acta, 52 (2006) 434.
- [30] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, J. Chim. Phys. 89 (1992) 89.
- [31] Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, 2nd Edition, Edited by Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, John Wiley & Sons, Inc., New York, 163 (2001) 231, 236.
- [32] M. Dupeux, Science des Matériaux, édition Dunod, Paris (2004).
- [33] Santos M. C., Machado S. A. S., Electrochim. Acta, 50 (2005) 2289.
- [34] M. Chatenet, Y. Soldo-Olivier, E. Chainet, Electrochem. Commun., 9 (2007) 1463
- [35] U.J. Ekpe, U.J. Ibok, B.I. Ita, O.E. Offiong, E.E. Ebenso, Mater. Chem. 131 Phys. 40 (1995) 87
- [37] H. Jiang, Y. Qin, B. Hu, Talanta .74 (2008) 1160-165.
- [37] Y. M. Yeh, G. C. Tu, T. H. Fang, J. All.Comp, 372 (2004) 224.
- [38] Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, second edition, Joseph I. Goldstein, Dale E. Newburg, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles Fiori, Eric Lifshin, Plenum Press, New York and London, 1984.
- [39] Scanning Electron Microscopy, Oliver C. Wells, Alan Boyde, Eric Lifshin, Alex Rezanowich, McGraw-Hill Book Company, 1974.
- [40] Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Grahame Lawes, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [41] X-Ray Characterization of Materials, Edited by Eric Lifshin, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [42] A. Sahari, Thèse de Doctorat en Science, UFA de Sétif, Algérie (2006).
- [43] Romaric V. P. Montsouka, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2008)
- [43] M. Dupeux, Science des Matériaux, édition Dunod, Paris (2004).
- [44] R. L. Sproull, Eléments de Physique Moderne, 2^{ème} édition Masson, Paris (1967).

Chapitre III

Etude in-situ par microbalance à cristal de quartz

III.1. Calcul de spéciation

Ce chapitre commence par une étude de la chimie des solutions du nickel et des alliages binaires Ni-Co et Ni-Fe en fonction du pH. Le ligand choisi dans notre cas [Cl⁻] donne naissance à différents complexes qui peuvent participer aux mécanismes de dépôt des différents métaux étudiés. Le terme scientifique de cette chimie des solutions s'appelle « la spéciation ». C'est une technique qui permet de déterminer les différentes formes chimiques sous lesquelles nos métaux peuvent se trouver ainsi que leurs pourcentages en fonction du paramètre pH. Pour minimiser les variables dans cette chimie des solutions qui fait intervenir plusieurs paramètres, nous avons choisi des électrolytes dans un rapport molaire 1:1 pour les alliages Ni-Co et Ni-Fe.

III.1.1. Diagrammes de spéciation : Principe théorique

En introduction à cette partie, quelques considérations générales sont abordées sur les calculs d'équilibre en solution [1]. Les notions présentées permettent de calculer les diagrammes de spéciation, c'est-à-dire la répartition des espèces dans l'électrolyte en fonction du pH et les domaines de leur stabilité. Cela nécessite d'introduire les constantes d'équilibre et les paramètres qui ont une influence sur ces constantes.

Les interactions électriques entre les ions modifient les équilibres en solution. Cet effet est formulé théoriquement par un ensemble d'équations qui sont présentées dans ce paragraphe.

Les équilibres en solution sont caractérisés par les constantes d'équilibres. Celles-ci s'écrivent :

$$K^0 = \exp(-\Delta G^0 / RT) = \prod_{ij} \frac{a_i (\text{produits})^{v_i}}{a_j (\text{réactifs})^{v_j}} \quad [\text{III-1}]$$

Elles relient entre elles les activités $a_{i/j}$ des constituants (avec v_i et v_j les coefficients stœchiométriques positifs). Ces activités sont égales à 1 dans le cas du solvant ou de solides en excès. Pour des solutés, l'activité s'écrit :

$$a_i = \gamma_i c_i / c^0 \quad [\text{III-2}]$$

où γ_i représente le coefficient d'activité, $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Il représente l'écart entre la solution idéale à dilution infinie (alors γ_i tend vers 1), et la solution réelle avec interaction entre les espèces ($\gamma_i \neq 1$).

On définit la force ionique, comme la somme étendue à tous les ions de charge z_i et de

$$\text{concentration } c_i : \quad I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad [\text{III-3}]$$

Les coefficients γ_i varient notablement pour les ions lorsque la concentration ionique totale de la solution augmente. L'expression de γ_i en fonction de I a été évaluée par différents auteurs [1]. L'équation de Debye-Hückel suppose les ions ponctuels, ce qui n'est valable qu'à très faible

concentration. En tenant compte de la dimension des ions, la théorie conduit à l'expression plus complète [1] :

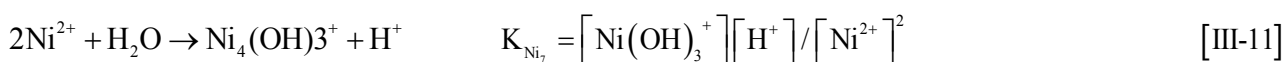
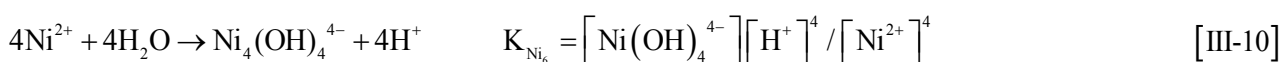
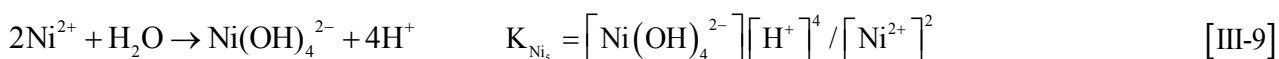
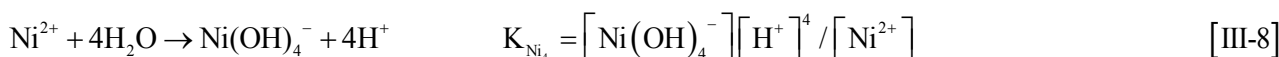
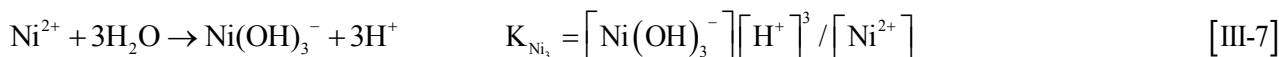
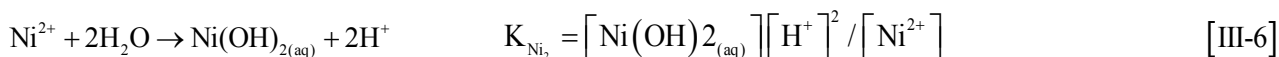
$$\log \gamma_i = -0.51z_i^2 \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + BaI^{\frac{1}{2}}} \quad \text{[III-4]}$$

où $B = 0,33 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, et a correspond à la distance minimale d'approche d'un autre ion. Les autres expressions empiriques rajoutent des paramètres pour se rapprocher des valeurs expérimentales.

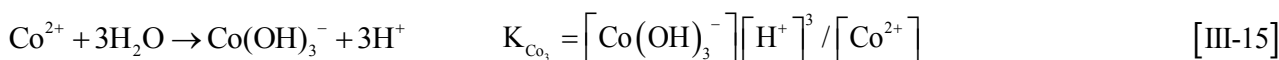
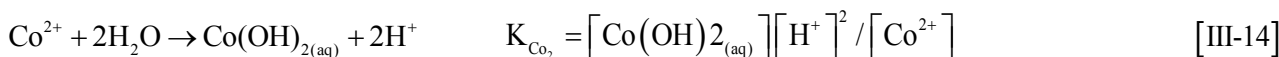
Le rapprochement des équations III-2, III-3 et III-4 explicite la dépendance de l'activité en fonction de la force ionique de la solution. Les constantes K considérées ici sont calculées en supposant les coefficients γ_i constants, donc pour une certaine force ionique, ce qui fait de K une constante apparente dépendante de la force ionique.

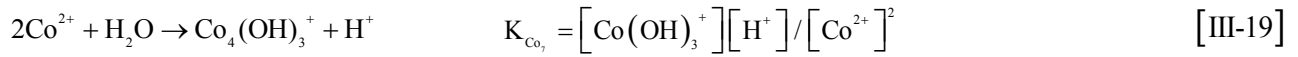
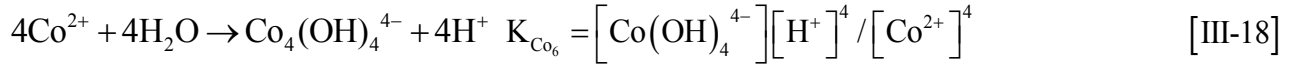
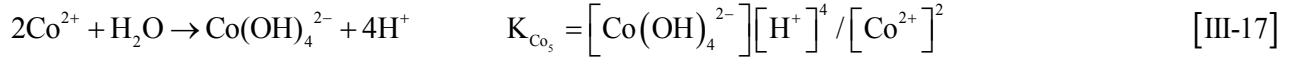
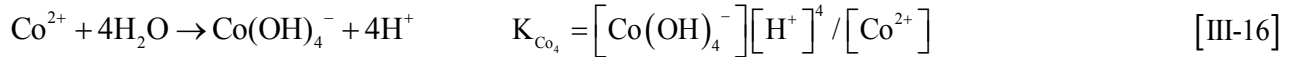
Le calcul de spéciation a été réalisé à l'aide du logiciel Phreeqc interactive 3.0.1-7561 [2]. Phreeqc est un logiciel public et téléchargeable à l'adresse de la page d'accueil de référence. Les solutions ont été préparées à partir de produits de haute pureté. Les systèmes Ni, Ni-Co et Ni-Fe sont étudiés dans un électrolyte aqueux salin (chlorures) [3-6].

Les réactions mises en jeu durant la dissolution des espèces du nickel sont [7,8]:

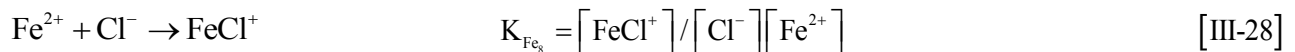
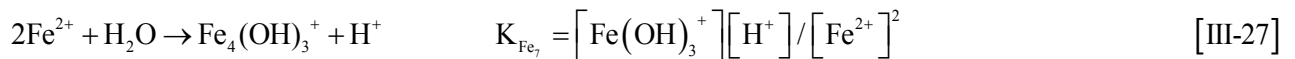
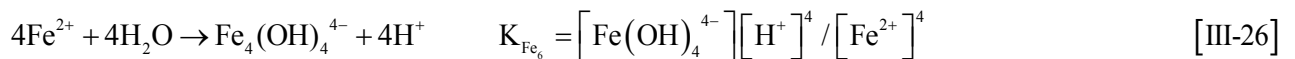
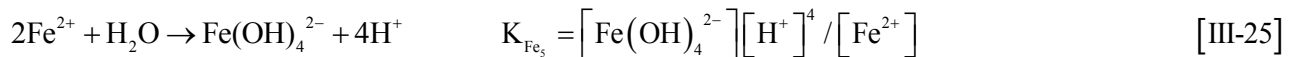
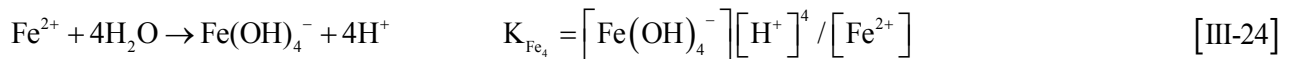
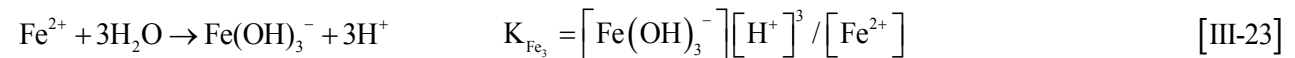
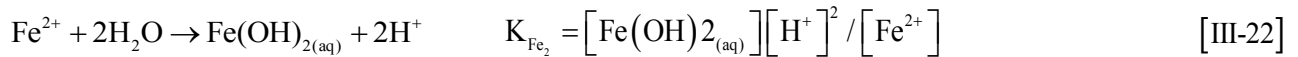


Les réactions mises en jeu durant la dissolution des espèces du cobalt sont [7,8]:





Les réactions mises en jeu durant la dissolution des espèces du fer sont [7,8]:



K_i étant la constante de formation successive (Ni, Co, Fe).

β est la constante d'équilibre globale du complexe, appelée aussi constante de stabilité.

III.1.2. Diagrammes de spéciation des bains électrolytiques

III.1.2.1. Effet de la concentration de NiCl_2 sur les diagrammes de spéciation

Les courbes représentées dans la figure III.1a montrent l'évolution de la prédominance du nickel en fonction de la concentration de NiCl_2 , la concentration de l'électrolyte varie de 10^{-3} M à 1M et pour une gamme de pH allant de 1 à 14, dans un électrolyte support de NaCl (1M).

D'après les résultats des calculs de spéciation, nous pouvons clairement voir que les espèces majoritaires aux pH acides sont : Ni^{2+} et NiCl^+ tandis qu'aux pH basiques, NiOH^+ est l'espèce majoritaire suivi par $\text{Ni}(\text{OH})_2$ solide, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ en quantité très faible. Pour une concentration de 10^{-3} M en NiCl_2 , nous pouvons remarquer que l'espèce majoritaire est Ni^{2+} suivi par un faible taux de NiCl^+ et ceci pour des pH allant de 0 jusqu'à 6. A partir de pH 9.5 jusqu'à 11, c'est l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_2$ solide qui prédomine avec une faible quantité de 15 % en NiOH^+ , quant à $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$, ils sont négligeables.

La figure III.1.b montre l'évolution des espèces pour un électrolyte de 10^{-2} M en NiCl_2 ; nous remarquons que pour des pH acides, les espèces majoritaires sont Ni^{2+} ainsi qu'un faible taux en NiCl^+ . Pour des pH supérieurs à 8,5, nous remarquons aussi que le taux en NiOH^+ est plus important par rapport à la solution précédente. Pour une concentration de 0.1 M en NiCl_2 (§ Fig III.1.c), nous remarquons que l'espèce Ni^{2+} est à 90 % suivi par l'espèce NiCl^+ à 10 % ; ces deux espèces disparaissent à partir de pH8. Au delà de pH 8.5 apparaît l'espèce Ni(OH)_2 solide qui atteint son maximum à partir de pH 9, il est suivi par l'espèce NiOH^+ qui atteint un maximum de 35 %. Sur la figure III.1.d , nous remarquons la variation de la spéciation du nickel dans un électrolyte de 1 M en NiCl_2 . Nous notons ici que les espèces prédominantes dans la plage de pH allant de 0 à 5 sont Ni^{2+} et NiCl^+ dans un rapport 1/1. Au delà de pH 6, les espèces Ni^{2+} et NiCl^+ disparaissent pour laisser la place à l'espèce Ni(OH)_2 solide et NiOH^+ , dont la taux maximum descend à 10 %. [8,9]. Les teneurs des différents espèces correspondant à la concentration en NiCl_2 de 0,1 M pour les pH étudiés sont rassemblées dans les tableaux III.1.

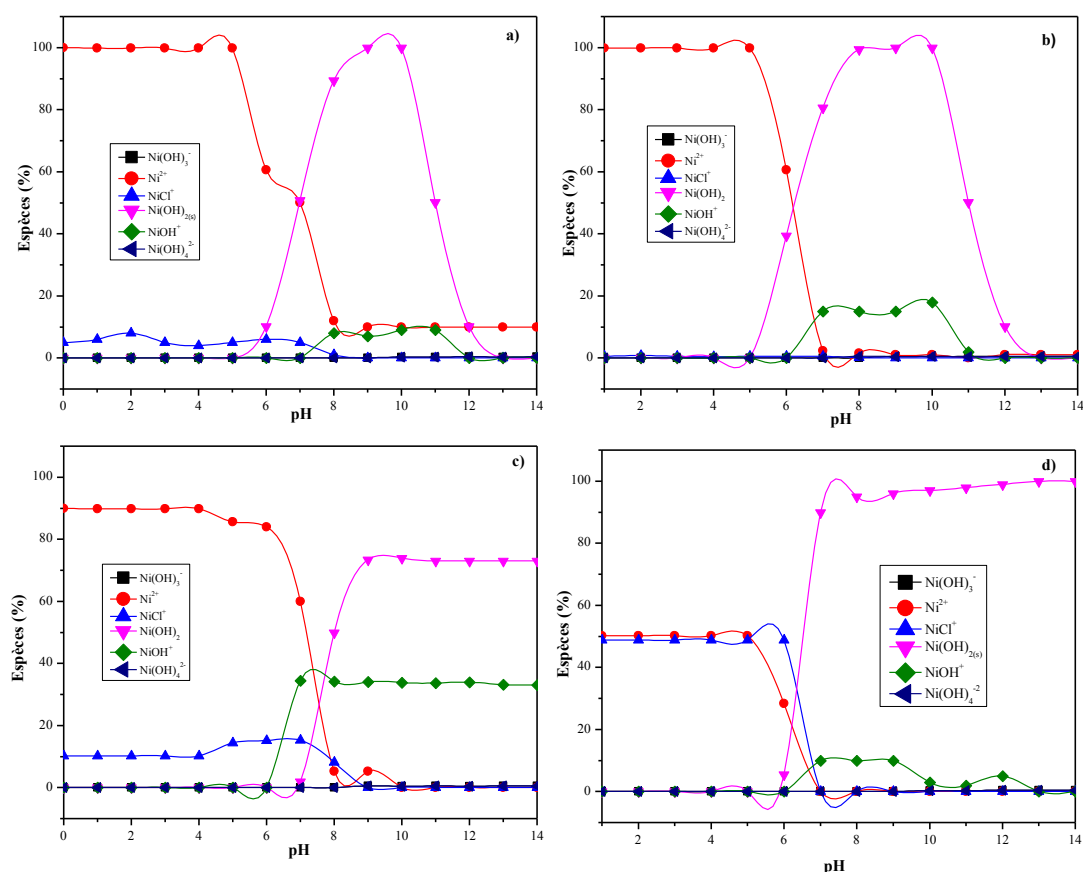


Figure III.1. Diagrammes de spéciation calculés pour différents électrolytes contenant : 1M NaCl, 0.5M H_3BO_3 : (a) 10^{-3} M NiCl_2 , (b) 10^{-2} M NiCl_2 , (c) 10^{-1} M NiCl_2 et (d) 1M NiCl_2

Tableau III.1 : Teneurs des différentes espèces à différentes valeurs du pH pour une solution de 0.1 M en NiCl₂

pH	Espèces					
	Ni ²⁺ (%)	NiCl ⁺ (%)	NiOH ⁺ (%)	Ni(OH) _{2(s)} (%)	Ni(OH) ₃ ⁻ (%)	Ni(OH) ₄ ²⁻ (%)
0	90.02	9.92	0	0	0	0
1	90.02	9.92	0	0	0	0
2	90.02	9.92	0	0	0	0
3	90.02	9.92	0	0	0	0
4	90.02	9.92	0	0	0	0
5	85.60	14.30	0	0	0	0
6	84.03	15.80	0	0	0	0
7	82.25	15.90	1.82	0	0	0
8	45.30	2.11	34.52	07.98	0	0
9	05.20	0	21.52	72.60	0.40	0.25
10	0	0	26.04	73.40	0.40	0.24
11	0	0	25.33	72.92	0.40	0.26
12	0	0	27.35	72.82	0.35	0.25
13	0	0	26.21	72.92	0.40	0.25
14	0	0	26.30	72.92	0.40	0.25

Nous remarquons que l'espèce Ni²⁺ est majoritaire entre pH 0 et pH 8. Ce dernier disparaît à partir de pH 10. L'espèce NiCl⁺ est présente dans la gamme de pH de 0 à 7, il disparaît à partir de pH 7, il représente à peu près 10 % des espèces présentes. L'espèce NiOH⁺ commence à apparaître à partir de pH 8, son taux atteint 35 % et reste stable jusqu'à pH 14. L'espèce Ni(OH)₂ solide apparaît à partir de pH 8 et atteint un maximum de 73.40 %. Il reste stable durant toute la gamme de pH 8 à 14. Les espèces Ni(OH)₃⁻ et Ni(OH)₄²⁻ quant à eux sont négligeables devant les autres espèces, leurs taux ne dépassent pas 0.4 %.

III.1.2.2. Diagrammes de spéciation du cobalt et du fer

Dans le cas des espèces Co(II) dans un électrolyte chlorure (§ Fig III.2a), la précipitation d'hydroxyde de cobalt s'effectue à un pH supérieur à 8. En deçà de pH 6, l'ion complexé CoCl^+ est prédominant, et les complexes formés avec deux ou trois ions chlorure sont également présents. L'ion Co^{2+} solvaté n'est présent que dans une gamme de pH allant de 0 à 8. Divers complexes chlorures sont présents ainsi qu'un complexe mixte chlorure-hydroxyde [8].

Pour des pH supérieurs à 2,3, d'après le calcul du logiciel Phreeqc, un complexe hydroxyde, $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ se forme en quantité insignifiante, et devient même prédominant entre pH 2,9 et 3,5. Pour des pH basiques à partir de 8, l'espèce majoritaire est le $\text{Co}(\text{OH})_2$ suivi de CoOH^+ avec un taux de 30 %. Dans le cas des espèces Fe(II) (§ Fig III.3), $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ précipite à des pH supérieurs à 8.5. En deçà de ce pH, l'espèce prédominante est le complexe de Fe^{2+} avec le FeCl^+ . D'après les calculs, FeCl^+ prédomine dans une gamme de pH de 0 à 4. L'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2$ apparaît à des pH supérieurs à 8.5 [8], il est suivi de l'espèce FeOH^+ avec un taux de 32 %.

En considérant le pKa de l'acide borique ($\text{pKa } \text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^- = 9,24$) le domaine de prédominance de la forme acide peut être déterminé. Celle-ci prédomine pour un pH inférieur à 9,2 ce qui a pour conséquence la possibilité de réduction de cette espèce et pourrait éventuellement conduire à une adsorption de bore [10]. Le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_2$ apparaît à partir de pH=6 et atteint le maximum à pH=9.5 [8].

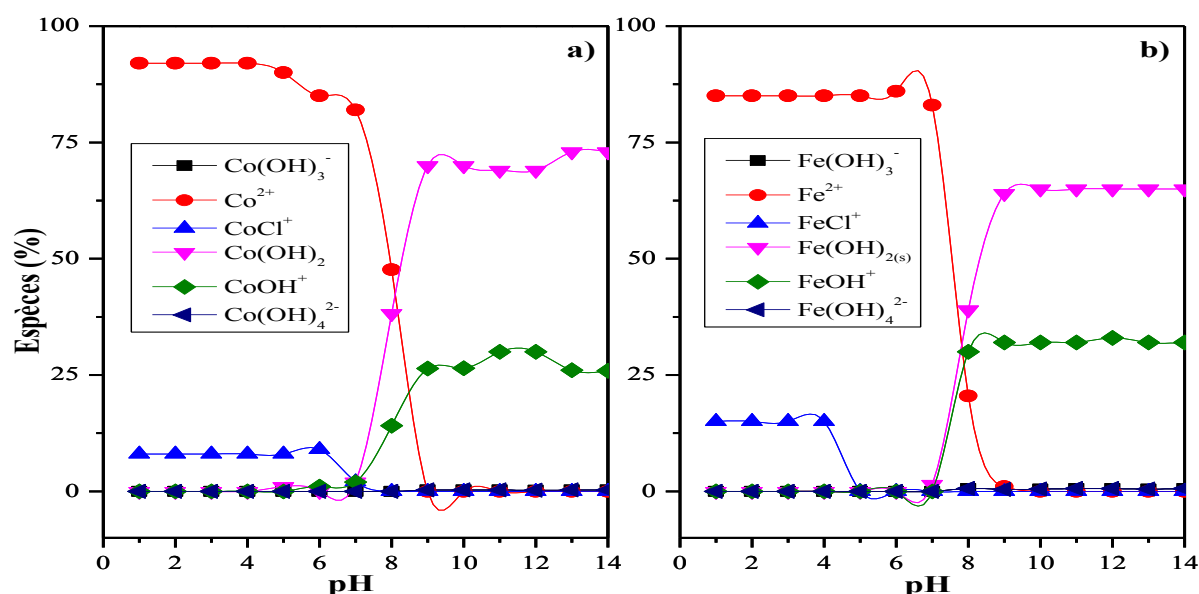


Figure III.2. Diagrammes de spéciation calculés pour différents électrolytes contenant : 1M NaCl + 0.5M H₃BO₃, (a) 10⁻¹M CoCl₂, et (b) 10⁻¹M FeCl₂.

III.2. Etude électrochimique

L'électrolyte support étant composé de chlorure de sodium avec l'acide borique, ces deux composants peuvent limiter la fenêtre de stabilité électrochimique. La stabilité électrochimique des électrolytes est fortement diminuée si les produits utilisés ne présentent pas une pureté très élevée (supérieure à 99,9 % pour les sels et pour les solvants). Le chlorure de sodium et l'acide borique sont donc très purs, de marque Merck. Nos études ont été réalisées sur des substrats d'or. Le résultat de l'analyse par voltamétrie cyclique de l'électrolyte support est représenté par la figure III.3. Nous remarquons que l'électrolyte reste insensible dans le domaine de potentiel 0,35 à - 0,8 V et ne subit aucune modification. La décharge des protons est observée à un potentiel environ de - 0,81 V [9, 10].

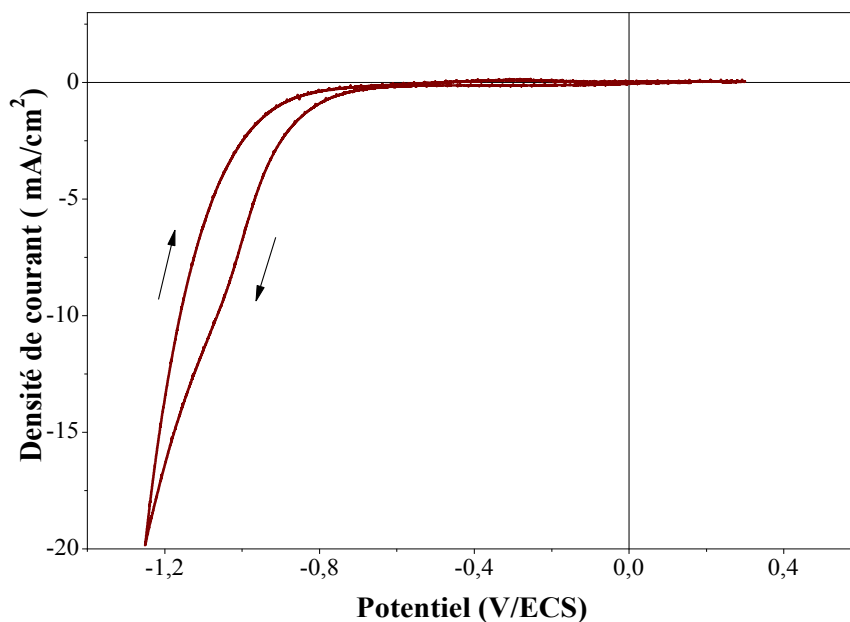


Figure III.3 : Voltampérogramme cyclique relatif au substrat Au dans l'électrolyte support (1M NaCl + 0.5M H₃BO₃). Vitesse de balayage $V_b=20$ mV/sec, température ambiante et pH= 3,90.

III.2.1 Effet de la concentration de l'électrolyte support

La figure III.4 présente la caractéristique courant-tension de la réduction des ions H⁺ dans un bain chlorure (pH 3.90), pour différentes concentrations en chlorure de sodium et en absence des espèces électroactives (Ni²⁺). Notons que cette série d'essais est réalisée en fixant la borne cathodique à - 1,25 V.

On peut noter que la réduction des ions H^+ commence à partir de -0.85 V et est décalée vers les potentiels les plus cathodiques en présence de chlorure de sodium. On constate également une différence de courant de réduction notable selon la concentration en NaCl utilisée. On note un courant cathodique assez important pour une concentration faible en chlorure de sodium qui est due probablement à une forte décharge des ions H^+ ; par la suite on enregistre une diminution du courant cathodique lorsque la concentration en chlorure de sodium augmente qui peut être expliqué par le fait que la réduction des ions H^+ est inhibée en présence du NaCl.

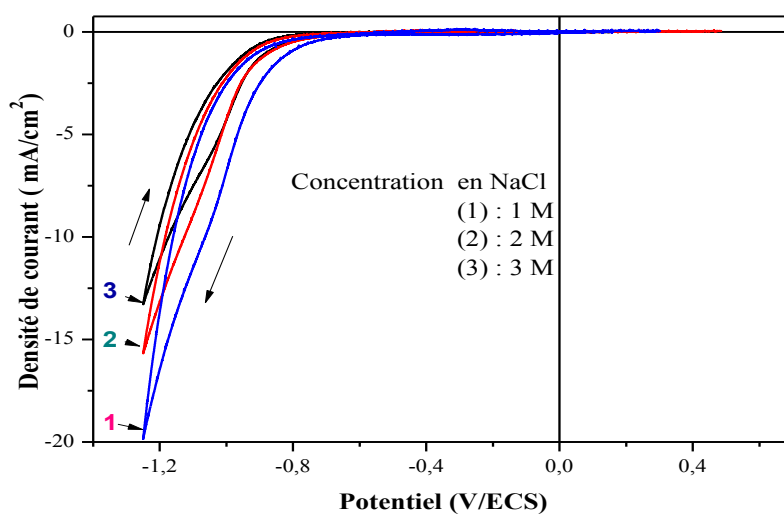


Figure III.4: Voltampérogrammes cycliques relatifs au substrat Au dans l'électrolyte support à différentes concentrations de NaCl, vitesse de balayage $V_b=20\text{ mV/sec}$, température ambiante et $\text{pH}=3,90$.

Les résultats obtenus indiquent que la réduction des ions H^+ est très sensible à la présence de chlorure de sodium dans le bain d'électrolyse. On note en effet, que la densité de courant de la décharge des ions H^+ est déplacée vers des potentiels très cathodiques (§ Fig III.4). Ce décalage de potentiel est très prononcé pour la concentration de 3 M en NaCl. En effet, le courant cathodique commence à apparaître à partir de $-0,8\text{ V}$ pour 1M et à partir de $-0,85\text{ V}$ pour une concentration de 3M pour cette dernière le courant cathodique n'apparaît qu'à partir d'un potentiel de $-1,0\text{ V}$. Les courbes obtenues montrent une augmentation notable de la densité de courant cathodique avec l'augmentation de la concentration en chlorure de sodium utilisée.

III.2.2. Etude de l'électrodéposition de Ni, Ni-Co et Ni-Fe

Dans les systèmes Ni-Co et Ni-Fe, le nickel est le métal le plus noble, c'est à dire qu'il se réduit à des potentiels de réduction plus positifs. Par contre le cobalt et le fer sont les métaux les moins nobles c'est à dire qu'ils se réduisent à des potentiels plus négatifs. Notre démarche expérimentale a consisté donc en l'étude du comportement de notre substrat dans des bains contenant les ions Ni^{2+} , Co^{2+} et Fe^{2+} individuellement et puis l'étude des systèmes Ni-Co et Ni-Fe.

La figure III.5 montre les courbes de voltamétrie cyclique des trois métaux individuels Ni, Co et Fe (courbes a, b et c). En balayant vers les potentiels négatifs à partir de 0 V, le voltammogramme présenté sur la figure III.5a est caractérisé par une diminution du courant à - 0,86 V, qui est caractéristique du processus de réduction de nickel sur la surface du substrat d'Au. Au cours du balayage retour, on observe un pic anodique intense dû à la dissolution du nickel déjà formé précédemment à un potentiel d'environ - 0,07 V. Ceci est en accord avec les études antérieures réalisées sur la déposition de nickel sur un substrat d'Au [11]. On note ici la présence d'un croisement de la branche cathodique et la branche anodique, ceci est typique de la formation d'une nouvelle phase, impliquant une nucléation suivie du processus de croissance limité par la diffusion [11]. On note aussi que le dépôt de nickel est réalisé à une surtension négative (en surtension) indiquant qu'il y a une faible interaction film-substrat [12].

La figure III.5b illustre le voltammogramme cyclique relatif au dépôt du cobalt. Nous pouvons constater que lors du balayage aller un courant cathodique à un potentiel d'environ - 0,88 V. Le pic est caractéristique d'un dépôt de Co. Ce pic est nettement masqué par le pic de réduction des protons. Au balayage retour un courant anodique important apparaît à un potentiel d'environ - 0,07 V. Ce pic unique est associé à la dissolution de la couche de cobalt précédemment formée. On remarque que le voltammogramme présente également un croisement des branches aller et retour, ceci s'explique au début par une forte surtension nécessaire à la nucléation (formation des premiers germes sur la surface du substrat), ensuite cette surtension diminue ce qui montre que le processus se fait par croissance cristalline (le cobalt se dépose sur lui même). La figure III.5c montre un voltammogramme cyclique typique d'une électrode d'or plongée dans une solution contenant les ions de fer.

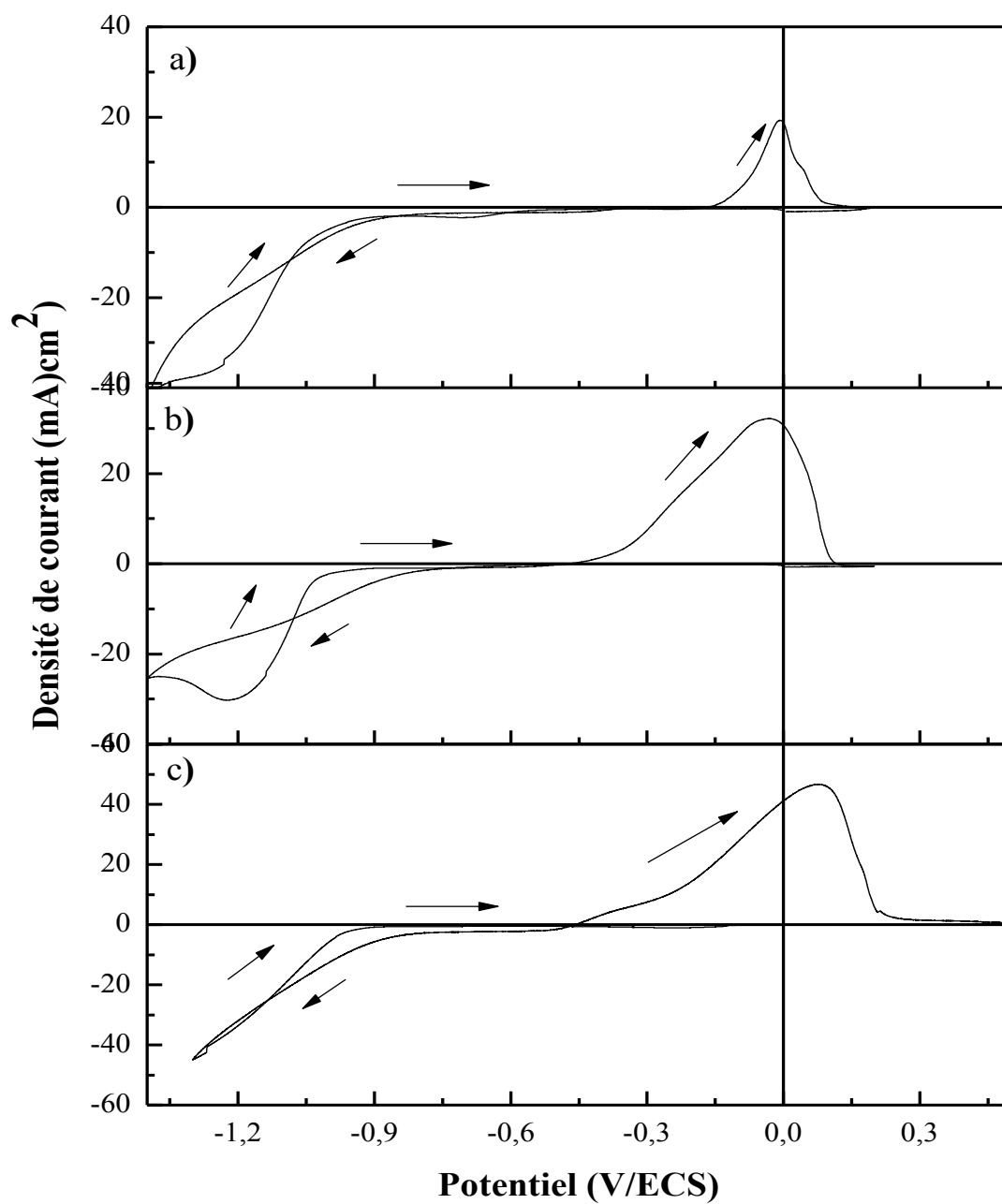


Figure III.5: Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'or dans un électrolyte contenant 1 M NaCl et 0.5 M H_3BO_3 avec : a) 0.1M NiCl_2 , b) 0.1M CoCl_2 et c) 0.1M FeCl_2 , vitesse de balayage de 20 mV/s, température ambiante et pH=3,9.

Lors du balayage aller, un courant de réduction qui apparaît à partir d'un potentiel de - 0,94 V correspond à la réduction du fer, suivi par une augmentation importante du courant à des potentiels plus négatifs, celle-ci qui est due à la réduction des protons. Au cours du balayage retour, le petit épaulement observé à -0,058 V est attribué à l'oxydation de l'hydrogène suivi par un pic plus intense aux environs de 0,088 V qui est lié à la dissolution des différentes phases de Fe déjà formées [13]. Ce comportement a été observé fréquemment dans la littérature lors du processus de l'électrodéposition de fer sur différents substrats [14-17]. En outre, lors du balayage retour, un croisement des courbes cathodiques et anodiques est observé. Ce phénomène est fréquemment observé dans les voltammogrammes cycliques quand les processus de nucléation et de croissance sont impliqués [16, 17].

La figure III.6 présente les voltammogrammes de notre substrat Au plongé dans des solutions contenant les ions Ni^{2+} , les ions $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ et les ions $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{+2}$. Sur la figure III.6 b nous pouvons noter un courant cathodique de - 0,96 V lors du balayage aller, et ce potentiel correspond à la formation de l'alliage Ni-Co, on peut constater aussi une forte augmentation de la densité de courant qui est due certainement à la réduction des protons H^+ . Durant le balayage retour, on observe un petit pic - 0,152 V qui est attribué à l'oxydation de l'hydrogène puis un autre pic plus important à - 0.035 V attribué à l'oxydation de l'alliage Ni-Co formé durant la réduction [18-24].

La figure III.6c montre le voltammogramme cyclique de l'électrode d'or plongée dans la solution contenant les ions de nickel et fer simultanément dans un rapport 1:1. Nous pouvons remarquer que lors du balayage aller, un courant de réduction qui apparaît à partir d'un potentiel de - 0.88 V correspond à la formation de l'alliage Ni-Fe, suivi aussi par une augmentation importante du courant à des potentiels plus négatifs, celle-ci qui est due à la réduction des protons. Au cours du balayage retour, le petit épaulement observé à - 0,093 V attribué à l'oxydation de l'hydrogène suivi par un pic plus intense aux environs de 0.095 V qui est lié à la dissolution des différentes phases de Ni-Fe déjà formées. Pour les deux courbes voltamétriques, un croisement des branches cathodiques et anodiques a été observé, ceci indique clairement l'existence d'un processus de nucléation et croissance cristalline [25-27].

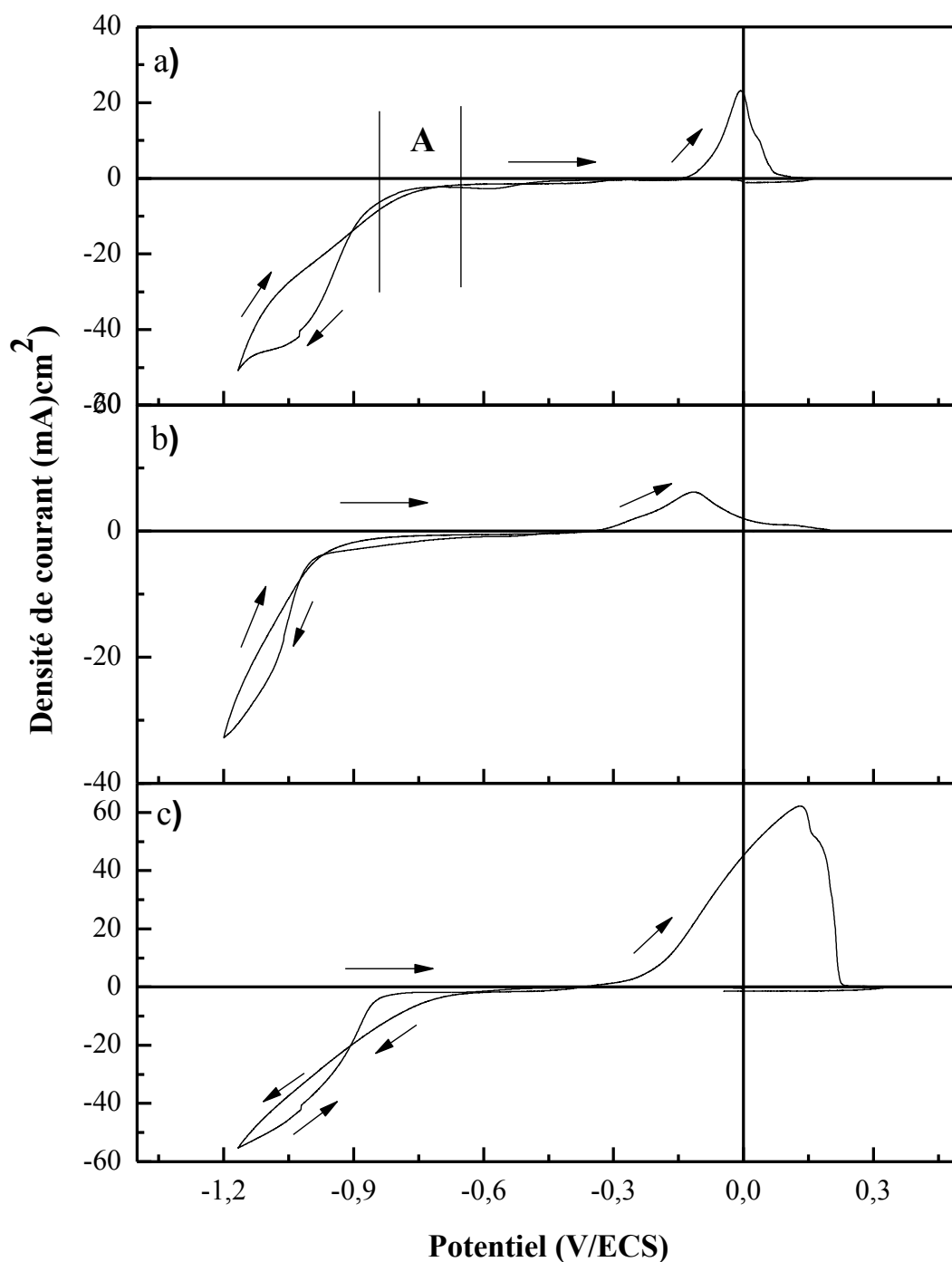


Figure III.6 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode d'or dans un électrolyte contenant 1 M NaCl et 0.5 M H_3BO_3 avec : a) 0.1M $NiCl_2$, b) 0.1M $NiCl_2$ + 0.1 M $CoCl_2$ et c) 0.1M $NiCl_2$ + 0.1M $FeCl_2$, $V_b= 20$ mV/s, température ambiante et pH=3,93.

III.2.3. Influence du pH de l'électrolyte sur les dépôts de nickel

Les résultats précédents donnant le comportement des différents dépôts par la voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse de NaCl (1M) d'un pH d'environ 3.9 nous indiquent une influence de la formation de l'hydrogène sur ces dépôts. Et comme mentionné auparavant, l'élément H^+ peut être considéré comme un élément clé dans le processus. C'est dans cette optique que nous avons essayé de comprendre l'ampleur de leur effet en faisant varier le pH de l'électrolyte par ajout de l'acide chlorhydrique et en suivant les réponses des courbes de chaque film par voltampérométrie cyclique.

A cet effet nous avons choisi des valeurs très distinctes de pH et enregistré les voltammogrammes correspondants ci-dessous (§ Fig III.7). A première vue les réponses des courbes ne suivent pas un ordre précis en fonction du pH comme le prédisait certaines études [29, 30].

Les résultats précédents confirment l'effet de la concentration des protons H^+ sur l'allure de nos voltammogrammes. Ainsi on a pu constater l'augmentation de la densité du courant avec la diminution de la valeur de pH et le décalage des pics vers les valeurs positives avec l'augmentation de ce dernier. Ceci indique l'implication du proton dans le processus réactionnel de la réaction redox du couple Ni^{2+}/Ni surtout au niveau de la réduction ; son action étant plus accentuée pour les pH acides mais elle est presque insignifiante pour les pH faiblement basiques.

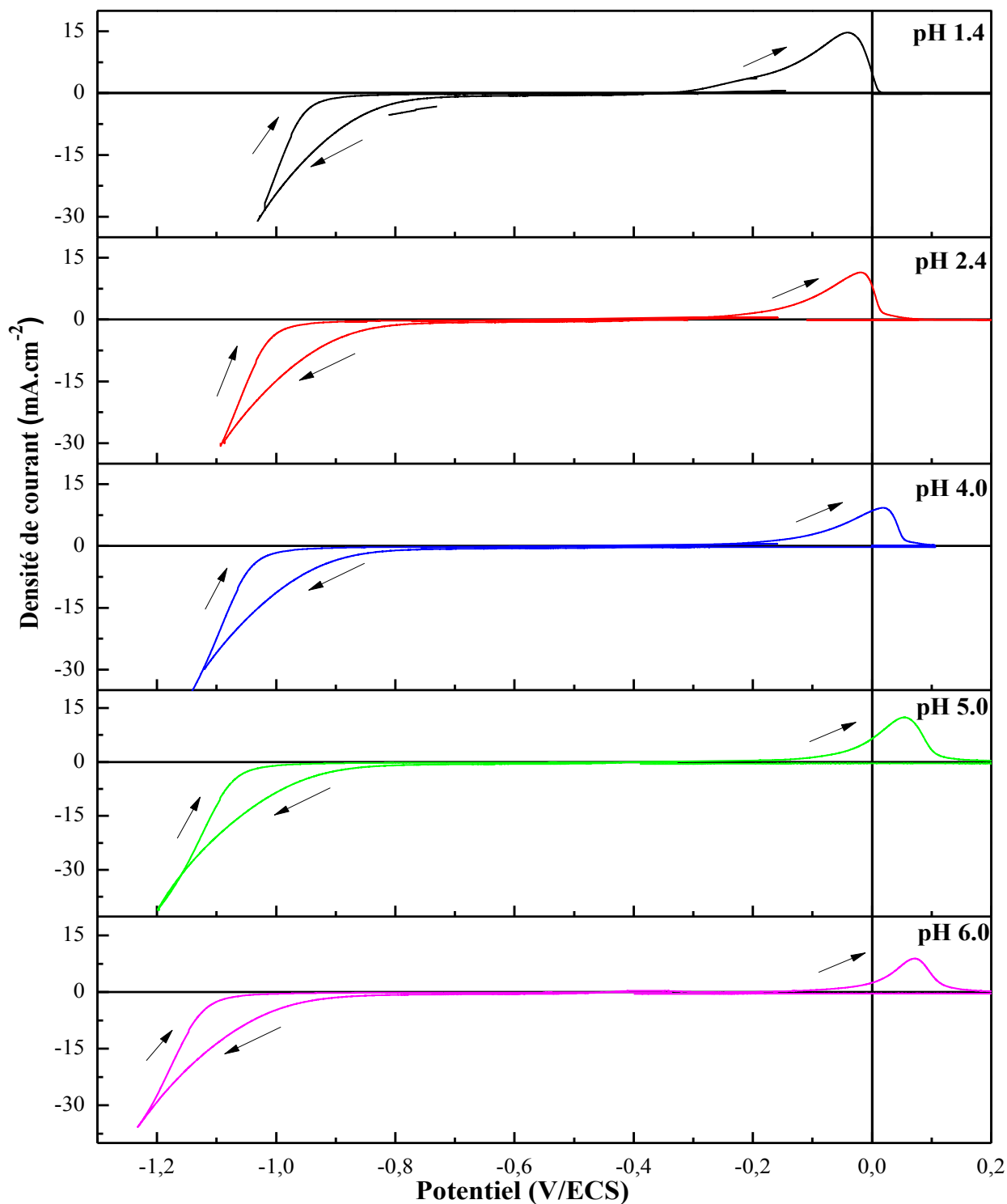


Figure III.7 : Voltampéromogrammes cycliques d'une électrode d'or dans un électrolyte contenant 1 M NaCl et 0.5 M H₃BO₃ avec 0.1M NiCl₂, vitesse de balayage de 20 mV/s, température ambiante et à différentes valeurs du pH.

A partir de ces échelles on peut noter que le dépôt du nickel est toujours accompagné par la réduction des ions H^+ , cette dernière intervient juste après le dépôt du nickel et il est très difficile de les décerner (§ Fig III.8).

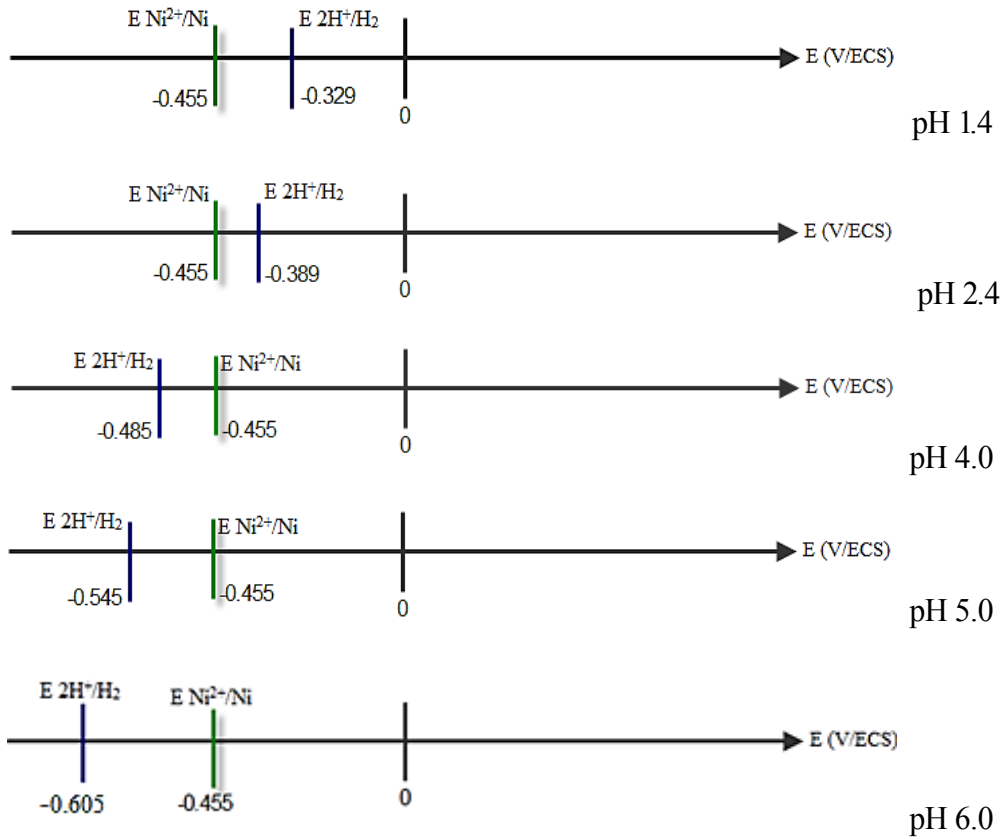


Figure III.8: Echelles des potentiels pour le nickel à différentes valeurs du pH.

De même pour les systèmes Ni-Co et Ni-Fe, la réduction de l’alliage est toujours accompagnée par la réaction de dégagement d’hydrogène comme indiqué dans l’échelle ci-après établie à pH 3.90 (§ Fig. III.9 a et b).

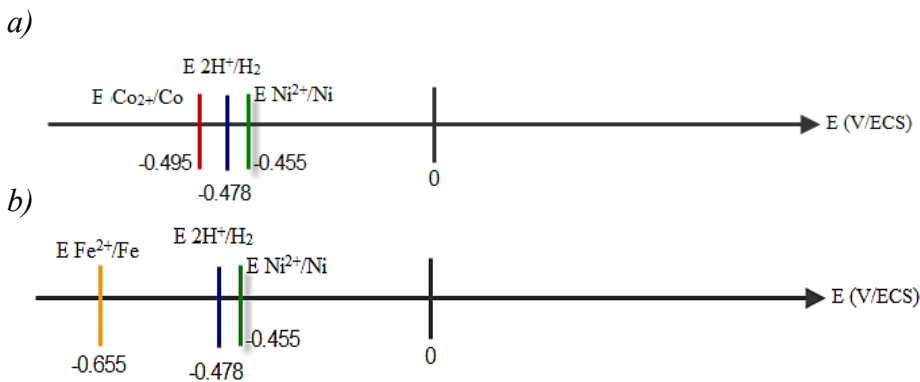


Figure III.9 : Echelles des potentiels pour l’alliage a) Ni-Co et b) Ni-Fe.

III.2.4. Etude électrogravimétrique in-situ par microbalance à quartz électrochimique

La microbalance à cristal de quartz (Quartz Crystal Microbalance : QCM) est une technique précise qui permet de mesurer de très faibles variations de masse à la surface d'une électrode. C'est une méthode très sensible basée sur les propriétés piézo-électriques du quartz qui consiste à mesurer les changements mécaniques d'un cristal à la fréquence de résonance [31-34]. Quand elle est couplée à un système électrochimique (voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie), elle permet de mesurer les variations de masse à la surface d'une électrode ainsi que la variation du courant et de la masse en fonction du potentiel appliqué (notamment lors des études voltamétriques) [35-38].

III.2.4.1. Le nickel

Dans le but de montrer la nature des différentes étapes réactionnelles mises en jeu lors de l'électrodéposition du nickel et de de ses alliages Ni-Co et Ni-Fe, nous avons couplé les mesures voltampérométriques aux mesures microgravimétriques obtenues par microbalance à cristal de quartz électrochimique.

La figure III.10 présentant le tracé des voltammogramme et les variations de fréquence correspondantes (CV-EQCM) des systèmes Au/Ni . Cette figure montre que :

-Le balayage aller n'avait aucun effet sur les deux enregistrements (CV-EQCM) jusqu'à -0,82 V. Un courant cathodique commence à apparaître à - 0,85 V accompagné par une augmentation de la fréquence. Ceci correspond à la déposition du nickel sur la surface de l'or. La première vague cathodique, entre - 0,82 V et - 0,88 V, dont la fréquence correspondante continue à augmenter traduisant la poursuite de la déposition du nickel (§ Fig III.8). Ceci se prolonge jusqu'aux valeurs de potentiel du début de la vague anodique. La vague anodique est observée dès que le potentiel atteint la valeur - 0.08 V. Elle est accompagnée d'une diminution de la fréquence. Ce décroissement se poursuit jusqu'à ce que la fréquence joigne sa valeur d'origine. Elle reflète la dissolution anodique du nickel :



[III-29]

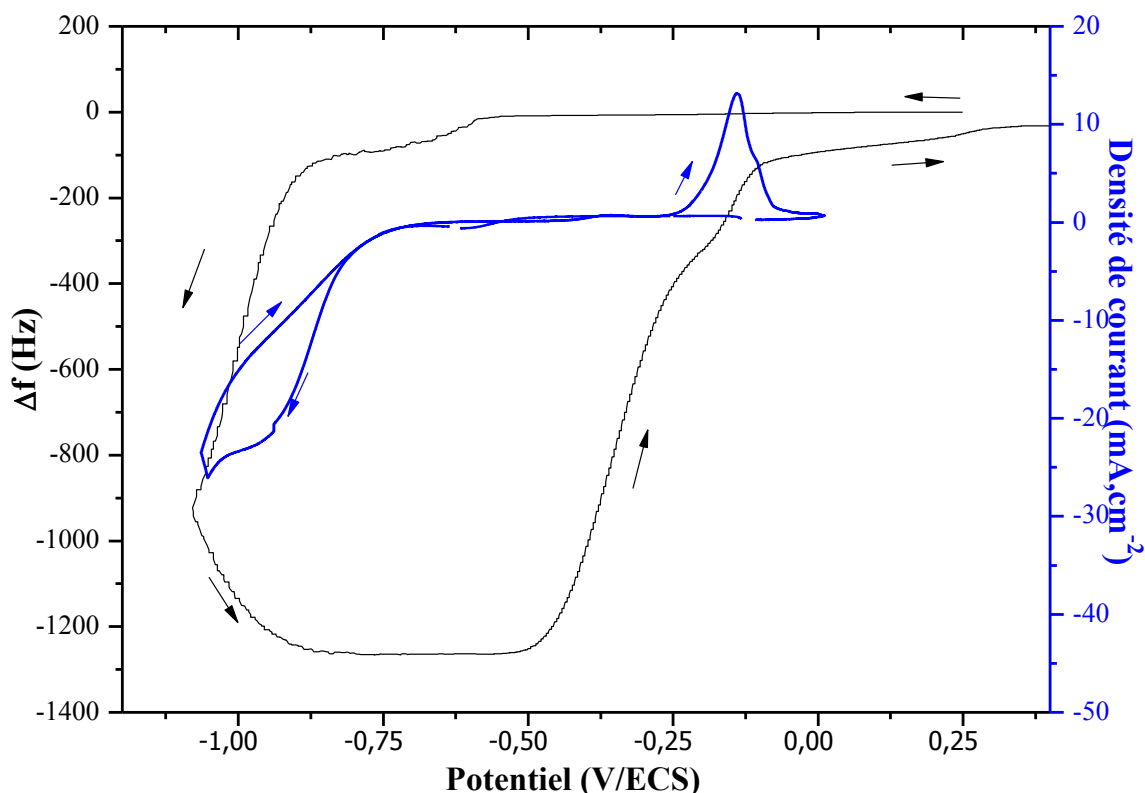


Figure III.10 : Voltammogramme et variation de la fréquence correspondante (CV-EQCM) du nickel dans une solution à 0.1 M NiCl_2 , 0.5 M H_3BO_3 et 1M NaCl , température ambiante, vitesse de balayage $V_b = 20 \text{ mV/s}$ et $\text{pH} = 3.9$.

III.2.4.2. Le système Ni-Co

La figure III.11 présente un voltammogramme obtenu sur le film mince d'or du quartz de la microbalance, ainsi que la variation de fréquence de vibration associée (variation de masse), dans le bain contenant les ions Ni^{2+} et Co^{2+} . En balayant à partir du potentiel de circuit ouvert de l'électrode dans le sens des potentiels négatifs, aucune variation de fréquence de vibration du quartz n'est enregistrée avant le potentiel de - 0.85 V. En dessous de - 0.93 V, la fréquence enregistrée diminue avec une vitesse relativement faible ; cette étape est associée au palier de courant de la courbe $i(E)$ qui traduit la réduction du cobalt en régime limité par la diffusion. A partir de - 0.97 V, la pente de la courbe de fréquence change, ceci pourrait correspondre à un changement dans la nature du matériau déposé [35-40]. Lors du balayage retour, on enregistre à partir de - 0.15 V une forte augmentation de courant qui devient positif. En parallèle, la variation en fréquence tend par contre à s'annuler. Cela traduit le fait que le nickel se dépose à nouveau seul en même temps que commence la dissolution de l'alliage Ni-Co. Ce courant d'oxydation correspond probablement à

une dissolution préférentielle du nickel dont l'hydroxyde précipite à la surface du quartz ce qui expliquerait la faible évolution de la fréquence dans ce domaine de potentiel. Puis pour des tensions supérieures à -0.15 V, la fréquence augmente fortement, indiquant une dissolution, alors que le courant reste anodique. C'est-à-dire qu'à partir de ce potentiel, l'oxydation de l'alliage est la seule réaction qui a lieu. Sur la courbe en fréquence, la variation s'annule à peu près au même potentiel. Cependant, la valeur de la fréquence finale est différente de sa valeur initiale, signe que la dissolution du dépôt est incomplète. Un dépôt est d'ailleurs visible à l'œil nu sur la surface d'or du quartz. Ces résultats nous ont permis de déterminer avec précision le potentiel à partir duquel commence le dépôt massique de l'alliage Ni-Co. Ce dernier s'effectue à des potentiels inférieurs à -0.93 V.

Les différentes étapes énumérées sur la courbe sont commentées comme suit :

Phase 1 : Cette phase caractérise la réduction des ions Ni^{2+} . L'appauvrissement des ions Ni^{2+} à l'interface est visible entre les potentiels -0.25 V et -0.72 V. Ceci se traduit sur la courbes microgravimétrique par une faible variation de la fréquence.

Phase 2 : Un courant de réduction plus important que celui enregistré durant la phase 1 est observé et qui se traduit par une grande variation de la fréquence.

Phase 3 : Durant cette phase on enregistre un fort courant de réduction qui se fait remarqué sur la courbe microgravimétrique par de fortes variations de fréquence. Ceci caractérise la réduction du cobalt. Au balayage retour, on remarque un croisement des branches anodiques et cathodiques qui caractérise un phénomène de nucléation.

Phase 4 : Dans la gamme des potentiels de -0.55 à -0.95 V, aucune variation de la fréquence, ce qui peut nous laisser supposer que notre alliage est passivé.

Phase 5 : Durant cette phase caractérise l'alliage déposé Ni-Co s'oxyde. Ceci se traduit sur la courbe microgravimétrique par une variation notable de la fréquence qui correspond à l'oxydation des deux métaux.

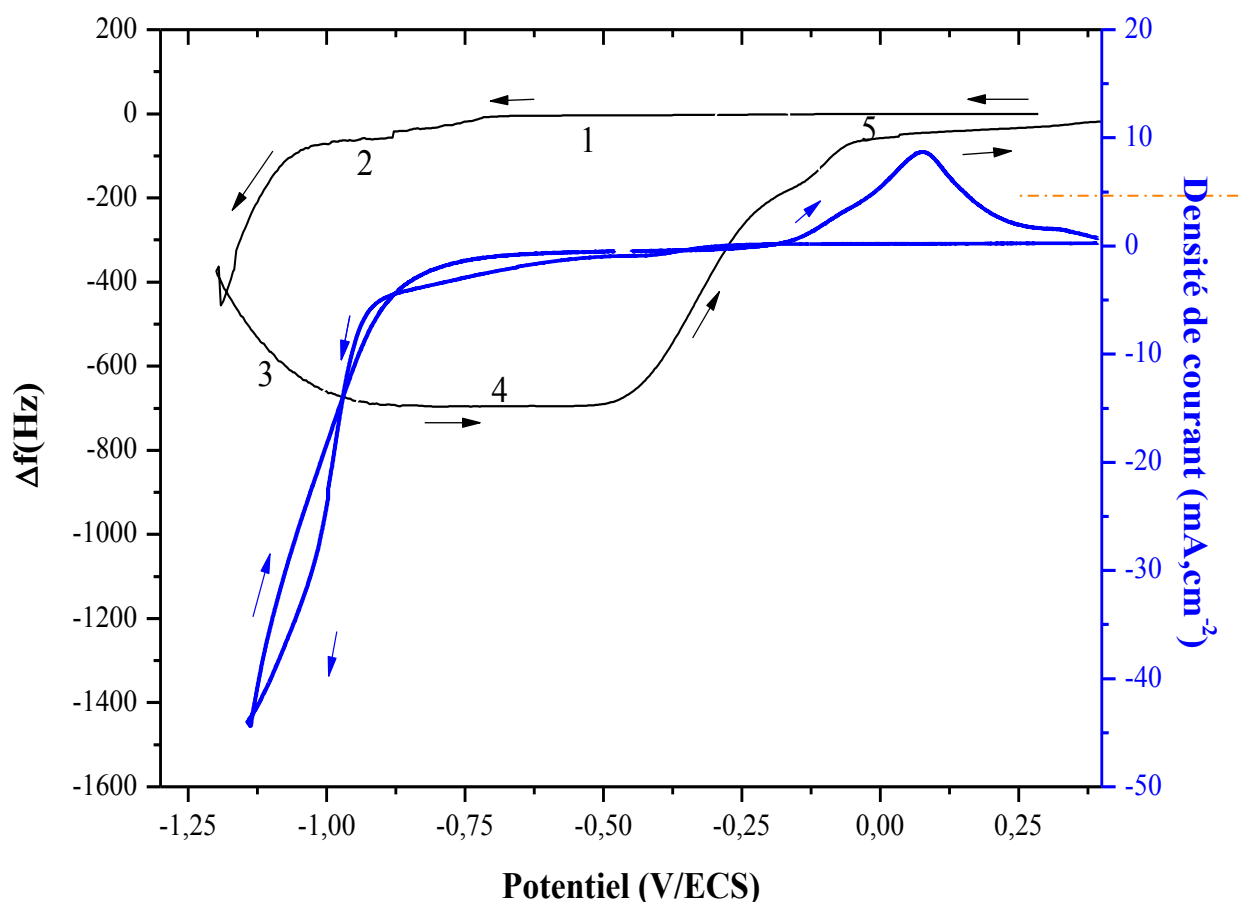


Figure III.11 : Voltammogramme et variation de la fréquence correspondante (CV-EQCM) de Ni-Co, dans une solution à 0.1 M NiCl₂, 0.1 M CoCl₂, 0.5 M H₃BO₃ et 1M NaCl, température ambiante, vitesse de balayage $V_b = 20$ mV/s et pH=3.85.

III.2.4.3. Le système Ni-Fe

De la même façon que pour le système Ni-Co, nous avons commencé par une caractérisation électrochimique du système Ni-Fe. La figure III.12 montre la réponse en courant i (E) et en fréquence f (E) du cristal de quartz de la microbalance. A partir du potentiel de circuit ouvert, le potentiel appliqué est balayé vers les potentiels plus négatifs.

De manière analogue à ce qui a été observé dans le cas du Ni-Co, un palier en courant est observé à partir de - 0.76 V. En parallèle, la variation de fréquence est la même que pour l'étude précédente. Cela traduirait une même vitesse de dépôt du fer dans les deux solutions. A partir de - 0.78 V, une augmentation du courant cathodique est observée. Cette augmentation est associée au début du dépôt du fer (voir valeur calculée plus haut). C'est donc à partir de - 0.78 V que commence le dépôt

de l'alliage $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$. A partir de - 0.79 V, le courant cathodique augmente fortement, de même que la variation de fréquence. Si on considère l'intervalle de potentiel de - 0.78 à - 1 V exploré et si on compare la pente de la courbe $f(E)$ à celle observée sur la courbe de variation de fréquence enregistrée lors de l'étude du système Ni-Co. Lors du balayage retour et aux potentiels les plus négatifs, on enregistre le même courant qu'à l'aller ainsi que la même variation de fréquence. L'alliage se dépose à la même vitesse qu'à l'aller. Le courant change de signe au potentiel de -0.28 V, signe d'un début de dissolution du dépôt effectué à l'aller.

On remarque que la variation de fréquence du quartz change également de signe à ce même potentiel. On s'attendait, comme dans le cas du système Ni-Co, à voir le cobalt se redéposer mais ceci n'est pas visible sur la courbe $f(E)$. L'explication est que la vitesse de dissolution de l'alliage Ni-Fe est telle qu'elle masque la diminution de fréquence associée à un dépôt simultané de fer. Ensuite, une vague anodique est enregistrée. Elle est associée à la dissolution de deux phases différentes. Une première phase très riche en fer, déposée aux potentiels les plus négatifs, et une seconde où le nickel et le fer sont en proportion comparable. En parallèle, sur la courbe de variation de la fréquence, on observe la même pente pour ces deux étapes. Néanmoins un léger épaulement est visible. Cependant, aucune variation de fréquence n'est observée après 0.08 V. Dès lors une réaction de dissolution est exclue. A partir de ces constatation nous avons pu définir le potentiel correspondant au dépôt de l'alliage qui débutait à - 0.78 V.

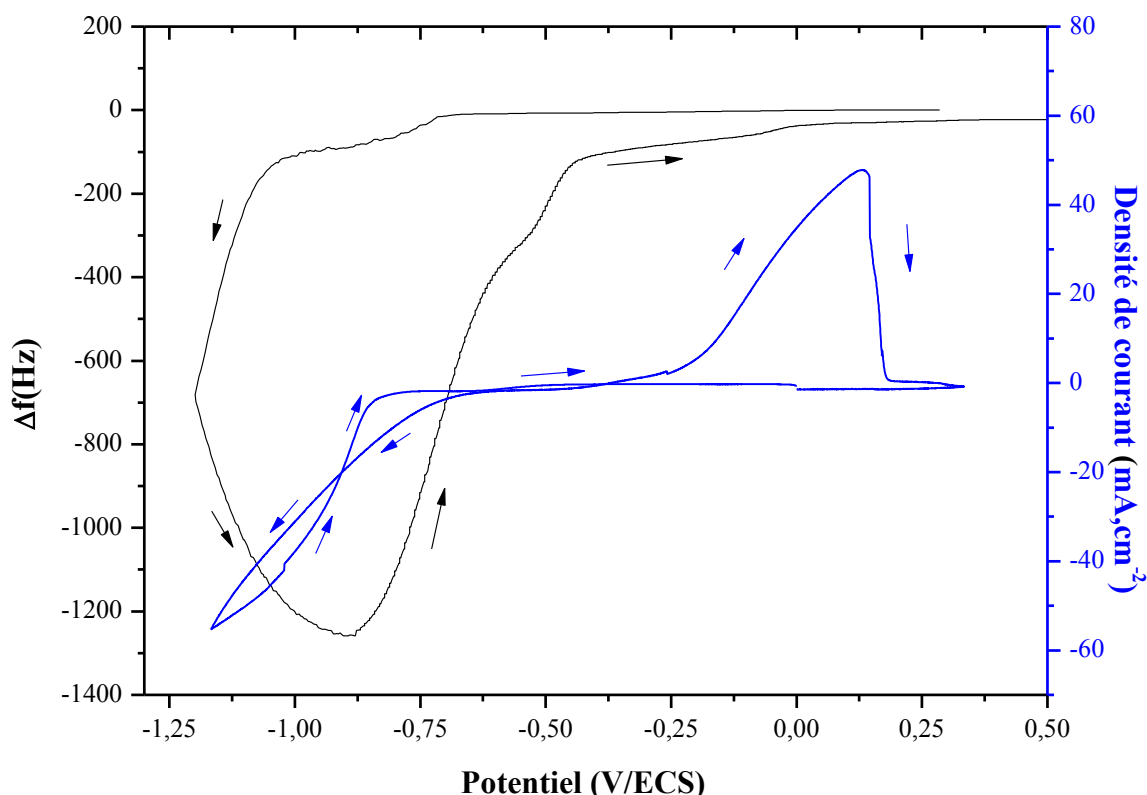


Figure III.12 : Voltammogramme et variation de fréquence correspondante (CV-EQCM) de Ni-Fe, dans une solution à 0.1 M NiCl₂, 0.1 M FeCl₂, 0.5 M H₃BO₃ et 1M NaCl, température ambiante, vitesse de balayage $V_b = 20\text{mV/s}$ et $\text{pH} = 3.90$.

III.2.4.4. Calcul du rendement de dépôt en fonction du pH

Après avoir obtenu les dépôts de Ni, Ni-Co et de Ni-Fe par la méthode potentiostatique, les échantillons (substrats + dépôts) ont été trempés dans de l'acétone afin de les débarrasser du liquide ionique résiduel. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air libre. A la suite de cela, les échantillons ont été attaqués par 3 ml d'une solution d'acide nitrique à 3,5 mol.L⁻¹ sous agitation mécanique pendant 1 heure pour dissoudre le dépôt métallique. Les solutions obtenues à la suite de l'attaque ont été diluées à 100 mL. La concentration en ions nickel, cobalt et fer de ces solutions diluées ont ensuite été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique (§ II.8). Le rendement faradique de dépôt est ensuite déterminé selon l'équation III-30.

$$\xi = \left(\frac{m_{\text{pratique}}}{m_{\text{théorique}}} \right) \cdot 100 \% \quad [\text{III-30}]$$

Les dépôts ont été effectués à un potentiel de 1,20 V et pendant un temps de 150 secondes.

La masse réelle de nickel ou des alliages Ni-Co et Ni-Fe déposée sur le quartz est donnée par la relation de Sauerbrey [41]:

$$\Delta f = -2f_0^2 \frac{\Delta m}{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \Rightarrow \Delta m = -\Delta f \frac{A(\mu_q \rho_q)^{1/2}}{2f_0^2} \quad [\text{III-31}]$$

La masse théorique est calculée à partir de loi de Faraday [42]

$$m = Q \cdot \left(\frac{M}{F \cdot z} \right) \quad [\text{III-32}]$$

Où Q est la charge en coulomb, k l'équivalent électrochimique de l'espèce, M la masse molaire de l'espèce : Ni, Co, Fe ou H.

La figure III.13 montre l'évolution des rendements des dépôts de Ni, Ni-Co et Ni-Fe respectivement, en fonction du pH de l'électrolyte. Nous remarquons qu'à pH = 6, le rendement est le plus faible pour le Ni, Ni-Co et Ni-Fe. Les meilleurs rendements sont enregistrés pour des pH compris entre 2.5 et 3.5. Pour des pH faibles les rendements sont également faibles et ceci est lié probablement au dégagement d'hydrogène qui fait augmenter le pH au niveau de l'interface de l'électrode par réduction du solvant [43].

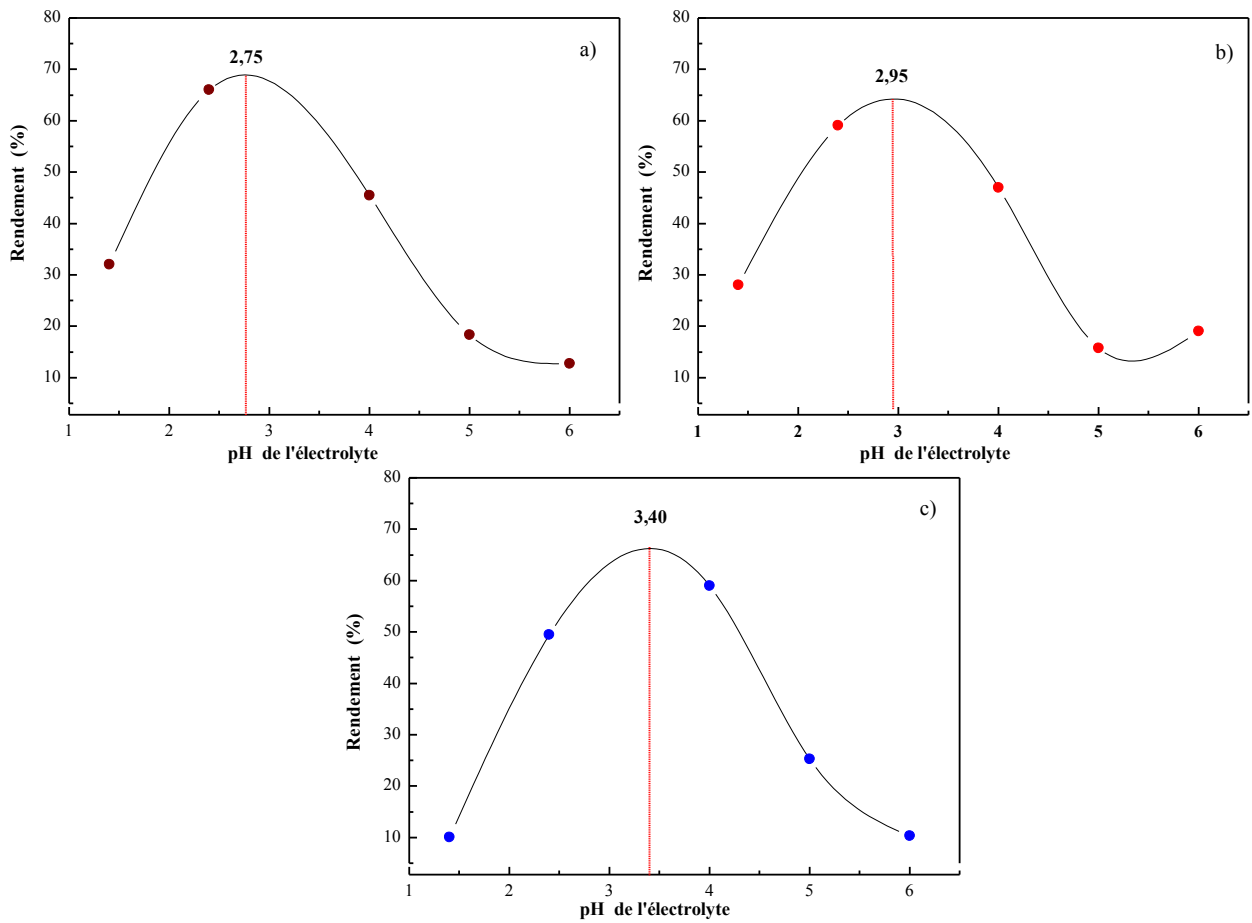


Figure III.13 : Evolution du rendement de dépôt en fonction du pH : a) Ni, b) NiCo et c) Ni-Fe

III.2.4.5. Calcul de l'épaisseur des dépôts

Les épaisseurs de nos dépôts ont été calculées à partir des masses données par la microbalance et en appliquant la formule suivante :

$$m_{réelle} = \rho \cdot V = \rho \cdot S \cdot e \tag{III-33}$$

$$\text{d'où, } e = \frac{m_{réelle}}{\rho \cdot S} \tag{III-34}$$

Avec e : l'épaisseur déposée et S : la surface du dépôt et $\rho_{Ni}=8,902 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le figure III.14 présente les courbes de l'évolution de l'épaisseur en fonction du pH de l'électrolyte pour un même temps de dépôt de 150 sec . Nous observons une augmentation d'épaisseur assez rapide pour le pH de 1.4. Elle atteint 7,4 μm . Ensuite, nous remarquons que la vitesse du dépôt diminue assez rapidement et qu'elle devient très faible après 150 secondes. Par exemple, pour un dépôt à pH= 6, nous avons une épaisseur de 0,74 μm . La même constatation pour les dépôts des

alliages Ni-Fe. Une épaisseur maximale à pH 1.40 et pour le maximum est trouvé (10 µm) pour le pH=1.40 et 0.83 µm pour les dépôts à pH=6.

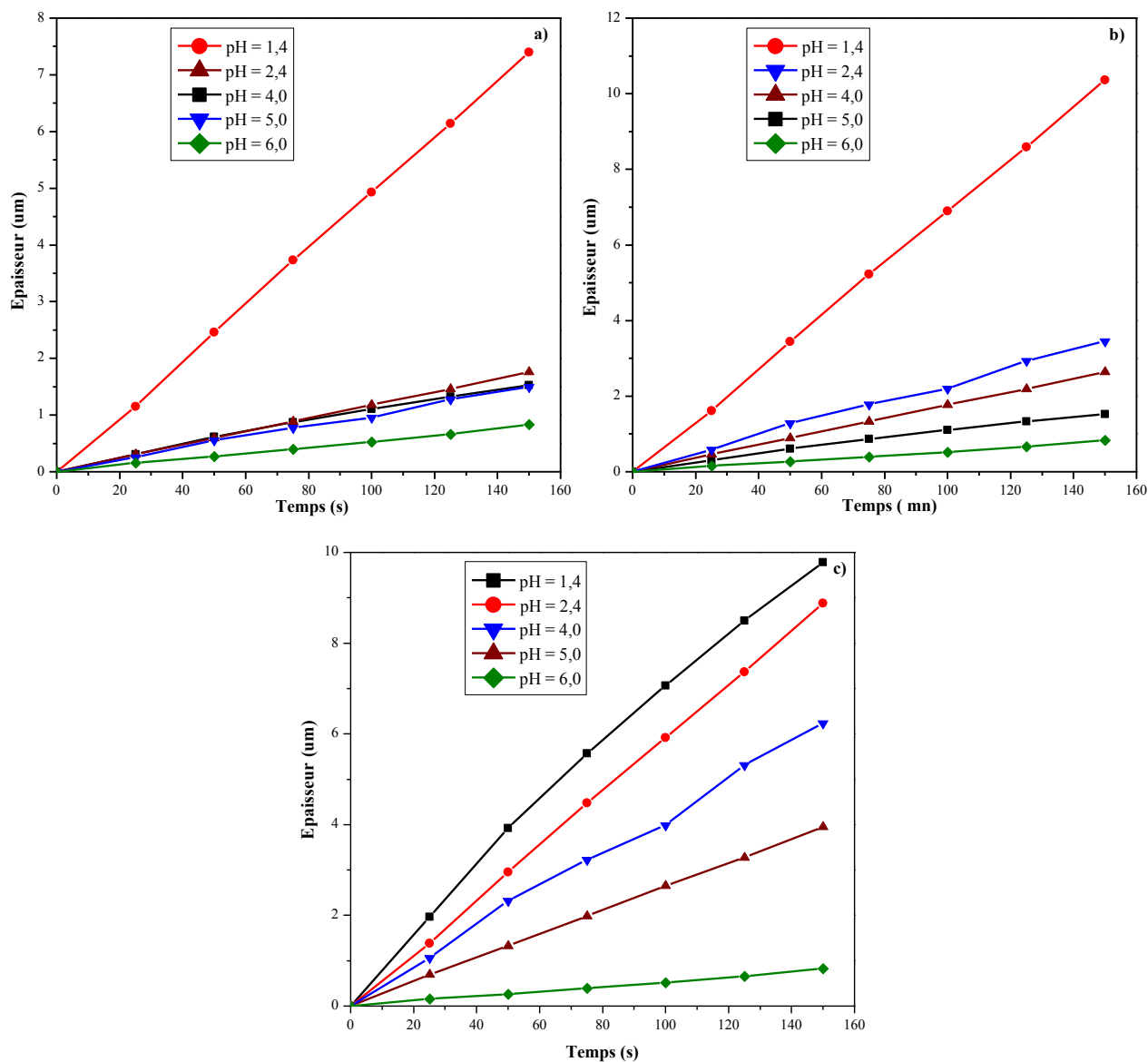


Figure III.14: Evolution de l'épaisseur des couches des dépôts en fonction du pH pour un temps de dépôt de 150 sec. a) dépôt de Ni, b) dépôt de Ni-Co et c) dépôt de Ni-Fe

III.2.4.6. Etude du mécanisme de l'électrodéposition

Pour étudier les mécanismes intervenant au cours de l'électrodéposition des dépôts étudiés, nous avons déterminé le rapport M/z où M est la masse molaire du composé électrodéposé et z le

nombre d'électrons mis en jeu dans le processus d'électrodéposition ; ce rapport s'appelle la masse molaire équivalente [44].

III.2.4.7. Cinétique des dépôts à partir des données gravimétriques et coulométriques

La combinaison des données gravimétriques et coulométriques lors de l'électrodéposition de nos couches minces devrait nous permettre d'accéder à plusieurs informations concernant ce composé [44, 45].

Ainsi d'après l'équation de Sauerbrey [III-31] et celle de Faraday [III-32] on obtient :

$$\Delta f = -\left(\frac{M}{z}\right) \times \frac{KQ}{F} \quad \text{[III-35]}$$

Ce qui donne :
$$\left(\frac{M}{z}\right) = -\frac{\Delta f \cdot F}{Q} \quad \text{[III-36]}$$

Ainsi le tracé de la variation de fréquence Δf en fonction de (Q) donne une droite de pente M/z . Ce rapport $\left(\frac{M}{z}\right)$ permet de formuler des hypothèses quant à la nature du produit formé à l'électrode

Plusieurs phénomènes bien identifiés peuvent modifier les mesures, par exemple, la rugosité de la surface peut conduire à une surestimation de la masse par rapport à celle attendue due à un piégeage de la solution d'électrolyte dans le dépôt [46].

Les figures III.15 montre l'évolution de la quantité d'électricité en fonction des variations de masses pour respectivement le Ni, le Ni-Co et le Ni-Fe. Nous pouvons conclure que lors du dépôt de Nickel, il peut se produire soit la formation de Ni, mais peut également se produire la formation de Ni(OH)₂, Co(OH)₂ et Fe(OH)₂ pour le Ni, Co et Fe respectivement.

La masse molaire équivalente est M/z ($M^{2+}/2e$), ($M= Ni, Co, Fe$), elle fait intervenir 2 électrons selon les réactions III-37.

Les masses molaires équivalentes de Ni, de Co et de Fe étant très proches (29,34, 29.46 et 27.92 g.mol⁻¹), les pentes issues des courbes $\Delta m = f(Q)$ pour les trois éléments sont presque identiques.



Le dépôt de Ni est affecté par la réaction de l'électrolyse de l'eau, il peut se produire la précipitation de Ni(OH)₂ sur la surface de l'électrode, comme représenté par les équations suivantes :



La masse molaire équivalente M/z pour la précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon les équations III-39 est de 46.5 g.mol^{-1} .

Une autre réaction possible, c'est la réduction de $\text{M}(\text{OH})_2$ formée selon les équations III-40 en M métallique et qui se produit à des potentiels plus négatifs que $-0,97 \text{ V}$ [47, 48], conformément aux équations ci-dessous:



La réaction globale impliquant les étapes [III-37], [III-39] et [III-40] est donnée par l'équation [III-41], et la valeur de la masse molaire équivalente théorique M/z pour ces réactions est $14,8 \text{ g.mol}^{-1}$.



Cette valeur correspond bien à la masse molaire équivalente de M/z ($\text{Ni}^{2+}/4\text{e}$), proche de M/z ($\text{Co}^{2+}/4\text{e}$) et M/z ($\text{Fe}^{2+}/4\text{e}$) qui est 14.67 g.mol^{-1} .

En comparant les valeurs de M/z calculées à partir des données expérimentales aux valeurs théoriques, M/z théorique 29,5, 46,5 et 14,8 g.mol^{-1} , nous pouvons identifier le mécanisme de dépôt du Ni, du Co et du Fe.

Dans le premier cas, comme décrit dans l'équation III-37, une valeur M/z proche de 29,5 g.mol^{-1} indique un mécanisme de dépôt direct de Ni, de Co et de Fe sans la formation d'espèces intermédiaires. Dans le second cas, la valeur de M/z de 46,5 g.mol^{-1} illustre un dispositif affecté par la réaction de décharge de protons, ce qui conduit à la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ et du $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Dans le dernier cas, la valeur de M/z de 14,8 g.mol^{-1} , prend en compte la formation d'hydroxyde et sa réduction en Ni, Co et Fe métallique à des potentiels plus négatifs que -0.97 V [48].

Pour ce qui est des valeurs intermédiaires pour M/z , cela indique une contribution des mécanismes mixtes déjà proposés. Une valeur comprise entre 29,5 et 46,5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ indique un mécanisme de dépôt direct de Ni, de Co et de Fe selon l'équation III-37, avec formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ via les réactions III-39, tandis qu'une valeur de M/z intermédiaire entre 14,8 et 29,5 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ indique que tous les trois mécanismes se produisent simultanément [47].

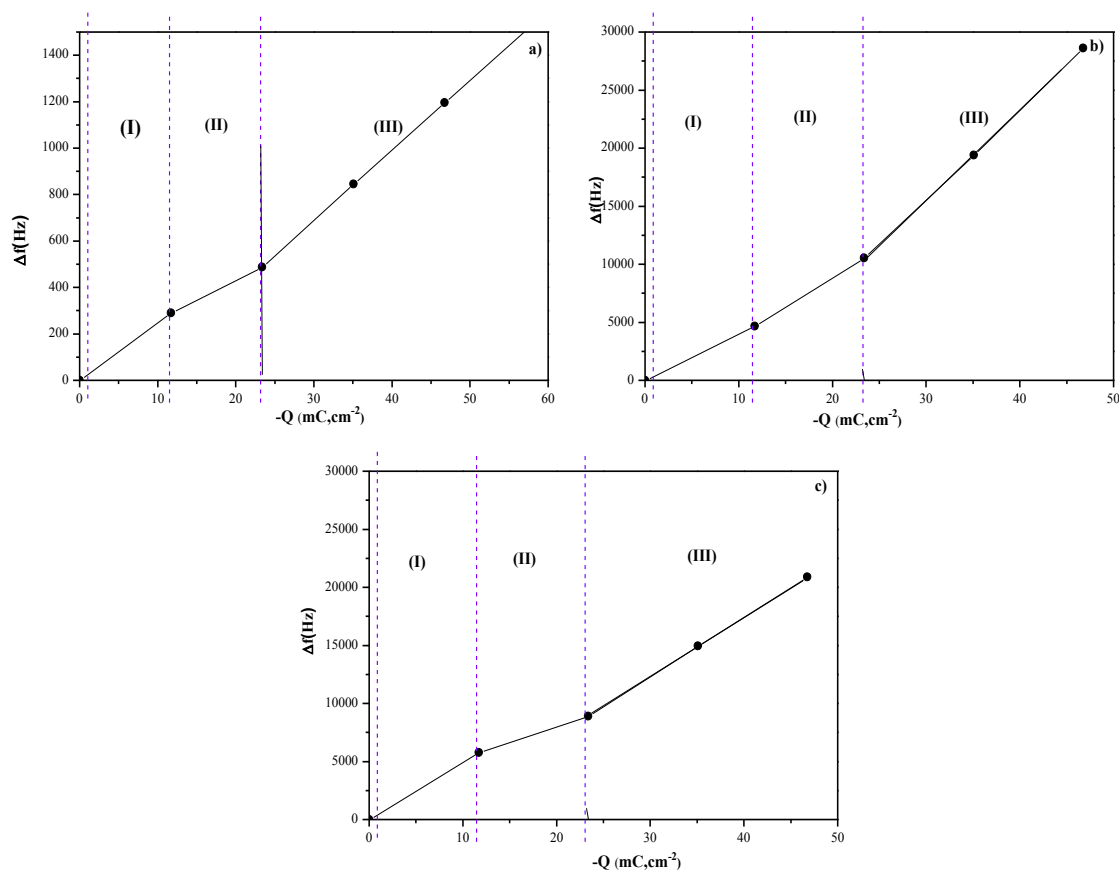


Figure III.15 : Rapport M/z par exploitation des données gravimétriques et coulométriques pour le dépôt de : a) Ni ; b) Ni-Co et c) Ni-Fe.

Tableau III.2. Valeurs M/z obtenues à partir de la figure III.15

Région (intervalle de potentiel V/ECS)	M/z Ni ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M/z Ni-Co ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M/z Ni-Fe ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
I (-0.65 à -0.85)	29.48	56.74	57.32
II (-0.92 à -1.13)	28.17	58.01	58.87
III (-1.18 à -1.25)	75,5	104.65	105.20

L'électrodéposition de Ni-Co correspond à un rapport $M/z=44,4 \text{ g.mol}^{-1}$ tandis que l'électrodéposition de Co donne un rapport $M/z = 69,7 \text{ g.mol}^{-1}$; la formation de nickel correspond à $M/z=32 \text{ g.mol}^{-1}$.

III.2.4.8. Effet du pH sur la cinétique des dépôts selon les données gravimétriques et coulométriques

Nous avons calculé la masse molaire équivalente à partir des pentes relatives aux courbes des masses en fonction de la charge pour la réduction et la dissolution des différentes espèces (Ni, Co et Fe) et ceci pour les différentes valeurs du pH de l'électrolyte. Pour toutes les gammes de pH, nous remarquons que les courbes sont linéaire avec toujours les mêmes pentes (§ Fig III.16). Les calculs des masses molaires équivalentes pour les différentes plages de potentiels sont regroupés dans le tableau III.2.

La variation de $\Delta m = f(Q)$ est linéaire dans toute la gamme de pH étudiée. Il se peut qu'il y ait des phénomènes parasites comme l'oxydation de l'eau ou la chute d'une partie du dépôt formé. Nous pouvons constater l'existence de trois régions linéaires avec des pentes différentes. A l'aide de loi de Faraday, nous pouvons conclure que le dépôt est mixte (les pentes ont été transformées en masse molaire équivalente (équations III-31 et III-32) [47]. Les valeurs des pentes sont regroupées dans le tableau III.2.

Dans la région I, la valeur de la masse molaire est de 29.48 g.mol^{-1} , ce qui correspond à la valeur théorique de la masse molaire du nickel, dans cette région donc le nickel se dépose seul. Pour ce qui de l'alliage Ni-Co, une masse molaire équivalente de 56.74 indique que l'alliage se dépose aussi seul et la même remarque est faite pour l'alliage Ni-Fe avec une masse moléculaire de 57.32 g/mol.

Dans la région II, la masse molaire équivalente est de 28.17 g.mol^{-1} , ce qui nous laisse dire que le nickel se dépose seul aussi. La même remarque est faite pour les deux alliages Ni-Co et Ni-Fe. Pour la région III, la valeur de la masse molaire équivalente est de $75,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans cette région, Ni(OH)_2 (s) serait formé à coté du nickel à des pH interfaciales élevés [49]. Les deux alliages Ni-Co et Ni-Fe présentent une masse molaire équivalente aussi nous laisse supposer qu'il y a formation d'hydroxyde de nickel, d'hydroxyde de cobalt et d'hydroxyde de fer à coté des alliages respectifs.

D'après les pentes des courbes obtenues, nous pouvons dire que la vitesse des dépôts augmente avec le pH.

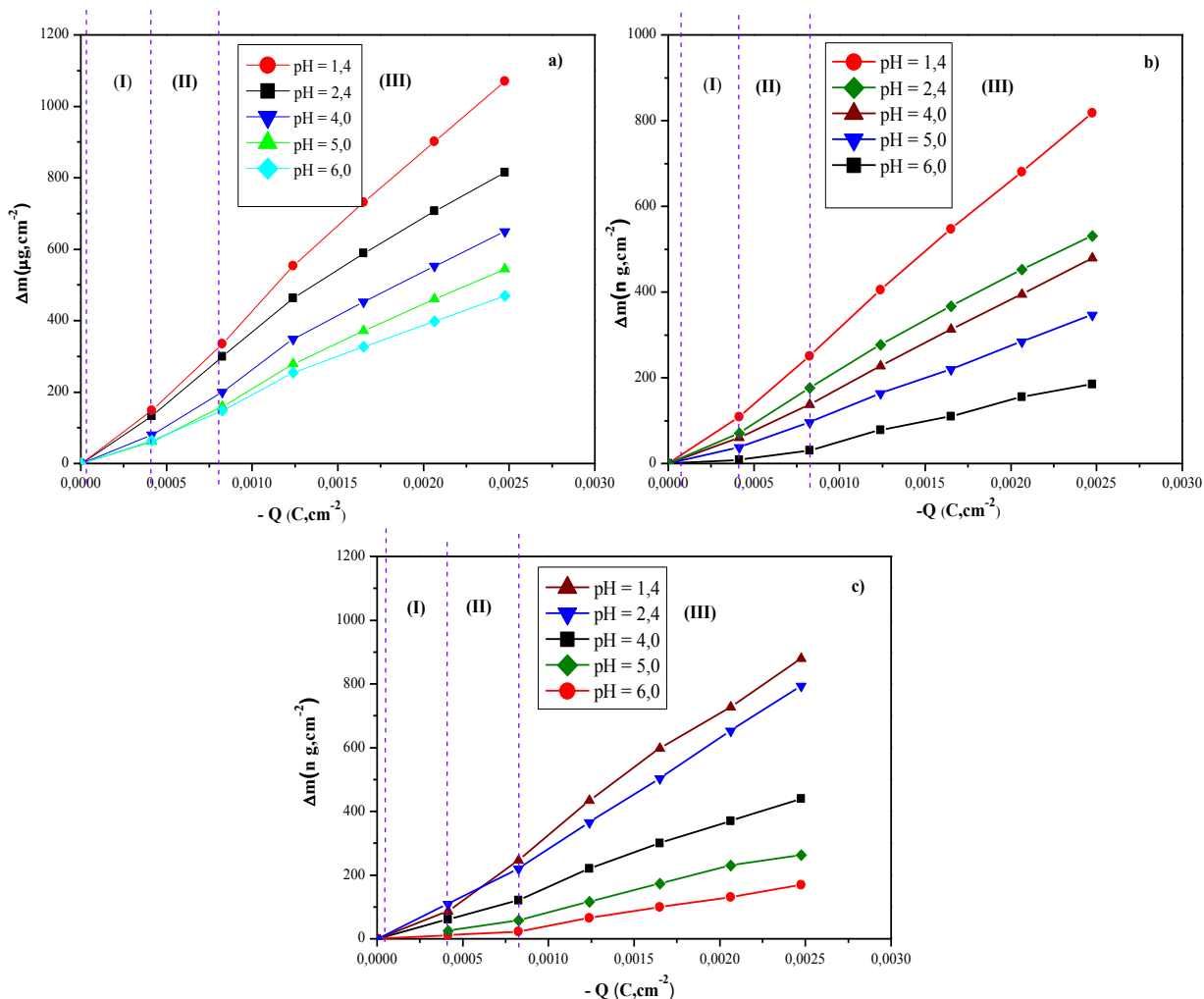


Figure III.16 : Variation de la charge en fonction de la prise de masse du dépôt de : a) Ni, Ni-Co et Ni-Fe sur le quartz recouvert d'or à 25 °, pour les différentes valeurs pH.

D'après la figure III.16, nous constatons que la variation de la masse est constante pour tous les pH. Les valeurs des masses molaires équivalentes montrent que la seule espèce réduite dans les plages I et II est le M^{2+} ces masses molaires équivalentes sont respectivement 29 et 28 $g.mol^{-1}$ et 75 $g.mol^{-1}$. Dans la plage III, nous constatons une masse molaire équivalente égale à 75.5 $g.mol^{-1}$, ce qui prouve que l'hydroxyde s'est déposé avec le métal en question. le dépôt est constitué de qui fait intervenir la formation des hydroxydes respectifs $M(OH)_2$ ($M= Ni, Co$ et Fe). Quant aux alliages Ni-Co et Ni-Fe, les masse molaires équivalentes varient de 75 à 107 $g.mol^{-1}$ et cela nous laisse supposer que les dépôts sont mixtes, c'est-à-dire à coté de Ni-Co et Ni-Fe ils se déposent des hydroxydes respectifs ($Ni(OH)_2, Co(OH)_2$ et $Fe(OH)_2$).

III.2.4.9. Cinétique des dépôts de nickel en présence et en l'absence de l'acide borique.

L'effet de la présence et de l'absence de l'acide borique a été étudié en comparant les courbes de la variation de la masse déposée en fonction de la quantité d'électricité correspondante. L'intégration $\left(\int_t^{t_0} \frac{di}{dt} \right)$ des courbes de voltamétrie cycliques (§ Fig III.7) nous a permis de tracer les courbes $m=f(Q)$. La figure III.17 représente l'évolution des masses déposées en fonction de la quantité d'électricité pour le système (Ni).

En présence de l'acide borique, la masse de l'électrode augmente linéairement en fonction de la quantité d'électricité avec une pente de 249.85 ng/mC et ceci est inférieur à la valeur théorique (304,132 ng/mC). Ce résultat indique qu'une partie de la charge totale est consommée par la réduction de l'hydrogène en parallèle avec la réduction du nickel. En l'absence de l'acide borique, la masse de l'électrode augmente linéairement avec la charge avec une pente de 666.66 ng/mC, qui est deux fois et demie supérieure à la valeur théorique (304,132 ng/mC) pour l'électrodéposition de Ni. L'augmentation de la masse par unité de charge sur celui de Ni électrolytique suggère la formation de Ni(OH)_2 sur l'électrode, ce qui serait le cas si le pH à la surface de la cathode augmente suffisamment pour permettre la formation d'hydroxyde de nickel sur l'électrode. Une observation similaire a été faite au sujet de double formation d'hydroxyde de Zn et Ni par Hayashi et Matsuda [50] au cours de galvanoplastie en alliage Zn-Ni dans les solutions de sulfate au pH ajusté à 4,7 en utilisant une microbalance à quartz.

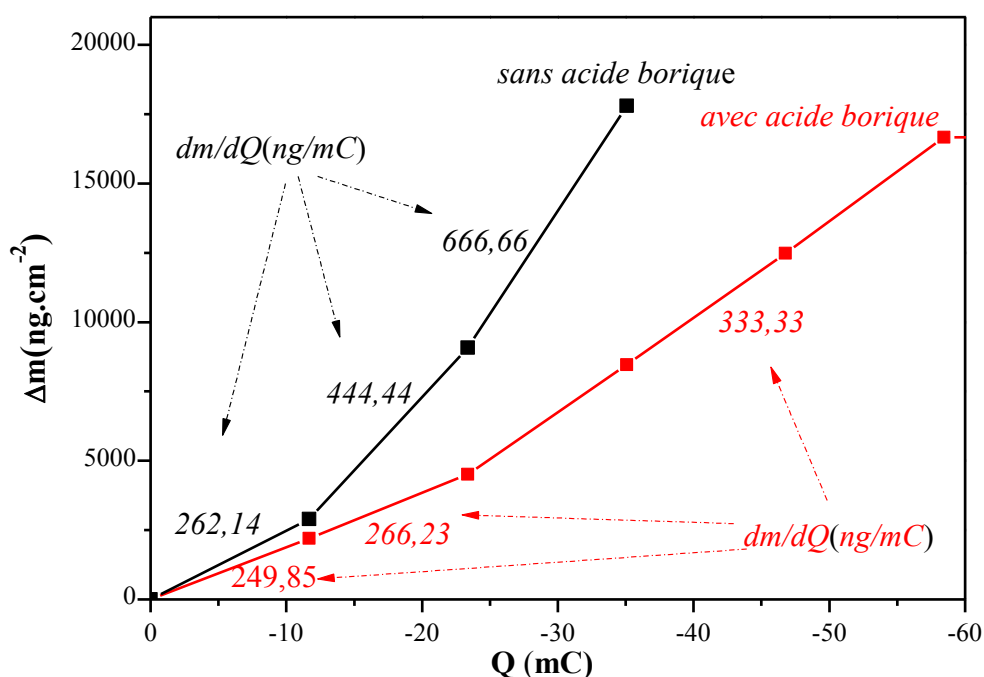


Figure III.17 : Variation de la perte de masse en fonction de la quantité d'électricité pour Ni

En l'absence de l'acide borique, la pente de la courbe commence à dépasser la valeur théorique et ce point correspond au potentiel $E = -805$ mV sur la figure III-6. Il convient de noter que cette augmentation de la masse par unité de charge a eu lieu dans la région Ni OPD. La pente de la droite est proche de la valeur théorique pour le dépôt électrolytique de Ni dans la région A, et supérieure à la valeur théorique pour le dépôt électrolytique de Ni -delà de la région A. La région A correspond à la plage de potentiel de 650 à 810 mV sur la figure III.6. En l'absence d'acide borique, cette variation de la masse peut être attribuée à la formation de l'hydroxyde de nickel.

III.3. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, une étude thermodynamique a été menée sur le bain d'électrolyse contenant les ions nickel, cobalt et fer en milieu salin. Le ligand utilisé est l'ion Cl^- , vu que le bain est suffisamment concentré en chlorure de sodium. Les études de spéciation montrent que ce ligand permet de solubiliser les ions de nickel, de cobalt et de fer sous forme de complexes très stables. A travers cette étude nous avons pu déterminer les espèces électroactives ainsi que leurs concentrations en fonction du pH. On constate que les espèces majoritaires dans les différents électrolytes sont : M^{2+} , MCl^+ pour le nickel dans la gamme des pH acide et de MOH^+ et $\text{M}(\text{OH})_2$ pour les pHs supérieurs à 8.5. Les autres espèces sont présents mais dans des proportions négligeables (M représente les métaux Ni, Co et Fe).

L'étude voltampérométrique de la cinétique de dépôt de chaque élément pris séparément nous a permis de cerner leur potentiel de dépôt. De plus, cette étude nous a permis de constater que la cinétique de dépôt du nickel est sous contrôle diffusionnel.

Les analyses électrogravimétriques in situ des différents dépôts, nous a permis de d'étudier le mécanisme de l'électrodéposition du nickel et des alliages nickel-cobalt et nickel fer. L'analyse a été réalisée en terme de masse molaire équivalent qui a révélé la formation des dépôts de nickel, de cobalt et fer dans des zone de pH inférieur ou égale à 2.5. Pour des valeurs de pH aux alentours de 3.5, le mécanisme est intermédiaires, il a donc formation de nickel associé à la réduction des protons qui font augmenter le pH à l'interface favorisant ainsi la formation de $M(OH)_2$. Pour des pH supérieurs à 3.5, la formation d'espèces intermédiaires est constatée avec le dépôts de $M(OH)_2$.

III.4. Références bibliographiques

- [1] J.G.N. Matias, J.F. Juliao, D.M. Soares, A. Goresnstein, J. Electroanal. Chem. 431 (1997) 163.
- [2] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo. 1999. User's guide to PHREEQC. A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey, 312.
- [3] D.L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe, Mag. Mat. Pro. Dev, L. T. Romankiw, D. A. Electrochem. Soc. Pro., Pennington, NJ ~1988.
- [4] T.W. Schneider, Buttry D. A., J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 12391
- [5] K. Aotani, Nippon Kessho Gakkaishi, B14 (1950) 55.
- [6] Y. Ueda and M. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn., 49 (1980) 477.
- [7] Handbook of Chemistry and Physics. 1985. Boca Raton, Fla.: CRC Press. IUPAC. Martell, E.A., R.M. Smith. 1974 - 1982.
- [8] J. Jinxing, J. & COOPER W. C. Electrochim. Acta, 41 (9) (1996) 1549.
- [9] M. Seo, K. Yoshida and K. Noda, Mater. Sci. Forum, 192 (1995) 755.
- [10] K. J. Vetter and F. Gorn, Electrochim. Acta, 18 (1973) 321.
- [11] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733.
- [12] D. Golodnitsky, Yu. Rosenberg, A. Ulus, Electrochim. Acta 47 (2002) 2707.
- [13] J. Niedbała, A. Budniok, E. Łągiewka Thin Solid Films, 516 (2008) 6191.
- [14] M.S. Kang, J.J. Kim, Thin Solid Films, 516 (2007) 3761.
- [15] L. Burzynska, E. Rudnik, Hydrometallurgy 54 (2000) 133.
- [16] J. Horkans, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 45.
- [17] J. Horkans, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1861.
- [18] E. Gomes, E. Valle's, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 693.
- [19] D. Golodnitsky, N.V. Gudin, G.A. Volyanuk, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4156.
- [20] A. Bund, A. Ispas, J. Electroanal. Chem. 575 (2005) 221.
- [21] A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7424.
- [22] E. Juzeliunas, K. Juettner, Electrochim. Acta 43 (1998) 1691.
- [23] P.C. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, J. Dukovic, L.T. Romankiw, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1336.
- [24] S.A. Machado, J. Tiengo, P. de Lima, L.A. Avaca: J. Appl. Electrochem 26 (1996) 431.
- [25] J. L. McCrea, G. Palumbo, G. D. Hibbard, and U. Erb, Rev. Adv. Mat. Sci, 5 (2003) 252.
- [26] L. Tiancheng, L. Zhichao, and L. Peng, Rar. Met, 25 (2006) 484.

- [27] M. Bedir, O. F. Bakkaloğlu, I. H. Karahan, and M. Oztas, *J. Phy.*, 66 (2006) 1093
- [28] P. Fricoteaux and C. Rouse, *J. Electroanal. Chem.*, 612 (2008) 9.
- [29] D.A. Buttry, in: H.D.A. Armario (Ed.), *Electrochem. Int.*, VHC, New York, 1991 (Chapter 10).
- [30] E. Gómez, S. Pané, X. Alcobe, E. Vallés, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5703.
- [31] M.P Owen, G.A. Lawrance, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4630.
- [32] M. Lukaszewski, A. Czerwinski, *J. Electroanal. Chem.*, 38 (2006) 589.
- [33] M. Ferreira, H. Varela, R.M. Torresi, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 434.
- [34] M. Chatenet, Y. Soldo-Olivier, E. Chainet, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1463.
- [35] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu: *Appl. Surf. Scie.* 242 (2005) 326.
- [36] D. P. Barkey, R. H. Muller, and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2207.
- [37] Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, *J. Appl. Electrochem.*, 30 (2000) 231.
- [38] Sh. Hassani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 689.
- [39] A. Bai, Ch-Ch. Hu, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3447.
- [40] W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, *J. Electrochim. Soc.* 154 (2007) D201.
- [41] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 155 (1959) 206.
- [42] D. Landolt, *Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires. Lausanne (1993).
- [43] E. Gomez, S. Pane, X. Alcobe, E. Valles, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5703.
- [44] H. Varela, M.R. Torresi, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 665.
- [45] H. Saloniemi, M. Kemel, M. Ritala, M. Leskel, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 139.
- [46] N.C. Abrikosov, T.E. Svechnikova et S. Chizhevskaya, *Neorg. Mat.*, 14, 43 (1978). 197
- [47] A. Dauscher, A. Thomy et H. Scherrer, *Thin Solid Films*, 61 (1996) 280.
- [48] z. Petrović, M. Metikoš-Huković, Z. Grubac, S. Omanović, *Thin Solid Films*, 513 (2006) 193.
- [49] M.C. Santos, S.A.S. Machado, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2289.
- [50] H. Hayashi, S. Matsuda, *Electrochemistry* 70 (2002) 768.

Chapitre IV

**Effet du pH de l'électrolyte sur les propriétés des dépôts de nickel et
des alliages Ni-Co et Ni-Fe**

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des électrodépôts de Ni, Ni-Co et Ni-Fe. Dans cette étude nous présentons l'effet du pH sur les caractéristiques de dépôts des différentes couches minces. Pour cela nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation à savoir : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), les analyses chimiques par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX) et les mesures magnétiques (AGFM).

Les effets des différents paramètres (la concentration de l'électrolyte support, la concentration des espèces et le pH de l'électrolyte) sur la morphologie et la structure d'alliages déposés par méthode électrolytique sont beaucoup appréhendés dans la littérature [1-4]. Cependant, s'il existe un grand nombre d'études réalisées dans le but de mieux comprendre le mécanisme électrochimique, d'optimiser les conditions de dépôt et de maîtriser l'influence de l'ajout des substances organiques dans les bains d'électrolyse [5-7], seules quelques études in situ de l'électrodéposition de ces composés ont été réalisées [8-10].

IV.1 Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes d'impédance sont enregistrés pour différentes valeurs de pH de l'électrolyte (1.4, 2.4, 4.0 5.0 et 6.0). Le domaine de fréquence exploré va de 65 kHz à 1 mHz, avec une excitation sinusoïdale de 10 mV d'amplitude. La figure IV.1 présente les diagrammes d'impédances enregistrés dans les plans de Nyquist des dépôts de Ni sur l'or. On note que l'on obtient pour chaque pH un arc de cercle unique aux hautes fréquences et un arc renversé aux bases fréquences. Ces courbes indiquent une augmentation rapide de la résistance R_p lorsque le pH augmente. Egalement nous constatons une diminution de l'inductance de la boucle inductive et de la capacité de la double couche électrique. La boucle inductive est attribuée à un phénomène de relaxation du courant avec le potentiel induit par l'adsorption d'une espèce sur l'électrode [11].

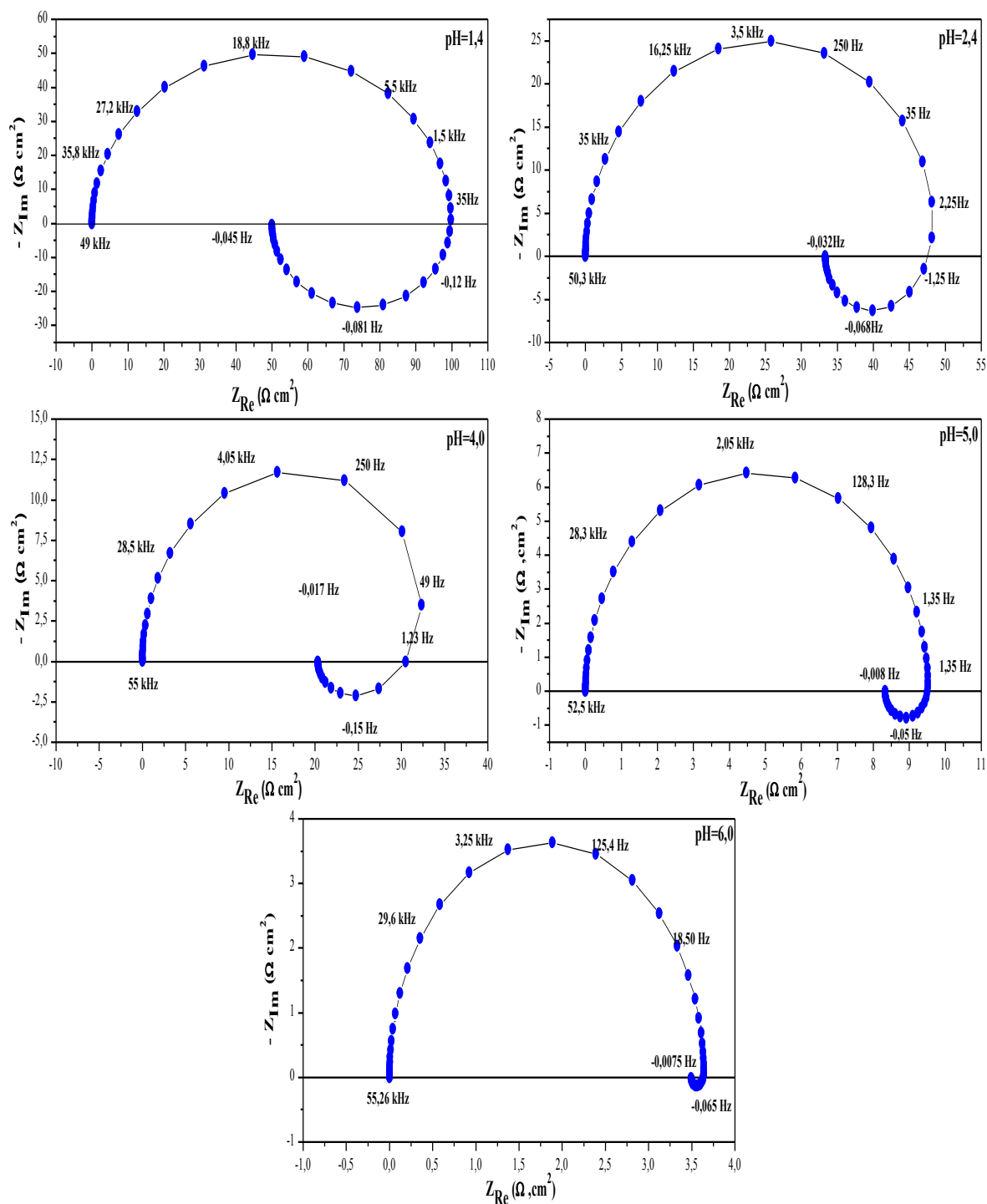


Figure IV.1. Représentations de Nyquist réalisées sur une électrode de Au/Si dans un bain contenant 1 M NaCl + 0.5 M H₃BO₃ + 0.1 M NiCl₂ à différentes valeurs du pH.

Dans la figure IV.2 a, nous avons présenté l'évolution de l'inductance et de la capacité de double couche électrique du film de nickel. Dans le cas de l'électrodéposition du nickel l'espèce en question est le NiOH^+ ; cela a été rapporté par Giuliani et Lazzari [11]. La valeur de la capacité de la double couche électrique est proportionnelle à l'aire réactive. Comme la boucle inductive est attribuée à un phénomène de relaxation du courant avec le potentiel induit par l'adsorption d'une espèce sur la surface de l'électrode, nous sommes en présence d'un effet qui résulte de la réduction de l'aire électroactive par adsorption à la surface des espèces NiOH^+ ce qui justifie la diminution de la surface par ces espèces et la diminution de la capacité de la double couche électrique. D'après l'étude de spéciation réalisée dans le chapitre III, le taux de NiOH^+ est constant dans une gamme de pH allant de 8 à 14. Il atteint un taux maximum de 35 % [12, 13].

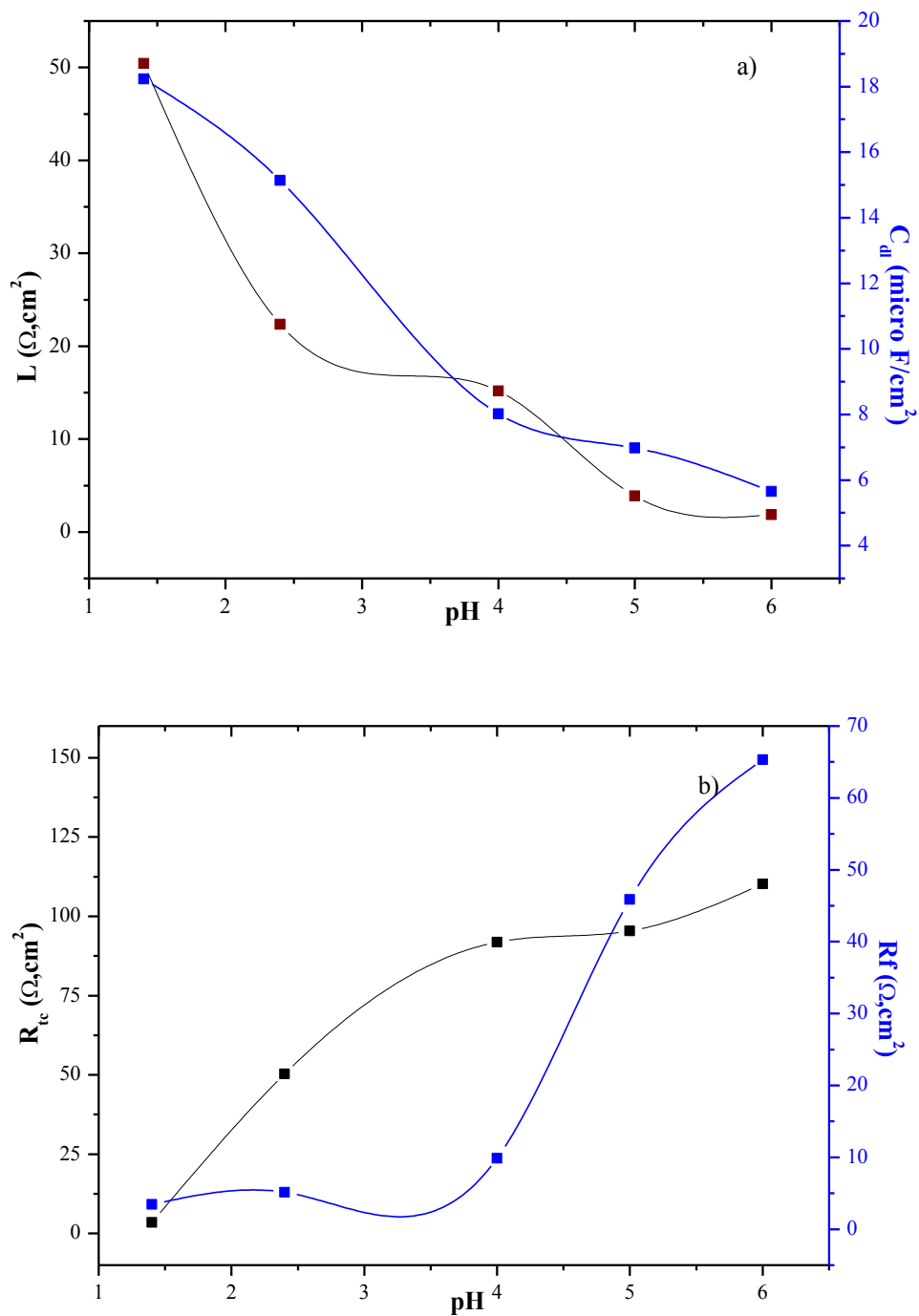


Figure IV. 2 : Variation en fonction du pH de la solution de :
 a) L'inductance et de capacité de la double couche électrique ;
 b) La résistance de transfert et de la résistance de polarisation dans une solution contenant 1M NaCl + 0.5 M H₃BO₃ + 0.1 M NiCl₂ à différentes valeurs du pH.

Dans la figure IV.2 b, nous avons présenté l'évolution des résistances de transfert de charge et la résistance du film. En effet, les espèces NiOH^+ qui occupent les sites actifs, peuvent empêcher tout transfert électronique, c'est à dire réduire effectivement la surface électroactive [14]. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse concernant le blocage des sites actifs par l'espèce adsorbé [16, 17]. Selon Dahms et Croll [15], l'augmentation du pH à l'interface de l'électrode est causée par la formation d'hydroxyde de nickel. L'induction de la boucle qui est attribuée à l'adsorption de NiOH^+ diminue lorsque le pH augmente. En effet, conformément à ce qui est présenté dans la littérature, la partie inductive des diagrammes d'impédances est attribuée dans ce cas à des phénomènes d'adsorption/désorption au niveau des perturbations de la couche déposée [18].

Le mécanisme de réduction du nickel est expliqué par les réactions suivantes :



Les courbes de Nyquist relatives aux alliages Ni-Co déposés à différentes valeurs de pH sont représentées dans la figure IV.3. A partir de cette dernière courbe et pour un pH = 1.4, une seule boucle capacitive et une seule boucle inductive ont été observées ; cela nous laisse dire qu'à ce pH, seule une espèce est adsorbée à la surface de l'électrode. D'après Hessami et al. [19], l'espèce CoOH^+ possède un faible degré de dissociation par rapport à NiOH^+ , l'adsorption de l'espèce CoOH^+ est supérieure à celle de l'espèce NiOH^+ . Egalement Gangasingh et al. [20] ont montré que la taille de l'espèce CoOH^+ est inférieure à celle de NiOH^+ ce qui veut dire que le flux de CoOH^+ vers la cathode est plus important par rapport à NiOH^+ . Pour toutes ces raisons, nous pouvons dire que l'espèce adsorbée à pH 1.4 est le CoOH^+ [21-24]. D'après l'étude de spéciation, le taux maximum de CoOH^+ atteint 30 % ce qui est presque le même taux que celui de NiOH^+ ce qui veut dire que les deux espèces ne sont pas soumises à un gradient de concentration. La boucle capacitive diminue lorsque le pH augmente. Cette diminution de l'inductance à basses fréquences peut être liée à une variation du taux de recouvrement de la surface induite par des réactions d'adsorption ou désorption [25, 26].

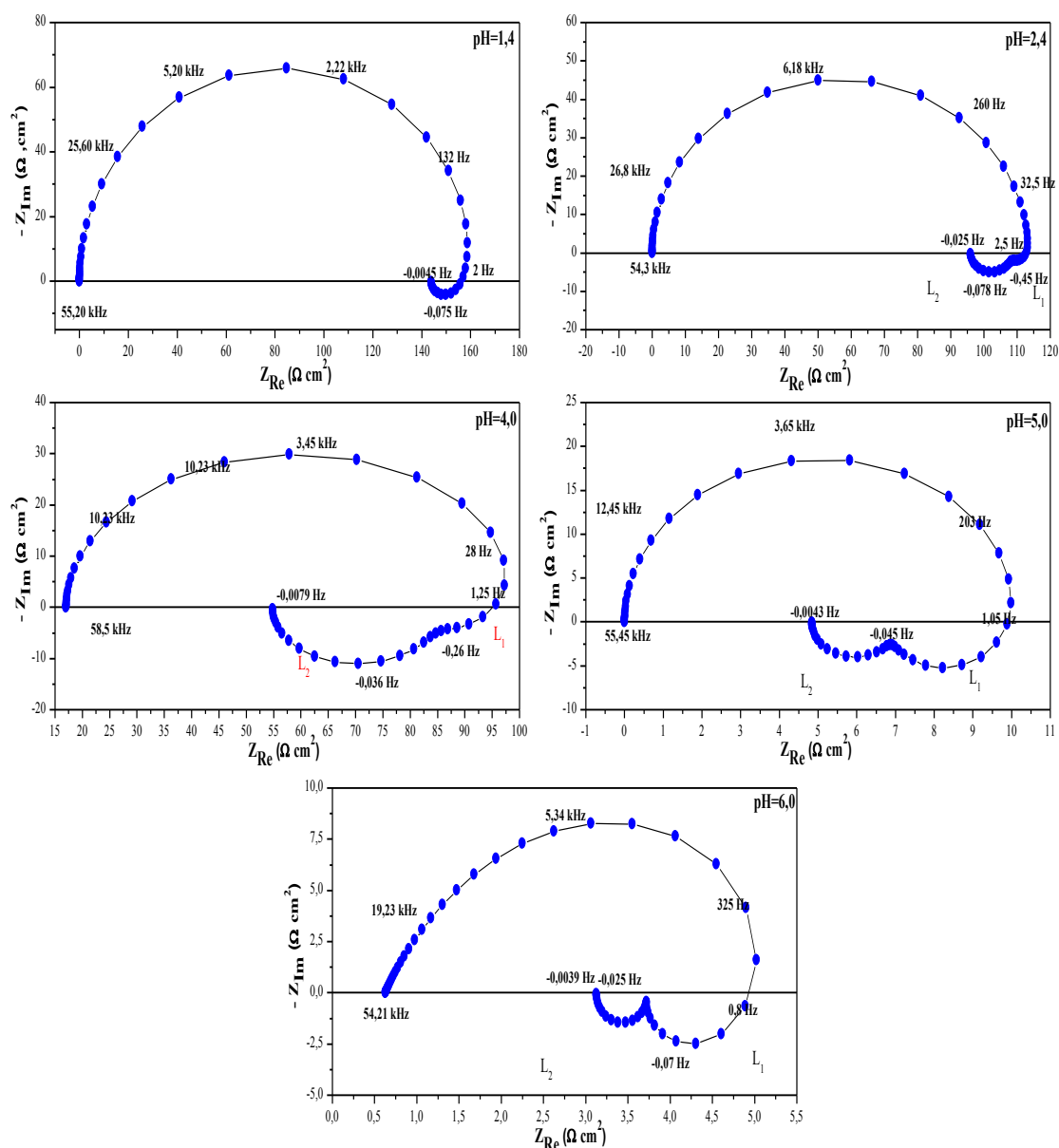


Figure IV.3 : Représentations de Nyquist réalisées sur une électrode de Au/Si dans un bain contenant 1M NaCl + 0.5 M H₃BO₃ + 0.1 M NiCl₂ + 0.1 M CoCl₂. La gamme de fréquence est comprise entre 65 KHz et 10 mHz, à différentes valeurs du pH.

A partir de pH 2.4 jusqu'à pH 6, il y a apparition de la deuxième boucle inductive relative à l'adsorption de la deuxième espèce en l'occurrence NiOH⁺ et CoOH⁺.

Sur la figure IV.4 a, nous avons représenté la variation de la capacité de la double couche électrique ainsi que l'inductance des deux boucles inductives. Nous remarquons que l'inductance L₁

atteint un minimum de $7.42 \Omega.cm^2$ à pH 3.5 et une valeur maximum de $31.21 \Omega.cm^2$ à partir de pH 5.5 et que la conductance L_2 atteint un maximum de $30.78 \Omega.cm^2$ à pH 3.5 puis redescend à $15.22 \Omega.cm^2$ à partir de pH 5.5. Quant à la capacité de la double couche électrique, sa valeur atteint un minimum de $19.87 \mu F.cm^{-2}$ à pH 3.5 et se stabilise au delà de pH 4 à une valeur de $24.3 \mu F.cm^{-2}$.

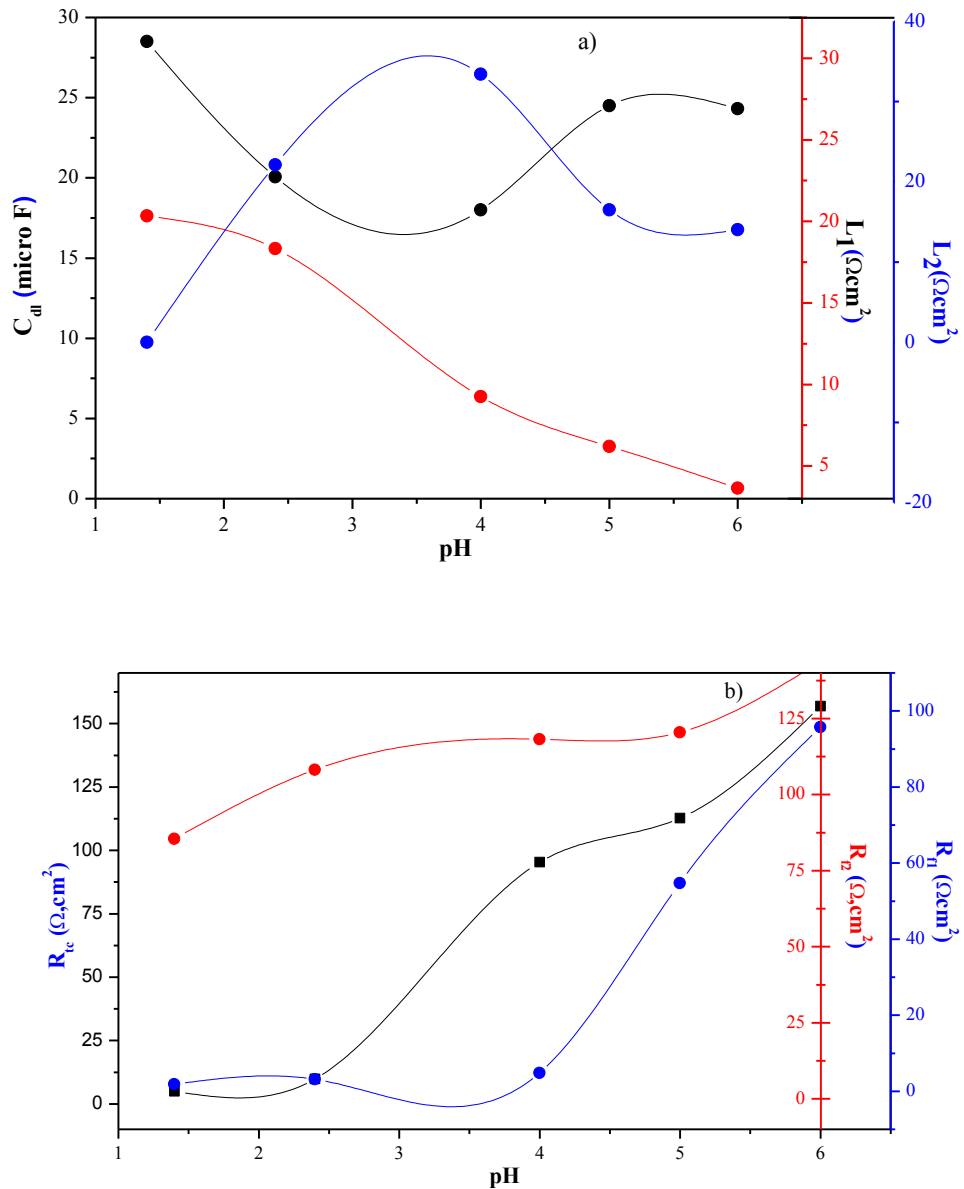


Figure IV. 4: Variation en fonction du pH de la solution de :

a) L'inductance et de capacité de la double couche électrique

b) La résistance de transfert et de la résistance de polarisation dans une solution contenant 1M NaCl + 0.5 M H_3BO_3 + 0.1 M $NiCl_2$ + 0.1 M $CoCl_2$ à différentes valeurs du pH.

Sur la figure IV.4 b, nous avons représenté la variation des résistances de transfert de charge ainsi que la résistance du film en fonction du pH. Les espèces FeOH^+ et NiOH^+ occupent les sites actifs et peuvent empêcher tout transfert électronique, elles réduisent effectivement la surface électroactive [26]. Nous pouvons noter que la résistance de transfert ne montre pas une grande variation dans toute la gamme de pH. La résistance du film déposé varie de 600 à 150 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ puis remonte à partir de pH 3.5 pour atteindre une valeur de et 300 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ à pH 6.0. Selon Dahms et Croll [15], l'augmentation du pH à l'interface de l'électrode est causée par la formation d'hydroxyde de nickel et de cobalt selon les réactions de IV.9 et IV.12. Suite à cette analyse des diagrammes de Nyquist, nous pouvons proposer le mécanisme de dépôt de l'alliage Ni-Co comme suit :

A pH très acide, le nickel se dépose selon :



Les réactions d'évolution de l'hydrogène et la réduction de l'eau sont :



Le cobalt se dépose par l'intermédiaire des espèces adsorbées selon :

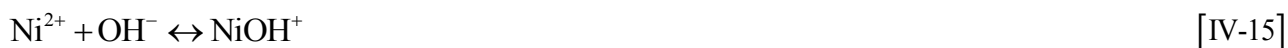


A partir de pH 2.4, le mécanisme des dépôts est le suivant:

La consommation des protons et la réduction de l'eau font augmenter le pH à l'interface de l'électrode selon les réactions IV.12 et IV.13 [25, 26].



Les réactions de formations des espèces selon :



Sur la figure IV.5, nous avons représenté l'évolution des diagrammes de Nyquist relatifs aux dépôts des alliages Ni-Fe en fonction du pH.

Lorsque le pH augmente, la taille des boucles capacitives et inductives diminue mais leur forme reste la même. Les boucles capacitives et inductives sont relatives à la réduction du métal et la formation des intermédiaires comme $\text{NiOH}_{\text{ads}}^+$ et $\text{FeOH}_{\text{ads}}^+$. Les formes des courbes d'impédances sont similaires à celles trouvées dans la littérature [27] pour le dépôt de nickel [29], pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe, ces derniers ont supposé que les mécanismes de dépôt de Ni, et de Fe se font par l'intermédiaire de $\text{NiOH}_{\text{ads}}^+$, et $\text{FeOH}_{\text{ads}}^+$ respectivement.

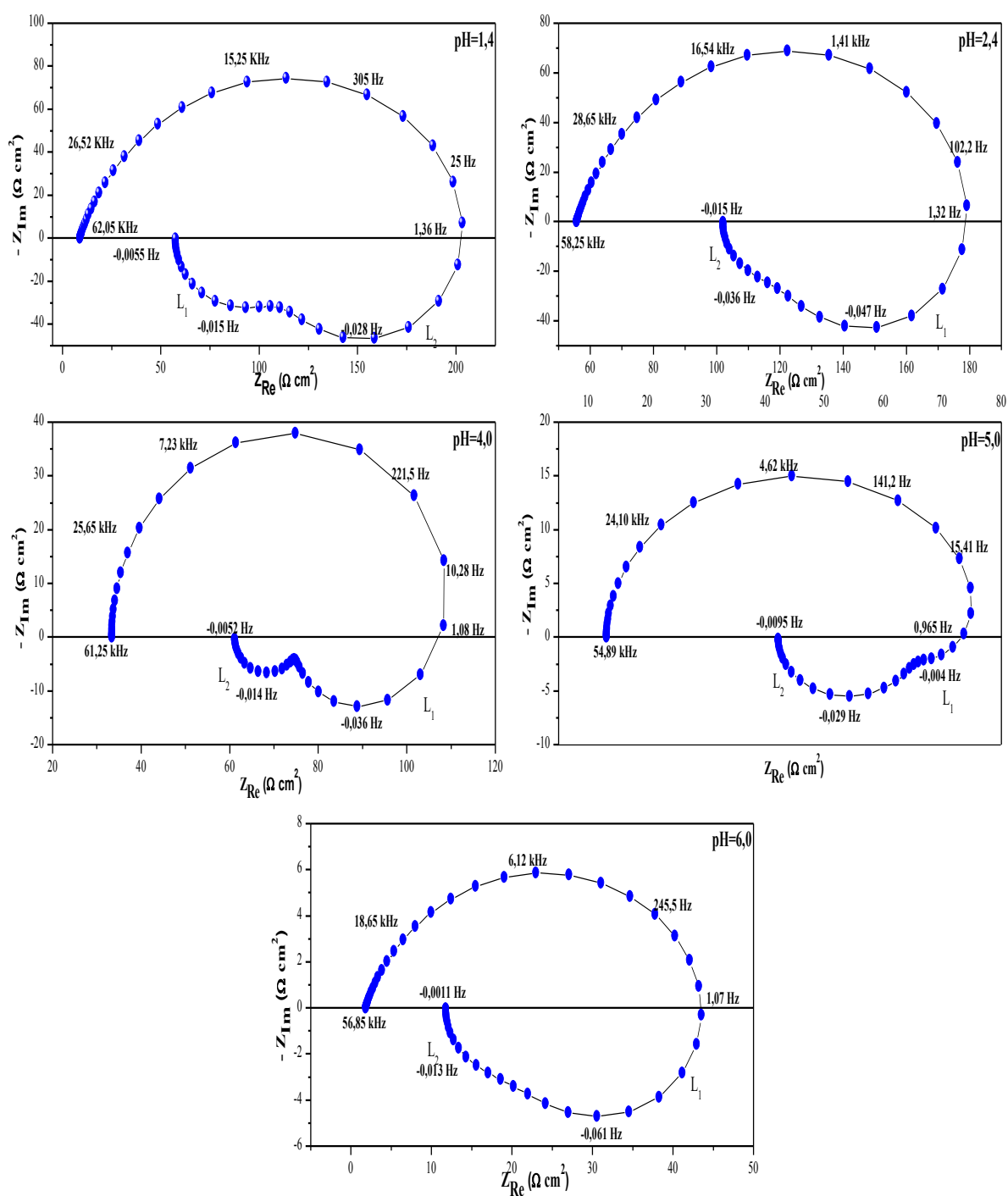


Figure IV.5. : Représentations de Nyquist réalisées sur une électrode de Au/Si dans un bain contenant 1 M NaCl + 0.5 M H₃BO₃ + 0.1 M NiCl₂ + 0.1 M FeCl₂. La gamme de fréquence est comprise entre 65 KHz et 10 mHz à différentes valeurs du pH.

La figure IV.6a présente la variation de la capacité de la double couche électrique ainsi que l'inductance des deux boucles inductives. Nous remarquons ici de leur côté que l'inductance L_1 chute à partir de pH 3.5 et puis sa valeur remonte à $25 \Omega \cdot \text{cm}^2$. La conductance L_2 chute à $15.24 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à pH 3 et atteint un maximum de $24.88 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à pH 5 puis redescend à $7.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Quant à la capacité de la double couche électrique sa valeur atteint un minimum de $15.24 \mu \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ à pH 3 et remonte à partir de pH 3.5 pour atteindre la valeur de $24.28 \mu \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ [16-17, 28]

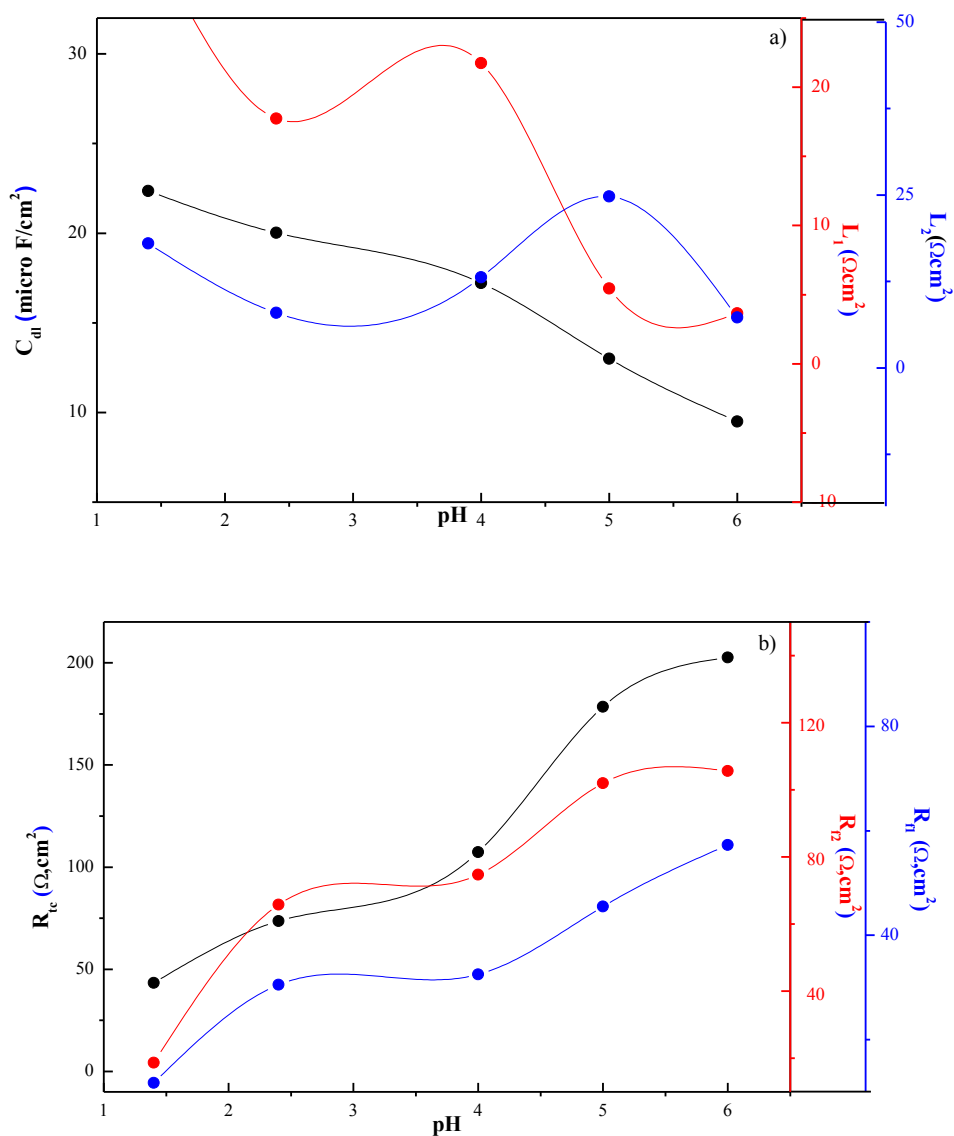


Figure IV. 6 : Variation en fonction du pH de la solution de :

a) L'inductance et de capacité de la double couche électrique

b) La résistance de transfert et de la résistance de polarisation dans une solution contenant 1M NaCl + 0.5 M H_3BO_3 + 0.1 M NiCl_2 + 0.1 M FeCl_2 , à différentes valeurs du pH.

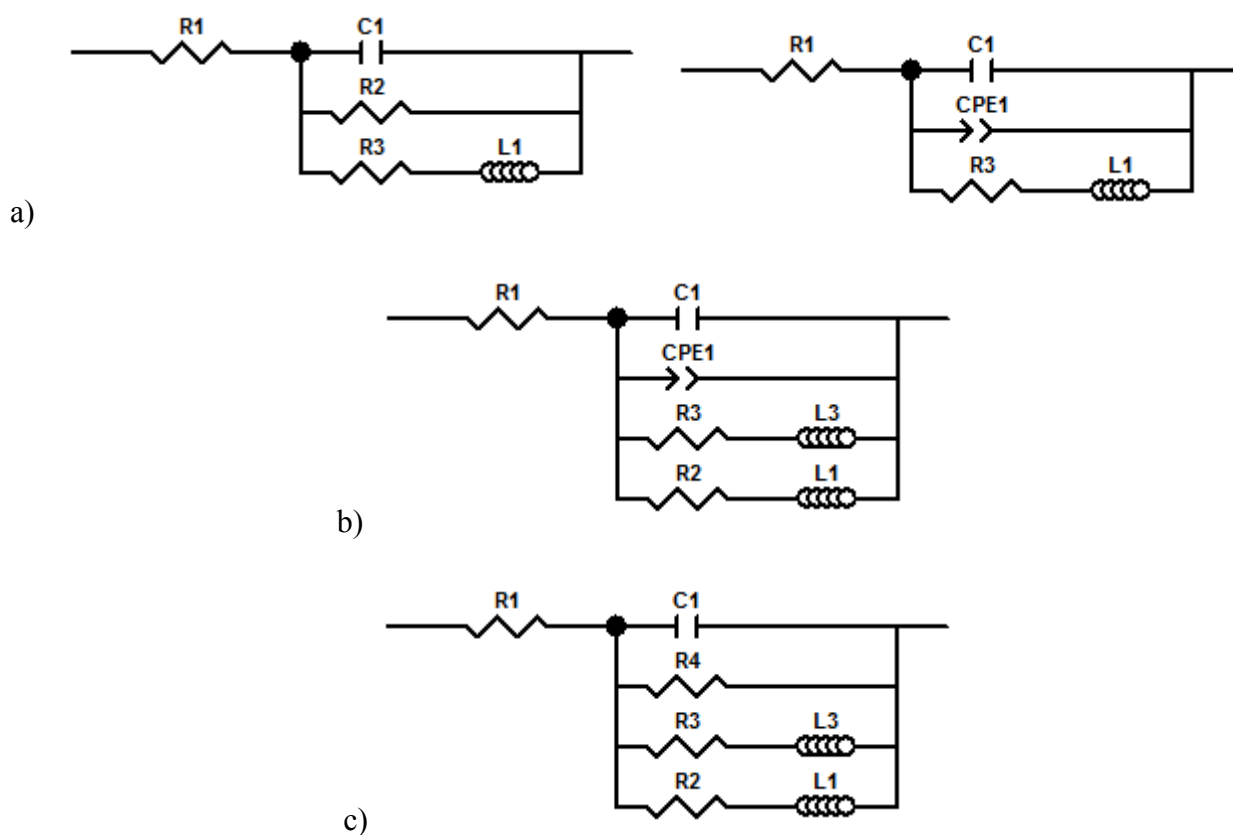
La figure IV.6 b présente la variation de la résistance de transfert de charge et celle du film déposé en fonction du pH. Nous remarquons que la résistance de transfert de charge et la résistance du film suivent la même allure. Les deux résistances atteignent un maximum dans le domaine de pH allant de 3 à 4. A pH 5 les deux résistances atteignent leurs valeurs les plus basses, puis les deux résistances atteignent des valeurs maximales. A partir des données des diagrammes de Nyquist, le mécanisme de réduction des alliages Ni-Fe peut être proposé comme suit : L'augmentation du pH à l'interface de l'électrode est causée par la formation d'hydroxyde de nickel selon les réactions qui suivent [25, 26] :



IV.1.1. Modélisation par un circuit électrique équivalent

Un des intérêts de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est la modélisation des diagrammes de Nyquist en circuit électrique équivalent. La décomposition des courbes en plusieurs composants électriques (résistance, capacité...) permet d'expliquer les phénomènes de transferts de masse, de transfert d'électron ou de diffusion à la surface des électrodes modifiées. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit électrique. La modélisation a été réalisée grâce au logiciel Zview de Solartron (Scribner Associates. Inc). Ces diagrammes ont été analysés en employant plusieurs modèles cinétiques des circuits électriques équivalents qui sont appropriés pour les films minces. La majorité

des fittes obtenus ont été satisfaisants (le coefficient de corrélation χ^2 était suffisant). Après plusieurs tentatives, nous avons obtenu les meilleurs fittes avec un coefficient de corrélation $\chi^2 = 10^{-3}$. Cette modélisation a été effectuée en utilisant les circuits équivalents représentés dans la figure. IV.7 [18]. La technique la plus courante dans ce cas de figure est de commencer par modéliser de façon empirique chacune des contributions « haute fréquence » (HF) et « basse fréquence » (BF), par un circuit R//CPE. Ces 2 contributions peuvent être considérées en série ou en parallèle [30]. Toutefois, il est souvent difficile de choisir entre ces différents modèles série et parallèle car les affinements peuvent aboutir à des indices de corrélation similaires [31-33].



n passe de 0 à 1, l'impédance Z passe d'une résistance à une capacité

$n = 0$, l'impédance Z est une résistance

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

Figure IV.7: Schéma du circuit équivalent du système:

- a) Ni dans une solution 0.1 M 0.1 M NiCl₂, b) Ni-Co dans une solution 0.1M NiCl₂ + CoCl₂ et
c) Ni-Fe dans une solution 0.1 M NiCl₂ + 0.1 M FeCl₂.

Les circuits combinent cinq éléments, R_s , R_{tc} , C_{dl} , R_f , et L représentant respectivement, la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, la résistance de transfert de charge à l'interface film/électrolyte, la capacité (placé en parallèle avec (R_{tc}) à l'interface film/électrolyte qui est une zone de séparation de charge, la résistance du film, la capacité (placée en parallèle avec (R_f) et la bobine placée en série avec R_f . Les paramètres électriques modélisés sont représentés dans le tableau IV. 1a

On note à partir des valeurs des tableaux IV.1 a-c, une évolution systématique des différents paramètres en fonction des différentes valeurs du pH des bains.

- L'évolution des paramètres à hautes fréquences (R_s , R_{tc} , C_{dl}):

La valeur de la résistance de transfert de charge augmente en allant de pH 1.4 à pH 6.0 (§ Fig. IV. 2). Ceci indique que le processus de transfert de charge à l'interface film/électrolyte atteint sa vitesse maximale à pH 6.0 et ceci est dû à l'adsorption des espèces à la surface de l'électrode.

Pour le dépôt de nickel, la résistance de transfert du film ainsi que la résistance du film augmentent lorsque le pH augmente. Ce résultat nous laisse dire que la polarisation du film à des pH faibles implique une réduction du nickel engendrant une diminution de la conductivité de ce film. De plus, les ions ne sont pas faciles à transférer à travers le film et cela entraîne une augmentation du module de l'impédance comme montré sur la figure IV.1.

La capacité C_{dl} diminue en fonction du pH cela peut être expliqué par la diminution de l'épaisseur du film. La boucle inductive diminue lorsque le pH augmente.

Pour le dépôt de l'alliage Ni-Co, la résistance de transfert de charge augmente aussi avec l'augmentation du pH. La capacité de la double couche diminue lorsque le pH augmente et ceci est dû à la diminution de la surface électroactive par l'adsorption des.

Pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe, nous remarquons que la résistance de transfert de charge diminue lorsque le pH augmente, ceci est dû à l'adsorption des espèces sur la surface de l'électrode et l'évolution de l'hydrogène. La capacité de la double couche diminue quand le pH augmente à cause de la diminution de la surface électroactive [15].

Tableau IV.1: Paramètres du circuit équivalent de l'électrode d'or dans un bain contenant :

a) 0.1 M 0.1 M NiCl₂, b) Ni-Co dans une solution 0.1M NiCl₂ + CoCl₂ et c) Ni-Fe dans une solution 0.1 M NiCl₂ + 0.1 M FeCl₂.

a) Système Ni				
pH	R _{te} (Ω.cm ²)	C _{dl} .10 ⁻⁴ (μF.cm ⁻²)	R _f (Ω.cm ²)	L (Ω.cm ²)
1.4	3.45	18.45	3.49	48.85
2.4	50.14	15.03	5.18	20.45
4.0	68.74	8.58	9.85	15.12
5.0	92.51	7.02	45.25	3.74
6.0	108.18	5.74	66.20	1.48

pH	b) Système Ni-Co						c) Système Ni-Fe					
	R _{te} Ω.cm ²	C _{dl} .10 ⁻⁴ (μF.cm ⁻²)	R _{1f} (Ω.cm ²)	L ₁ (Ω.cm ²)	R _{2f} (Ω.cm ²)	L ₂ (Ω.cm ²)	R _{te} Ω.cm ²	C _{dl} .10 ⁻⁴ (μF.cm ⁻²)	R _{1f} (Ω.cm ²)	L ₁ (Ω.cm ²)	R _{2f} (Ω.cm ²)	L ₂ (Ω.cm ²)
1.4	3.95	27.20	85.12	19.23	0.045	0	43.52	21.95	18.66	31.18	11.71	18.12
2.4	9.48	19.025	107.9	17.74	3.09	20.45	73.32	19.74	65.81	27.85	30.52	7.95
4.0	95.23	18.01	118.2	9.23	4.75	33.41	107.31	16.65	74.73	21.74	32.45	13.10
5.0	113.53	13.41	120.4	6.23	53.65	15.85	177.47	13.52	102.0	5.45	45.21	24.78
6.0	156.27	10.52	144.5	3.65	96.18	15.23	202.18	9.50	105.2	26.14	57.77	7.23

IV.2. Détermination de la composition des dépôts de Ni-Co et de Ni-Fe par la spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La détermination de la composition des films a été réalisée à l'aide de la technique d'analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), technique flamme. Après électrolyse, les échantillons (substrats + dépôts) ont été trempés dans de l'acétone afin de les débarrasser du liquide ionique résiduel. Les échantillons ont ensuite été laissés sécher à l'air libre. A la suite de cela, les échantillons ont été attaqués par 3 ml d'une solution d'acide nitrique à $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ sous agitation mécanique pendant 1 heure pour faire dissoudre le dépôt métallique. Les solutions obtenues à la suite de l'attaque ont été diluées à 100 mL. Les concentrations en ions nickel, cobalt et fer de ces solutions ont ensuite été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique. Sur la figure IV.8 sont reportées les valeurs des compositions (en % atomique) pour le nickel, le cobalt des alliages en fonction du pH de l'électrolyte pour le dépôt de chaque film. A partir des compositions chimiques nous pouvons remonter à la formule des différents alliages préparés. Nous pouvons remarquer que le pH modifie sensiblement la composition des alliages. Ceci traduit que le pH a un effet direct sur la composition des alliages, ces résultats ont été confirmés par les plusieurs travaux [16, 21]. Pour l'alliage Ni-Co, les résultats obtenus en fonction du pH montrent que la teneur en cobalt augmente alors que celle du nickel diminue dans les alliages. En effet, pour de telles valeurs, cette diminution peut être expliquée par la réaction de réduction du proton H^+ qui est favorisée rendant ainsi sa contribution au courant total non négligeable. Cette réaction conduit à une élévation locale du pH qui inhibe d'avantage la réduction de l'ion Ni^{2+} et celle de l'ion Co^{2+} .

La teneur de Co augmente de 52 à 80 % et celle de Ni diminue de 48 à 20 lorsque le pH de l'électrolyte augmente de 1.4 à 6. Ces résultats indiquent qu'à partir de la valeur du pH, nous pouvons réaliser des alliages avec des compositions bien définies. Pour l'alliage Ni-Fe, les résultats sont presque similaires à ceux de l'alliage Ni-Co. Nous constatons que la teneur en nickel diminue et celle du fer augmente. La réduction du fer inhibe la réduction du nickel et ceci a été expliqué à l'aide du mécanisme des espèces intermédiaires adsorbées à la surface de l'électrode. D'après les résultats précédents, il est clair que les deux codépositions Ni-Co et Ni-Fe sont anormales.

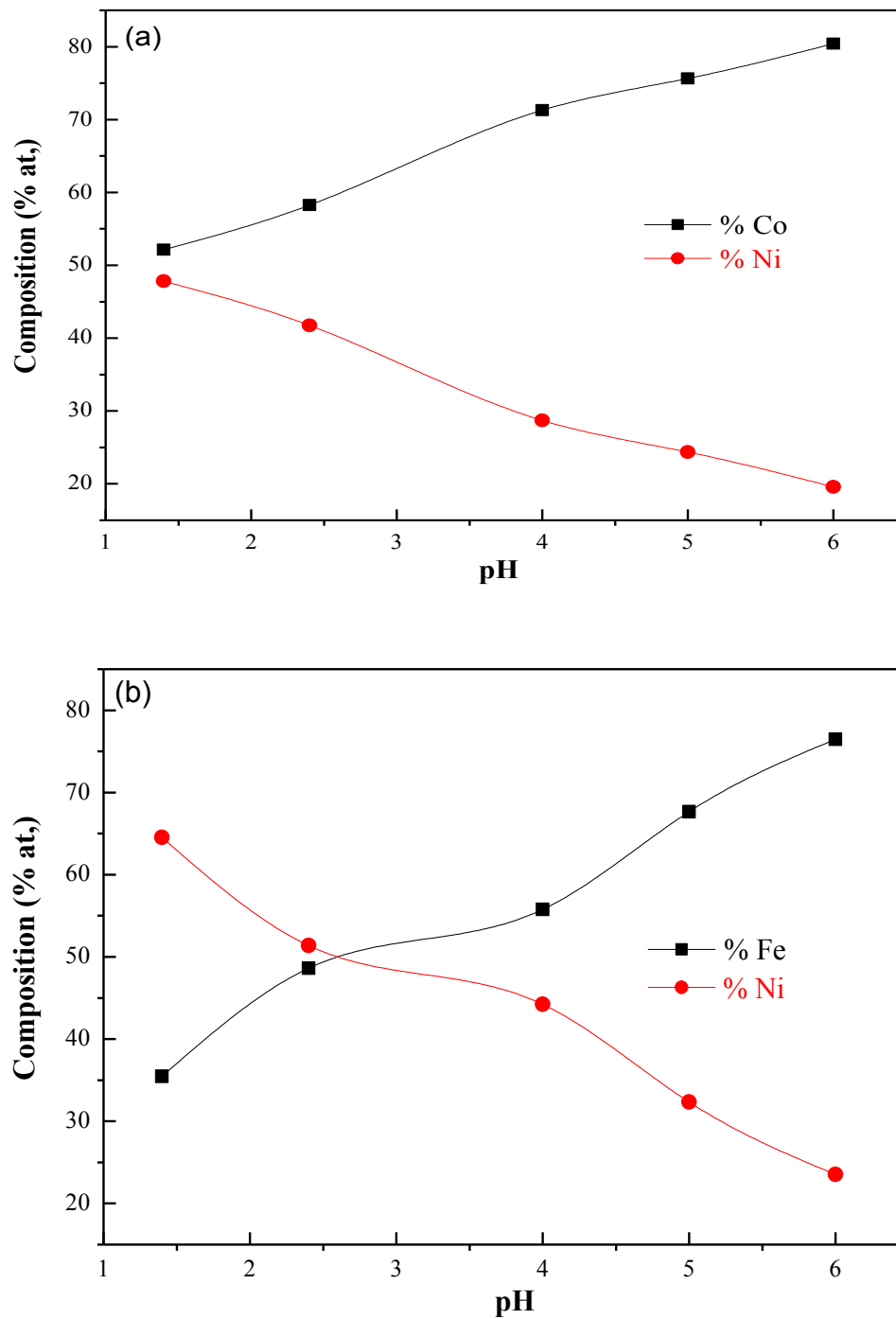


Figure IV.8 : Composition chimique des alliages : a) Ni-Co et b) Ni-Fe, déposés à différentes valeurs du pH.

IV.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique de la microscopie électronique à balayage a été utilisée pour obtenir des images et caractériser la surface et la morphologie des films de Ni, Ni-Co et Ni-Fe déposés à différentes valeurs de pH. Il a été montré dans la littérature que la taille des grains est étroitement liée à la composition du bain électrolytique, au potentiel appliqué à l'électrode, à la durée de dépôts et à d'autres paramètres [26, 27]. Correia et al [34], suggèrent que les micrographies résultant de cette technique demeurent impuissantes pour visualiser les recouvrements des centres de croissance des cristallites en premiers stades de nucléation. La figure IV.9 présente une image MEB de la surface d'un dépôt réalisé à -1.20 V à différentes valeurs du pH. Ces images révèlent une surface homogène et continue constituée par des cristallites de taille moyenne de 50 à 80 nm. Pour l'échantillon déposé à un pH 1.4, la morphologie du film Ni est composé des agrégats de petits cristaux avec des diamètres allant de 50 à 100 nm. Nous pouvons remarquer que le substrat n'est pas entièrement couvert par ces agrégats en raison de l'apparition du dégagement d'hydrogène [35, 36]. Lorsque le pH de l'électrolyte monte à 2,4, la surface de l'échantillon est tout à fait différente que celle déposé à pH 1.40. Les films sont composés de cristallites de nickel compact et de grande taille (150-300 nm). Toutefois, lorsque le pH de l'électrolyte augmente vers des valeurs élevées, la taille des cristallites est comprise entre 50-70 nm. Le changement de la morphologie de la surface avec le pH de l'électrolyte peut être expliqué par la réaction de l'évolution de l'hydrogène qui a lieu à la surface de la cathode. Le dégagement d'hydrogène modifie les conditions électrochimiques au voisinage de l'électrode. Cela peut conduire à la formation de cristaux de formes dendritiques. Des études très récentes ont montré que les conditions électrochimiques tels que le pH de surface affecte la morphologie des films métalliques [37].

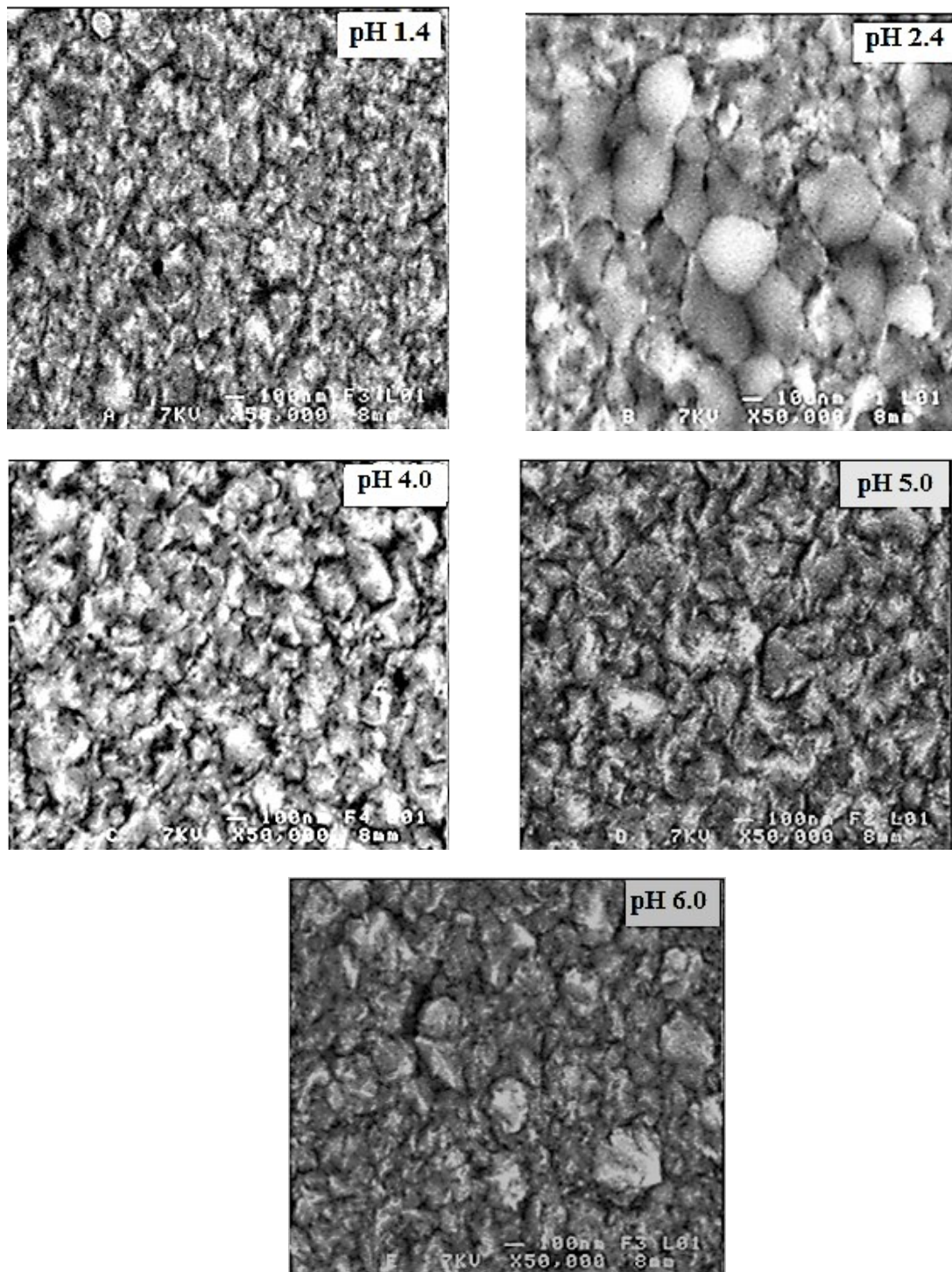


Figure IV.9: Images MEB observées sur la surface de Ni pour différentes valeurs de pH de l'électrolyte.

La figure IV.10 présente les micrographies MEB des couches minces du Ni-Co obtenues à différents pH. La microstructure révèle un état de surface très homogène et des tailles des cristallites uniformes. Ce qui est relative à la bonne cristallisation du système Ni-Co. La zone claire se répartit en petites particules séparées [20].

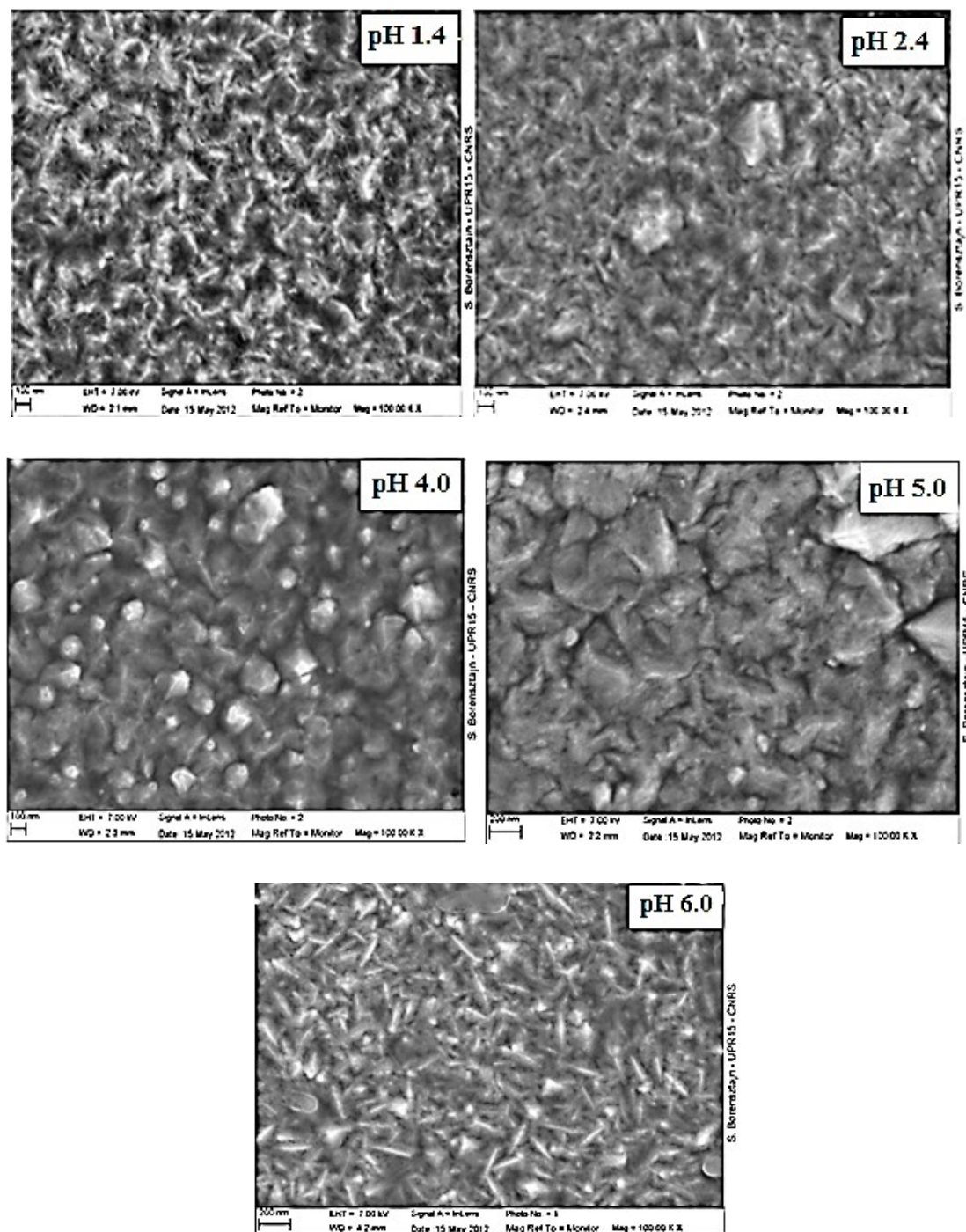


Figure IV.10: Images MEB observées sur la surface de Ni-Co pour différentes valeurs du pH de l'électrolyte.

Un agrandissement de 250000 X de la zone claire (§ Fig.IV.11) confirme la structure nanométrique de notre film. La zone claire (externe) paraît compacte constituant de grains de taille d'environ 50 à 100 nm, se rassemblant sous forme d'îlots séparés par des agrégats de diamètre de l'ordre de 100 nm. La zone foncée (interne) montre une répartition uniforme poreuse de grains plus petits que celles de la zone claire de taille de l'ordre de 25 à 50 nm. L'apparition de deux couches distinctes constituantes du film peut trouver son explication dans la différente manière de germination qui peut être attribuée à son tour à une différence de conductivité entre le substrat et la première sous couche formée par les premiers cristallites déposées directement sur ce substrat qui tendent de s'étaler sur le maximum de surface du substrat en petits agrégats. Par contre les cristallites de la deuxième sous couche tendent plutôt de s'agglomérer en grands agrégats sur la sous couche interne.

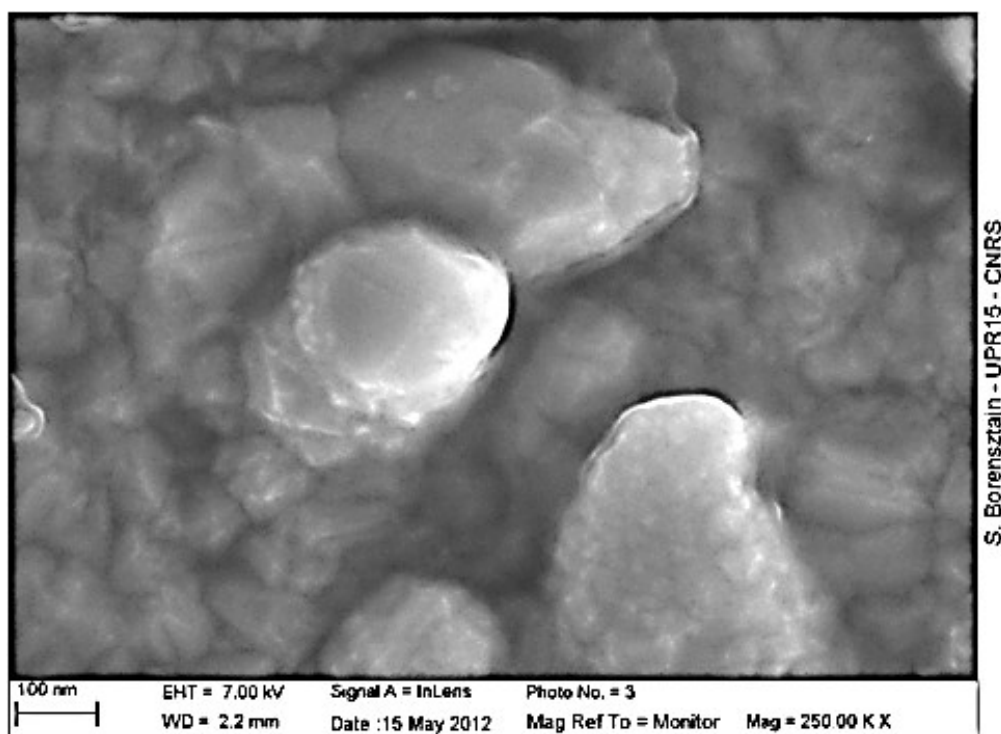


Figure IV.11: Image MEB observée sur la surface de Ni-Co pour un pH de 4.0 de l'électrolyte. (grossissement X 250 K)

La figure IV.12 montre des images du MEB d'alliages Fe -Ni obtenus à partir des bains à différentes valeurs du pH. Nous remarquons que les cristallites sont plus ou moins sphériques et la taille moyenne de ces cristallites augmente lorsque le pH augmente. Ainsi, la structure du dépôt Fe -Ni est fortement influencée par le pH.

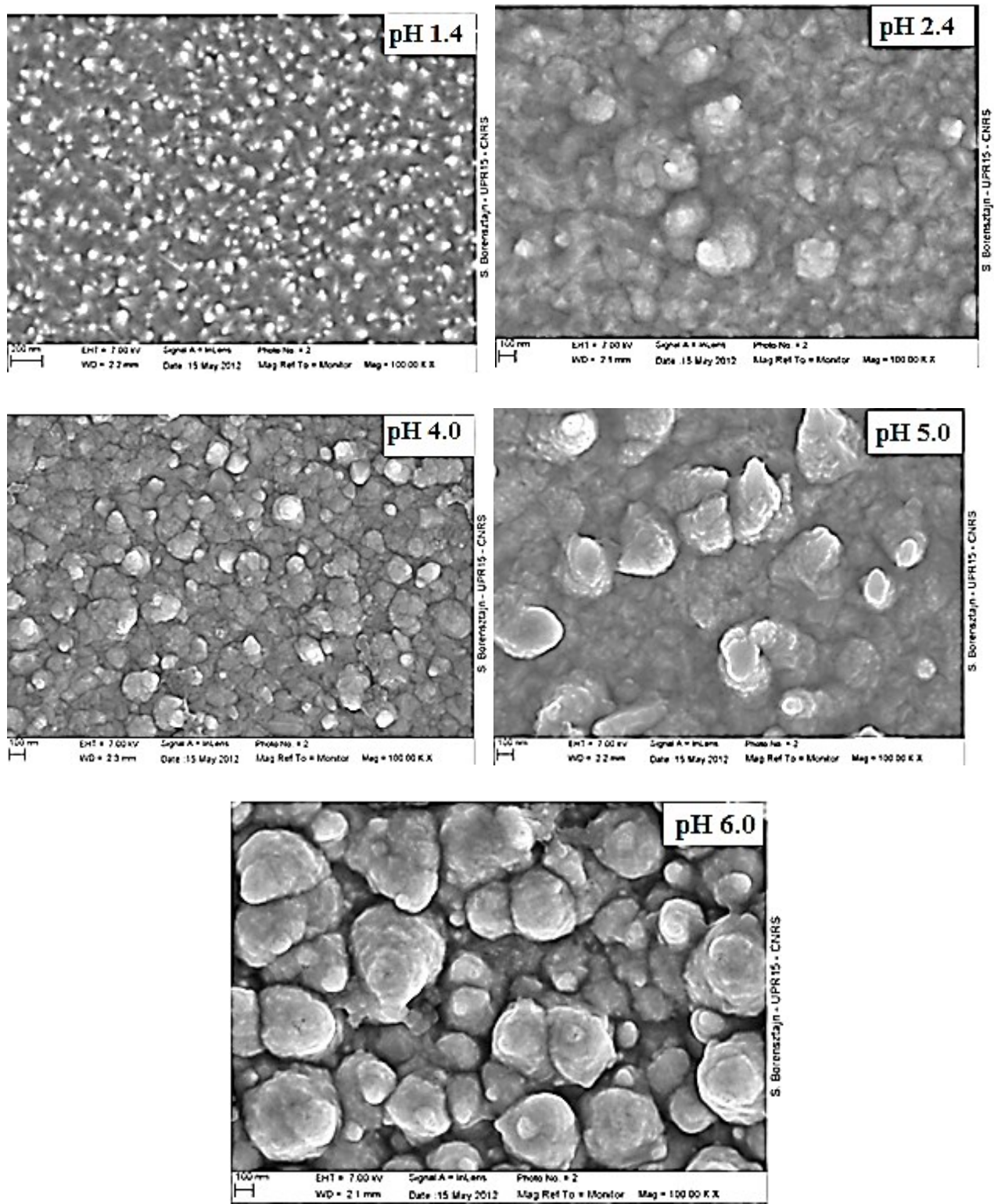


Figure IV.12: Images MEB observées sur la surface de Ni-Fe pour différentes valeurs de pH de l'électrolyte.

Comme les tailles moyennes de grain augmentent avec l'augmentation du pH, la contrainte de dépôt peut être augmentée [38]. Ainsi, la morphologie de l'alliage Ni-Fe est caractérisée par la présence de microfissures. Nous pouvons remarquer sur les micrographies des alliages qu'ils sont fortement influencés par le pH de l'électrolyte. On remarque que lorsque le pH augmente, la surface devient rugueuse avec de gros grains. Les films déposés à pH entre 2.4 et 4.0 sont plus lisses que celle déposées à pH 5.0 et 6.0. Ce changement dans l'état de surface peut être expliqué par l'évolution de l'hydrogène qui est très favorable à pH relativement bas. L'agrandissement de la micrographie réalisée à pH 4.0 indique aussi que la zone claire (§ Fig. IV.13) possède une structure nanométrique. La zone claire (externe) paraît compacte constituant de grains de taille d'environ 50 à 120 nm se rassemblant sous forme d'îlots. La zone foncée (interne) montre une répartition uniforme poreuse de grains plus petits que celles de la zone claire de taille de l'ordre de 30 à 60 nm. Certaines fissures sont visibles, indiquant ainsi la présence de contraintes internes.

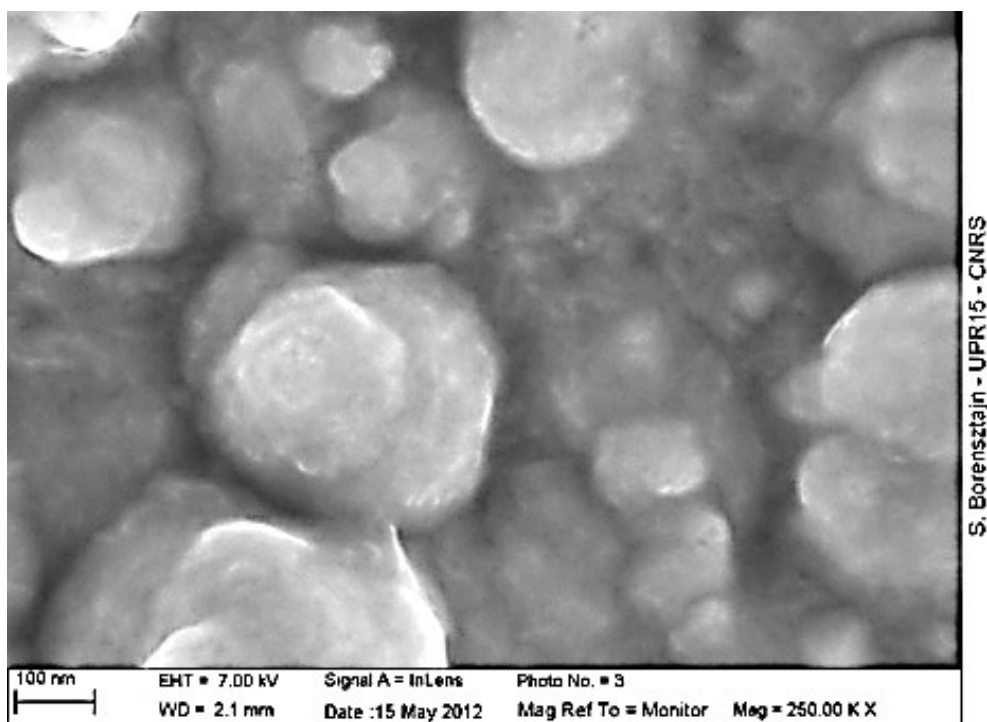


Figure IV.13: Image MEB observée sur la surface de Ni-Fe pour un pH de 4.0 de l'électrolyte. (grossissement X 250 K)

IV.4. Diffraction des rayons des dépôts de Ni, Ni-Co et Ni-Fe

Les diffractogrammes obtenus nous donnent des informations sur les phases cristallographiques de Ni, Ni-Co et Ni-Fe et les orientations cristallines préférentielles des électrodépôts en fonction des conditions d'électrolyse. L'indexation des pics à l'aide des fiches JCPDS permet d'identifier les différentes raies obtenues.

Les diffractogrammes des films minces de Ni déposés à différentes valeurs du pH sont présentés sur la figure IV.14. Pour toutes les valeurs du pH, différents pics observés correspondent aux orientations (200) et (311). Lorsque le pH augmente, l'orientation (111) augmente progressivement. Cela indique clairement que (111) devient l'orientation préférentielle durant la croissance du nickel, cette orientation préférentielle a été observée également pour des films minces de Ni obtenus par des méthodes d'élaboration sous vide [39]. En effet, l'orientation (111) correspond aux plans denses d'une structure cubique à face centrée (cfc). La largeur à mi hauteur (FWHM) de ce pic varie en fonction du pH, ceci implique la variation de la cristallisation avec des tailles différentes. On observe ainsi que le pH du bain affecte fortement la formation des dépôts cristallins [40].

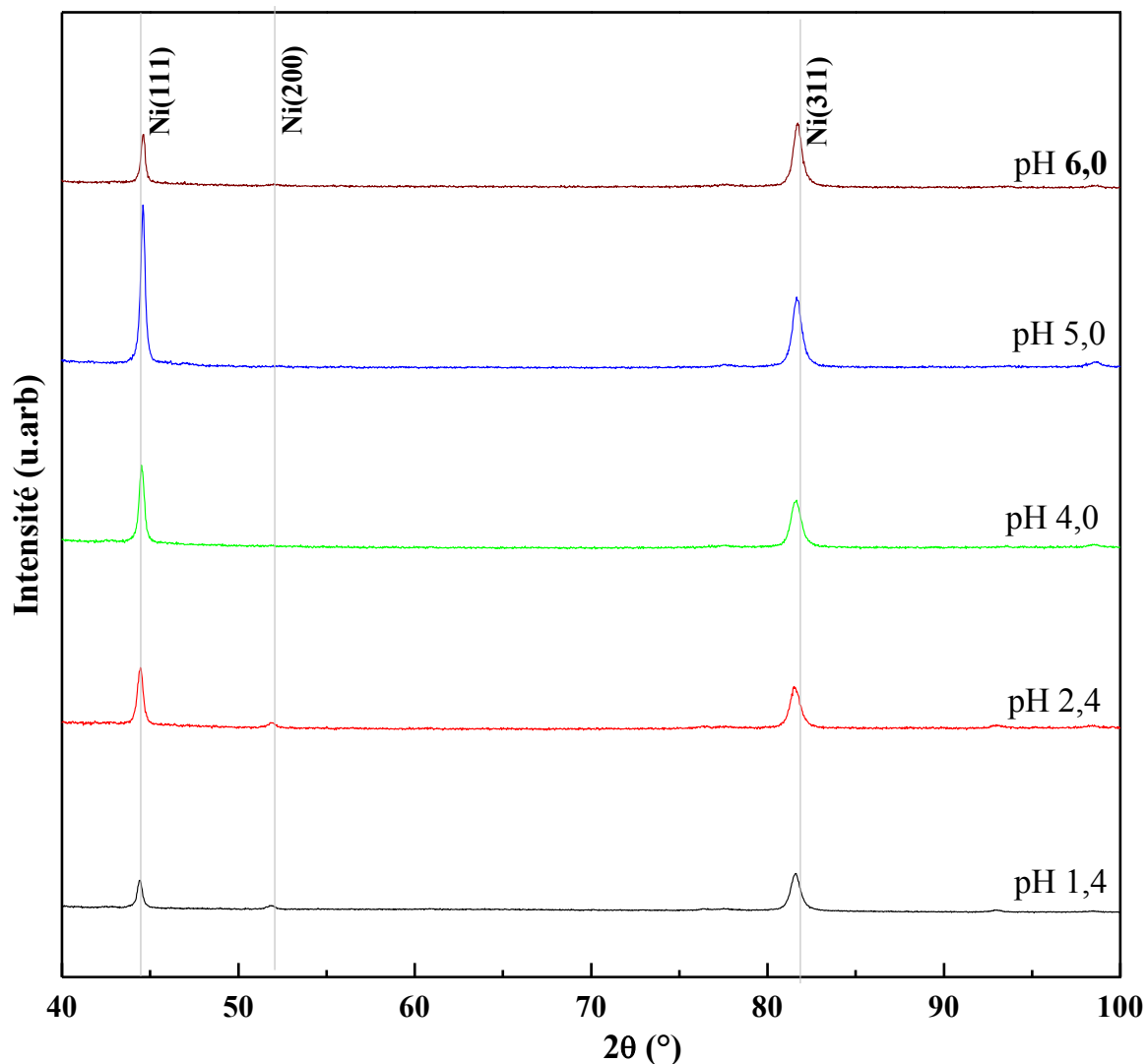


Figure IV.14: Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de couches minces électrodéposées de nickel sur Au(111) à différentes valeurs du pH.

La figure IV.15 présente les diffractogrammes de l'alliage Ni-Co déposé à différentes valeurs du pH. Les spectres montrent clairement l'existence de deux structures différentes, une phase de Co de structure hcp et une phase Ni de structure cfc. En effet deux réflexions très intenses sont observées à $2\theta = 48,80^\circ$ et $55,85^\circ$ correspondant aux orientations (100) et (200) caractéristiques d'une structure cfc. Un pic net situé à $2\theta = 75,85^\circ$ est caractéristique de la phase Co hcp selon l'orientation (110). Plusieurs auteurs ont indiqué la formation des deux phases allotropiques de Co (cfc + hcp) [41-42]. Ils ont montré qu'à partir des bains sulfates, les textures de la phase

hexagonale existent selon l'orientation (110) tandis que celles de la phase cfc existent suivant l'orientation (111). La formation d'une phase au détriment de l'autre est fortement liée aux conditions de l'électrolyse, notamment le pH du milieu électrolytique. En effet, en augmentant le pH, la texture hc est favorisée [43]. Les orientations préférentielles de ces deux textures et leurs stabilités ont été aussi sujet de plusieurs études, que ce soit dans le milieu sulfates ou dans le milieu chlorures [44]. Cependant les dépôts des alliages Ni-Co sont des mélanges de phase cfc et hc, correspondant respectivement aux phases Ni et Co [45].

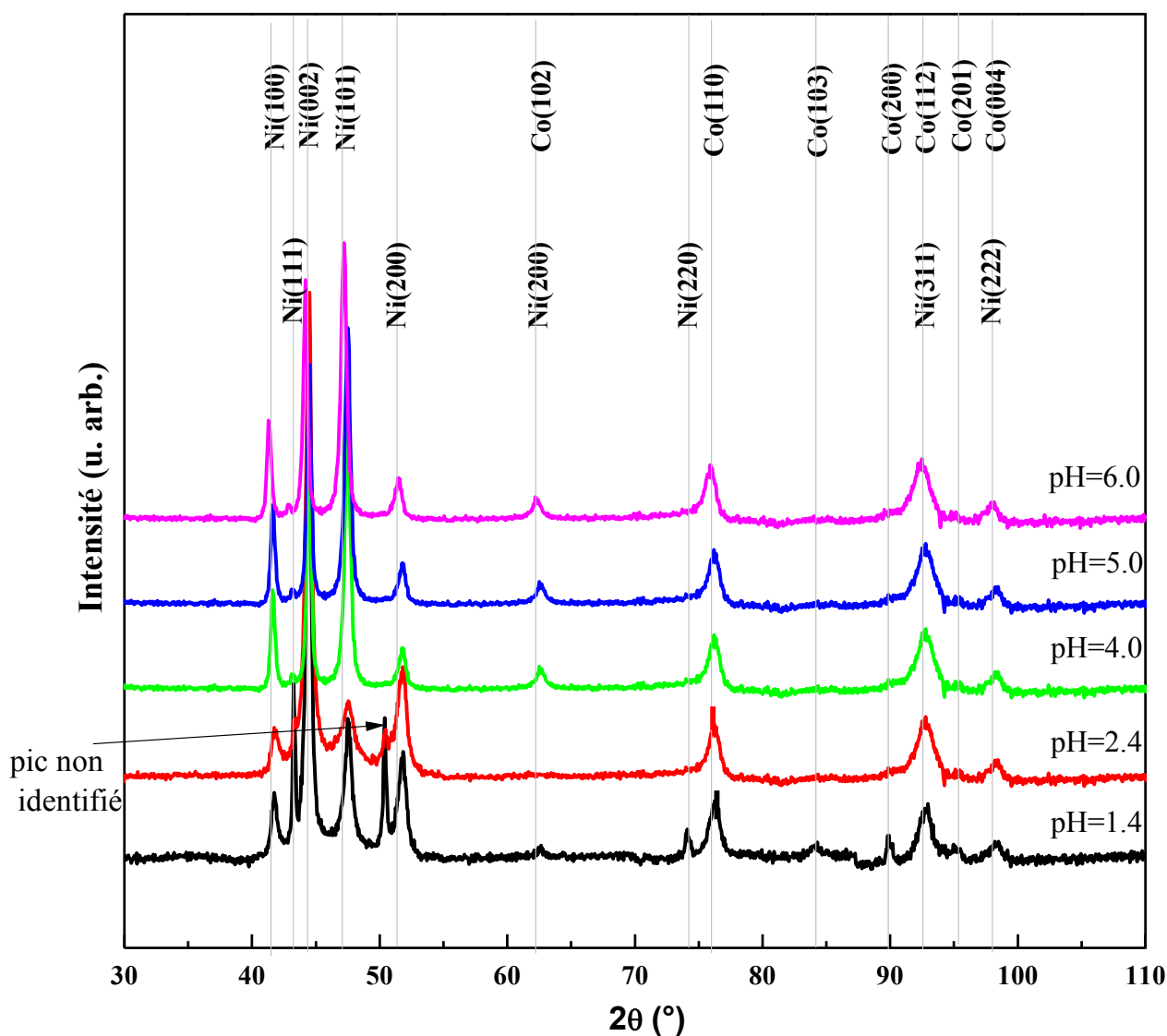


Figure IV.15: Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de couches minces électrodéposées de l'alliage Ni-Co sur Au(111) à différentes valeurs de pH.

Comparativement à celle des films des électrodépôts de Ni-Co, la structure cristalline des films de l'alliage Ni-Fe est assez mal caractérisée. La figure IV.16 présente un diffractogramme réalisé à différentes valeurs du pH, sous régime surpotentiel de -1.2 V. La courbe montre la présence de la raie principale caractéristique de la phase cfc du Nickel à $2\theta = 48.8^\circ$ selon l'orientation (200). Une autre raie caractéristique de la phase cfc d'orientation (220) est située à un angle environ de 77.53° . Il y a également des raies qui manifestent des décalages qui rendent l'identification de la structure assez délicate. Cependant, les travaux de Khan et al. [46, 47], qui concernent l'électrodéposition des films minces des alliages Ni-Fe sur des substrats en aluminium et en alumine montrent que les raies caractéristiques des phases cristallographiques cfc de Ni-Fe sont bien claires sur les spectres DRX.

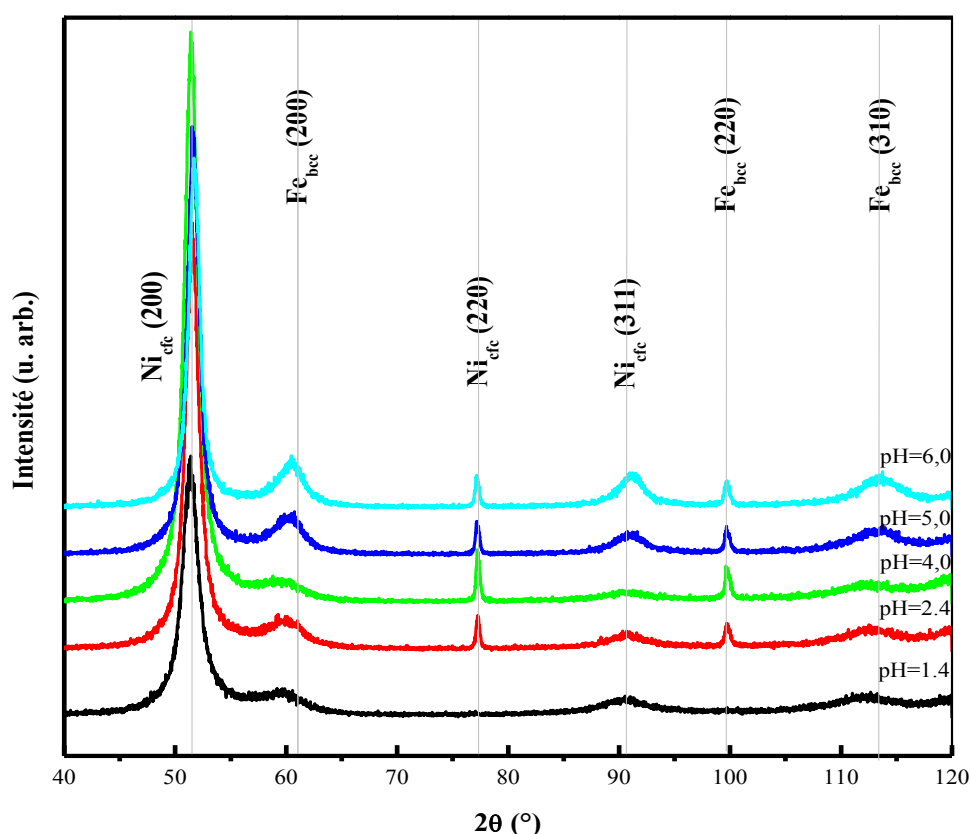


Figure IV.16 : Diffractogrammes de rayons X pour les dépôts de couches minces de l'alliage Ni-Fe sur Au(111) à différentes valeurs de pH.

IV.4.1. Détermination de quelques paramètres structuraux.

Les structures cristallines que nous avons observé pour la plupart des matériaux sont cubiques et hexagonales. Le calcul des paramètres de maille se fait à partir des valeurs des distances

inter-réticulaires d_{hkl} , et des indices de Miller h , k et l . Les relations utilisées sont reportées sur le tableau II.4 suivant :

Tableau IV.4: Relations utilisées pour calculer les paramètres de maille.

Structure cristalline	Relation donnant les paramètres de maille
Cubique	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \Rightarrow a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ [IV-33]
Hexagonale	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + hkl)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Rightarrow a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}$ [IV-34]
	$c = 2\sqrt{\frac{2}{3}} a$ [IV-35]

Avec d : distance interréticulaire, (h, k, l) : les plans inter-réticulaires, a : l'arête du cube (cfc), ou les arêtes de la base hexagonale (hc), c : la hauteur du prisme.

La taille moyenne des cristallites, est déterminée à partir de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction. Les causes les plus importantes, produisant l'élargissement des raies de diffraction des rayons X sont les tailles des cristallites, les imperfections et les défauts de la couche mince ou du matériau. Ainsi la détermination de la taille moyenne des cristallites, est d'autant plus précise que le taux de présence de ces imperfections dans l'échantillon est limité. La méthode de calcul de la taille des cristallites a été établie par Klug et Alexander [48] se basant sur la relation de Scherrer [49].

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [IV-36]$$

Où : D est la taille des cristallites, λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, $\Delta(2\theta) = \beta$ est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et θ_B est la position du pic de Bragg considéré. Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

Le tableau IV.5 présente les différents paramètres structuraux de maille obtenus à partir de l'analyse des diffractogrammes des dépôts. Nous constatons que la taille des cristallites augmente en fonction du pH pour tous les dépôts. L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches JCPDC– Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

La diffraction des rayons X permet également de déterminer l'orientation des cristaux des couches et ainsi de déterminer les directions privilégiées de croissance. Le calcul des coefficients de texture des différents pics s'effectue ensuite à l'aide de la formule suivante [50]

$$CT_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{N^{-1} \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}} \quad [V-37]$$

Avec : $CT_{(hkl)}$: coefficient de texture de la raie (hkl). $I_{(hkl)}$: intensité de la raie (hkl), I_0 : intensité de la raie (hkl), N : nombre de pics considérés.

Plusieurs auteurs [51-53] ont montré que, les textures de la phase hexagonale existent selon l'orientation (110) tandis que celles de la phase cfc existent suivant l'orientation (111). La formation d'une phase au détriment de l'autre est fortement liée aux conditions de l'électrolyse, notamment le pH du milieu électrolytique.

Tableau IV.5: Comparatif des différentes paramètres structuraux des dépôts de nickel réalisés à différentes valeurs du pH

pH	Paramètres de maille (Å)			Taille des cristallites (nm)			Coefficient de texture								
	Ni	Ni-Co	Ni-Fe	Ni	Ni-Co	Ni-Fe	CT (111)			CT(200)			CT(220)		
							Ni	Ni-Co	Ni-Fe	Ni	Ni-Co	Ni-Fe	Ni	Ni-Co	Ni-Fe
1.4	2.039	2.350	3.576	98	49	54	2.19	2.08	1.68	0.42	0.11	1.52	0.37	0.15	1.44
2.4	2.038	2.356	3.574	49	52	64	0.65	1.65	1.52	1.67	0.14	1.45	0.68	0.18	1.32
4.0	2.035	2.353	3.572	75	68	75	0.86	1.41	0.98	1.52	0.24	1.45	0.61	0.21	1.25
5.0	2.032	2.352	3.571	153	162	168	0.82	0.87	0.95	1.53	0.51	1.20	0.64	0.25	1.10
6.0	2.031	2.351	3.571	153	164	169	0.60	0.52	0.64	1.89	0.52	1.05	0.50	0.31	0.8

IV.5. Mesures magnétiques

Nous avons étudié l'effet du pH sur les courbes d'aimantations du nickel. La figure IV.17 présente les courbes d'hystérésis des échantillons de couches minces de nickel. Les mesures ont été réalisées à la température de la pièce. Effectivement les principaux paramètres magnétiques obtenus à partir des cycles d'hystérésis correspondant aux échantillons, nous permettent de constater une faible coercivité pour les trois valeurs de pH (environ 37 , 52 et 82 Oe pour des valeurs de pH égal à 1,4 , 2,4 , et 6 respectivement). Par contre, une coercivité H_c relativement élevée a été observée pour des valeurs de pH moyennes (4,0 et 5,0). La réduction de l'aimantation à saturation correspondant aux petits cristallites a été attribuée principalement à l'effet de l'interface-surface sur les limites des cristallites. Ces résultats montrent que les propriétés magnétiques peuvent être liées à la différence de taille des cristallites et de l'épaisseur du dépôt. Beaucoup de travaux menés sur les films de Ni ont montré que la coercivité H_c décroît avec la taille des cristallites dans la plage de 10 à 100 nm [54-56]. L'augmentation de l'aimantation à saturation (M_s) avec le pH du bain est expliquée en terme de formes des cristallites comme nous l'avons montré par les images MEB (§ Fig. IV9).

Tableau IV.6 : Paramètres magnétiques obtenue sur les dépôts de nickel à différentes valeurs du pH.

pH	H_c (Oe)	M_s (μ emu.cm⁻²)	Mr/Ms
1.4	37	9	0.420
2.4	52	17	0.256
4.0	124	5	0.350
5.0	157	4	0.381
6.0	82	10	0.362

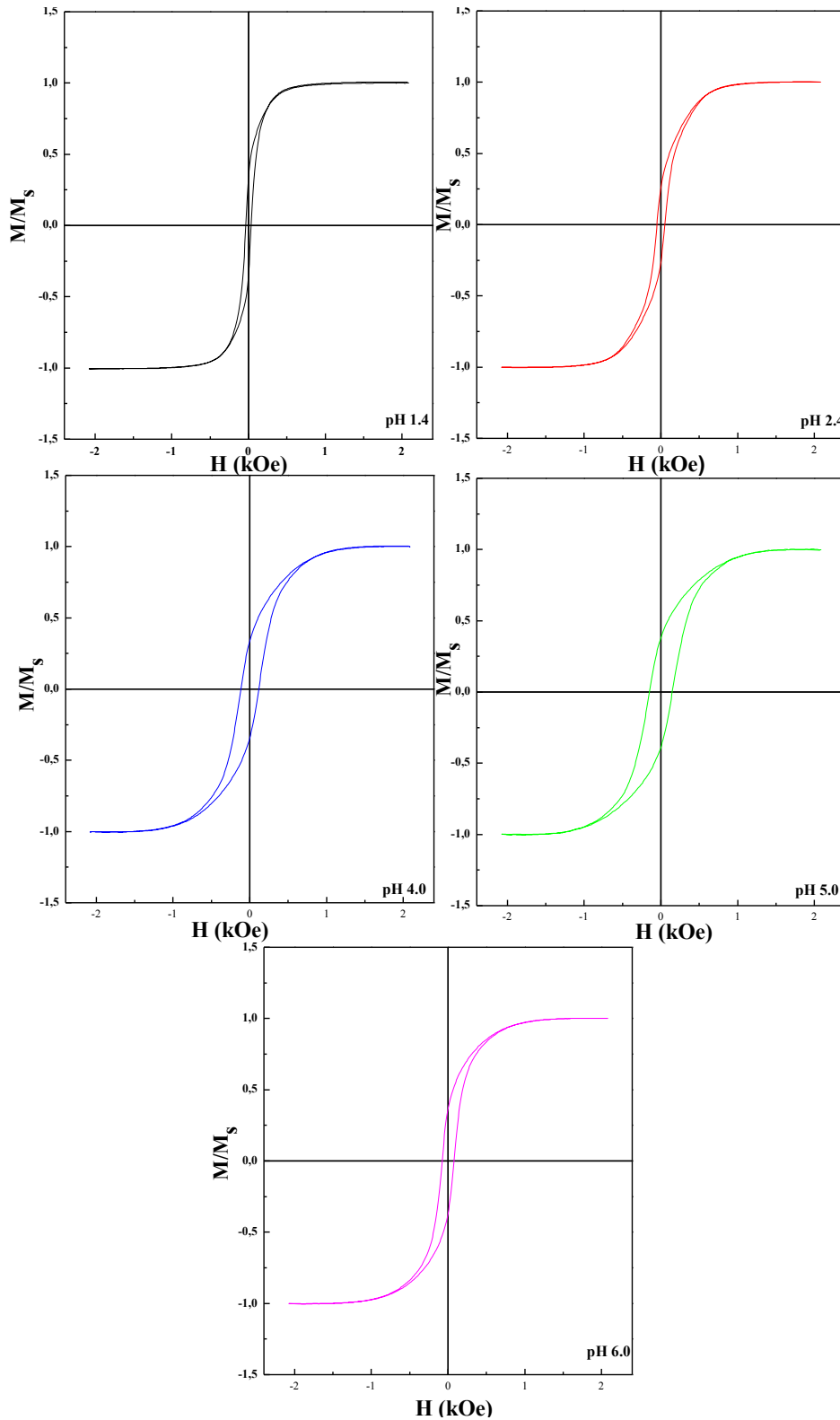


Figure IV.17: Cycles d'hystérésis mesurés à 300 K pour les couches minces électrodéposées de Ni à différentes valeurs du pH. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement aux plans des couches et l'aimantation a été normalisée à l'aimantation à saturation par rapport au champ maximum appliqué.

IV.6. Conclusion

D'après les études de caractérisation que nous avons effectuées sur les dépôts de nickel et des alliages Ni-Co et Ni-Fe, il est clair que le pH est un facteur très important. La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que la réduction des différents métaux passe par l'intermédiaire d'espèces adsorbées. L'adsorption de ces espèces à la surface de la cathode réduit la surface électroactive. Il existe une compétition entre les espèces adsorbées. La réduction de l'aire électroactive par adsorption à l'interface des espèces NiOH^+ , ce qui justifie la diminution de la surface par ces espèces et diminution de la capacité de la double couche électrique. Nous pouvons constater que le pH modifie sensiblement la composition des alliages. Ceci traduit que le pH a un effet direct sur la composition des alliages. Pour l'alliage Ni-Co, les résultats obtenus en fonction du pH montrent que la teneur en cobalt augmente alors que celle du nickel diminue dans les films. En effet, pour de telles valeurs, cette diminution peut être expliquée par la réaction de réduction du proton H^+ .

La technique de la microscopie électronique (MEB) nous a permis de conclure que la morphologie des films de Ni, Ni-Co et Ni-Fe est influencée considérablement par le pH. Les images MEB révèlent une surface homogène et continue, constituée par des cristallites de taille moyenne. Le substrat n'est pas entièrement recouvert en raison de l'évolution de l'hydrogène. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation du pH.

L'étude structurale par DRX des films minces de Ni nous a permis d'observer une phase cfc selon l'orientation (111). La caractérisation structurale des dépôts de Ni-Co a révélé que le matériau Ni-Co se texture préférentiellement selon la direction (111). Des pics correspondant à Ni-Fe ont été également observés. L'examen morphologique du dépôt a montré un bon état de surface et des tailles de cristallites uniformes.

L'étude par magnétométrie AGFM nous a permis de constater que les courbes d'aimantation de Ni changent en fonction du pH et que les formes des courbes d'hystérésis peuvent être liées à la taille des cristallites et à l'épaisseur des dépôts.

IV.7. Références bibliographiques.

- [1] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, 1978.
- [2] E.A. Dalchiele, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, Mat. Solar 70 (2001) 245.
- [3] W. Plieth, J. Soli. Stat. Electrochem. 8 (2004) 338.
- [4] B. C. Baker , A. C. West, J. Electrochem. Soc, 144 (1997) 169
- [5] K. Y. Sasaki , J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc, 147 (2000) 189.
- [6] J. Vaes, J. Fransaer , J. Celis, J. Electrochem. Soc, 147 (2000) 3718.
- [7] M.I. Jeffrey, W.L. Choo, P.L. Breuer, Miner. Eng. 13 (2000) 1231.
- [8] Ebrahimi F, Boume GR, Kelly MS, Mathews , Nano.Mat. 11 (1999) 343.
- [9] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, H.A. Ramazaniyan, J. Appl. Phys, 83 (2) (1998) 1049.
- [10] B.N. Pawar, S.R. Jadkar, M.G. Takwale, J. Phys. Chem. Solid, 66(10) (2005) 1779.
- [11] L. Giuliani , M. Lazzari, Electrochimica Metallorum, 3 (1968) 45.
- [12] E. Gomez, R. Pollina , E. Valles, J. Electroanal. Chem. 386 (1995) 45.
- [13] J. Ji, W.C. Cooper, D.B. Dreisinger , E. Peters, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 642.
- [14] B. E Conway, Electrochemical Supercapacitors: Scientific, Fundamentals, and Technological Applications, Kluwer, New York (1999).
- [15] H. Dahms , I. M. Croll, J. Electrochem. Soc, 112 (1965) 771.
- [16] R. Ichino, C. Cachet , R. Wiart, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 556.
- [17]. R. Ichino, M. Okido , T. Oki, First International Conference on 'Processing Materials for Properties', TMS (1993) 593.
- [18] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, Electrochim. Acta, 52 (2007) 8144.
- [19] S. Hessami, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 3611.
- [20] D. Gangasingh , J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc, 138 (1991) 3605.
- [21] A. Zhou, N. Xie, J. Colloid Interface Sci. 220 (1999) 281.
- [22] O.E Barcia, O.R Mattos, Electrochim. Acta 35 (10) (1990) 1601.
- [23] G.GO Cordeiro, O.E Barcia, O.R Mattos, Electrochim. Acta. 38 (2-3) (1993) 319.
- [24] R. náková R, A. Vering, G. Talian, I, Thin Solid Films, 45 (2008) 516.
- [25] D.R. Gabe, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 908.
- [26] Ph. Vermeiren, R. Leysen, H. Vandendorre, Electrochim. Acta 30 (1985) 1253.
- [27] I. Epelboin, M. Ksouri , R. Wiart, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1206.
- [28] M. Matlosz, J. Electrochem. Soc, 140 (1993) 2272.
- [29] B.C. Baker , A.C. West, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 164.

- [30] J. Ross MacDonald, Édition John Wiley & Sons Ltd., 1987, ISBN 978-0-471-83122-8 : Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems.
- [31] BioLogic Science Instrument, Application note # 14 : Zfit and equivalent electrical circuits.
- [32] R. Küngas, I. Kivi, K. Lust, G. Nurk, E. Lust, J. Electroanal. Chem, 629 (2009) 94.
- [33] J. Ross Macdonald : impedance Spectroscopy, Annals of Biomedical Engineering, 20 (1992) 289.
- [34] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Electrochim. Acta 45 (2000) 1733 .
- [35] T. Watanabe, Nano Plating, Els. Sci.29 (2004) 3444.
- [36] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, J. Electrochem.Soc. 153 (2006) C502
- [37] N.D. Nikolic, K.I. Popov, Lj.J. Pavlovic, M.G. Pavlovic, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 560.
- [38] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, J. Electrochem.Soc. 153 (2006) C502
- [39] N.D. Nikolic, K.I. Popov, Lj.J. Pavlovic, M.G. Pavlovic, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 560.
- [40] S.U. Jen, C.M. Chung, J. Vac. Sci. Technol. 19A (2001) 223.
- [41] H.S. Karayianni, G.S. Patermarakis, J.C. Papaioannou, Mater.Lett. 53 (2002) 91.
- [42] H. Zhao, L. Liu, J. Zhu, Y. Tang, , Mater Lett 61 (2007)1605.
- [43] E.Gomez, S.Pane, X.Alcobe, E.Valles, Electrochim. Acta 51 (2006) 5703.
- [44] N.V.Myung, D.Y.Park, M.Schwartz, K.Nobe, H.Yang, C.K.Yang, J.W.Judy : Electrochem. Soc .Soci 6(2000) 29.
- [45] N.V.Myung,K.Kobe, J. Electrochem. Soc, 148 (2001) C136.
- [46] H.R. Khan, K. Petrikowski, J. Magn. Magn. Mater. 249 (2002) 458.
- [47] H.R. Khan, K. Petrikowski, Mat. Sci. Eng. C, 19 (2002) 345.
- [48] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 1974; second ed., Willey, New York, pp. 757-760.
- [49] B. D. Cullity, Elements of X-rays Diffraction, 2nd edn. (Addison-Wesley, London, (1978) 102
- [50] E.A. Dalchiale, P. Giorgi, R.E. Marotti, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, R. Ayouci, D. Leinen, Sol. Energ. Mat. Sol. C, 70 (2001) 245.
- [51] G.B. Han, R.W. Gao, S.S. Yan, H.Q. Liu, S. Fu, W.C. Feng, W. Li, X.M. Li, J. Magn. Magn. Mater. 6 (2004) 281.
- [52] M.K. Griffiths, J.E.L. Bishop, J.M. Tucker, H.A. Davies, J. Magn. Magn. Mater., 49 (1999) 183.
- [53] G. Herzer, IEEE. Trans. Magn. 26 (1990) 1397.
- [54] G.B. Han, R.W. Gao, S.S. Yan, H.Q. Liu, S. Fu, W.C. Feng, W. Li, X.M. Li, J. Magn. Magn. Mater. 6 (2004) 281.

[55] 30. M.K. Griffiths, J.E.L. Bishop, J.M. Tucker, H.A. Davies, *J. Magn. Magn. Mater.* 49 (1999) 183.

[56] 32. T. Schrefl, J. Fidler, H. Kronmuller, *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 6100.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont permis de mettre en avant les possibilités offertes par la technique in situ de la microgravimétrie couplée aux méthodes électrochimiques pour expliquer le mécanisme de l'électrodéposition des métaux et des alliages.

Dans un premier temps, l'électrodépôt de nickel et de ces deux alliages nickel-cobalt et nickel fer ont été étudié en milieu aqueux chlorures. L'analyse de la chimie des solutions montre que l'électrolyte à base de sels de Ni(II), Co(II) et Fe(II) est stable en deçà d'un pH de 2,2 en présence d'ions chlorure. Suivant l'électrolyte, différents complexes prédominent.

L'étude voltammétrique des électrolytes ne contenant qu'un seul ion métallique actif montre des traits caractéristiques de chaque couple redox ion/métal. Le dépôt est effectué en mode potentiostatique. L'étude voltammétrique des électrolytes contenant deux ions métalliques, Ni(II) et M(II) (M = Co ou Fe), montre également la présence de pics de réoxydation caractéristiques de la phase déposée, ce qui est confirmé par une étude par diffraction de rayons X des électrodépôts.

L'étude voltampérométrique couplée à la microgravimétrie de la cinétique du dépôt de système Ni-Co et Ni-Fe a permis de discerner les différentes étapes réactionnelles mises en jeu lors de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Co et Ni-Fe. De plus, elle nous a permis de remonter aux potentiels réels des dépôts. L'analyse des mécanismes de dépôt de nos film a été réalisée en terme de masse moléculaire équivalente et d'après les différents résultats obtenus, nous sommes arrivés à la conclusion que le dépôt du Ni, Ni-Co et Ni-Co passe par des étapes intermédiaires et l'adsorption d'espèces électroactives est une étapes limitante du processus de dépôt. La caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que la réduction des différents métaux passe par l'intermédiaire d'espèces adsorbées. L'adsorption de ces espèces à la surface de la cathode réduit la surface électroactive. Il existe une compétitivité entre les espèces adsorbées. La réduction de l'aire électroactive par adsorption à l'interface des espèces NiOH^+ ce qui justifie la diminution de la surface par ces espèces et diminution de la capacité de la double couche électrique. D'après les études de caractérisation que nous avons effectué sur les dépôts de nickel et des alliages nickel-cobalt et et nickel-fer, il est claire que le pH est un facteur très important. En effet, les espèces de NiOH^+ qui occupent les sites actifs, peuvent empêcher tout transfert électronique, c'est à dire réduire effectivement la surface électroactive. Ces résultats sont conformes à l'hypothèse concernant le blocage des sites actifs par l'espèce adsorbé. L'induction de la boucle qui est attribuée à l'adsorption de NiOH^+ diminue lorsque le pH augmente. En effet, conformément à ce qui est présenté dans la littérature, la partie inductive des diagrammes d'impédances est attribuée dans ce cas à des phénomènes d'adsorption/désorption au niveau des perturbations de la couche déposée. D'après les analyses par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), nous avons

pu constater que le pH modifie sensiblement la composition des alliages. Ceci traduit que le pH a un effet direct sur la composition des alliages. Pour l'alliage Ni-Co, les résultats obtenus en fonction du pH montrent que la teneur en cobalt augmente alors que celle du nickel diminue dans les alliages. En effet, pour de telles valeurs, cette diminution peut être expliquée par la réaction de réduction du proton H^+ . La technique de la microscopie électronique nous a permis de conclure que la morphologie des films de Ni, Ni-Co et Ni-Fe est influencée par le pH. Les images MEB révèlent une surface homogène et continue constituée par des cristallites de taille moyenne. Le substrat n'est pas entièrement recouvert en raison de l'évolution de l'hydrogène. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation du pH. D'après les diffractogrammes réalisés sur les différents dépôts, nous remarquons que lorsque le pH augmente, l'orientation (111) augmente progressivement. Cela indique que Ni(111) devient l'orientation préférentielle durant la croissance du nickel. Les paramètres de maille diminuent lorsque le pH augmente. On voit que le pH du bain affecte fortement la formation de films cristallins. Les dépôts des alliages Ni-Co sont des mélanges de phase cfc et hc. D'après les images de la microscopie électronique à balayage, il est clair que la surface du substrat n'est pas entièrement recouverte de dépôt en raison de l'apparition du dégagement d'hydrogène. Le dégagement d'hydrogène modifie les conditions électrochimiques au voisinage de l'électrode. Cela peut conduire à la formation de cristaux de formes dendritiques. L'étude des films minces de Ni par la magnétométrie à gradient de champ (AGFM) nous a permis de montrer que les propriétés magnétiques peuvent être liées à la différence des tailles et de l'épaisseur du dépôt et que l'augmentation de l'aimantation à saturation (M_s) avec le pH du bain est expliquée en termes de formes de cristallites comme montré dans les images MEB.

Publications

- 1.** M. Boubatra, A. Azizi, G. Schmerber A. Dinia, J Mater Sci: Mater Electron 22 (2011) 1804.
- 2.** Mustapha. Boubatra, Amor. Azizi, Guy. Schmerber, Aziz. Dinia, Ionics 18 (2012) 425.
- 3.** M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, M. Boubatra, A. Kahoul, Mater. Chem. Phys.122 (2010) 449.
- 4.** M. R. Khelladi, L. Mentar, M. Boubatra, A. Azizi, Mater. Lett. 67 (2012) 331.