

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
**UNIVERSITE DE BATNA**



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
MAGISTER EN PHYSIQUE

Option

Physique des Matériaux Métalliques et Semi-conducteurs

Présenté par

M. Mosbah DAAMOUCHE

*Mise au point d'une technique d'élaboration des  
couches minces métalliques par voie  
électrochimique*

Soutenue le 24/01/2009

devant le jury composé de :

BELGACEM BOUZIDA Aïssa	Pr.	Président	U. Batna
MESSAADI Saci	M.C.	Rapporteur	U. Batna
FENINECHE Nour Eddine	M.C.	Examineur	U. Belfort (FRANCE)
BENOUDJIT Azeddine	Pr.	Examineur	U. Batna
AÏDA Mohamed Salah	Pr.	Examineur	U. Constantine
MEDOUER Hadria	M.C.	Examineur	U. Batna

## **Remerciements**

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

*Je tiens à remercier Monsieur, Saci MESSAADI, Maître de conférences à l'université de Batna de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche « Couches minces métalliques du LEPCM », et d'avoir dirigé mon travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et sa disponibilité ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie Monsieur, Aissa Belgacem Bouzida, Professeur à l'université de Batna, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie aussi Monsieur Nour Eddine FENINECHE, Maître de conférences à l'université de Belfort (France), d'avoir accepté de faire partie de ce jury de soutenance.*

*Je remercie Monsieur, Azeddine BENOUDJIT, Professeur à l'université de Batna, d'avoir accepté de faire partie de ce jury de soutenance.*

*Je remercie Monsieur, Aida Mohamed Salah Professeur à l'université de Constantine de bien vouloir juger mon travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Mme Hadria Medouer Maître de conférences à l'université de Batna de bien vouloir faire partie de ce jury.*

*Que Melle Kafia Oulmi du département de chimie, et Mr Belkhir Said et Mr Moussa Aouf du département de mécanique de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université de Batna veuillent bien trouver ici mes sincères remerciements pour leur précieux, conseils recommandations et leur aide discrète.*

# **Table des matières et Symboles**

## Introduction générale

### Chapitre I. – Généralités sur les couches minces

1.1 Structure de la matière.....	1
1.1.1 Etat morphe et état cristallin.....	2
1.2 Techniques expérimentales permettant l'élaboration des couches minces .....	6
1.2.1 La pulvérisation cathodique.....	7
1.2.2 L'évaporation thermique.....	7
1.2.3 Dépôt par CVD.....	8
1.2.4 Dépôt par voie sol-gel.....	8
1.2.5 Dépôt par ablation laser.....	9
1.2.6 Dépôt par voie électrochimique.....	9
1.3 Notion de couche mince .....	11
1.3.1 Mesure de l'épaisseur .....	12
1.3.2 Détermination de la structure.....	13
1.3.3 Morphologie d'une couche mince.....	13
1.3.4 Composition.....	13
1.4 Propriétés électriques et magnétiques.....	14
1.4.1 Propriétés électriques.....	14
1.4.2 Propriétés magnétiques.....	18

### Chapitre II- Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des dépôts électrochimiques

2.1 Processus de charge et intégration au réseau cristallin .....	24
2.1.1 Anciennes théories .....	25
2.1.2 Théories actuelles .....	25
2.2 Processus mis en jeu lors de l'électrodéposition .....	26
2.2.1 Loi de Faraday.....	26
2.2.2 Equation de Cottrell .....	27
2.2.3 Equation de Butler- Volmer.....	27
2.2.4 Equation de Nernst.....	29
2.2.5 Equations régissant le transfert de masse.....	30
2.2.5.1 Equation de Nernst-Planck.....	31
2.2.5.2 Lois de Fick pour la diffusion.....	32
2.2.6 La double couche.....	36
2.2.6.1 Modèle de HELMHOLTZ.....	36
2.2.6.2 Théorie de GOUY – CHAPMAN.....	36

2.2.6.3 Théorie de Stern.....	38
2.2.7 Tension d'électrolyse.....	40
2.2.8 Equation de Tafel.....	42

### Chapitre III- Logiciel PowerSUITE

3.1 Bases de données .....	45
3.2 Création d'un essai commandes.....	46
3.2.1 Fenêtre « Cell Definition ».....	47
3.2.2 Fenêtre « Scan Definition » et « Prescan definition ».....	48
3.3 Sauvegarde de la méthode comme modèle, suppression d'une méthode et modification d'une paramètre.....	50
3.4 Propriétés des graphes.....	51
3.5 Outils pour les graphes.....	53
3.6 Analyse de pic, calculs fits .....	57
3.7 Exportations de données et de graphes Exportation en texte .....	58
3.7.1 Exportation de la liste des points mesurés de la fenêtre du graphe.....	59
3.7.2 Exportation des points et du graphes.....	59
3.8 Enchaînement de méthodes et commande Autoexecute.....	59
3.9 Importation de données.....	60
3.10 Solution graphique par Power SUITE.....	61

### Chapitre IV- Techniques électrochimiques

4.1 La chronopotentiométrie.....	63
4.2 Chronoampérométrie.....	64
4.3 Chronocoulométrie.....	65
4.3.1 Mesure de charge.....	67
4.4 La voltamétrie.....	68
4.4.1 Voltamétrie cyclique.....	70
4.4.2 Voltamétrie à impulsion différentielle.....	71
4.4.3 Voltamétrie à onde carrée.....	73
4.4.4 Voltamétrie en redissolution anodique.....	73

### Chapitre V: Mise au point d'une technique d'élaboration des alliages de Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>

5.1 Instruments utilisées lors d'un dépôt électrochimique.....	75
5.1.1 Potentiostat et Galvanostat.....	76
5.1.2 Cellule électrochimique type.....	76

---

5.1.3	Types d'électrodes.....	77
5.2	Electrolyte.....	78
5.3	Traitement chimique et (ou) mécanique des électrodes.....	78
5.3.1	Traitements préliminaires.....	78
5.3.2	Traitements particuliers.....	79
5.4	Polarisation des électrodes.....	79
5.5	Condition expérimentales permettant l'élaboration des alliages de Ni-Fe.....	81
5.5.1	Dispositif expérimental.....	81
5.5.2	Préparation de l'électrolyte et des électrodes.....	83
5.5.3	Description d'une manipulation type d'une manipulation de chronoampérométrie.....	85
5.5.4	Elaboration des alliages métalliques Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> par techniques différents.....	92
5.5.4.1	Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> élaborés par chronopotentiométrie.....	92
5.5.4.2	Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> élaborés par chronoampérométrie.....	97
	<b>Conclusion générale</b> .....	99
	<b>Bibliographies</b> .....	101
	<b>Annexes</b> .....	103

symbole	signification
<i>cc</i>	cubique centré
<i>cfc</i>	Cubique à faces centrées
<i>hc</i>	Hexagonale compacte
$N_c$	Nombre de coordination
CVD	Chemical Vopour Deposition
HTCVD	High Temperature Chemical Vapour Deposition
LTCVD	Low Temperature Chemical Vapour Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
MOCVD	Metal Organics Chemical Vapour Deposition
MEB	Microscope Electronique à Balayage
XPS	Xray Photoelectron Spectroscopy
EPM	Electron Probe Microanalysis
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
RBS	Rutherford BackScattering
CC	Chrocoulométrie
CA	Chronoamperométrie
CP ou CE	Chronopotentiométrie
CV	Voltamétrie Cyclique
LSV	Voltamétrie à Balayage Linéaire
DPV	Voltamétrie à Impulsion Différentielle
SWV	Voltamétrie à Onde carrée
ET ou WE	Electrode de Travail
ER	Electrode de référence
EA	Electrode Auxiliaire
HMDE	Hanging Mercury Drop Electrode
MFE	Mercury Film Electrode
ECS	Electrode au Calomel Saturée
$r$	résistance électrique
$r_i$	résistance électrique idéal
$r_r$	résistance électrique résiduelle
$\rho$	résistivité
$\rho_i$	résistivité idéale
$\rho_r$	résistivité résiduelle
$\lambda_0$	le libre parcours moyen des électrons
P	coefficient de relaxation
$\tau$	temps de relaxation
$\tau_0$	temps de transition en chronopotentiométrie
$\tau$	pourcentage ionique %
$m_l$	moment de spin
$l$	moment cinétique orbital
$\mu_B$	magnéton de Bohr
$m_s$	moment orbital
$\mu_s$	perméabilité magnétique dans le vide
$\chi_v$	susceptibilité magnétique volumique
$I$	polarisation magnétique

symbole	signification
S	le spin
H	champ magnétique
H <sub>A</sub>	champ magnétique appliqué
H <sub>C</sub>	champ coercitif
M	aimantation
M <sub>S</sub>	aimantation à saturation
M <sub>R</sub>	aimantation rémanente
O	forme oxydée du système $O + e^- \Leftrightarrow R$
R	forme réduite du système $O + e^- \Leftrightarrow R$
	constante des gaz
Q	charge électrique
F	constante de faraday
i	courant
i <sub>c</sub>	courant cathodique
i <sub>a</sub>	courant anodique
A	surface
C <sub>j</sub> (x,t)	concentration de l'espèce j à la distance x et au temps t
D <sub>j</sub>	coefficient de diffusion de l'espèce j
k <sub>R</sub>	constante de vitesse de réaction réduction
k <sub>O</sub>	constante de vitesse d'oxydation
k <sup>0</sup>	constante de vitesse d'équilibre
E	potentiel d'une électrode
E <sub>eq</sub>	potentiel d'équilibre
ε	champ électrique
Erf(x)	Fonction d'erreur de x
erfc(x)	1-erf
α	Coefficient de transfert
η	surtension $E - E_{eq}$
η <sub>a</sub>	surtension pour l'anode
η <sub>c</sub>	surtension pour la cathode
J <sub>j</sub> (x,t)	flux de l'espèce j à la distance x et au temps t
z <sub>j</sub>	charge de l'espèce j
φ	potentiel électrostatique
φ <sub>Msol</sub>	potentiel de la solution
φ <sub>Me</sub>	potentiel du métal
φ <sub>0</sub>	différence de potentiel totale, à travers la solution, du côté de double couche
φ <sub>2</sub>	potentiel du plan externe de Helmholtz
δ	épaisseur de la couche de diffusion
f(s)	transformée de Laplace de f(t)
σ	densité de charge
σ <sup>j</sup>	densité de charge en excès dans la phase j
ε	constante diélectrique
ε <sub>0</sub>	permittivité du vide
C <sub>d</sub>	capacité différentielle de la double couche
C <sub>D</sub>	capacité des charges portée par le plan externe de Helmholtz
C <sub>H</sub>	capacité des charges diffusées

---

<b>symbole</b>	<b>signification</b>
$n_i^0$	concentration d'ions $i$ au sein de l'électrolyte
$q$	la charge
$E_A$	tension relative de l'anode
$E_C$	tension relative de la cathode
$E_{A0}$	tension relative de l'anode en l'absence de courant
$E_{C0}$	tension relative de la cathode en l'absence de courant
$e$	tension électrique absolue de l'électrode
$e_{\text{erf}}$	tension électrique de référence
$e_R$	tension relative de l'électrode
$\Pi$	polarisation d'une électrode
$R_s$	résistance de la solution

# **Introduction générale**

Une grande variété de matériaux et de méthodes est utilisée pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques. Certaines existent depuis très longtemps. L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Les procédés d'élaboration des couches minces par voie électrochimique sont connus depuis plus d'un siècle. Leur domaine d'application est très large; en effet leur utilisation passe du domaine des revêtements métalliques, à leur utilisation dans le monde de la microélectronique et de nos jours dans les nanotechnologies. Le but du travail effectué dans ce mémoire consiste à mettre au point une technique électrochimique permettant l'élaboration des couches minces. La mise au point d'une telle technique nous permettra d'étudier le comportement physique de ce type de couches par le biais de la confrontation avec la théorie. En examinant l'histoire des miniaturisations dans le domaine de la microélectronique durant ces trente dernières années, on se rend compte de l'évolution continue, tranquille et qui a été résumée dans la loi de Gordon Moore dès le début des années 1970. Il avait en effet constaté que le nombre de transistors incorporés dans une puce était multiplié par quatre tous les trois ans, une loi qui n'est pas démentie depuis lors, cette évolution est essentiellement due à la réduction des dimensions des composants réalisés. Aujourd'hui des chercheurs au niveau de leurs laboratoires arrivent à pouvoir façonner des couches minces jusqu'à des dimensions de l'ordre du millième du micromètre, ce qui permet d'ouvrir à fortiori de nouveaux domaines d'investigations sur le plan expérimental et théorique. En effet, cette nouvelle discipline des nanosciences et nanotechnologies ne peut être considérée comme un effet de mode passagère, mais plutôt une discipline qui va s'installer durablement et transformera la science et la technologie, et par conséquent les composants électroniques qui s'étaient faits micros depuis quelques années se feront nanos et on s'attend dans un futur, très certainement proche (pour ne pas dire qu'au niveau de certains laboratoires développés, c'est déjà réalisé), à ce que les objets soient si petits qu'ils seraient possibles de les traiter comme des objets quantiques. Ce sujet (nano technologie et nano science) est hors du domaine de mon mémoire de magister, mais je me permets d'en parler surtout pour dire qu'il est certainement de notre intérêt, (universitaires et chercheurs Algériens) de pouvoir s'y inscrire et probablement le plutôt sera le mieux.

Pour lier ce qui vient d'être dit au travail effectué dans le cadre de mon magister ; il est utile de rappeler que les couches minces métalliques de Ni-Fe, dont l'épaisseur est parfois de l'ordre du dixième du micron élaborées par voie électrochimique sont absolument réalisables, depuis que Thomas Fearn déposa le premier brevet permettant leur élaboration par ce procédé. De plus, il est aussi intéressant de rappeler que ces alliages ont été parmi les premiers candidats à avoir été utilisés comme tête de lecture dans les premiers magnétoscopes durant les années 1970. Aujourd'hui encore, ils restent d'actualité et le grand nombre de travaux publiés dans la littérature montre leur importance technologique et scientifique. Le travail présenté dans ce mémoire est réparti en cinq chapitres :

1. Dans le 1<sup>er</sup> chapitre sont présentées certaines propriétés fondamentales relatives à la structure des métaux, alliages métalliques ainsi que des généralités sur les couches minces.
2. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'électrodéposition. Il contient une description sommaire des processus de charge et d'intégration au réseau cristallin ainsi qu'une présentation des modèles mathématiques décrivant les processus mis en jeu lors de l'électrodéposition.
3. Le 3<sup>ème</sup> chapitre est consacré à la description des différentes fonctions du logiciel PowerSUITE, utilisé pour le pilotage de la manipulation.
4. Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre, sont présentées certaines techniques utilisant la variation du courant et du potentiel, telle que la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la chronocoulométrie et la technique de voltamétrie

Le dernier chapitre de ce mémoire, est consacré à la description détaillée de la manipulation utilisée dans le cadre de ce mémoire et qui a permis la mise au point d'une technique expérimentale d'élaboration des alliages électrolytiques de type Ni-Fe. L'élaboration des alliages Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> est obtenue en utilisant la chronopotentiométrie et la chronoampérométrie.

Une comparaison avec les résultats de la littérature est présentée à la fin de ce mémoire.

# **Chapitre I**

## **Généralités sur les couches minces métalliques**

## Introduction

Ce chapitre est réservé à la présentation de certaines notions générales sur les méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces métalliques, à cet effet, nous :

- Rappelons les propriétés fondamentales relatives à la structure des métaux et alliages métalliques.
- Citons brièvement quelques méthodes d'élaboration des couches minces métalliques.
- Dans la dernière partie de ce chapitre nous, citons certains éléments de base de deux méthodes de caractérisations électriques et magnétiques.

### 1.1 Structure de la matière

La matière est composée de particules discrètes, ayant une taille sub-microscopique, dont les lois de comportement sont décrites par les théories atomiques. Les états d'organisation de la matière sont très variés depuis le désordre complet des atomes ou des molécules d'un gaz sous faible pression jusqu'à l'ordre quasi parfait des atomes dans un monocristal.

Les matériaux sont classés suivant différents critères comme par exemple leur composition, leur structure ou leurs propriétés. Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures atomiques [1] :

- Les métaux et leurs alliages (liaison métalliques).
- Les polymères organiques (liaisons covalentes et liaisons secondaires).
- Les céramiques (liaisons ioniques et liaisons covalentes).

A température ambiante, la plupart des métaux sont des solides atomiques et parmi les métaux les plus utilisés on trouve le fer, le nickel, l'aluminium, et le cuivre.

Les alliages métalliques sont, en général, les combinaisons de deux ou de plusieurs métaux par exemple sous forme de couches minces métalliques, les alliages de Fe-Ni ou Fe-Co-Ni, Ni-P, Ni-P-W.... Ainsi, plusieurs techniques expérimentales ont été développées à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle permettant l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques.

Les métaux et leurs alliages sont ordinairement bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et opaques à la lumière visible qu'ils réfléchissent.

Pour comprendre les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux ; il est nécessaire d'étudier l'état de la matière; c'est l'étude de la structure qui peut être cristalline ou amorphe.

### 1.1.1 Etat amorphe et état cristallin

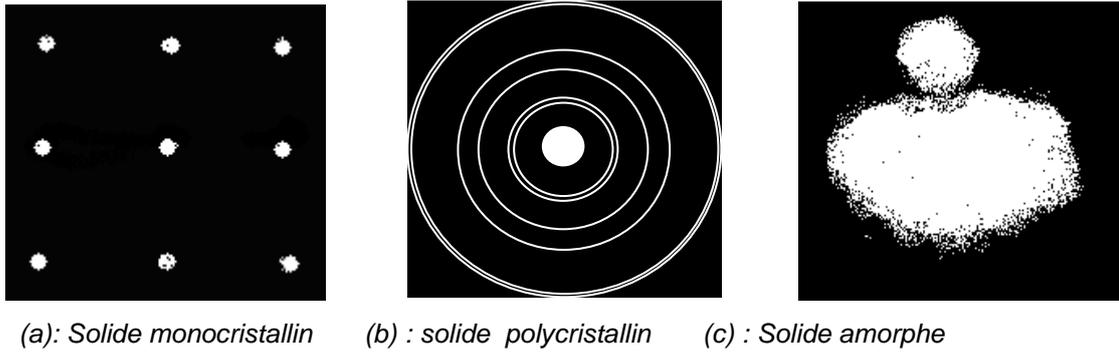
La structure cristalline résulte des contraintes géométriques imposées par la taille des atomes, la force coulombienne des ions et atomes chargés et les propriétés d'orientation dues aux liaisons chimiques. C'est pourquoi il existe, à priori, plusieurs types de solides.

Le plus souvent, les matériaux solides sont classés selon des critères macroscopiques tels que la couleur, la dureté, la conductibilité, la nature chimique, etc....seulement ces critères ne sont pas fondamentaux en ce sens qu'il existe une infinité de couleur, de degré de dureté, .... En cristallographie le critère le mieux adapté est l'arrangement atomique ou la structure du solide.

En effet, en 1912 Friedrich et Knipping [2], en utilisant la technique de diffraction des rayons X, constatent pour la première fois que certains matériaux présentent une structure spatiale périodique alors que d'autres non ; ces travaux de recherche avaient montré que, lorsque les solides sont soumis à un faisceau de rayon « X », ou d'électrons, produisent l'un des diagrammes de diffraction fondamentaux d'une structure cristalline représenté sur la figure 1.1, à savoir que :

- a) Solide monocristallin
- b) Solide polycristallin
- c) Solide amorphe

Sur la figure (1.1) ; les diagrammes (a) et (b) se caractérisent par un certain ordre dans les solides correspondants alors que le diagramme (c) ne montre aucun ordre. Donc il est devenu évident de classer les matériaux en solides ordonnés et solides désordonnés.



**Figure 1.1:** Diagrammes de diffraction fondamentaux d'une structure cristalline[2].

Les solides où un ordre règne sur une distance très grande comparée à la distance interatomique sont dits solides cristallins; Ils forment *l'état cristallin*. Cet état se subdivise en deux sous états : monocristallin et polycristallin.

Dans l'état monocristallin, l'arrangement atomique se répète d'une manière régulière dans les trois directions de l'espace à travers tout le solide. Cette répétition est identique en termes de composition, orientation et position des atomes. On dit qu'un monocristal à une seule orientation, Figure 1.2 (a).

Dans l'état polycristallin, l'arrangement comporte plusieurs orientations se juxtaposant les unes aux autres, la figure 1.2 (b) schématise cet état.



(a) :Etat monocristallin :1 seule orientation      (b) : Etat polycristallin : plusieurs orientations

**Figure 1.2 :** Représentation schématique de l'état cristallin.

Toute structure de la matière qui n'est pas cristalline est dite *amorphe* (voir la figure 1.1.c). Dans cet état on perd la périodicité, il y a un certain degré d'ordre uniquement au voisinage immédiat d'un point donné, les premiers atomes voisins généralement. Il y a peu ou pas d'ordre sur une longueur comparable à la distance entre deux points identiques de l'état cristallin. Parmi les solides amorphes il y a certains alliages métalliques, semiconducteurs, verres, certaines formes de l'antimoine, les plastiques, etc. ....

L'état amorphe peut être considéré comme un état liquide figé où la viscosité est grande pour permettre un arrangement quelconque des atomes.

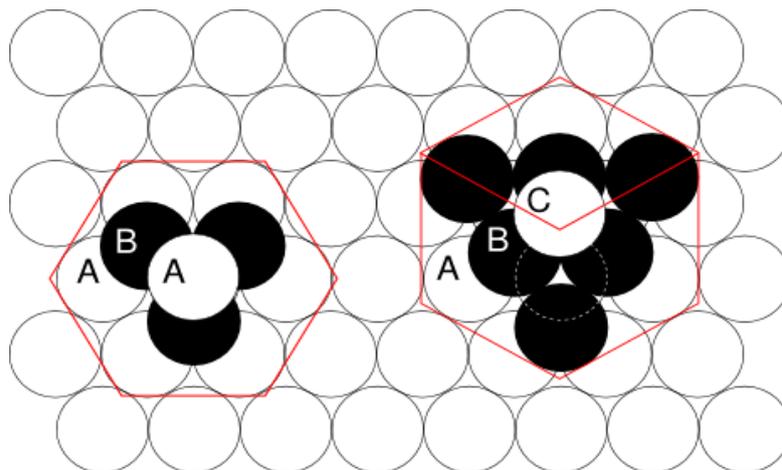
La liaison métallique est une liaison forte non orientée et les atomes des métaux ont tendance à adopter l'arrangement le plus compact possible avec, comme conséquence, la formation de structures cristallines simples et de haute densité.

Il est possible d'assimiler l'atome à une sphère relativement dure et pratiquement impénétrable [2]. C'est ce modèle qui est généralement adopté pour décrire la structure cristalline des métaux.

Nous utiliserons les lettres A et B pour représenter les atomes de la première et la deuxième couche. Il existe donc deux possibilités de placer les atomes de la troisième couche, soit en posant des sphères au dessus des sphères de A, c'est l'empilement ABABA.... On obtient ainsi une structure hexagonale compacte (*hc*) figure (1.3).

Soit en posant des sphères décalées par rapport à celles de A et B, c'est l'empilement ABCABC.... On obtient alors une structure cubique à faces centrées (*cfc*) figure (1.3).

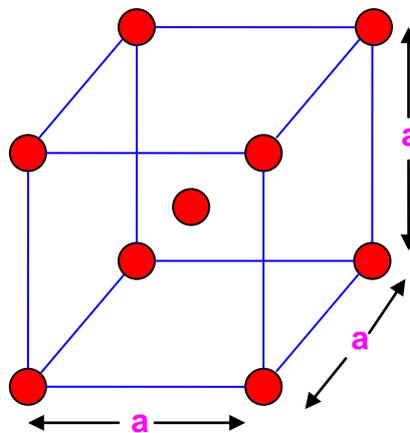
Pour chacune de ces deux structures compactes *hc* et *cfc*, le nombre d'atomes premiers voisins d'un atome considéré est égal à 12. On définit dans les deux cas un nombre de coordination  $N_C=12$ . Pour les atomes de même diamètre, il n'y a pas structure plus compacte que celle de ces deux types de cristaux.



**Figure 1.3 :** Empilement compact de couches de sphères identiques : empilement hexagonal (ABABA...) et empilement cubique à faces centrées (ABCABC...).

Il existe une troisième structure cristalline fréquemment observée dans les métaux : c'est la structure cubique centrée (*cc*), elle est représentée sur la figure (1.4) qui est moins compacte que la structure *hc* ou *cfc*. Un atome situé au centre est en contact avec chacun des huit atomes situés aux sommets du cube, le nombre de coordination  $N_C$  est donc égal à 8. Les structures cristallines des métaux couramment utilisés sont données au tableau (1.1).

Tous les métaux à liaison métallique prononcée cristallisent suivant un des trois systèmes *cfc*, *hc* et *cc*. Il faut souligner que le système cristallin exerce une très grande influence sur les propriétés physiques du métal.



**Figure 1.4 :** Maille du système cristallin centré (*cc*).

Les métaux qui cristallisent suivant le système hexagonal sont plus difficiles à étirer sous forme de fil ou de tige que les métaux cubiques comme le cuivre et l'aluminium. Certains métaux ont la faculté de changer de système cristallin en fonction de la température. C'est le cas, par exemple, du fer qui existe sous différentes structures désignées par les symboles  $\alpha$ ,  $\gamma$  ou du titane  $\alpha$  et  $\beta$ , (tableau 1.1).

**Tableau 1.1** Structure cristalline et paramètres cristallins de quelques métaux à température ambiante [1], sauf pour (1) et (2).

**a [nm]** : coté de la base du losange de la maille élémentaire de la structure *hc*.

**c [nm]** : hauteur de la maille élémentaire de la structure *hc*.

Métal	Structure	a [nm]	c [nm]
Al	<i>cfc</i>	0.405	
Cu	<i>cfc</i>	0.362	
Fe $\gamma$	<i>cfc</i>	0.366 (1)	
Ni	<i>cfc</i>	0.352	
Cr	<i>cc</i>	0.288	
Fe $\alpha$	<i>cc</i>	0.287	
Mo	<i>cc</i>	0.315	
Ti $\beta$	<i>cc</i>	0.330 (2)	
W	<i>cc</i>	0.316	
Mg	<i>hc</i>	0.321	0.521
Ti $\alpha$	<i>hc</i>	0.295	0.468
Zn	<i>hc</i>	0.266	0.495

(1) à 910 °C, (2) à 882 °C.

## 1.2 Techniques expérimentales permettant l'élaboration des couches minces

Nous commençons par rappeler très brièvement quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces métalliques. On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

- les méthodes physiques, telles que la pulvérisation ou l'évaporation.
- les méthodes chimiques et électrochimiques.

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche scientifique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement (vitesse de dépôt plus grande). La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique

(quelques Angstrom) à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée à la méthode de dépôt.

Nous citons dans ce qui suit quelques techniques permettant l'élaboration des couches minces métalliques.

### 1.2.1 La pulvérisation cathodique

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat. Cette technique a été utilisée depuis 1964, pour pré aérer des alliages de métaux, sous basse pression [3].

La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [4]. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer.

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée (à l'endroit où se trouve l'aimant), ce qui entraîne un " gaspillage " d'une grande partie du matériau cible [5].

### 1.2.2 L'évaporation thermique

La technologie la plus ancienne est l'évaporation par résistance. On fait passer un fort courant dans un filament métallique réfractaire, ou un creuset, ou "bateau". Le matériau évaporé contenu dans la nacelle ou déposé sur le filament va alors recouvrir la pièce qui est généralement positionnée dans la partie haute de l'enceinte sous vide. Afin d'évaporer le matériau à un point de fusion plus élevé, un bombardement d'électrons est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau.

Ces deux possibilités (évaporation thermique et pulvérisation cathodique), sont réalisées sous vide poussé [4].

### 1.2.3 Dépôt par C.V.D.

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), en anglais appelées « Chemical Vapour Deposition », impliquent, comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leur forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation.

Plusieurs types de techniques CVD sont distinguées selon que le substrat est chauffé à très haute température (High Temperature Chemical Vapour Deposition : HTCVD), à basse température comme la température ambiante par exemple (Low Temperature Chemical Vapour Deposition : LTCVD), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques (MOCVD )[\[4\]](#).

### 1.2.4 Dépôt par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état " GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes [\[5\]](#) :

le " spin-coating " ou centrifugation : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge, et l'épaisseur du dépôt est alors fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt.

le " dip-coating " ou trempé : il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation. L'épaisseur des dépôts obtenue peut être très variable et va de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Pour augmenter l'épaisseur, il suffit de répéter plusieurs fois l'opération de

" spin-coating " ou de " dip-coating ", et c'est l'un des avantages de cette technique. Nous pouvons en citer d'autres tels que :

la possibilité d'obtenir des films d'une grande pureté chimique,

- la maîtrise de l'homogénéité chimique des couches grâce à la mise en solution des précurseurs chimiques,
- la possibilité de déposer sur des substrats de grande taille ou de géométrie complexe.

Toutefois, cette méthode comporte quelques inconvénients, notamment :

- la difficulté de contrôler la réactivité des espèces en solution qui peut donner lieu à des problèmes d'évolution des caractéristiques physico-chimiques de la solution,
- les dépôts obtenus sont souvent poreux.

### 1.2.5 Dépôt par ablation laser

Son principe est assez simple : un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et va se déposer sur un substrat chauffé placé en face [5].

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en oeuvre, un transfert stoechiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat.

Le principal inconvénient de cette technique concerne la formation fréquente de gouttelettes de dimension typique de 1  $\mu\text{m}$  nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également une vitesse de dépôt faible ainsi que des problèmes d'uniformité en épaisseur.

### 1.2.6 Dépôts par voie électrochimique

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges

réciroques d'énergie électrique. On s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbones,..) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu..).

Les réactions électrochimiques sont les phénomènes qui ont lieu à l'interface des deux systèmes conducteurs (électroniques et ioniques) lors du transfert de charge composé de un ou plusieurs électrons. Ces transferts de charges s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc de leur nature physico-chimique (dépôts métalliques, évolution de gaz, formation d'espèces radicalaires, réactions chimiques couplées...). L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydoréduction.

Les traitements de surface par voie électrochimique sont nombreux car l'électrochimie permet de bien contrôler la nature et la qualité du dépôt. Ce dépôt de métal (nickel, zinc, or...) de quelques micromètre d'épaisseur joue un rôle esthétique ou de protection contre la corrosion. Elles permettent aussi l'élaboration des matériaux (tel que le Nickel-fer, de propriétés magnétiques et électroniques intéressantes et sont ainsi utilisés comme composants électriques (industries électroniques). Les méthodes électrochimiques peuvent aussi servir à la restauration d'objets anciens.

Les piles et accumulateurs électriques sont des générateurs électrochimiques. Les accumulateurs se distinguent des piles par le fait qu'ils sont électriquement rechargeables. Leur domaine est en pleine expansion. Des applications de type « grand public » comme les batteries pour téléphones portables ; dans les applications professionnelles, les plus courantes sont les batteries au plomb ; elles assurent le rôle de source d'énergie auxiliaire des véhicules automobiles permettant entre autre, leur mise en route.

Des types d'accumulateurs plus sophistiqués, commencent à jouer un rôle important dans les véhicules hybrides ; ils stockent l'énergie récupérée par l'intermédiaire de générateurs lors des freinages et, la restituent avec des moteurs électriques lors des phases d'accélération. D'autre part, de nombreuses recherches sont aujourd'hui effectuées dans le domaine des piles à combustibles afin d'équiper ces mêmes véhicules. Ceci bien que la source en hydrogène propre soit encore hypothétique.

### 1.3 Notion de couche mince

L'une des principales difficultés d'emploi des couches minces concerne la reproductibilité de leurs caractéristiques qui sont fortement influencées par les conditions expérimentales utilisées. Avant de citer quelques caractéristiques essentielles des couches minces métalliques, rappelons d'abord en premier lieu, qu'une couche mince est un matériau dont l'une des dimensions appelée épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle puisse atteindre dans certains cas l'ordre du nanomètre, elle peut donc être considérée comme étant bidimensionnelle, ce qui entraîne une perturbation importante dans ces propriétés physiques en général et notamment en ce qui concerne les phénomènes de transport. A cet effet nous présenterons brièvement à la fin de ce chapitre certaines propriétés liées aux effets dimensionnels dans les couches minces métalliques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Ces effets qui se manifestent considérablement dans les phénomènes de transport sont essentiellement dus au fait que l'épaisseur de la couche mince soit comparable au libres parcours moyens dus aux divers types de diffusions tels que ceux des phonons, des surfaces externes et des joints de grains.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince réside dans le fait que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, l'élaboration d'une couche mince est toujours réalisée sur un substrat; même s'il est parfois possible que l'on puisse séparer le film mince dudit substrat. En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le substrat influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium, par exemple.

Il faut aussi noter que selon la procédure employée le résultat obtenu pourra donc être sensiblement différent, car en général une couche mince est souvent influencée par

l'environnement dans lequel elle est élaboré et que cela va évidemment avoir aussi une influence sur ses propriétés physiques.

Les méthodes de préparation de couches minces sont extrêmement nombreuses; nous en avons cité quelques unes au début de ce chapitre. La couche mince va donc croître en épaisseur à partir de zéro sur son support appelé substrat. On est généralement amené à faire subir à une couche mince un traitement thermique post-déposition destiné à en améliorer la structure métallique de la couche mince élaborée.

Quel que soit le procédé utilisé, il est intuitif qu'en deçà d'une certaine épaisseur une couche mince ne sera pas continue mais constituée d'ilots plus ou moins étendus et plus ou moins proches les uns des autres.

Seules les couches minces métalliques dites continues peuvent avoir un intérêt pratique. Notons cependant que cette notion de continuité dépend à la fois du matériau et du procédé de fabrication.

### 1.3.1 Mesure de l'épaisseur

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, sa détermination est par conséquent fondamentale dans toute étude envisagée. Parmi les méthodes permettant cette détermination, on trouve la pesée qui donne l'épaisseur  $e$  en fonction de la masse déposée  $m$  selon la relation  $e = m/S\rho$ , où  $S$  et  $\rho$  sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée.

La notion d'épaisseur peut être considérée sous deux aspects différents et l'on privilégiera l'un ou l'autre selon les applications:

Dans les applications de la couche sont du type "optique", c'est l'épaisseur optique qui sera le critère retenu.

les applications sont du type "électrique", on utilisera la notion d'épaisseur équivalente en masse; c'est à dire l'épaisseur calculée en mesurant la masse de la couche en considérant que sa densité est celle du matériau massif, c'est-à-dire en omettant l'ensemble des défauts structurels.

Les épaisseurs du type "électrique" sont dans la plupart des cas très différentes de celles de type optique. Ces dernières sont supérieures à celle calculées en considérant la densité du massif.

### 1.3.2 Détermination de la structure

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction des rayons X traversant ledit matériau. Avec les films, eu égard à leur faible épaisseur, cette technique manque de sensibilité, de plus la présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type orientation préférentielle des grains, macro et microcontraintes liées au processus de préparation.

Il faudra donc prendre des précautions particulières si l'on veut à l'aide des RX obtenir des informations utiles sur la structure (ainsi un substrat monocristallin, typique d'une application sur semiconducteur, induit des angles de diffraction spécifiques qui se superposent et dépassent en intensité le signal couche mince). La solution dans ce cas consiste à orienter le substrat par rapport au faisceau de telle sorte que la condition de Bragg ne puisse être satisfaite pour le substrat, (rappelons que la condition dite de Bragg précise l'angle limite au delà duquel le processus de réfraction est impossible), ce qui en général n'aura pas d'incidence sur le film qui est le plus souvent polycristallin. Il n'empêche que si le film est trop mince (<200nm) on aura du mal à voir quelque chose.

### 1.3.3 Morphologie d'une couche mince

Le microscope électronique à balayage (MEB) peut être utilisé pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur de champ importante, mais en outre, le bombardement d'une surface par des électrons peut induire tout un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse.

Le grossissement d'un MEB varie généralement de 20 à  $10^5$ , tandis que la résolution est typiquement de 10 nm et peut dans certains matériels descendre à moins de 3nm.

### 1.3.4 Composition

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est sans doute l'analyse de sa composition. Les méthodes analytiques classiques sont le plus souvent en défaut en raison du peu de matière dont on dispose d'une part, et d'autre part, en raison de l'exigence de séparation totale du film et du substrat. Les méthodes non destructives d'analyse de surface, susceptibles de détecter une monocouche. Parmi les méthodes utilisées pour l'analyse de la composition, on a :

- Spectrophotométrie : Xray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
- Sonde électronique de Castaing. : electron probe microanalysis (EPM)
- Spectrométrie de masse: Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)
- Technique RBS : Rutherford BackScattering (RBS)

## 1.4 Propriétés électriques et magnétiques

Le but du travail à effectuer dans ce mémoire est limité juste à la mise au point d'une technique expérimentale permettant l'élaboration par voie électrochimique des alliages de Ni-Fe. Les alliages  $Ni_{100-x}Fe_x$ , étudiés dans notre cas, ont des propriétés magnétiques très intéressantes ; nous ne nous intéressons pas dans ce paragraphe et encore moins dans ce mémoire, au cas particulier des propriétés électriques et/ou magnétiques ce type de couches minces. Mais, il est important de penser aux projections futures de notre travail où, il serait intéressant d'examiner la possibilité de l'existence d'une corrélation entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques.

Selon le type de matériau et la méthode d'élaboration, les couches minces métalliques peuvent être considérées comme étant continues à partir de certaines épaisseur allant de l'ordre de quelques nanomètres (donc de l'ordre de quelques couches atomiques). En fonction des applications envisagées, l'épaisseur des couches minces peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de microns ; ceci dit que quelque soit l'ordre de grandeur des épaisseurs des couches minces étudiées ; les effets dimensionnels restent très importants lors de l'étude des propriétés électriques et magnétiques. Le paragraphe qui suit abordera de manière très succincte les bases théoriques permettant l'étude de ces propriétés.

### 1.4.1 Propriétés électriques

On conçoit aisément que plus l'épaisseur sera faible et plus l'effet des surfaces sera important, en particulier dès lors que l'épaisseur sera du même ordre de grandeur (ou moindre) que le libre parcours moyen (l. P. m.) de ce matériau à l'état massif. Il en résulte qu'une couche mince va donc voir ses propriétés de transport évoluer non seulement en fonction de sa structure, mais aussi en fonction de son épaisseur.

- **Règle de Mathiessen**

La résistance électrique d'un matériau métallique est due à l'existence d'imperfections dans la structure du réseau cristallin. Elles consistent soit en des vibrations thermiques des ions, soit en des défauts du réseau qui donnent lieu à deux sortes de dispersions des électrons de conduction responsables de la résistance idéale et de la résistance résiduelle selon la loi dite de Matthiessen [6].

$$r = r_i + r_r \quad (1.4.1)$$

$r_i$  représente la résistance idéale liée aux vibrations des ions et qui varie fortement avec la température, tandis que  $r_r$ , due aux défauts du réseau, dépend peu de celle-ci tant que les défauts ne sont pas affectés par la température, c'est à dire à température peu élevée. Notons que dans une couche mince  $r_r$  est très souvent supérieure à la valeur du massif et qu'on va souvent réduire son importance par le biais de traitements thermiques destinés à accroître l'organisation atomique. La stabilité de la couche, et partant ses possibilités d'exploitation, dépendra donc en partie de la température maximale atteinte lors de ces traitements.

Si l'on considère la résistance par unité de volume, c'est-à-dire la résistivité  $\rho$ , on aura de même :

$$\rho = \rho_i + \rho_r \quad (1.4.2)$$

Pour expliciter les applications, il est bon de voir les spécificités induites dans les propriétés électriques par l'état de couche mince. Les principales propriétés de transport (résistivité, coefficient de température de la résistivité (c. t. r.), pouvoir thermoélectrique, effet Hall, magnétorésistance) résultent du déplacement des électrons sous l'effet d'un champ électrique, thermique ou magnétique et de la perturbation de ce déplacement par suite de nombreux chocs soit avec d'autres électrons, soit avec les ions du réseau.

C'est la découverte de l'électron (J. J. Thomson, 1887) qui va permettre de jeter les bases d'une première théorie des métaux. Drude [7] perçoit en effet immédiatement le rôle que jouent les électrons dans les métaux et propose une description phénoménologique de la conduction. Bien que basée sur un postulat qui, plus tard, se révélera faux, la théorie de Drude utilisant le concept de l'électron libre et de temps de relaxation ; permet d'établir une équation donnant la conductivité électrique d'un métal,

néanmoins le modèle de Drude reste impuissant quand il s'agit d'élucider d'autres propriétés physiques telle que la chaleur spécifique. Ce sont les concepts de la mécanique quantique qui vont corriger les défaillances de la théorie de Drude, permettre de mieux cerner le problème et relancer la recherche dans ce domaine.

Bien avant l'apparition de la mécanique quantique, Drude et Lorentz ont interprété la conductivité électrique d'un métal, à l'aide d'un modèle d'électrons libres. Mais leur théorie a échoué sur le problème de la chaleur spécifique. Néanmoins, l'idée de l'électron libre était lancée et, reprise dans le contexte de la mécanique quantique, elle constitue le point de départ de la physique de l'état solide.

- **Effets dimensionnels**

Depuis la parution du modèle de Sommerfeld, qui avait permis l'obtention du 1<sup>er</sup> modèle décrivant la conductivité électrique, en utilisant les bases de la mécanique quantiques, plusieurs laboratoires s'intéressent à l'effet de taille sur la conductivité électrique des couches minces métalliques. Plusieurs auteurs ont proposé des expressions de la conductivité électriques. Mais souvent les expressions sont données sous formes d'intégrales difficile à manipuler ou ne traitant que des cas limites.

- **Effets des surfaces externes**

La conduction électrique dans les couches minces métalliques a été l'objet d'un nombre important de travaux théoriques depuis que Fuchs [8] a proposé en 1938 une formulation exprimant les conditions aux limites de la fonction de distribution des électrons de conduction, à partir du rapport du libre parcours moyen des électrons  $\lambda_0$  et de la dimension transversale  $d$  de la couche mince métallique. Des travaux ultérieurs ont été proposés et ont conduit à un modèle plus affiné appelé modèle de Fuchs-Sondheimer [9] en 1952. Ce dernier modèle a permis des interprétations physiques qualitatives de quelques phénomènes physiques, néanmoins son caractère unidimensionnel ne lui permet pas d'interpréter d'autres phénomènes physiques tel que l'effet Hall.

On admet alors que les processus de relaxation intervenant lors des réflexions sur les interfaces de la couche mince et lors des collisions internes dans le métal massif sont comparables et que chaque électron subit sur les surfaces des collisions diffuses. Un coefficient de réflexion  $P$  est introduit pour décrire la fraction des électrons subissant la réflexion élastique en arrivant à la surface de la couche mince métallique.

- **Rugosité de la surface**

En tenant compte de l'état mécanique de la surface métallique, Namba [10], en 1967 a proposé un modèle de conduction unidimensionnel par extension du modèle de Fuchs. Les expressions proposées sont données sous formes intégrales difficilement exploitables. Ce modèle est une extension du modèle de Fuchs.

Pour décrire les phénomènes de diffusion par les surfaces externes, Cottey [11] proposa en 1967 de remplacer la couche mince métallique d'épaisseur  $d$  par une superposition infinie de couches minces de même épaisseur, où les interfaces entre couches sont représentées par des plans partiellement réfléchissants parallèles. La proportion des électrons traversant chaque interface sans changement du vecteur vitesse est égale à  $P$  ; coefficient de réflexion initialement introduit par Fuchs-Sondheimer.

- **Effets des joints de grains**

Il a fallu attendre la publication des travaux de Mayadas-Shatzkes [12], parue en 1970, pour obtenir un modèle de conduction qui permette une description satisfaisante de la conduction électronique dans les couches minces polycristallines, mais le caractère mathématique compliqué des équations obtenues pour exprimer la résistivité électrique ne permet pas de les utiliser de manière commode.

En calculant les effets des joints de grains perpendiculaires au champ électrique, Mayadas et Shatzkes [12], ont utilisé des outils mathématiques qui servent à décrire l'effet des lignes de dislocations dans les semi-conducteurs. Ils admettent ainsi que les joints de grains perpendiculaires au champ électrique peuvent être représentés par des lignes de dislocations qui s'étendent à travers les couches élémentaires ; la validité de cette hypothèse paraît sujette à caution dans le cas des couches les plus minces car le nombre de couches élémentaires est peu important et il semble peu probable qu'on puisse associer les joints de grains d'un nombre limité de couches élémentaires à des lignes de dislocations. En conclusion, le modèle M-S risque de devenir inadéquat pour les couches polycristallines très minces (notamment des couches dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre).

- **Modèles statistiques multidimensionnels**

En 1977 Tosser et al [13, 14] publient un nouveau modèle appelé modèle statistique ; les travaux de modélisation relatifs aux phénomènes de transport dans les couches

minces métalliques peuvent être réexaminés en utilisant le concept de libre parcours moyen (modèle statistique), et des expressions simplifiées sont obtenues dans le cadre de ce modèle. Les nouvelles expressions simplifiées proposées dans le cadre de ces modèles décrivent les phénomènes de transport dans les couches minces métalliques dans un espace multidimensionnel, ce qui permet d'interpréter des phénomènes physiques, tel que l'effet Hall et rendent compte de la réalité physique de manière satisfaisante.

Le temps de relaxation  $\tau$  est généralement utilisé pour traduire l'effet des chocs sur les phonons, mais on introduit en général un temps de relaxation effectif pour tenir compte de l'effet des surfaces d'une couche mince et / ou des joints de grains.

#### 1.4.2 Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés électriques dans les couches minces métalliques est complètement différente de celle dans le métal massif [15], du fait de l'influence des effets dimensionnels, car les libres parcours moyens des électrons sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince métallique. De même, que les propriétés magnétiques sont largement affectées par les effets dimensionnels dans le cas des couches minces, car n'oublions pas que lorsque l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre; cette dernière est de l'ordre de la portée des diverses interactions qui définissent le magnétisme de la matière pour laquelle le magnétisme dans les couches mince diffère de celui dans le métal massif. C'est par ailleurs ce constat qui nous permet de poser la question suivante : N'y a-t-il pas une éventuelle corrélation entre les propriétés électriques et magnétiques dans les couches minces métalliques de Ni-Fe?

Des effets magnétiques nouveaux fonctionnels de grand intérêt peuvent en résulter, en particulier dans le cas des nanomatériaux, avec des applications potentielles dans les technologies de l'information (enregistrement magnétique), les télécommunications (systèmes non réciproques), la transformation de l'énergie (aimants et matériaux doux de haute performance) et l'ingénierie médicale (mini et micro capteurs ou actionneurs).

Les nanomatériaux magnétiques sont classés en deux catégories :

- Systèmes de dimension nanométriques : appelés agrégats ou nanoparticules
- Systèmes de dimension macroscopiques, mais constitués de cristallites de dimension nanométriques : appelés matériaux nanostructurés.

On ne va rappeler ici de manière très brève, que le magnétisme dans la matière en général, qui peut se distinguer par trois grandeurs essentielles, savoir:

Le moment magnétique, l'ordre magnétique et l'anisotropie magnétique.

### a) Magnétisme de la matière

Le magnétisme dans la matière est caractérisé par la formation du moment magnétique à l'échelle des atomes, l'établissement d'un ordre résultant des interactions entre moments et le phénomène d'anisotropie du à l'alignement des moments selon une direction cristallographique privilégiée.

Une charge électrique en mouvement est source d'un champ magnétique et on peut lui associer un moment magnétique. A l'échelle de l'atome, le magnétisme résulte du mouvement des électrons. Deux contributions existent au moment magnétique,  $m$ , d'un électron :

- Le moment orbital,  $m_l$ , est lié au mouvement de l'électron sur son orbite. Il s'exprime  $m_l = -\mu_B l$  où  $l$  est le moment cinétique orbital et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr.
- Le moment de spin,  $m_s = -2\mu_B S$ , où  $S$  est le spin.

A l'état solide, le mélange entre orbitales, résultant des effets de covalence ou de la formation des bandes d'énergie, entraîne souvent la disparition du moment magnétique atomique. Dans deux seules séries, le magnétisme demeure à l'état solide ; c'est le caractère interne d'une couche électronique incomplète qui permet d'en préserver le magnétisme à l'état solide :

- Série d'éléments dits de terre rare : allant du césium au lutécium, correspondant au remplissage de la couche 4f.
- Série d'éléments d'élément à laquelle appartient le fer, le cobalt, et le nickel, correspondants à la couche 3d.

Le moment magnétique est défini par la règle de Hund et le magnétisme émerge dès lors que le principe de Pauli est appliqué.

Les interactions de répulsion électrostatiques sont les principales interactions entre électrons dans la matière. Les substances ferromagnétiques sont caractérisées par les valeurs considérables que peut prendre leur polarisation magnétique, qui en outre, ne varie pas proportionnellement au champ et persiste plus ou moins après la suppression de celui-ci. Sont ferromagnétiques : Certains métaux : le fer, le nickel, le cobalt, le

gadolinium, le dysprosium, un grand nombre de leurs alliages, notamment les aciers et certains de leurs composés comme la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### b) Classement des substances magnétiques

Une substance est caractérisée par sa susceptibilité magnétique volumique  $\chi_v$ , définie par :  $\chi_v = M / H = I / B$ .

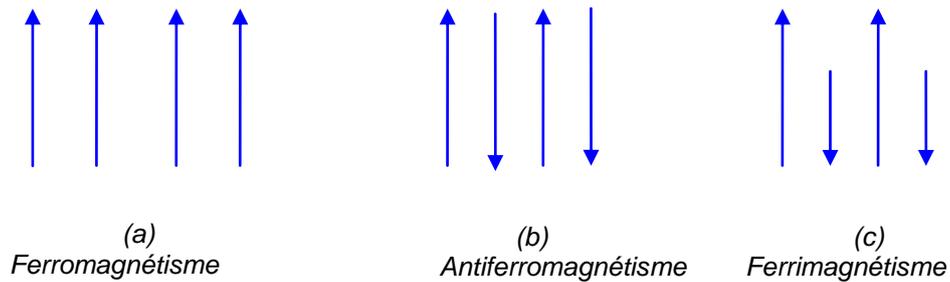
Où M est l'intensité du moment magnétique par unité de volume (ou aimantation) : elle apparaît dans la substance sous l'effet d'un champ magnétique extérieur H, d'induction magnétique B.

I représente la polarisation magnétique liée à l'aimantation M par la relation :

$I = \mu_0 M$ , avec  $\mu_0$ , perméabilité magnétique dans le vide

On classe les substances magnétiques en fonction de la nature du couplage entre moments, qui dépend des éléments mis en jeu et de l'arrangement cristallographique des atomes, voici quelques cas :

- Ferromagnétisme : Une substance ferromagnétique est subdivisée en domaines présentant chacun un moment magnétique spontané en l'absence d'un champ extérieur, répartis de façon parallèles et de même orientation (figure 5a). Le moment magnétique par unité de volume de matière est appelé aimantation spontanée. L'interaction entre moments magnétiques doit être tenue en compte (contrairement au cas du paramagnétisme) ; on utilise l'approximation du champ moléculaire de Weiss.
- Antiferromagnétisme : Les moments sont organisés en deux sous groupes. Au sein d'un même groupe, les moments sont parallèles entre eux et l'aimantation résultante est nulle (figure 5b).
- Ferrimagnétisme : Une substance constituée de 2 sous réseaux (considérées séparément comme ferromagnétiques), ayant des aimantations orientées dans le sens opposé ; l'aimantation de la substance résultante est égale à la différence des aimantations des deux sous réseaux. La compensation est incomplète et une aimantation spontanée demeure, comme dans les ferromagnétiques. La substance est dite ferrimagnétique, sa susceptibilité est plus grande que celle d'une substance paramagnétique mais pas aussi élevée que celle des ferromagnétiques.



**Figure : 1.5 Structures magnétiques.**

### c) Anisotropie magnétique

Les électrons d'une couche magnétique sont soumis aux interactions avec les charges des autres atomes de l'environnement qui constituent le 'champ cristallin'. L'énergie d'interaction électrostatique correspondante dépend de l'orientation de l'orbite des électrons magnétiques dans le champ cristallin. A l'orientation privilégiée de l'orbite correspond une orientation privilégiée du moment magnétique, puisque moment magnétique et orbite électronique sont liés l'un à l'autre. La différence d'énergie de champ cristallin entre deux orientations des moments magnétiques constitue l'énergie d'anisotropie magnétocristalline entre les deux directions cristallographiques associées.

Un cristal ferromagnétique n'a pas les mêmes courbes d'aimantation suivant des directions différentes suivant les axes cristallographiques. L'aimantation est donc liée à une direction cristallographique privilégiée, on l'appelle direction de facile aimantation. On définit de manière similaire le plan d'aimantation facile.

Notons que la direction d'aimantation facile, pour le nickel est [111]; et pour le fer [100].

Pour écarter l'aimantation de la direction facile, on applique un champ magnétique ; l'énergie décrivant ce comportement est appelée « énergie d'anisotropie magnétocristalline ».

- **Courbe d'hystérésis**

Lorsqu'un champ magnétique  $H_A$  est appliqué à un matériau ferromagnétique massif, celui-ci s'aimante par déplacement de parois de Bloch (parois de domaines). Si le champ est suffisamment faible ces déplacements de parois sont réversibles et donc les variations de l'aimantation sont réversibles (figure I.6).

Si le champ appliqué  $H_A$  dépasse une certaine valeur critique  $H_A$  critique, les déplacements des parois sont alors brutaux et irréversibles. Si le champ appliqué  $H_A$

est suffisamment élevé, l'aimantation augmente par rotation des domaines de Bloch et tend à atteindre une aimantation maximale qui est l'aimantation à saturation  $M_s$ . Tous les moments sont parallèles à  $H_A$ . Arrivé à saturation, si l'on fait continûment décroître le champ  $H_A$ , l'aimantation décroît de manière lente pour atteindre une aimantation rémanente  $M_R$  pour  $H=0$ . Cette aimantation rémanente  $M_R$  ne peut être réduite à une aimantation nulle qu'en appliquant un champ  $-H_C$  opposé à l'aimantation. Le champ  $-H_C$  nécessaire pour annuler l'aimantation est le champ coercitif. Le cycle d'hystérésis, qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué, s'obtient en exposant l'échantillon à une variation du champ magnétique sur le domaine  $(0,H)$ ;  $(H,-H)$ ;  $(-H,H)$  et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par les valeurs de l'aimantation rémanente  $M_R$  et le champ coercitif  $H_C$  et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation  $M_R / M_s$ . Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le renversement de l'aimantation se fait de manière plus ou moins abrupte selon le matériau.  $M_R$  et  $H_C$  sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique en vue de son utilisation pour des applications spécifiques. Pour les aimants permanents, il faut avoir des matériaux ayant une forte aimantation rémanente  $M_R$  et un fort champ coercitif  $H_C$ . Ce sont les ferromagnétiques durs. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif  $H_C$  faible, ils ont de faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés pour les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs.

Pour les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré, le champ coercitif  $H_C$  ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques.

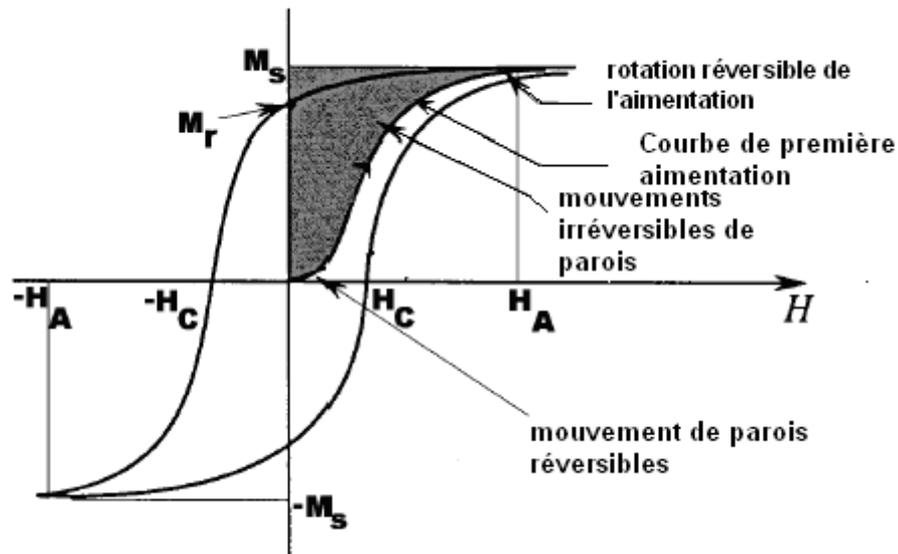


Figure 1.6 : courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique.

### Conclusion :

L'étude des couches minces métalliques est très importante ; elle est basée sur leurs méthodes d'élaboration et sur celles permettant leurs caractérisations. L'expérience a montré que les propriétés physiques (électriques, magnétiques, mécaniques, et thermiques) sont largement influencées par deux critères essentiels :

- Le matériau qui les constitue et la méthode de leur élaboration.
- Les effets dimensionnels, qui induisent des différences considérables par rapport au métal massif.

## **Chapitre II**

# **Mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des dépôts électrochimiques**

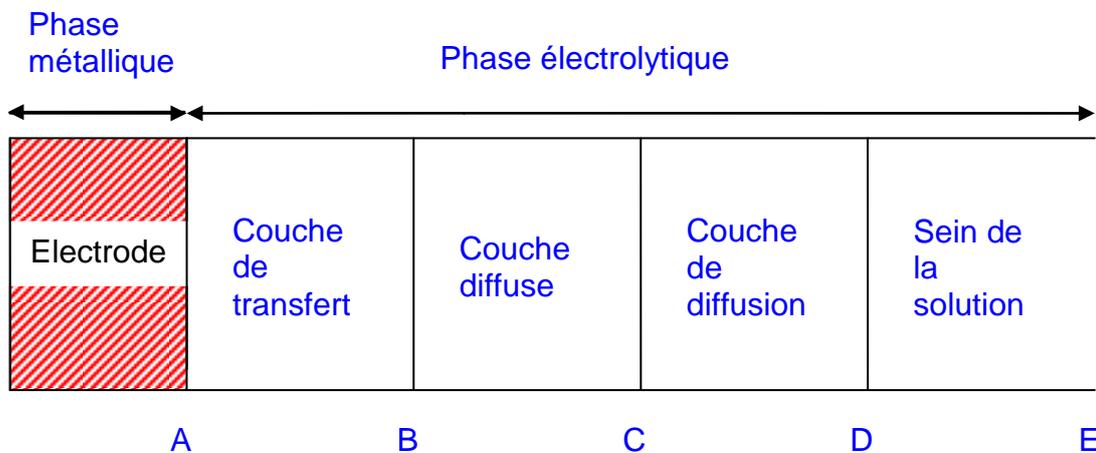
## Introduction

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'électrodéposition. C'est pour quoi, ce chapitre est divisé en deux parties ; la 1<sup>ère</sup> partie est consacrée à l'examen de manière sommaire des processus de charge et d'intégration au réseau cristallin et la deuxième est réservée à l'étude des modèles mathématiques décrivant les processus mis en jeu lors de l'électrodéposition.

### 2.1 Processus de charge et intégration au réseau cristallin

Un dépôt métallique par voie électrolytique, nécessite une solution aqueuse appelée électrolyte et deux électrodes, l'une appelée cathode et l'autre appelée anode. Les détails des types d'électrodes, leurs traitements ainsi que le type de montage utilisé seront décrits dans le cinquième chapitre de ce mémoire, consacré à la mise au point de la manipulation.

Dans ce paragraphe nous présentons l'essentiel des processus mis en jeu lors de l'électrodéposition.



**Figure 2.1** Interphase métal-solution [16].

*AB Couche de transfert : couche d'adsorption dans laquelle les électrons du métal participent aux réactions d'électrode.*

*BC Couche diffuse : portion de solution électrolytique dans laquelle, existe en tout point une densité de charge et des gradients de potentiel électrique et de potentiel chimique.*

*CD Couche de diffusion : portion d'électrolyte dans laquelle, en présence de courant, la composition est différente de celle de la zone DE, les gradients de potentiels électrique et chimique étant légèrement plus faibles que dans la couche diffuse BC, et la densité de charge étant en tout point pratiquement négligeable ou nulle.*

La région interphase métal-solution peut se présenter selon le schéma de la figure (2.1). Dans la zone AC, appelée double couche (voir la section 2.2.6), se produisent les phénomènes d'électrodes, dans la zone CD les phénomènes de diffusion.

Lors d'un dépôt électrolytique on distingue [3] :

- l'apport de l'ion hydraté, du sein de la solution jusqu'à l'électrode.
- Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin (dans le cas du dépôt cristallin).

Ces deux mécanismes interviennent lorsque l'ion hydraté, se trouve dans la zone AC au niveau de l'électrode.

Le transfert de charge et l'intégration au réseau cristallin peuvent être interprétés par deux théories, que nous résumons dans ce qui suit :

### 2.1.1 Anciennes théories

Les travaux antérieurs faisaient appel, lors d'un processus de décharge, aux étapes suivantes [3]:

- Déshydratation de l'ion, c'est-à-dire perte des molécules d'eau de solvatation.
- Neutralisation de l'espèce ionique suivant la réaction :



$M^{n+}$ , l'ion métallique,  $n$  la charge de l'ion métallique, et  $e^{-}$  charge de l'électron.

- Fixation de l'atome ainsi formé sur un centre actif de la cathode et réunion d'un certain nombre de ces atomes, pour constituer un germe de cristallisation, sans aucune structure et finalement, à partir de ces germes, élaboration de l'édifice cristallin.

La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes : formation de germes et grossissement cristallin de ces germes.

La vitesse de ces deux phénomènes a une influence sur la morphologie du dépôt. En effet, si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de formation, le dépôt se présente sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de grains de cristaux très fins.

### 2.1.1 Théories actuelles

Les théories actuelles rejettent le processus dit de neutralisation. En effet, le mécanisme de transfert de charge à l'interface électrode-solution, est schématisé par la réaction suivante [3]:



$M_{ad}$  est désigné sous le nom d'adion, par abréviation de 'ion adsorbé' à la surface de la cathode.

La probabilité d'un transfert de charge sur une surface plane, est plus élevée que sur toute autre surface. Au cours de ce transfert de charge, les particules gardent un caractère ionique et forment un dipôle avec l'électron ; ceci explique que l'eau de solvatation reste retenue sur les particules adsorbées. Le transfert d'un ion de sa couche d'hydratation à un point de la surface de l'électrode, demande en effet d'autant plus d'énergie que le site où s'effectue le dépôt est encaissé. Par contre l'énergie est faible lors d'un transfert de charge sur une surface plane ne présentant pas d'encaissements.

Après sa formation sur un site plan, l'adion diffuse vers un point privilégié (position la plus stable), pour s'intégrer au réseau cristallin.

## 2.2 Processus mis en jeu lors de l'électrodéposition

La capacité de prévoir comment un système se comportera dans certaines conditions est très importante pour les praticiens en électrochimie. À cet égard, les équations fondamentales [17] décrites dans cette section peuvent être tout à fait utiles. Considérons le cas d'un processus redox simple:



avec  $O$  est l'espèce oxydée,  $R$  est l'espèce réduite, et  $n$  est le nombre d'électrons échangé entre  $O$  et  $R$ .

### 2.2.1 Loi de Faraday

La loi de Faraday relie la charge électrique total  $Q$  [C], exprimée en Coulomb, transférée à travers l'interface électrode/solution et le nombre de mole  $N$  [mol] produites ou consommées aux électrodes par la relation suivante :

$$Q = nFN \quad (2.2.2)$$

où  $F=96,4853$  [C mol<sup>-1</sup>], est la constante de Faraday,  $n$  est le nombre d'électrons transférés par mole du produit.

La variation de la charge totale  $Q$  en fonction du temps  $t$ , donne le courant faradique  $i$  en Ampère [A],

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dN}{dt} \quad (2.2.3)$$

La loi de Faraday peut être employée dans beaucoup d'applications, comme l'électrogravimétrie (pour trouver la quantité de substance déposée sur une électrode) ; et elle peut également être employée pour trouver le nombre d'électrons impliqués dans un processus électrolytique ; c'est la technique de coulométrie.

### 2.2.2 Equation de Cottrell

L'équation de Cottrell est la dérivée de la deuxième loi de Fick (voir la section 2.2.5.2), et prévoit la variation du courant en fonction du temps, elle est donnée sur la forme:

$$i(t) = \frac{nFAD_0C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.2.4)$$

avec  $D_0$  [cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>], est le coefficient de diffusion de l'espèce  $O$ ,  $A$  [cm<sup>2</sup>], est la surface de l'électrode, et  $C_0^*$  est la concentration d'espèces oxydées en solution.

### 2.2.3 Equation de Butler- Volmer

On considère la situation à l'interface métal-solution au moment de l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte. Au moment initial ( $t=0$ ), la séparation des charges ne s'est pas encore produite et il n'existe pas de champs électriques à l'interface. On considère maintenant le transfert de charge réalisé par une réaction redox simple (pour Butler-Volmer  $n = 1$ ) :



avec  $K_R$  [cm.s<sup>-1</sup>], et  $K_O$  [cm.s<sup>-1</sup>], sont des constantes de vitesse de réaction réduction et oxydation respectivement.

Le courant globale  $i$ [A] de la réaction (2.2.5) est la somme de courant cathodique  $i_c$ [A] (de réduction), et de courant anodique  $i_a$ [A] (d'oxydation) ,

$$i = i_c + i_a \quad (2.2.6)$$

Chacun des courants est proportionnel à leur constante de vitesse,

$$i_c = FAK_R C_O(0,t) \quad (2.2.7)$$

$$i_a = FAK_O C_R(0,t) \quad (2.2.8)$$

avec  $F$  constante de Faraday,  $A[\text{cm}^2]$  surface de l'électrode, et  $C_j(x,t)$  [ $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] la concentration d'espèce  $j$  à la distance  $x$  [ $\text{cm}$ ] d'électrode pendant le temps  $t$  [ $\text{s}$ ].

Nous considérons les réactions à la surface de l'électrode, c'est à dire  $x = 0$ . Les constantes de vitesse de ces réactions peuvent être écrites en fonction de la constante d'équilibre  $K^0[\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}]$  :

$$K_R = K^0 e^{-\alpha f(E-E_{eq})} \quad (2.2.9)$$

$$K_O = K^0 e^{(1-\alpha)f(E-E_{eq})} \quad (2.2.10)$$

D'où  $f$  est un coefficient donné par  $f = \frac{F}{RT}$  et  $\alpha$  un coefficient de transfert dont la valeur est située entre 0 et 1, il est souvent pris égal à 0,5.

En divisant les équations (2.2.9) et (2.2.10) par les constantes de vitesse, nous obtenons une relation qui régit tous les modèles cinétiques d'électrode,

$$\frac{K_O}{K_R} = e^{f(E-E_{eq})} \quad (2.2.11)$$

En combinant les équations (2.2.5) à (2.2.9), le courant de la réaction est donné par la relation suivante :

$$i = FAK^0 [C_O e^{-\alpha f\eta} - C_R e^{(1-\alpha)f\eta}] \quad (2.2.12)$$

avec  $\eta = E - E_{eq}$  surtension ou l'écart à la tension d'équilibre.

A l'équilibre, (sans connexion à une source externe), le courant est nul. Donc,

$$i_c = i_a = i^0 \quad (2.2.13)$$

$$i^0 = FAK_O C_R e^{(1-\alpha)fE_{eq}} = FAK_R C_O e^{-\alpha fE_{eq}} \quad (2.2.14)$$

où  $i^0$  est le courant d'échange à l'équilibre.

Quand l'interface est hors d'équilibre, par exemple, lorsqu'elle est connectée à une source externe de potentiel, le courant qui traverse l'interface est :

$$i = i^0 \left[ e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta} \right] \quad (2.2.15)$$

L'équation (2.2.15) est fondamentale en électrochimie et porte le nom de Butler et Volmer.

### 2.2.4 Equation de Nernst

On considère une interface métal-solution et la réaction redox réversible suivante :



L'expression de la densité du courant donnée par l'équation Butler-Volmer est dans ce cas :

$$i = i^0 \left[ e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta} \right] \quad (2.2.17)$$

Si la surtension  $\eta = 0$ , le courant est nul, donc l'interface est à l'équilibre. On en déduit l'expression du courant d'échange à l'équilibre :

$$i^0 = F A K_O C_R e^{(1-\alpha) f E_{eq}} = F A K_R C_O e^{-\alpha f E_{eq}} \quad (2.2.18)$$

D'où :

$$e^{f E_{eq}} = \frac{K_R C_O}{K_O C_R} \quad (2.2.19)$$

Soit sous forme logarithmique :

$$E_{eq} = \frac{1}{f} \ln \frac{K_R}{K_O} + \frac{1}{f} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (2.2.20)$$

Les constantes de vitesse  $K_R$  et  $K_O$  sont définies pour le champ électrique nul. Pour les mesurer, il faut savoir notamment quand le champ électrique est nul, c'est-à-dire quand la différence de potentiel à l'interface est nulle.

Ceci n'est pas possible car, n'importe quelle mesure de différence de potentiel électrique implique au moins deux électrodes, donc, une seconde interface métal-solution autre que celle étudiée. La conclusion est que le potentiel d'équilibre, premier terme de l'équation (2.2.20), ne peut pas être déterminé expérimentalement, mais prend une valeur particulière quand le rapport des concentrations est unitaire (le terme

$\frac{1}{f} \ln \frac{C_O}{C_R} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O}{C_R}$  deviens nul).

On note cette valeur avec  $E^0$ , potentiel standard de l'électrode étudiée. Par convention  $E^0=0$  pour l'électrode standard à hydrogène.

Avec ces nouvelles notations:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (2.2.21)$$

Donc le cas plus général où l'équation redox implique un transfert de  $n$  électrons, on aurait obtenu :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (2.2.22)$$

Cette équation déduite de l'équation Butler-Volmer à courant nul est l'une des plus connue en électrochimie, elle porte le nom du physicien-chimiste Walter Nernst qui l'a démontrée en partant de l'équilibre thermodynamique.

### 2.2.5 Equations régissant le transfert de masse

Dans un électrolyte (conducteur ionique), une électrode solide (cathode) est traversée par un courant qui implique la réduction des espèces électroactives (ions métalliques) en solution, et le métal se dépose sur la cathode. Il est d'usage de décrire ce transport de matière par trois processus, à savoir : diffusion, migration et convection.

#### a) La diffusion

Les modifications de concentration de la solution électrolytique, au niveau de l'électrode, en raison du passage du courant électrique, entraîne une variation du potentiel chimique. Le déplacement des particules sous l'action de ce gradient de potentiel chimique est appelé la diffusion.

#### b) La migration

En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes, placées dans une solution aqueuse, chaque ion, tant positif (anion) que négatif (cation) est soumis à un champ électrique ; le déplacement des particules sous l'action de ce champ électrique est appelé la migration.

### c) La convection

La convection peut être forcée si une agitation est créée, elle peut être naturelle en raison des différences de densité et de température qui engendrent un mouvement de la solution le long de l'électrode.

Dans le paragraphe qui suit, nous allons examiner les équations qui gouvernent les phénomènes de transport de la matière.

#### 2.2.5.1 Equation de Nernst-Planck

Considérons que le transport de matière vers l'électrode plane est unidirectionnel selon l'axe des  $x$ . Par convention, l'axe des  $x$  est orienté de la surface de l'électrode vers le coeur de la solution, de sorte qu'un flux se dirigeant vers l'électrode sera compté négativement. L'équation de Nernst-Planck est donnée par la relation suivante :

$$J_j = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + C_j \vec{v}(x) \quad (2.2.23)$$

avec  $J_j(x)$  [ $\text{mol cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ] est un flux unidimensionnel pour l'espèce  $j$  à la distance  $x$  [ $\text{cm}$ ] de l'électrode;  $D_j$  [ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ],  $z_j$ , et  $C_j$  [ $\text{mol cm}^{-3}$ ] sont le coefficient de diffusion, la charge, et la concentration des espèces  $j$ , respectivement;  $v(x)$  [ $\text{cm sec}^{-1}$ ] est la vitesse avec laquelle un élément de volume se déplace en solution;  $\frac{\partial C_j(x)}{\partial x}$  est le gradient de concentration; et  $\frac{\partial \Phi(x)}{\partial x}$  est le gradient potentiel le long de l'axe des  $x$ .

Dans l'expression (2.2.23), le premier terme est lié à la diffusion, le deuxième à la migration et le troisième à la convection.

L'équation (2.2.23) est difficile à résoudre, mais peut être simplifiée dans certains cas. Par exemple, le terme lié à la migration s'annule pour des espèces électroactives non chargées ; de même, en présence d'un électrolyte support qui assure le transport du courant, la migration des espèces électroactives est négligeable et on peut adopter le modèle de la couche de Nernst. On a alors un régime de diffusion convective stationnaire avec gradient linéaire de concentration de l'espèce électroactive dans une zone de l'espace, d'épaisseur  $\delta$ , proche de l'électrode et appelée couche de diffusion (figure 2.2). Cette couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode n'est pas affectée par la convection.

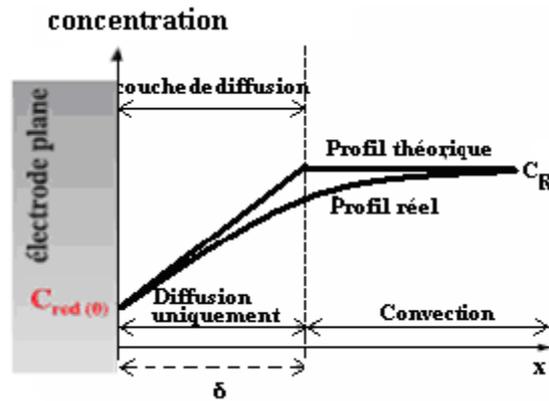


Figure 2.2 Concentration de l'espèce en fonction de la distance  $x$  de l'électrode.

Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick qui lient le flux au gradient de la concentration et la variation du profil de la concentration au cours du temps.

### 2.2.5.2 Lois de Fick pour la diffusion

Fick a proposé deux lois de diffusion en solution [18]. Ces équations décrivent la relation entre le flux d'une substance et de sa concentration en fonction du temps et de la position.

Considérons la réaction électrochimique  $O + ne \rightarrow R$ , la première loi de Fick décrit le flux d'une espèce O (Oxydée), en fonction du changement de sa concentration  $C_O$ , avec la distance  $x$  d'une électrode, pendant un temps  $t$  (s) :

$$J_o(x,t) = -D_o \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \quad (2.2.24)$$

$J_o(x, t)$  [mol cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup>] est le flux de l'espèce O. La grandeur  $D_o$  [m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] est le coefficient de diffusion;

La deuxième loi relie le changement de la concentration avec le temps au changement de flux avec la position, elle s'écrit :

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \left[ \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (2.2.25)$$

#### a) Résolution de l'équation de diffusion

La résolution de l'équation (2.2.25), conduit à calculer le courant-limite de diffusion et la concentration  $C_o(x, t)$ , avec les conditions aux limites [18] :

$$C_o(x,0) = C_o^* \quad (2.2.26)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_o(x,t) = C_o^* \quad (2.2.27)$$

$$C_o(0,t) = 0 \text{ ( pour } t > 0 \text{ )}. \quad (2.2.28)$$

La condition initiale (2.2.26), exprime tout simplement que la solution est homogène au temps  $t=0$ , et la condition semi-infinie (2.2.27) qu'il n'y a pas de perturbation due à l'expérience à une distance suffisante de l'électrode. La troisième condition (2.2.28) traduit la condition à la surface après le saut de potentiel et concrétise l'expérience envisagée.

En utilisant la transformation de Laplace (voir annexe A.2), les conditions (2.2.26) et (2.2.27) conduisant à la relation :

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} + A(s)e^{-\sqrt{s/D_o}x} \quad (2.2.29)$$

Lorsqu'on applique la condition à la surface, on peut exprimer la fonction  $A(s)$  et, en inversant ensuite  $\bar{C}_o(x,s)$ , on obtiendra le profil de concentration de l'espèce O. Partant de (2.2.28), il vient :

$$\bar{C}_o(0,s) = 0 \quad (2.2.30)$$

Ce qui implique :

$$\bar{C}_o(x,s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{C_o^*}{s} e^{-\sqrt{s/D_o}x} \quad (2.2.31)$$

Le flux à la surface de l'électrode étant proportionnel à l'intensité du courant, il vient :

$$-J_o(0,t) = \frac{i(t)}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (2.2.32)$$

soit :

$$\frac{i(s)}{nFA} = D_o \left[ \frac{\partial \bar{C}_o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (2.2.33)$$

En calculant la dérivée à partir de (2.2.9) et en reportant :

$$i(s) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{s^{1/2}} \quad (2.2.34)$$

La transformation inverse donne l'équation,

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_o^{1/2}C_o^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.2.35)$$

Connue sous le nom *d'équation de Cottrell*.

### b) Mise en équation des phénomènes de diffusion linéaire semi-infinie

Considérons le cas d'une électrode plane plongeant dans une solution au repos ne contenant initialement que l'espèce O à la concentration  $C_o^*$ . On applique encore, les conditions aux limites (2.2.25) à (2.2.27) , soit :

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = D_o \left[ \frac{\partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (2.2.36)$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t} = D_R \left[ \frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (2.2.37)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{à } t = 0 \text{ (pour toute valeur de } x) \\ \text{et} \\ \text{pour } x \rightarrow \infty \text{ (pour toute valeur de } t) \end{array} \right\} C_o(x,t) = C_o^* \quad C_R(x,t) = 0 \quad (2.2.38)$$

$$D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[ \frac{\partial C_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (2.2.39)$$

De plus, le courant  $i(t)$  imposé étant connu, le flux de matière à l'électrode l'est également ; il est donné par l'équation (2.2.32) :

$$D_o \left[ \frac{\partial C_o(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (2.2.40)$$

Il est à remarquer que le problème de la diffusion peut être résolu ici en ne faisant intervenir que le gradient de concentration et, en aucune façon, la vitesse de la réaction de transfert de charge à l'électrode. Bien que le courant imposé soit le plus souvent constant, les équations précédentes peuvent être résolues facilement dans le cas général.

D'où l'application de la transformation de Laplace aux relations (2.2.36) et (2.2.37) conduit à :

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_o^*}{s} + B(s) \exp\left[-\left(\frac{s}{D_o}\right)^{1/2} x\right] \quad (2.2.41)$$

Quant à la transformée de (2.2.18), elle s'écrit :

$$D_o \left[ \frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\bar{i}(s)}{nFA} \quad (2.2.42)$$

En regroupant les expressions (2.2.41) et (2.2.42) et en éliminant la constante d'intégration  $B(s)$ , on obtient finalement :

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_o^*}{s} - \left[ \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_o^{1/2} s^{1/2}} \right] \exp\left[-\left(\frac{s}{D_o}\right)^{1/2} x\right] \quad (2.2.43)$$

En remplaçant la fonction  $\bar{i}(s)$  par son expression et en utilisant la transformation inverse,  $C_O(x, t)$  peut être explicitée. D'une manière analogue, on a :

$$\bar{C}_R(x, s) = \left[ \frac{\bar{i}(s)}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \right] \exp\left[-\left(\frac{s}{D_R}\right)^{1/2} x\right] \quad (2.2.44)$$

Lorsque  $i(t) = i$  (constante), alors  $\bar{i}(s) = i/s$  et (2.2.41) s'écrit :

$$\bar{C}_O(x, s) = \frac{C_o^*}{s} - \left[ \frac{i}{nFAD_o^{1/2} s^{3/2}} \right] \exp\left[-\left(\frac{s}{D_o}\right)^{1/2} x\right] \quad (2.2.45)$$

La transformation inverse de cette équation donne l'expression suivante pour  $C_O(x, t)$  :

$$C_O(x, s) = C_o^* - \frac{i}{nFAD_o} \left\{ 2\left(\frac{D_o t}{\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_o t}\right) - x \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2(D_o t)^{1/2}}\right] \right\} \quad (2.2.46)$$

Où  $\operatorname{erfc}$  est la fonction erreur complémentaire égale :  $1 - \operatorname{erf}$  (voir annexe A.3).

L'expression de  $C_O(0, t)$  peut être obtenue en faisant  $x=0$  dans (2.2.46), ou en écrivant la transformée inverse de (2.2.43) pour  $x=0$  :

$$\bar{C}_O(0, s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{i}{nFAD_o^{1/2} s^{3/2}} \quad (2.2.47)$$

ce qui donne :

$$\bar{C}_O(0, s) = \frac{C_o^*}{s} - \frac{2it^{1/2}}{nFAD_o^{1/2} \pi^{1/2}} \quad (2.2.48)$$

Cette dernière expression montre qu'à un instant donné, désigné par  $\tau_0$  et appelé temps de transition, la concentration  $C_O(0, t)$  s'annule. A cet instant la relation (2.2.48) devient en système international, (en S.I) :

$$\frac{i\tau_0^{1/2}}{C_O^*} = \frac{nFAD_0^{1/2}\pi^{1/2}}{2} = 85500nD_0^{1/2}A \quad (2.2.49)$$

Cette équation, connue sous le nom d'équation de Sand.

## 2.2.6 La double couche

La double couche est la zone d'interface métal-solution contenant une séparation de charge. Il est intéressant de connaître le modèle qui fournit les renseignements permettant de décrire les charges et la structure de la zone métal-solution.

Parmi les modèles, proposés dans la littérature, pour la structure interfaciale, on trouve :

### 2.2.6.1 Modèle de HELMHOLTZ

En 1879, Helmholtz propose la première théorie décrivant la structure de la double couche électrique à l'interface métal-solution. Mathématiquement, il a simplement assimilé la double couche à un condensateur composé de plaques parallèles pour lequel la relation entre la densité de charge stockée  $\sigma$  et la tension  $V$  entre les plaques [18] est la suivantes :

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}V \quad (2.2.50)$$

$\varepsilon$  est la constante diélectrique du milieu,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $d$  la distance entre les plaques. La capacité différentielle est donc :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial V} = C_d = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} \quad (2.2.51)$$

La faiblesse du modèle apparaît immédiatement à partir de la relation (2.2.51) qui prévoit que  $C_d$  est une constante. Or nous savons qu'il n'en est rien pour les systèmes réels. Les variations de  $C_d$  avec le potentiel et la concentration suggèrent que, soit  $\varepsilon$ , soit  $d$ , dépend de ces variables ; il est donc évident qu'il faut envisager un modèle plus sophistiqué [18].

### 2.2.6.2 Théorie de GOUY – CHAPMAN

Plus tard, Gouy (1910) et Chapman (1913) [18] ont apporté des améliorations significatives au modèle de Helmholtz. Ils ont proposé indépendamment l'idée d'une couche diffuse et ont essayé une approche de sa description par la mécanique statistique.

Supposons que la solution soit subdivisée en tranches, parallèles à l'électrode et d'épaisseur  $dx$ , comme indiqué sur la figure (2.3). Toutes ces tranches, sont en équilibre thermique l'une avec l'autre. Cependant, les ions d'une espèce  $i$  n'ont pas la même énergie dans les différentes tranches, car le potentiel électrostatique  $\phi$  varie. Les tranches peuvent être considérées comme des états d'énergie qui dégénèrent de manière équivalente ; les concentrations en nombre d'espèces, dans deux tranches, sont donc dans un rapport déterminé par la loi de Boltzmann. Considérons une tranche références éloignée de l'électrode, où chaque ion se trouve à la concentration  $n_i^0$  qu'il a au sein de la solution ; la concentration dans toute autre tranche est :

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (2.2.52)$$

Où  $\Phi$  est le potentiel mesuré par rapport au sein de la solution ;  $e$ , la charge de l'électron,  $k$ , la constante de Boltzmann,  $T$ , la température absolue et  $z_i$ , la charge électronique de l'ion  $i$ .

Supposons qu'on imagine une surface gaussienne ayant la forme d'une boîte placée dans le système étudié. Une extrémité de cette boîte est située à l'interface. Les cotés sont perpendiculaires à cette extrémité et s'étendent suffisamment loin dans la solution pour que le champ électrique  $d\phi/dx$  soit nul.

D'après la loi de Gauss, cette charge est :

$$q = \epsilon \epsilon_0 \oint_{surface} \mathcal{E} dS \quad (2.2.53)$$

Comme le champ électrique  $\mathcal{E}$  est nul en tout point de la surface (où la valeur du champ électrique est  $(d\phi/dx)_{x=0}$  en n'importe quel point ), on a :

$$q = \epsilon \epsilon_0 \left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x=0} \int dS \quad (2.2.54)$$

Où

$$q = \varepsilon\varepsilon_0 A \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.2.55)$$

En considérant que  $q/A$  représente la densité de charge  $\sigma^M$  du coté métallique de l'interface (et la relation A.4.8 à l'annexe), on obtient :

$$\sigma^M = (8kT\varepsilon\varepsilon_0 n^0)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (2.2.56)$$

La capacité différentielle est donc :

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \left( \frac{2z^2 e^2 \varepsilon\varepsilon_0 n^0}{kT} \right)^{1/2} \cosh\left(\frac{ze\phi_0}{2kT}\right) \quad (2.2.57)$$

Le succès partiel de la théorie de Gouy-Chapman suggère qu'elle possède une part de vérité, mais ses faiblesses sont le signe de défauts majeurs. L'une de ces faiblesses est liée à la taille finie des ions de l'électrolyte.

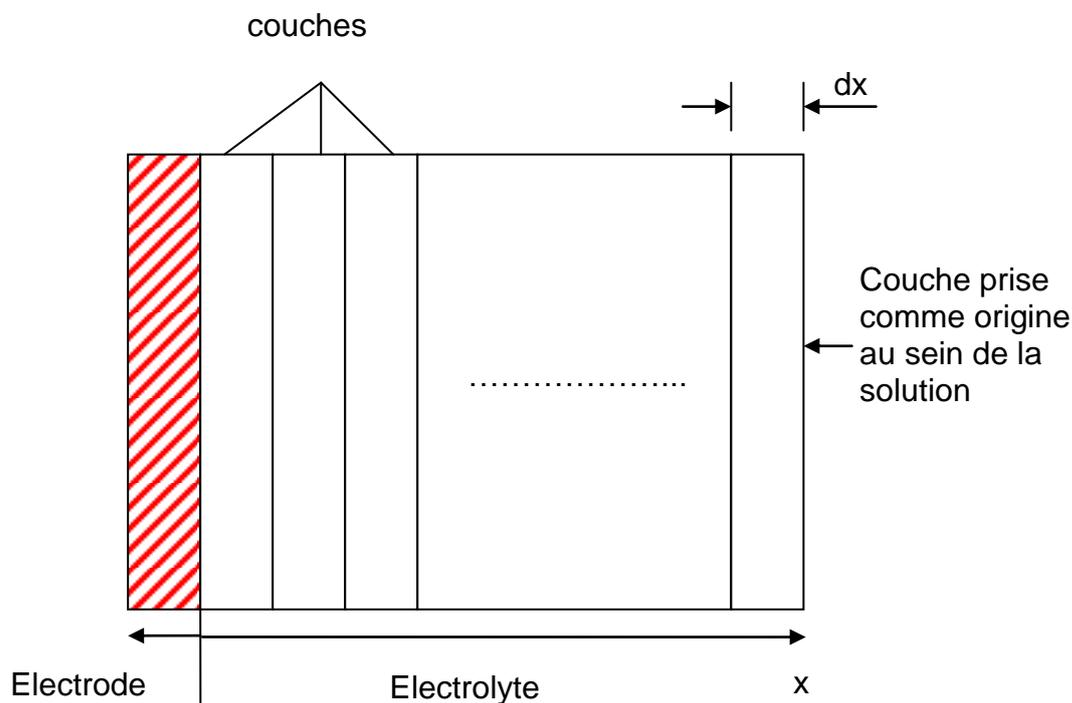


Figure 2.3 représentation schématique de la solution au voisinage de la surface d'électrode sous forme d'une série de tranches.

### 2.2.6.3 Théorie de Stern

La combinaison des modèles proposés par Helmholtz, d'une part, et par Gouy-Chapman, d'autre part, conduit à une hypothèse énoncée par Stern (1924) [18]. Il fait intervenir la couche dense de Helmholtz, appelée alors couche de Stern et la couche diffuse de Gouy-Chapman. La couche diffuse commence alors à une distance finie de la paroi.

Les approximations notables de ce modèle sont les suivantes :

- Les ions sont considérés comme des charges ponctuelles qui peuvent s'approcher arbitrairement très près de la surface.
- Seules les interactions coulombiennes sont significatives.
- La permittivité électrique est constante à l'intérieur de la double couche.
- Le solvant est uniforme à l'échelle atomique.

En d'autre terme, on peut envisager un plan pour les centres des ions, situé à une distance  $x_2 \leq x$  (avec  $x$  distance électrode –solution). La figure (2.4) schématise le profil du potentiel dans la couche diffuse d'un électrolyte et dans la couche compacte, donnée par :

$$\phi_0 = \phi_2 - \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=x_2} x_2 \quad (2.2.58)$$

En considérant une boîte gaussienne, comme cela a été décrit auparavant (voir la relation 2.2.55), la densité de charge  $\sigma^M$  du côté métallique de l'interface est :

$$\sigma^M = (8kT \varepsilon \varepsilon_0 n^0)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi_2}{2kT}\right) \quad (2.3.59)$$

Pour obtenir la capacité différentielle, en différenciant et en réarrangeant, on obtient :

$$C_d = \frac{d\sigma^M}{d\phi_0} = \frac{(2\varepsilon \varepsilon_0 z^2 e^2 n^0 / kT)^{1/2} \cosh(ze\phi_2 / 2kT)}{1 + (x_2 / \varepsilon \varepsilon_0) (2\varepsilon \varepsilon_0 z^2 n^2 / kT)^{1/2} \cosh(ze\phi_2 / 2kT)} \quad (2.2.60)$$

Cette relation peut être mise plus simplement sous la forme :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{x_2}{\varepsilon \varepsilon_0} + \frac{1}{(2\varepsilon \varepsilon_0 z^2 e^2 n^0 / kT)^{1/2} \cosh(ze\phi_2 / 2kT)} \quad (2.2.61)$$

Elle montre que la capacité est constituée de deux composantes qui peuvent être séparées sous forme de leurs inverses, de la même manière qu'avec deux condensateurs montés en série :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (2.2.62)$$

En comparant les termes de (2.2.61) avec (2.2.51) et (2.2.57), on remarque que  $C_H$  correspond à la capacité des charges portées par le plan externe de Helmholtz tandis que la capacité de la charge réellement diffuse.

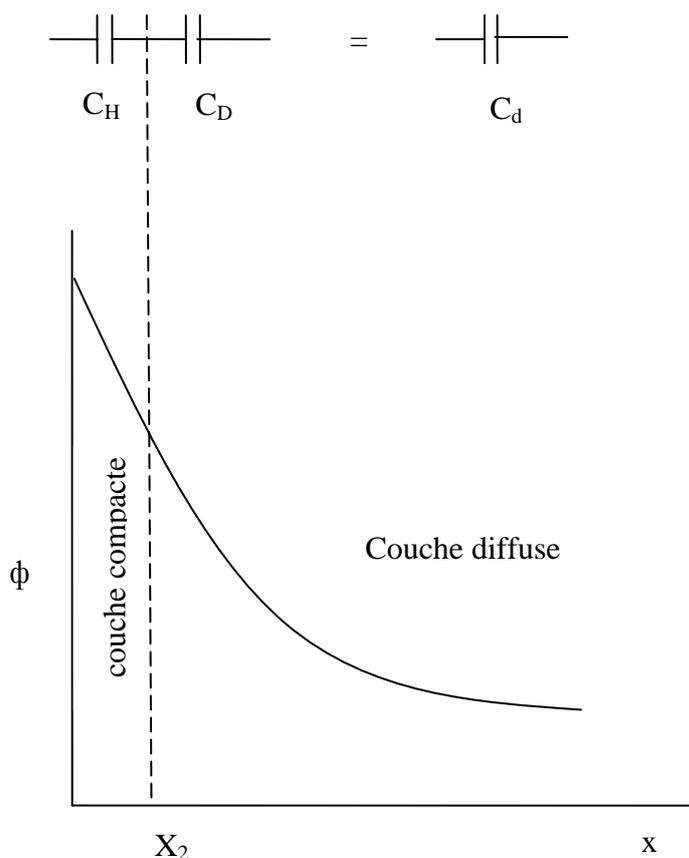


Figure 2.4 Profil de potentiel dans la double couche

### 2.2.7 Tension d'électrolyse

Lorsqu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse une tension croissante, un courant appréciable n'est observé que lorsque la tension est supérieure à une certaine valeur minimale, appelée tension de décomposition de l'électrolyte. A partir de cette valeur, la décomposition de l'électrolyte devient notable et la décharge commence à se faire sur la cathode.

Soit  $i$  l'intensité du courant traversant la cellule d'électrolyse et  $R_s$  la résistance de la solution comprise entre anode et cathode, la tension appliquée à la cellule s'écrit alors sous la forme :

$$U = E_A - E_C + iR_s \quad (2.2.63)$$

Avec  $E_A$  et  $E_C$ , tension relative de l'anode et de la cathode respectivement. Ces deux tensions, en l'absence de courant, deviennent  $E_{A0}$  et  $E_{C0}$ . En présence de courant les électrodes sont dites polarisées, c'est-à-dire qu'elles sont écartées de leur état d'équilibre thermodynamique.

Ces écarts sont appelés surtension ou polarisation, notés  $\eta_A$  pour l'anode et  $\eta_C$  pour la cathode ; d'où :

$$\eta_A = E_A - E_{A0} \quad (2.2.64)$$

$$\eta_C = E_C - E_{C0} \quad (2.2.65)$$

Il existe plusieurs types de surtensions :

- Surtension de transfert,
- Surtension de diffusion,
- Surtension de réaction,
- Surtension de cristallisation.

Avec les définitions citées ci-dessus, l'équation (2.2.63) devient :

$$U = (\eta_A + E_{A0}) - (E_{C0} - \eta_C) + iR_s \quad (2.2.66)$$

Soit en posant :

$$U_0 = E_{A0} - E_{C0} \quad (2.2.67)$$

Appelée tension de décomposition.

$$U = U_0 + (\eta_A + \eta_C) + iR_s \quad (2.2.68)$$

On schématise sur la figure 2.5, la contribution des différents termes de l'équation (2.2.68) à la différence de potentiel aux bornes de la cellule d'électrolyse.

D'une façon générale, la vitesse d'une réaction électrochimique ou l'intensité du courant traversant l'électrode est d'autant plus grande que le déséquilibre, ou l'écart provoqué par rapport à l'état d'équilibre, est plus grand.

On admet que les dépôts cristallins sont d'autant plus fins que la surtension accompagnant ces dépôts est plus grande. S'il en est ainsi, parmi les facteurs électrolytiques qui augmentent la surtension, citons [3] :

- Une forte intensité,
- Une faible concentration de l'espèce électroactive,
- Une température peu élevée,
- Une faible ou même absence d'agitation,
- La présence d'agents d'addition, etc...

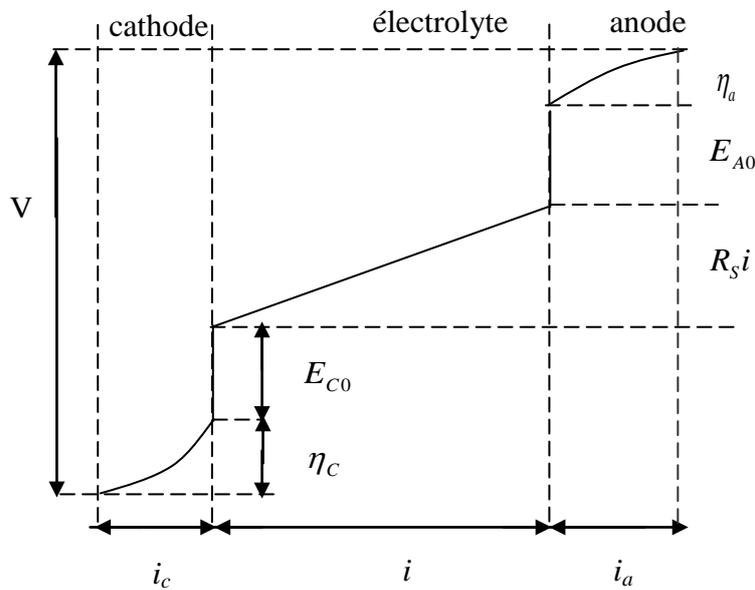


Figure 2.5 Grandeurs caractéristiques d'une cellule d'électrolyse [3].

### 2.2.8 Equation de Tafel

Dans la réaction (2.2.5), considérons uniquement le courant anodique  $i_a$ . Pour les valeurs de  $\eta$  très faibles,  $i$  peut s'écrire :

$$i_c \approx i^0 \left[ \frac{(1-\alpha)F\eta}{RT} + 1 \right] \quad (\text{Puisque } e^x \approx 1 + x) \quad (2.2.69)$$

Cela démontre que le comportement linéaire du courant avec la surtension  $\eta$ , c'est-à-dire avec le potentiel  $E$ .

Pour les valeurs de  $\eta$  plus importantes  $i_c$  ou  $i_a$  dominant, on montre alors très facilement, dans le cas de  $i_c$  que:

$$i \approx i^0 e^{\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} \quad (2.2.70)$$

ce qui est strictement équivalent à :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(i^0) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(i) \quad (2.2.71)$$

ce qui permet de donner aux paramètres  $a$  et  $b$  de l'équation de Tafel :

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (2.2.72)$$

L'examen des courbes de Tafel, figure 2.6, permet donc de déterminer les deux paramètres fondamentaux qui caractérisent la réaction redox : le premier caractérise le comportement hors équilibre, l'autre l'équilibre. (C'est à partir de ces courbes I-E que l'on définit toutes les méthodes d'analyses).

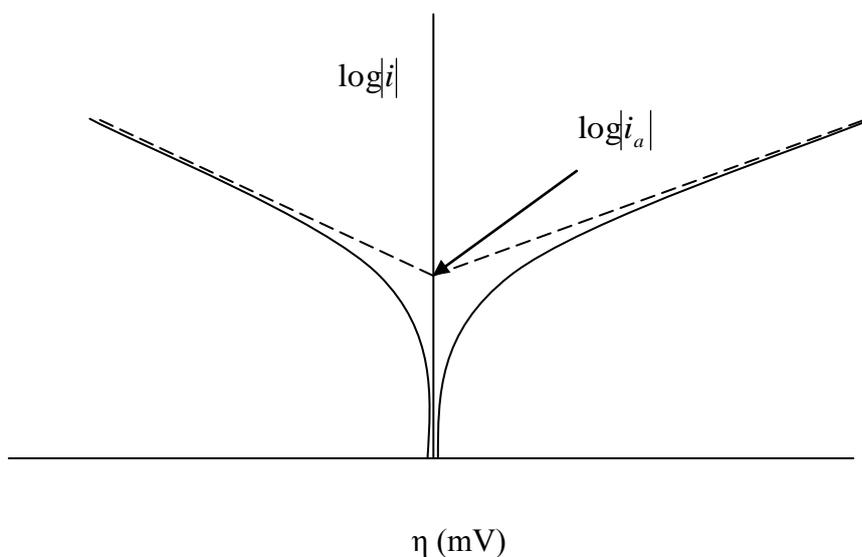


Figure 2.6 courbe de Tafel [17].

## Conclusion

La connaissance des phénomènes physico-chimiques mis en jeu et les lois qui les régissent est un préalable nécessaire pour effectuer une manipulation d'électrochimie dans de bonnes conditions, ce qui permet de prévoir le comportement d'un système sous certaines conditions expérimentales précises. L'importance des phénomènes examinés dans le cadre de ce chapitre sera matérialisée dans le quatrième chapitre, où

on verra l'exploitation de la plus part de ces théories, à partir de l'exploitation du logiciel Powersuite utilisé pour la mise au point de la manipulation permettant l'élaboration des alliages électrochimiques de Ni-Fe.

Le logiciel PowerSUITE est utilisé pour la mise au point de la manipulation permettant l'élaboration des alliages électrochimiques de Ni-Fe.

## **Chapitre III**

# **Logiciel Power SUITE**

## Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des différentes fonctions du logiciel PowerSUITE. A cet effet, on va examiner les points suivants :

- Bases de données et création d'un essai de commande
- Sauvegarde de la méthode comme modèle, suppression d'une méthode et modification d'un paramètre.
- Propriétés et outils pour les graphes
- Analyse et exportations des données

### 3.1 Bases de données

PowerSUITE gère des bases de données, dans lesquelles sont stockés les fichiers de données , incluant les paramètres expérimentaux et les points de mesure ; cette situation est illustrée sur la figure( 3.1).

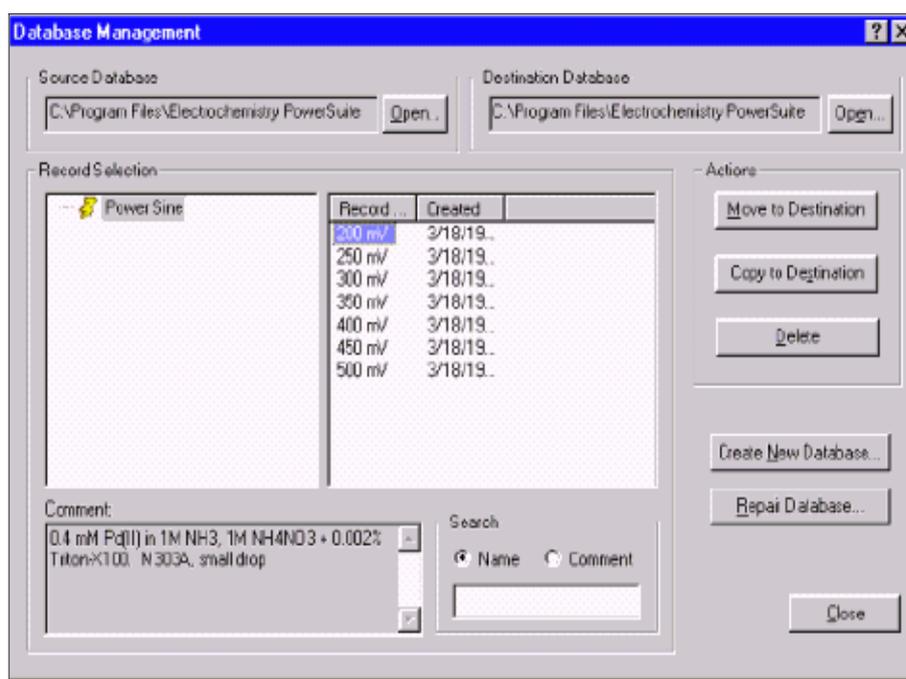


Figure 3.1 : Stockage des fichiers.

Le logiciel à l'installation crée une base de données par défaut nommée ' Powerdata '. Dans ' Tools ' l'outil ' Database Management ' permet de visualiser et de structurer ces données. On peut créer une nouvelle base de données ( ' create new Database ' ) ; nous ne sommes pas limités par le nombre. La fenêtre ' Database Management ' affiche les

fichiers de données de la base de données, classés par module des techniques utilisées (PowerCV, PowerSTEP, PowerPULSE, ou PowerSINE).

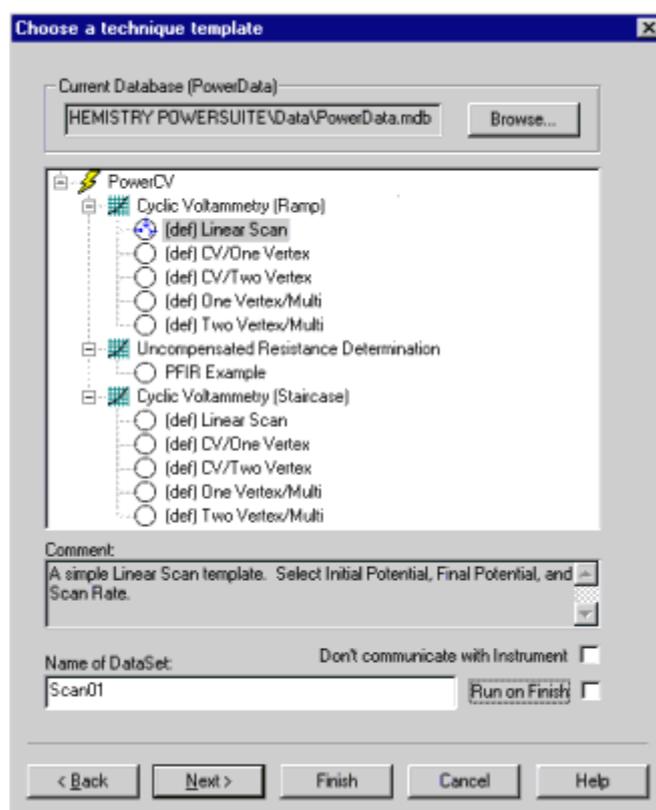
On peut après une acquisition déplacer ses fichiers dans une autre base de donnée dite de destination (en dupliquant ou déplaçant avec les ' move ' ou ' copy to '.

### 3.2 Création d'un essai commandes

Dans le bandeau du haut de la fenêtre, sur une page blanche, deux icônes sont accessibles :

- L'une appelée ' New ' (page blanche) : elle sert à démarrer l'assistant de création de méthode.
- L'autre appelée ' Open ' : elle sert à ouvrir des données d'expérience déjà acquises.

Pour lancer la création d'une méthode, on clique sur la page blanche, puis sur ' suivant ' pour visualiser la fenêtre suivante, dite : Fenêtre « Choix d'un modèle de technique »



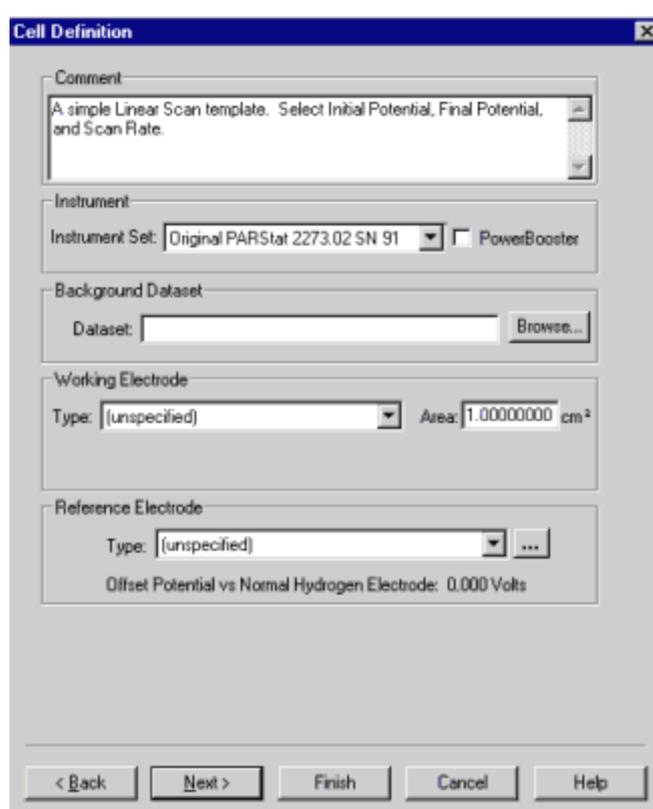
**Figure 3.2 :** PowerSUITE à travers ses cinq modules propose près de 45 techniques différentes.

En haut dans la figure (3.2), on choisit d'abord la base de données dans laquelle on stocke notre expérience et on clique sur ' Browse ' pour visualiser les différentes bases de données disponibles. Puis en double cliquant sur le ou les modules installés, on

visualisera les différentes techniques disponibles par module. Enfin en double cliquant de nouveau sur l'une des techniques proposées, on visualisera des modèles de méthode liés à la technique portant le préfixe ' def ' (default). Dès que l'on sélectionne un modèle, dans le petit rond accolé apparaît en bleu le pictogramme de trois électrodes.

Dans le bloc ' Commentaires ' en dessous de la liste des modèles il y a un bref descriptif de la technique. Dès la sélection d'un modèle, il est alors possible de donner un nom à l'essai que l'on va effectuer.

### 3.2.1 Fenêtre « Cell Definition »

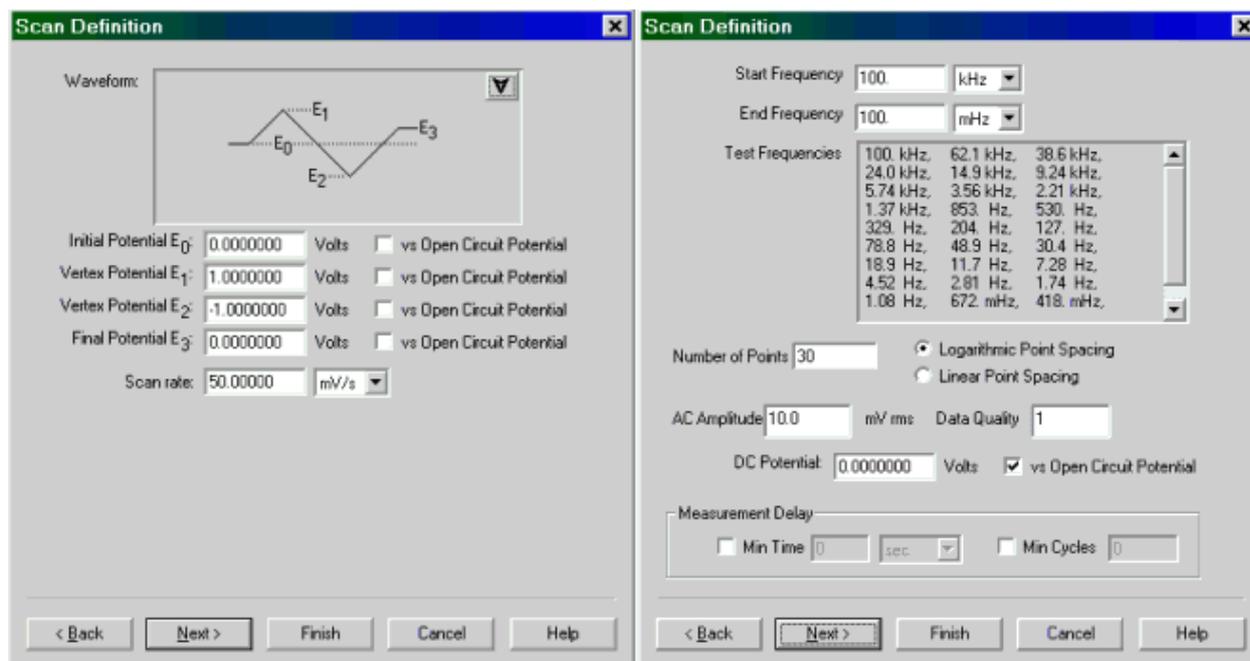


**Figure 3.3 :** Ecriture les conditions expérimentales de l'essai.

La figure (3.3) permet de décrire les conditions expérimentales de l'essai («Comment»), ce qui est très important car on pourra effectuer des recherches de données acquises à partir de ce commentaire dans « Database Management ». Bien sûr, on peut introduire le type d'électrode de travail ainsi que sa surface et le type d'électrode de référence à choisir parmi une minibase. (Possibilité d'ajouter sa propre électrode dans la liste) : cela permet après acquisition de faire un offset dans les propriétés des graphes en choisissant une autre électrode de référence.

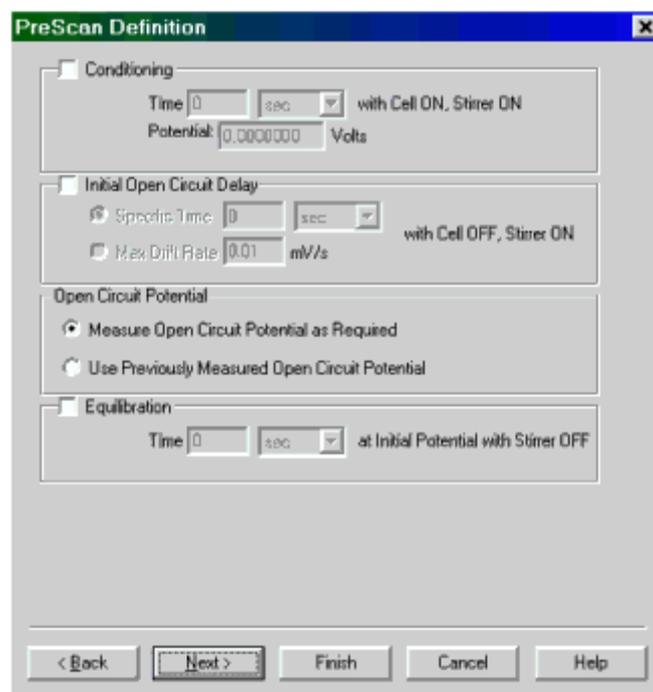
### 3.2.2 Fenêtre « Scan Definition » et Prescan definition

Les deux fenêtres « Scan definition » et « Prescan definition », permettent de choisir les paramètres de l'expérience. Sur les figures (3.4) et (3.5) sont données les spécificités de chacune de ces fenêtres, où il apparait respectivement que la 1<sup>ère</sup> permet le choix de la technique et la 2<sup>ème</sup> la gestion du temps.



**Figure 3.4 :** paramètres de l'expérience selon la technique choisie.

Les paramètres de l'expérience représentée dans la figure (3.4), dépendent de la technique choisie ; des paramètres par défaut sont toujours proposés.



**Figure 3.5 :** Gestion de temps avant la commencement d'expérience.

Elle donne la possibilité de la gestion des temps s'écoulant avant le commencement de l'expérience, voir la figure (3.5). Tous ces temps peuvent être annulés manuellement par le bouton ' skip ' du panneau de contrôle.

A droite de l'écran, sous l'onglet RUN de la figure (3.6), trois colonnes (E, I, T) pour Power CV, STEP, PULS et une seule colonne pour PowerSINE permettront de visualiser les points de mesure acquis au fur et à mesure. L'expérience est lancée avec la touche «Run». La touche « skip » sert à supprimer un temps en train de s'écouler pour passer au démarrage de l'expérience. La touche reverse, elle n'est disponible que pour PowerSINE et sert à inverser le sens de balayage en fréquence.

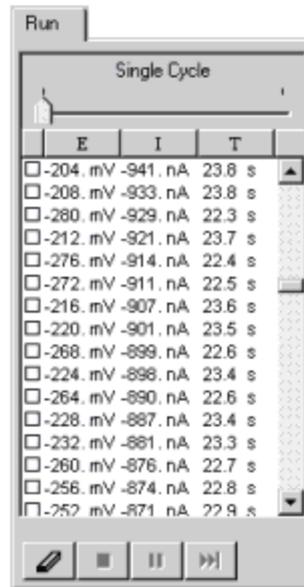


Figure 3.6 : Message durant l'expérience.

### 3.3 Sauvegarde de la méthode comme modèle, suppression d'une méthode et modification d'un paramètre

Après l'essai, si les paramètres réglés conviennent, nous pouvons sauvegarder la méthode comme modèle pour des expériences de routines. Pour cela, on va à "Experiment", puis "Save as template", et on donne un nom à la méthode de 25 caractères alphanumérique maximum.

Par la suite, on retrouvera cette méthode dans la liste des modèles en dessous de ceux proposés par défaut. Il suffira dès lors de donner un nom à l'essai, puis de cliquer sur "Finish", afin d'aller démarrer l'essai ou de cocher également "run on finish" afin que l'expérience démarre immédiatement, on s'assure d'abord que les connections et la cellule sont prêtes. Par ailleurs, on peut avant de cliquer sur "Finish", cliquer sur "suivant", afin de remplir le commentaire de l'essai dans la fenêtre "Cell Definition".

Pour supprimer une méthode, il faut ouvrir le "DataBase Managment", puis ouvrir en base source la base de données nommée "Templates". La liste des méthodes modèles ainsi que les modèles par défaut apparaissent ; pour supprimer la méthode désirée, il faut la sélectionner puis cliquer sur le bouton "Delete" et confirmer.

Après l'acquisition d'un essai, on peut éventuellement vouloir modifier un ou des paramètres de la méthode active afin d'améliorer la qualité des essais ou de visualiser l'évolution d'une réaction. Par exemple, vouloir relancer une voltamétrie cyclique avec une vitesse de balayage différente ou des bornes de potentiel différentes : tout de suite

après la dernière acquisition, aller dans ' Experiment ' puis ' Save as ' et donner un nom au prochain essai à lancer.

Il est à noter que le nouveau nom s'affiche en haut à gauche de l'écran. En revanche le graphe de l'essai précédent est toujours affiché. Puis aller dans ' Edit ' puis ' Delete points ' et sélectionner ' entire data set '. Les datas disparaissent de l'écran et on peut alors aller dans ' *Experiment Properties* ' pour modifier les valeurs du ' ScanRate ' ou des bornes de potentiel et enfin relancer l'essai.

Ces modifications ne seront pas prises en compte définitivement dans la méthode, il faudra pour cela faire ' *save as template* ' pour sauvegarder les modifications. L'autre utilisation de la fonction ' Save as ' permet de sauvegarder un essai acquis sous un autre nom en ayant supprimé au préalable les points indésirables.

### 3.4 Propriétés des graphes

PowerSUITE est une plateforme graphique très puissante. Après avoir créé une méthode avec l'assistant (sans l'avoir encore sauvegardée), dès qu'on clique sur « finish » le logiciel affiche une page blanche avec le titre du graphe par défaut inhérent à la technique choisie : ' I vs E ' pour la voltamétrie, ' I vs t ' pour la chronoampérométrie, ' E vs t ' pour la chronopotentiométrie, ' Delta I vs E ' pour la Différentielle Pulse Voltamétrie et Square Wave Voltamétrie, et quatre graphes pour l'impédance : ' Nyquist ', ' Bode Phase ', ' Bode Z ' et ' Bode Phase and Z '. Chaque graphe possède ses propres propriétés ; pour les visualiser il suffit après avoir sélectionné le graphe (simple clic dessus) de faire un clic droit et de choisir ' Graph Properties ' tout en bas de la fenêtre.

La fenêtre qui s'ouvre est composée de cinq onglets en général, sauf pour Power CV où il en figure un sixième ( ' series ' ).

#### -series

Uniquement pour la voltamétrie cyclique : on dispose de deux choix d'affichage en multicycles pour le mode rampe ou staircase:

**a) Show Selected** : en quatre parties (Enable série A cochée par défaut) : sert à nommer pour les expériences multicycles les cycles que l'on veut afficher avant, pendant ou après l'acquisition. Par graphe, PowerSUITE peut afficher jusqu'à 4 cycles et au maximum 4 graphes soient 16 cycles. Par défaut, seul le premier est sélectionné.

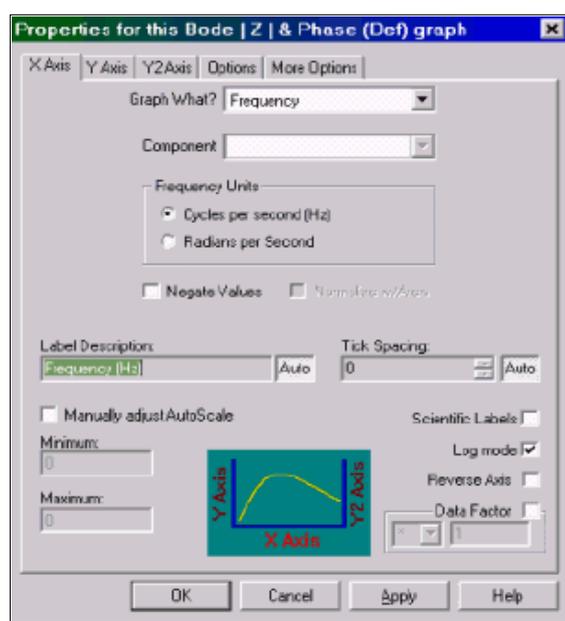
Il suffit de cocher la série (A, B, C ou D) et de spécifier le cycle souhaité par rapport à un cycle de référence ou non. Par conséquent, pour une CV multicycles de 20 cycles par exemple, il faudra d'abord cocher les quatre séries, indiquer les cycles souhaités sur le 1er graphe, puis aller cliquer dans le bandeau sur « Add graph », sélectionner une courbe I vs E, faire suivant, à nouveau cocher les séries et indiquer les cycles spécifiques à voir et répéter cela encore deux fois pour avoir quatre graphes qui chacun comporteront 4 cycles.

**b) Show All** : en cochant cette case, on visualisera sur un seul graphe tous les cycles.

**-Axe des X** : Entité mesurée sur l'axe des abscisses : présélectionnée dans chaque modèle de graphe; en cliquant sur l'onglet déroulant à côté de « Graph what ? », figure (3.7), on peut choisir un autre paramètre mesuré (le contenu dépend bien sûr de la technique choisie).

'Label description ' : en décochant le bouton ' auto ' , on peut modifier (ou traduire) le texte de l'entité mesurée ainsi que l'unité.

Pour changer l'unité d'une représentation, il faut d'abord modifier le label description et donner la valeur du « data factor » avec l'opération mathématique à effectuer sur l'axe concerné puis faire appliquer. D'autres commandes comme l'échelle logarithmique, l'inversion des axes et l'affichage scientifique sont disponibles (à cocher) en bas à droite de la fenêtre.



**Figure 3.7** : axes et leurs échelles

### -Echelle

Pour fixer l'échelle manuellement, il suffit de cocher la case en bas à gauche de la fenêtre et de donner les valeurs mini et maxi souhaitées.

### -Axe des y:

Même indications que pour X ;

Quand le courant est sélectionné, trois cases supplémentaires apparaissent :

- Negate values : inversion de sens du tracé
- Smooth values : lissage de courbe sur le courant
- Normalize w/area : affichage en densité de courant (A/cm<sup>2</sup>), dépend de la valeur de surface introduite dans le ' Cell Definition '.

### - «Options» et More options

Le bloc du haut de cette fenêtre est destiné au type de tracé souhaité (forme, taille, couleur, largeur du trait) ; en ce qui concerne les MultiCV, il faut cliquer sur l'onglet déroulant à côté de ' data ' pour sélectionner le cycle choisi dans ' Series ' afin de lui attribuer une couleur spécifique ou un type de tracé qui pourra être mémorisé quand la méthode sera sauvegardée.

Le deuxième bloc sert à spécifier le titre du graphe (25 caractères alphanumérique maxi), sa localisation, sa police, sa taille et sa couleur.

Pour introduire l'affichage de la légende (nom de l'essai concerné sur le graphe) sa couleur, sa taille, sa localisation.

Bloc du bas : concerne la légende des axes : couleur, taille et police de caractères.

## 3.5 Outils pour les graphes

### -Dans le bandeau en haut

Ouvrir un fichier de données 'Experiment' puis 'open' ou cliquer sur l'icône de dossier ouvert dans le bandeau.

Plusieurs icônes apparaissent dans le bandeau (figure 3.8), au dessus du graphe :

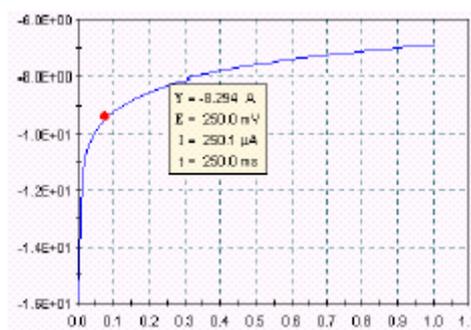


**Figure 3.8 :** Agrandissement ou réduction d'un graphe.

- la loupe avec le A signifie Autoscale (Echelle automatique) ; en cliquant dessus puis en cliquant sur le graphe on revient à l'automatisation maximum de la représentation.
- la loupe avec IN correspond au zoom : on clique dessus puis on clique sur le graphe en délimitant une zone (en appuyant toujours) et on relâche.
- la loupe avec 2X correspond à la réduction par deux : on clique dessus puis sur le graphe.

### -Avec la souris

Afficher un graphe, puis sélectionner avec la souris une zone ou la totalité du graphe, figure (3.9): la zone sélectionnée devient surlignée en rouge gras ; en même temps les points sélectionnés seront surlignés en trait bleu gras dans la liste à droite du graphe.



**Figure 3.9** : sélectionné une zone de graphe.

Hover Box : positionner la souris sur le tracé n'importe où, ou sur un point : une fenêtre s'ouvre donnant les valeurs de E, I et t pour une CV, CA, et CP. Pour une voltamétrie cyclique, après avoir sélectionné une zone, la 'hover box' donne en plus la valeur de la charge delta Q intégrée sur la surface choisie.

### -Sous le clic droit sur un graphe

En faisant un clic droit sur un graphe, une fenêtre s'ouvre où l'on trouvera l'accès à la superposition de courbe 'Add overlay data', donnant la possibilité d'aller chercher un fichier de données dans une autre base de données si nécessaire. On trouvera également :

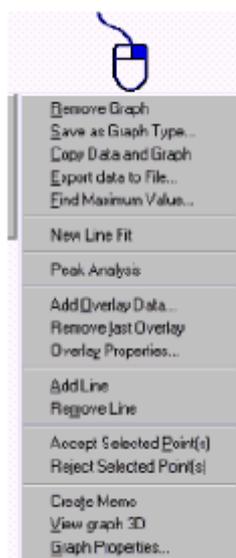
- Create Memo (figure 3.10): permet de positionner sur le graphe une boîte (on clique dans le rectangle jaune puis on utilise en haut à gauche en cliquant l'icône avec trois traits horizontaux en appuyant pour déplacer la fenêtre n'importe où sur le graphe) pour y introduire du texte.

Dans le bandeau de cette petite fenêtre jaune se trouve l'icône A donnant l'accès aux polices, style, tailles du contenu ainsi que la croix de fermeture.



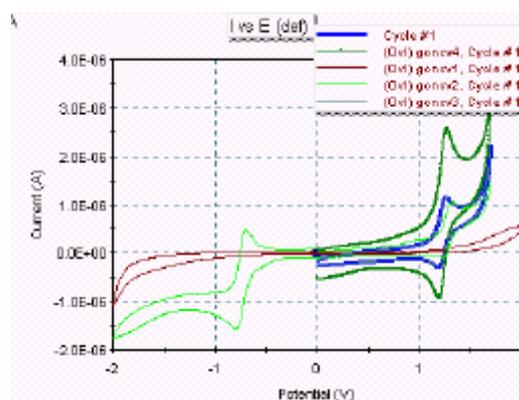
**Figure 3.10 :** Boîte de texte sur le graphe.

- On peut créer autant de mémo que l'on souhaite
- On peut coller du texte dans le mémo : pour cela on crée le mémo, on clique dans le bandeau sur l'icône 'Experiment Properties', puis sur le bouton 'copy' en bas à gauche de la fenêtre, on ferme et on fait un clic droit dans le mémo pour coller le contenu.
- La fenêtre du mémo n'est pas imprimée, seul le contenu l'est.
- 'Add line': permet d'ajouter une ligne pour montrer un endroit du graphe avec le commentaire correspondant dans le mémo : pour déplacer la ligne on clique sur les extrémités, figure 3.11 (petits carrés) puis on glisse jusqu'à l'endroit désiré.(plusieurs lignes peuvent être tracées)



**Figure 3.11 :** Graphes et leurs propriétés.

- **'Find maximum value'**: sélectionner une zone d'un graphe avec la souris puis effectuer un clic droit et sélectionner ' find maximum value ', le point maximum (mini ou maxi) sera coché en rouge sur le graphe et en bleu dans les colonnes de points..
- **'View graph 3D'**: uniquement avec graphe Nyquist : après superposition de courbes, on clique sur le cube 3D affiché et on glisse pour le faire tourner.
- **'Overlay properties'**: après avoir superposé des courbes, cette fonction permet de modifier le tracé des courbes superposées (couleur, trait, taille. figure 3.12).

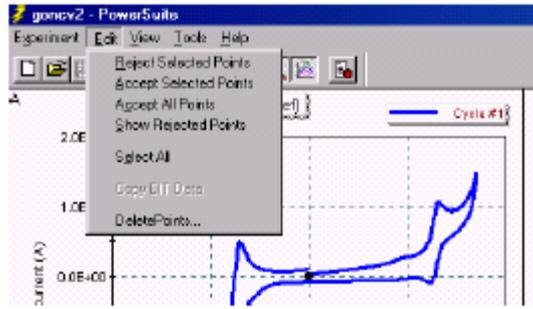


**Figure 3.12** : Superposition et modification des courbes superposées.

- **'Activate overlay'**: après avoir superposé des courbes, on va dans le menu 'View' et on sélectionne en bas cette fonction ; elle rendra active une courbe superposée ; si il y en a plusieurs, une fenêtre invite à choisir celle qui sera rendue active : elle devient alors courbe de base ce qui permet de visualiser dans les propriétés de l'expérience les paramètres expérimentaux qui ont permis d'acquérir cette courbe.

#### **-Rejet et suppression de points**

Après l'acquisition d'un graphe PowerSUITE offre la possibilité de rejeter temporairement ou de supprimer définitivement des points erronés ; pour cela il suffit de sélectionner un point isolé ou une série de points avec le curseur puis de faire un clic droit et de choisir 'Reject selected points' (voir la figure 3.13).



**Figure 3.13 : Rejet et suppression de points.**

Au préalable il sera prudent d'avoir coché dans le menu 'edit' la fonction 'show rejected points' qui tracera en noir les points ainsi rejetés. Ils pourront être réintégrés à tout moment avec 'Edit' puis 'Accept all points' ou en faisant un clic droit 'accept selected points' après avoir re-sélectionnés les dits points rejetés.

De la même façon on pourra supprimer des points sélectionnés en faisant 'Edit' puis 'Delete points' et enfin valider 'Selected points only'.

### 3.6 Analyse de pic, calculs fits

PowerCV offre la possibilité d'avoir une analyse de pic complète de même pour PowerPULSE; Pour cela sur un graphe en voltamétrie, on sélectionne soit tout les points avec le curseur (ou faire dans le menu 'Edit' puis 'Select all') on fait un clic droit et on sélectionne 'Peak analysis'. Le résultat s'affiche en haut à droite de la fenêtre sous l'onglet 'Fits': on y trouve les informations suivantes :

Peak current and voltage : hauteur de pic en courant et potentiel du pic

Voltage at full width half maximum (FWHM): potentiel de demi vague

Peak area : surface intégrée en coulombs

Start and end potentials : potentiel de début et de fin pour le pic

Slope of the baseline : pente et ligne de base

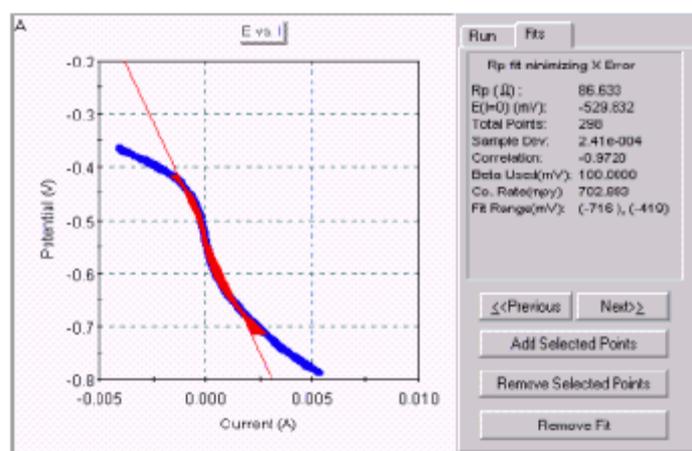
Y-intercept (offset current) : extrapolation en courant

La surface de l'intégration est hachurée en rouge, et l'on peut distinguer la ligne de base passant par deux petits carré rouge : en cliquant dessus et en faisant glisser vers le haut ou le bas, on peut faire pivoter cette ligne de base et voir la modification que cela entraîne sur l'analyse dans la fenêtre 'fit'.

Sous cette fenêtre plusieurs boutons permettent d'ajouter des points (' Add selected points ') dans l'intégration (en les choisissant sur le graphe avec le curseur) ou d'en retrancher (' Remove selected points '). De plus, on peut tout à fait faire plusieurs intégrations de pics (anodiques et cathodiques) en sélectionnant d'abord la zone puis en renouvelant ' Peak analysis '. On peut voir sur le graphe que l'intégration précédente se colore en rose. Par les boutons ' Previous ' et ' Next ' on peut visualiser les intégrations successives.

Après avoir créer un mémo sur le graphe, on va dans la fenêtre ' fit ', on fait un clic droit dessus puis ' copy ' et on colle dans la fenêtre du memo : cela permet d'avoir les informations essentielles à l'impression directement sur le graphe.

Le résultat s'affiche à droite de l'écran sous l'onglet ' fits ' (voir figure 3.14). On peut bien sûr choisir manuellement le nombre de points ou la portion de courbe pour le calcul à faire en sélectionnant directement la zone sur le graphe avec le curseur puis en choisissant 'New Rp fit '.

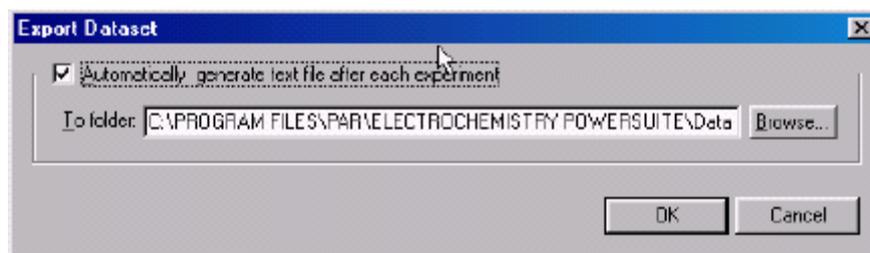


**Figure 3.14 :** analyse de pic et calculs de fits.

Pour supprimer un ' fit ' il suffit de cliquer sur le bouton ' Remove fit ' sous la fenêtre de résultats.

### 3.7 Exportations de données et de graphes exportation en texte

A partir d'un graphe, on peut exporter les points de celui-ci en mode texte : sur le graphe sélectionné, on fait un clic droit et on choisit ' export data to file ', préciser la location du fichier et son mode en mode .txt (figure 3.15).



**Figure 3.15 :** exportation en texte.

Il est possible juste avant de lancer une expérience, de demander une exportation des données en format texte dans le répertoire de son choix sur l'ordinateur. Pour cela, on clique sur le menu ' Tools ' et on sélectionne la fonction ' Export DataSet '. On a donc la possibilité d'indiquer le répertoire créé dans lequel les données seront copiées en plus de la base de donnée. Ceci peut être systématique en cochant en haut dans cette fenêtre la fonction.

### 3.7.1 Exportation de la liste des points mesurés de la fenêtre du graphe

A partir d'un graphe, on choisit dans le menu ' Edit ' puis ' select all ' et ensuite ' Edit ' et ' Copy EIT Data ': il suffira de coller dans le logiciel de son choix (Word,Excel,...) les données potentiel (E), courant(I) et temps(t).

### 3.7.2 Exportation des points et du graphe

On clique sur un graphe et on fait un clic droit pour choisir la commande ' Export datas and graph ' puis on fait un ' collage spécial ' sous Word ou Excel : on colle le texte et /ou l'image.

Une fois les points et le graphe collés, on revient sur PowerSUITE et on clique dans le bandeau sur l'icône des propriétés d'expérience pour choisir le bouton ' Copy ' en bas à gauche.

## 3.8 Enchaînement de méthodes et commande Autoexecute

PowerSUITE offre la possibilité d'effectuer un enchaînement de méthodes déjà enregistrées, sous un nom global. Pour cela il faut activer les commandes AutoExecute ' qui sont situées dans le menu en faisant ' View ' puis ' AutoExec Bar '.

Un bandeau gris apparaît en bas de page (figure 3.16) avec sur la partie gauche un pavé de commandes composé d'icônes et boutons de commandes.

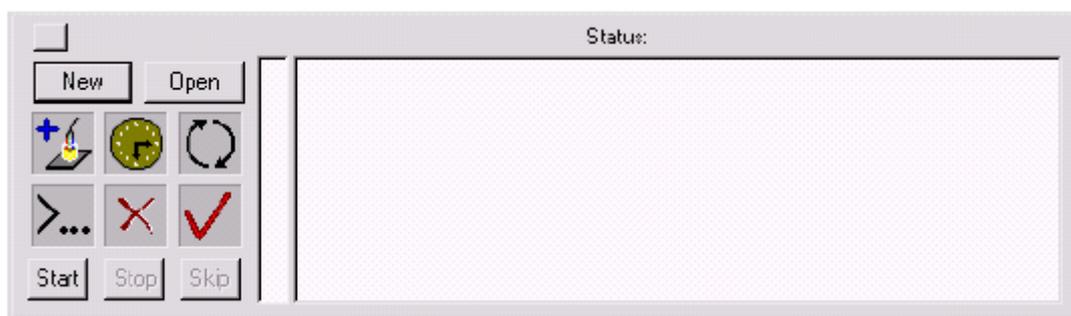


Figure 3.16 : Enchaînement de méthodes et commande Autoexecute.

### -Boutons de commandes

‘ **New** ’ : sert à créer une procédure d'enchaînement ; une fois sélectionné, une fenêtre s'ouvre où il faut d'abord donner un nom à cette procédure puis un descriptif ('Comment') de ce que l'on souhaite faire (alphanumérique).

‘ **Open** ’ : sert à sélectionner une procédure déjà mémorisée dans la liste et permet de voir dans le commentaire le détail quand l'une d'elles est choisie.

‘ **Start** ’ : démarrage général de la procédure.

‘ **Stop** ’ : arrêt général de la procédure

‘ **Skip** ’ : Ordre de passage à la ligne suivante de la procédure et arrêt de la ligne précédente.

‘ **...** ’ : Bouton de modification du nom ou du commentaire de la procédure choisie. ??

### 3.9 Importation de données

On peut importer des fichiers de données aller dans le menu choisir ‘ Tools ’ puis ‘ Import DAT (ou DOS) Files ’. Une fenêtre ‘ Import ’ s'ouvre et il suffit de chercher sur le disque dur dans les répertoires où les fichiers de données (en .dat) sont stockés (ou sous la racine du logiciel), on sélectionne le fichier puis on valide; une autre fenêtre s'ouvre demandant dans quelle base de données on souhaite archiver ce fichier.

Si le fichier importé est une méthode (setup en .set), il faudra choisir obligatoirement la base de données ‘ Templates ’ pour l'archivage de celui-ci.

Si un fichier de données n'est pas visible lors de l'ouverture de la fenêtre ‘ Import ’, rouvrir dans le logiciel visé le fichier, puis on le sauvegarde sous le même nom en tapant l'extension .dat

Seuls les fichiers dont les techniques sont disponibles dans PowerSUITE seront importés et reconnus.

Quand l'importation est réussie, un message l'indique. Il ne reste plus qu'à ouvrir :

-soit le fichier de données ('Experiment ' puis ' Open ') dans la base de données choisie, -soit de démarrer l'assistant ('Experiment ' puis ' New ') pour choisir la méthode importée.

Pour un fichier de données, la dernière étape consiste à choisir un graphe avec la

commande ' View ' puis ' Add new graph ' dans le menu ou l'icône



### 3.10 Solution graphique par Power SUITE

A partir du logiciel Power SUITE on peut tracer différents types de graphes et pour chaque méthode électrochimique appliquée ; voir le tableau suivant :

**Tableau 3.1 :** Type de graphe donné par PowerSUITE pour différentes techniques électrochimiques.

Techniques	Fonctions possibles
Chronopotentiométrie	$E = f(t)$ $Q = f(t)$
chronoampérométrie	$I = f(t)$ $Q = f(t)$ $I(t^{-1/2}) = f(\log t)$ $I = f(t^{-1/2})$ $1/I = f(t^{1/2})$ $-I(t)/I(t1) = f(t/t1)$ $-I(t)/I(t-t1) = f(t/t1)$
Chronocoulométrie	$Q = f(t)$ $Q = f(t^{1/2\theta})$ $Q = f(\sqrt{t})$ $I = f(t)$ $E = f(t)$ $I = f(E)$
voltamétrie	$Q = f(E)$ $\log(I) = f(E)$ $I = f(E)$

## **Conclusion**

Les différentes fonctions présentées au début de ce chapitre serviront de base lors de l'acquisition des données expérimentales relatives à la mise au point de la technique permettant l'élaboration des alliages électrochimiques de Ni-Fe. Ce travail fera l'objet du 4<sup>ème</sup> chapitre.

# **Chapitre IV**

## **Techniques électrochimiques**

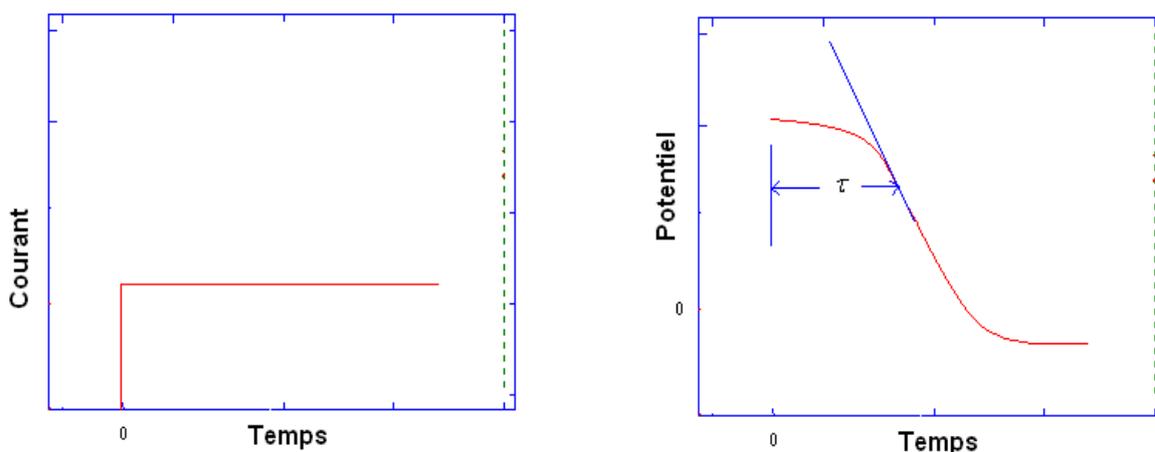
## Introduction

Dans ce chapitre, seront présentées certaines techniques utilisant la variation du courant et du potentiel, en se basant sur les modèles mathématiques décrivant les phénomènes physiques mis en jeu lors des dépôts électrochimiques présentés dans le 2<sup>ème</sup> chapitre et en utilisant les différentes fonctions et possibilités offertes par le logiciel PowerSuite décrites dans le 3<sup>ème</sup> chapitre; à cet effet on va décrire les techniques suivantes :

- Chronopotentiométrie
- Chronoampérométrie
- Chronocoulométrie
- Voltamétrie

### 4.1 La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie [18] est une méthode d'étude des systèmes électrochimiques qui consiste à imposer un courant constant  $i$  et à mesurer l'évolution temporelle du potentiel  $E = f(t)$  d'une électrode (Figure 4.1).



**Figure 4.1 :** Chronopotentiogramme à courant constant [28].

Les variations du potentiel résultent des modifications de l'électrode et de l'électrolyte à l'interface qui sont dûes au passage du courant. Elles seront soit brutales par exemple dans le cas de la disparition complète d'une couche d'un réactant situé sur l'électrode, soit plus lentes et plus régulières par exemple lors de l'appauvrissement d'un des réactants dissous. Dans ce dernier cas, l'absence de régime stationnaire est requise ; en effet, si l'apport de réactant par agitation ou par migration depuis l'autre électrode est suffisant, on peut atteindre un régime dans lequel les concentrations des espèces

dissoutes sont maintenues à une valeur constante et en conséquence, le potentiel devient indépendant du temps.

Tout d'abord il apparaît, en régime non stationnaire une ou plusieurs transitions successives. Celles ci interviennent chaque fois que l'activité d'un réactant devient nulle à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Le temps qui s'est écoulé depuis que le courant a été imposé, ou depuis la précédente transition est appelé temps de transition  $\tau_0$ , donnée par la relation de Sand (voir la section 2.2.5.2) suivante :

$$\frac{i\tau_0^{1/2}}{C_o^*} = \frac{nFAD_o^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad (4.1.1)$$

Les valeurs de  $i\tau_0^{1/2}$ , permet de déterminer la concentration  $C_o^*$  et le coefficient de diffusion  $D_o$ .

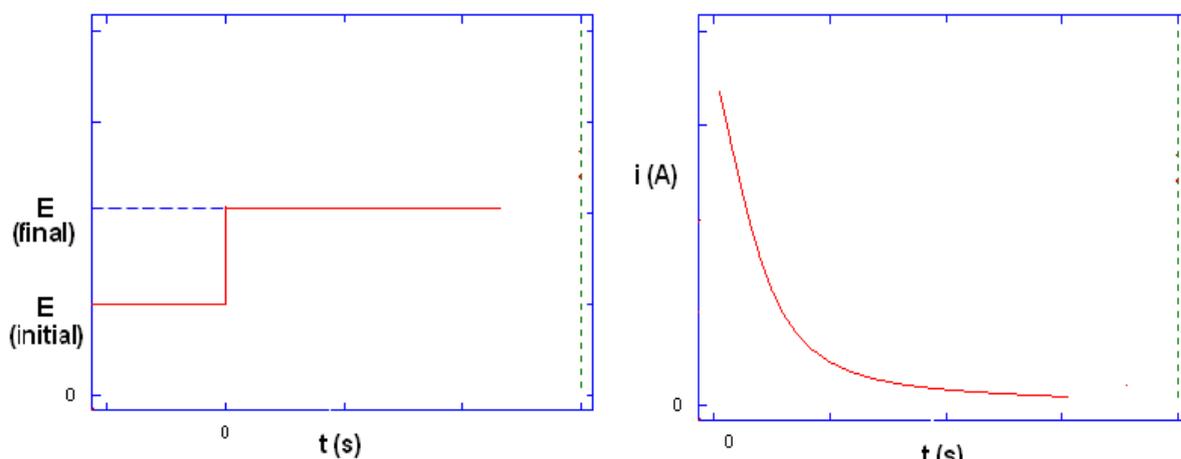
La forme de la courbe  $E-t$  est liée à la vitesse de transfert des électrons à l'électrode. Si ce dernier est très rapide par rapport au phénomène de diffusion, le système peut être considéré comme étant à l'équilibre et le potentiel obéit à la loi de Nernst (section 2.2.4). Ses variations ne sont dues qu'aux variations d'activité des réactants et des produits en fonction du temps et il ne sera pas possible d'obtenir d'informations sur les constantes cinétiques du transfert. Si par contre les constantes cinétiques du transfert électronique ont des valeurs faibles, le potentiel dépend en plus de ces constantes et du coefficient de transfert. On aura donc, dans ce dernier cas accès à des informations d'ordre cinétique.

Toutefois, la méthode chronopotentiométrique présente quelques inconvénients. En particulier, elle souffre plus que les méthodes à potentiel imposé des perturbations liées à la variation de la charge de la double couche, et cela d'autant plus que cette charge varie tout au long des mesures et qu'il est donc difficile de compenser ses effets de manière simple. Enfin, les courbes  $E-t$  sont généralement moins bien définies que les courbes  $i-E$ .

## 4.2 Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie [18] commence à un potentiel  $E_i$  initial où aucune réaction ne peut se produire (figure 4.2). Cette technique se distingue par l'imposition immédiate d'un échelon de potentiel à une valeur  $E_f$  final pour que l'oxydation du réducteur soit considérée comme immédiate et que sa concentration à l'électrode tende vers zéro.  $E_j$

sera la région de transfert de matière limitée où le courant sera limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode.



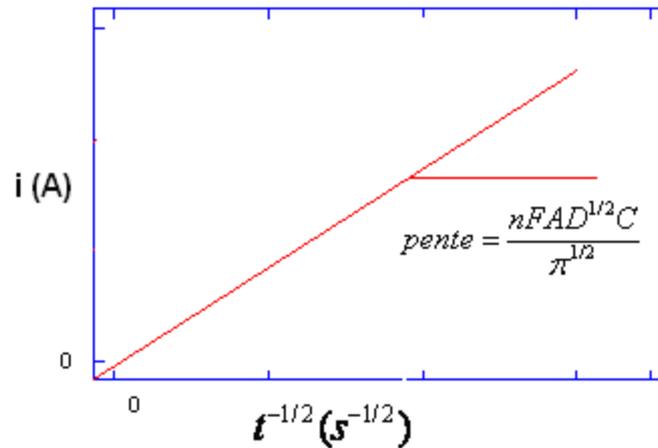
**Figure 4.2 :** chronoampérométrie pour un saut de potentiel de  $E_i$  à  $E_f$ . [28]

Lors de l'application du potentiel  $E_f$  la consommation continue de l'espèce réduite provoque un élargissement de la zone où il y a appauvrissement. Il en résulte une diminution de la pente de profil de concentration à la surface de l'électrode en fonction du temps et par conséquent une diminution du courant. Ainsi, lorsque la surtension  $\eta$  est suffisamment élevée, la connaissance du coefficient de diffusion apparent est directement issue de l'équation de Cottrell :

$$i(t) = \frac{nFAD_0C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (4.2.1)$$

Cette équation n'est valable que dans la région de la zone de diffusion.

Si on est bien dans la zone de diffusion pure, en traçant  $i = f(t^{-1/2})$ , on obtient une droite passant par l'origine (figure 4.3). La valeur de la pente permet d'accéder directement à  $D_0$ , à condition que tous les autres paramètres soient connus.



**Figure 4.3 :** Allure d'un courant de chronoampérométrie en zone de diffusion pour  $i = f(t^{-1/2})$ .

### 4.3 Chronocoulométrie

Au lieu d'étudier la variation du courant avec le temps, nous pouvons intégrer le courant et étudier la variation de la charge  $Q$  [C] avec le temps, c'est la Chronocoulométrie.

Après l'intégration de la relation de Cottrell (4.2.2), on a :

$$Q = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (4.3.1)$$

Chronocoulométrie (CC) est une conséquence de la technique CA. Elle est largement utilisée à la place de la CA car elle présente des avantages expérimentaux importants : le signal mesuré augmente souvent avec le temps et, par suite, les mesures effectuées plus tard sur le courant, qui sont beaucoup plus accessibles expérimentalement et moins déformées par une montée en potentiel non idéal, conduisent à de meilleurs rapports signal/bruit que celles faites au début alors que c'est le contraire en chronoampérométrie.

Le fait d'intégrer amène une diminution du bruit aléatoire sur les transitoires de courant et les enregistrements en chronocoulométrie sont plus nets.

On peut distinguer, parmi les composantes de  $Q(t)$ , celles dues à la charge de la double couche et à des réactions à l'électrode d'espèces adsorbées, de celles résultant des réactions électrochimiques d'espèces transportées par diffusion.

Dans une expérience de CC la charge utilisée dans une oxydation ou la réduction est mesurée et puis tracée en fonction du temps. La forme de courbe d'excitation est la même que celle utilisée pour la CA, mais les résultats observés sur la courbe montre

une augmentation de charge avec le temps, par contre il y a une diminution du courant avec le temps remarqué dans la CA.

Comme la courbe de CA, dans la CC la plupart des réactions, prend un certain temps pour la diffusion des espèces de réaction à l'électrode, suivant les indications de la figure 4.4.

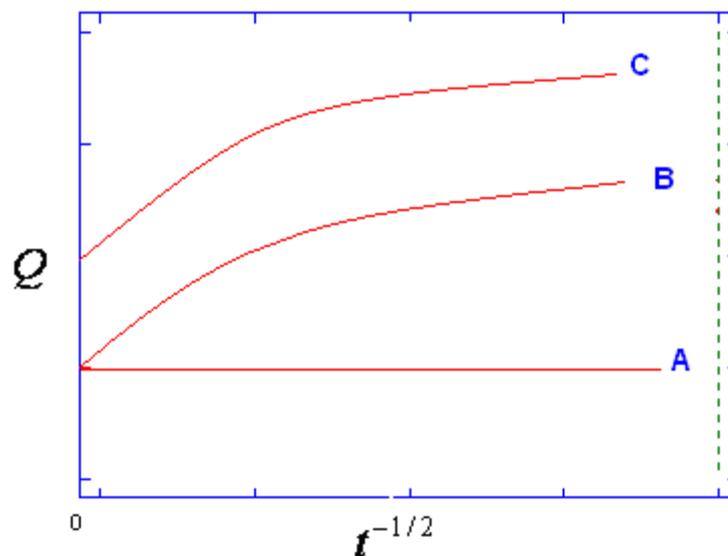


Figure 4.4 Allure d'une charge de chronocoulométrie en fonction du temps [28]

Cette figure montre un chronocoulogramme : « A » est pour un **solution blanc**, « B » pour un système montrant la réponse redox, et « C » pour un système montrant des effets d'adsorption.

Ceci implique que au début de l'expérience (à  $t=0$ ), la seule charge mesurée est dû au remplissage de la double couche de l'électrode. Dans les cas où des espèces est adsorbées sur la surface de l'électrode, la réaction peut avoir lieu au temps égal zero, et qui provoque le courant et à une plus grande valeur de charge au point initial que soyons prévu pour des espèces non-adsorbées. Beaucoup d'expérience a employé la valeur de la charge due à l'adsorption pour calculer l'épaisseur de la couche adsorbée.

#### 4.3.1 mesure de la charge

L'équation 4.2.3 montre que la composante diffusionnelle de la quantité d'électricité est nulle à  $t = 0$ . Cependant, la courbe de variation de la quantité d'électricité totale en fonction de  $t^{-1/2}$  ne passe pas généralement par l'origine, à cause des composantes supplémentaires résultant de la charge de la double couche et de la réduction de

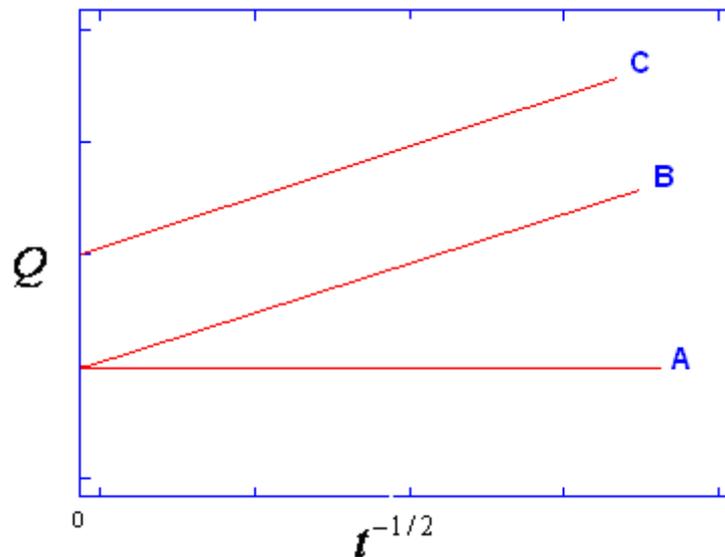
molécules absorbée [28]. Les quantités d'électricité mises en jeu par ces phénomènes sont échangées, on peut donc en rendre compte en ajoutant deux termes additifs :

$$Q = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + Q_l \quad (4.3.2)$$

$Q_{dl}$  étant la charge capacitive

$Q_l$  la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de l'espèce d'oxydation absorbée.

Si  $Q$  est tracé en fonction de  $t^{-1/2}$ , le résultat est la courbe d'Anson représentée sur la figure 4.5. Cette figure montre les courbes théoriques d'Anson pour : (a) solution blanc,(b) un système redox , et (c)un système montrant l'adsorption.



**Figure 4.5** Allure d'une charge de chronocoulométrie pour  $Q = f(t^{1/2})$  [28].

Si nous supposons qu'aucune adsorption ne se produit, la pente de cette ligne est :

$$Q = \frac{2nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}} \quad (4.3.3)$$

et on peut interpréter la charge de la double couche. Si l'adsorption se produit, la ligne dans cette figure serait compensée par la charge due à l'espèce d'oxydation absorbée. Il est facile de montrer la différence entre la charge due à la double couche et la charge due à l'adsorption ; on applique tout simplement la même expérience sur un électrolyte Blanc. Ce dernier ne montrera pas l'effet d'adsorption mais montrera le courant de la charge de la double-couche [18].

#### 4.4 La voltamétrie

La voltamétrie est une technique tenant en compte essentiellement de deux aspects:

- l'aspect cinétique du transfert de charge, le transfert d'électrons entre l'électrode et la molécule en solution s'effectue à vitesse finie.
- L'autre aspect fondamental pour la compréhension de cette technique est le transport de matière au voisinage de l'électrode.

Le principe de la mesure consiste à perturber un système électrochimique, qui se trouve initialement à l'équilibre, par un signal électrique. La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

La variation de potentiel  $E$  peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes (voir ci-dessous). Le courant  $i$  dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradaïque,  $i_f$ , et le courant capacitif,  $i_c$  :

$$i = i_f + i_c \quad (4.4.1)$$

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

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

La vitesse du flux de courant faradaïque sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé

expérimentalement (vitesse de balayage de  $E = f(t)$ ). Ainsi, le courant  $i$  est fonction non seulement du potentiel  $E$ , mais également du temps  $t$ .

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

Les différentes techniques voltamétriques découlent des innovations portant sur la façon dont le signal  $E = f(t)$  est imposé et le signal  $i = f(E)$  mesuré qui ont été développées dans le but de maximiser le rapport  $i_f/i_c$  afin d'augmenter la sensibilité.

Les techniques voltamétriques les plus fréquemment utilisées actuellement sont résumées dans le Tableau 4.1.

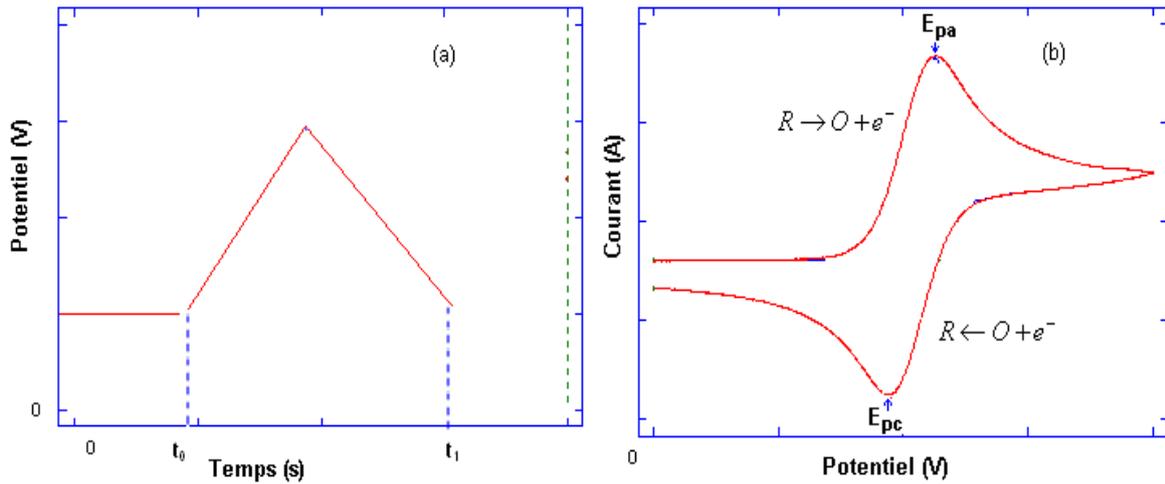
#### 4.4.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique [29] (CV : cyclic voltammetry) est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes  $i = f(E)$  pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure.

Lors de l'expérience le potentiel initial  $E_i$  est choisi suffisamment négatif pour qu'aucune réaction ne se produise sur l'électrode de travail. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est à dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de  $t_0$  à  $t_1$  et variant de façon inverse après  $t_1$  jusqu'à revenir à  $E_i$  (Figure 4.6.a).

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe  $i = f(E)$  caractéristique (courbe intensité-potentiel) de l'espèce électroactive (figure 4.6.b).

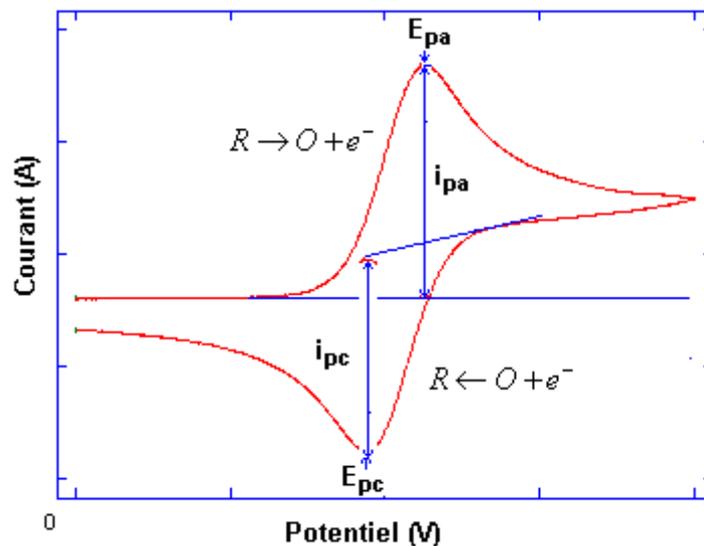
Cette courbe permet de connaître les potentiels d'oxydations ( $E_{pa}$ ) et de réductions ( $E_{pc}$ ), ainsi que les intensités des courants des pics  $i_{pc}$  et  $i_{pa}$  de l'espèce étudiée (Figure 4.7).



**Figures 4.6 :** (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple rédox [28].

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction rédox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum ( $E_{pa}$ ) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.



**Figure 4.7 :** voltamogramme cyclique d'un couple redox.

Pour un potentiel  $E_{pa} + 200$  mV le courant est totalement dû à la diffusion des espèces réduites, On dit alors que l'on se trouve dans la zone diffusante des espèces réduites.

Par la détermination des courants  $i_{pc}$  et  $i_{pa}$ , on peut accéder aux coefficients de diffusion au moyen de l'équation de Randles – Sevcik [29]:

$$i_p = 2.6910^5 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} C_o^* \quad (4.4.1)$$

Où  $i_p$  est le potentiel de pic,  $n$  est le nombre d'électrons,  $A[\text{cm}^2]$  est l'aire de l'électrode,  $D[\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$  est le coefficient de diffusion,  $v[\text{V}.\text{s}^{-1}]$  = vitesse de balayage, et  $C_o^*[\text{mol}.\text{cm}^{-3}]$  la concentration en espèces électroactives dans la solution.

Cette technique nous permet principalement de vérifier que le comportement du système observé est de type diffusif.

#### 4.4.2 Voltamétrie à impulsion différentielle

En voltamétrie à impulsion différentielle (DPV : differential pulse voltammetry), une rampe linéaire de potentiel est imposée, avec une pulsation de faible amplitude,  $\Delta E = 25$  à  $50$  mV, est imposée pendant un temps  $t_p$  de typiquement  $50$  ms tous les  $150$  à  $200$  ms. Le courant est mesuré juste avant l'application de chaque pulse et juste à la fin de chaque pulse durant une courte période ( $10$ - $20$  ms). Le signal enregistré est la différence entre ces deux courants en fonction de  $E$  conduisant à une courbe différentiel ayant l'allure d'un pic. La vitesse de balayage du potentiel en DPV doit être lente, typiquement  $5 - 25$  mV/s.

#### 4.4.3 Voltamétrie à onde carrée

La voltamétrie à onde carrée (SWV : square wave voltammetry) est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude  $\Delta E = 50$  mV et de période  $1/f$  (typiquement la fréquence  $f = 50$  à  $200$  Hz) avec une rampe en escalier. Le signal mesuré est la différence  $\Delta i$  entre les courants mesurés à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la SWV, par rapport à la DPV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement  $v = 400$  à  $1600$  mV/s, et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport  $i_f/i_c$  mais également par la réduction du temps de mesure.

#### 4.4.4 Voltamétrie en redissolution anodique

Les techniques de voltamétrie en redissolution anodique avec balayage de potentiel linéaire (ASV : anodic stripping voltammetry) ou pulsé (DPASV : differential pulse anodic stripping voltammetry ; SWASV : square wave anodic stripping voltammetry) permettent un accroissement substantiel de  $i_f$  tout en maintenant  $i_c$  à des valeurs comparables aux autres techniques. Ceci est obtenu par une mesure effectuée en deux étapes. Durant la première étape, un potentiel suffisamment négatif est appliqué pour permettre la réduction et la préconcentration en surface ou à l'intérieur, dans le cas des composés formant un amalgame avec une électrode de travail. Cette étape peut durer plusieurs minutes et est effectuée en solution agitée pour assurer un apport contrôlé des composés tests à la surface de l'électrode. L'agitation est ensuite arrêtée et après un court temps d'attente (typiquement 30s), permettant l'élimination de toute convection en solution, les composés sont reoxydés par balayage linéaire ou pulsé du potentiel vers des valeurs plus positives.

Technique	Fonction imposée	Fonction enregistrée
Voltamétrie à balayage linéaire (LSV)/voltamétrie cyclique en pointille		
Voltamétrie à impulsion différentielle (DPV)		
Voltamétrie à onde carrée (SWV)		
Voltamétrie en redissolution anodique (ASV) avec balayage linéaire (ligne pleine) ou modulations (DP-DPASV; SW-SWASV: ligne pointillée)		
Voltamétrie à redissolution de composé adsorbé (AdSV) (avec ou sans modulation)		

Table 4.1 : Les différentes techniques voltamétriques.

**Chapitre V**  
**Mise au point d'une technique**  
**d'élaboration des alliages**  
**Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>**

## Introduction

Avant de décrire les conditions expérimentales, utilisées dans notre travail ; nous avons jugé utile de rappeler d'abord certains points essentiels à connaître avant d'aborder le côté technique de la mise au point la technique expérimentale proprement dite et qui permet l'élaboration des alliages électrochimiques par deux méthodes dites de « chronopotentiométrie » et « chronoampérométrie ». Nous avons examiné deux points qui nous semblent très importants, et que nous résumons comme suit :

- Avant de penser à mettre au point une technique permettant l'élaboration des couches minces métalliques ; il faut d'abord disposer d'un minimum de connaissances sur les propriétés physiques des couches minces dans le cas général (structure, propriétés électriques, magnétiques ,, ,etc), et celle à étudier en particulier, tel que les différents phénomènes physicochimiques mis en jeu lors de l'électrodéposition.
- Faire un travail de recherche bibliographique qui nous permet d'examiner en premier lieu d'abord la faisabilité du travail souhaité et ensuite l'intérêt de ce travail (scientifique et technologique). Afin de pouvoir de situer par rapport à ce qui est connu et réfléchir sur ce qui peut être envisagé.

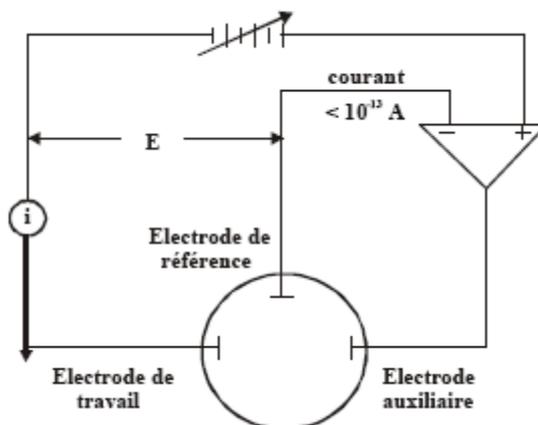
Dans le dernier chapitre de ce mémoire, sera présentée la description détaillée de la manipulation utilisée dans notre travail et qui a permis la mise au point d'une technique expérimentale d'élaboration des alliages électrolytiques de type Ni-Fe. La manipulation est pilotée par microordinateur en utilisant le logiciel PowerSuite.

Les alliages Ni-Fe font l'objet de nombreuses applications pratiques, tels que les revêtements métalliques et la microélectronique. En s'inspirant des solutions électrolytiques utilisées dans la littérature, nous avons mis au point une technique permettant l'élaboration des alliages précédemment cités. Ce chapitre est composé de plusieurs paragraphes décrivant les instruments, les compositions chimiques et les techniques utilisées d'une part et une comparaison avec les données de la littérature d'autre part.

## 5.1 Instruments utilisés pour une manipulation d'électrochimie

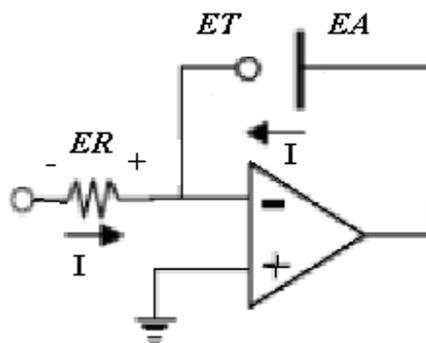
### 5.1.1 Potentiostat et galvanostat

Un Potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure le courant traversant l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail ; il est schématisé sur la figure (5.1).



**Figure 5.1** : représentation schématique du circuit électronique d'un Potentiostat [30].

Un galvanostat impose un courant  $I$  entre l'électrode auxiliaire (EA) et l'électrode de travail (ET) et mesure le potentiel  $E$  entre l'électrode de référence (ER) et l'électrode de travail (ET); il est schématisé sur la figure (5.2)



**Figure 5.2** : représentation schématique du circuit électronique d'un Galvanostat. [30]

### 5.1.2 Cellule électrochimique type

Une cellule électrochimique est composée de plusieurs types d'électrodes selon le type de montage utilisé. Une cellule type d'un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser est représentée sur la figure (5.3):

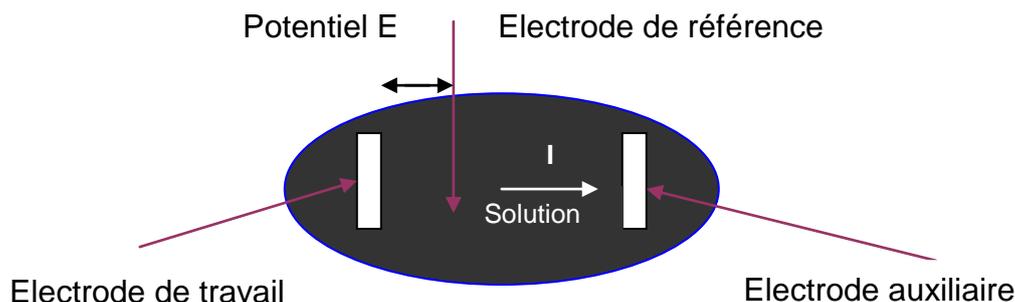


Figure 5.3 : Cellule d'électrodéposition à trois électrodes.

### 5.1.3 Types d'électrodes

On distingue, plusieurs types d'électrodes en fonction de l'application envisagée ; on cite, ici les types d'électrodes suivants [30] :

- **Electrode de travail**

On l'appelle alors souvent électrode redox. Elle ne sert que la réaction de transfert d'électrons. Les électrodes de travail les plus utilisées sont :

- les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir ou de carbone vitreux.
- les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode) ; électrode à film de Hg (MFE : Mercury Film Electrode).

La nature de l'électrode de travail sera choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation. Les électrodes de Pt, Au, Ir et C sont complémentaires aux électrodes de Hg: les éléments réduits à des potentiels redox négatifs sont généralement analysés sur une électrode de Hg, tandis que les éléments ayant un potentiel redox supérieur à 0.2V sont analysés sur une électrode solide.

- **Electrode de référence**

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ( $E = 0$  choisi arbitrairement), sont :

L'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$

L'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$ .

- **Electrode auxiliaire**

Elle assure le passage du courant dans la cellule et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone.

## 5.2 Electrolyte

Un électrolyte est obtenu par dissolution ou fusion d'un sel, d'un acide ou d'une base. Il est constitué d'un solvant polaire (eau ou solvant organique) et d'un soluté (sel, acide, base). Le solvant polaire, par phénomène de solvation des ions par une ou plusieurs molécules de ce solvant, assure à la fois la dissolution du soluté et sa dissociation ionique en anions chargés négativement et en cations chargés positivement. La solution électrolytique étant électriquement neutre, les charges positives et les charges négatives s'équilibrent.

## 5.3 Traitement chimique et (ou) mécanique des électrodes

L'obtention d'une électrode bien définie et reproductible nécessite un traitement qui dépend dans une certaine mesure de l'histoire antérieure de l'électrode et du but de son utilisation. On distingue en général :

- Les traitements préliminaires indispensables dans tous les cas.
- Les traitements particuliers adaptés aux expériences envisagées.

### 5.3.1 Traitements préliminaires

- **Dégraissage** comportant:

- Élimination des huiles minérales : lavage au trichloréthylène
- Élimination des graisses organiques.

- **Décapage chimique:** Pour une électrode fortement souillée par des manipulations antérieures, on utilisera des produits chimiques décapants selon les cas (ex : mélange sulfochlorique ou acide chlorhydrique bouillant).

- **Dégazage :** Ce traitement est en général effectué sous vide ou gaz inerte, à haute température.

• **Polissage électrolytique:** La surface métallique qui a été usinée, puis polie mécaniquement est écrouie. Ses propriétés physiques, chimiques et électrochimiques ne sont plus caractéristiques du métal étudié. Pour une bonne reproductibilité des résultats la couche écrouie est enlevée; on y parvient par polissage électrolytique: l'avantage de ce traitement est que la surface obtenue soit rigoureusement plane.

### 5.3.2 Traitements particuliers

Ils dépendent de la nature de l'électrode, de la réaction à étudier et du mode d'étude de cette réaction. Citons brièvement trois cas parmi les plus importants:

- Electrodes inattaquables dans une solution red/ox,
- Electrode sur laquelle doit se faire un dégagement gazeux,
- Dissolution d'une électrode attaquable ou dépôt cathodique d'un métal.

### 5.4 Polarisation des électrodes

Pour une bonne compréhension de ce qui suit introduisons ici, certaines définitions générales utilisées en électrochimie.

#### • Tension électrique

Lorsque une électrode métallique est mise dans un électrolyte ; il y a apparition de charges électriques à la surface du conducteur assimilable à un condensateur. C'est la double couche électrochimique (voir la section 2.2.6).

Il existe donc, entre le métal et l'électrolyte une différence de potentiel électrique (d.d.p.) e appelée tension électrique absolue de l'électrode :

$$e = \phi_{Msol} - \phi_{Me} \quad (5.4.1)$$

avec  $\phi_{Msol}$  potentiel de la solution, et  $\phi_{Me}$  potentiel du métal.

Ce potentiel n'est pas mesurable mais peut être comparé à une autre tension absolue d'électrode qui soit fixe et reproductible. Cette dernière sera appelée tension électrique de référence  $e_{ref}$ .

L'association de l'électrode à étudier et de l'électrode de référence forme une pile, caractérisée par sa tension relative d'électrode donnée par :

$$e_R = e - e_{ref} \quad (5.4.2)$$

On utilise en général dans les montages des électrodes de référence secondaires de tension relative connue par rapport à l'électrode normal ou standard (choisie comme système de référence), par exemple l'électrode au calomel à KCl saturé (ECS).

La tension électrique relative à une électrode de référence est appelée tension de l'électrode, sa valeur en courant nul sera noté  $e_{i=0}$ . ; c'est la tension à l'abandon.

L'électrode est dite polarisée lorsque sa tension  $e$  est différente de sa valeur initiale  $e_{i=0}$ . La polarisation est la quantité algébrique :

$$\Pi = e - e_{i=0} \quad (5.4.3)$$

On remarquera que le terme de polarisation n'a de sens que par rapport à un état de référence initial ( $i=0$ ).

- **Les réactions chimiques ( red/ox)**

Une réaction d'oxydoréduction est une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement d'électrons. C'est une réaction chimique qui s'accompagne d'un courant électrique et se décompose en deux sous étapes : une oxydation et une réduction.

De manière intuitive, on est tenté de définir une oxydation comme étant la combinaison d'un corps avec l'oxygène. Ainsi, pour Antoine Lavoisier, les réactions d'oxydation ou de mettent nécessairement en jeu l'oxygène. Une oxydation est vue comme un gain d'oxygène, une réduction une perte d'oxygène.

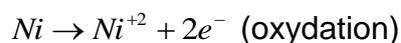
Cependant ce n'est qu'au 20<sup>ème</sup> siècle, après la découverte de l'électron par J.J. Thomson en 1897 et l'introduction du modèle atomique de Bohr en 1913 que les réactions chimiques ont été réexaminées à la lumière des nouveaux modèles et que les similitudes observées permirent de dégager progressivement le concept actuel d'oxydoréduction qui s'exprime en terme de transfert d'électrons.

### Définitions

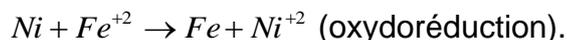
L'oxydoréduction se compose de deux demi réactions : une oxydation et une réduction

- Oxydation :  $\text{réducteur (1)} \longrightarrow \text{oxydant (1)} + n e^-$
- Réduction :  $\text{oxydant (2)} + n e^- \longrightarrow \text{réducteur (2)}$ .
- Oxydoréduction :  $\text{réducteur (1)} + \text{oxydant (2)} \longrightarrow \text{oxydant (1)} + \text{réducteur (2)}$ .

## Exemple



D'où :



## 5.5 Conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages de Ni-Fe

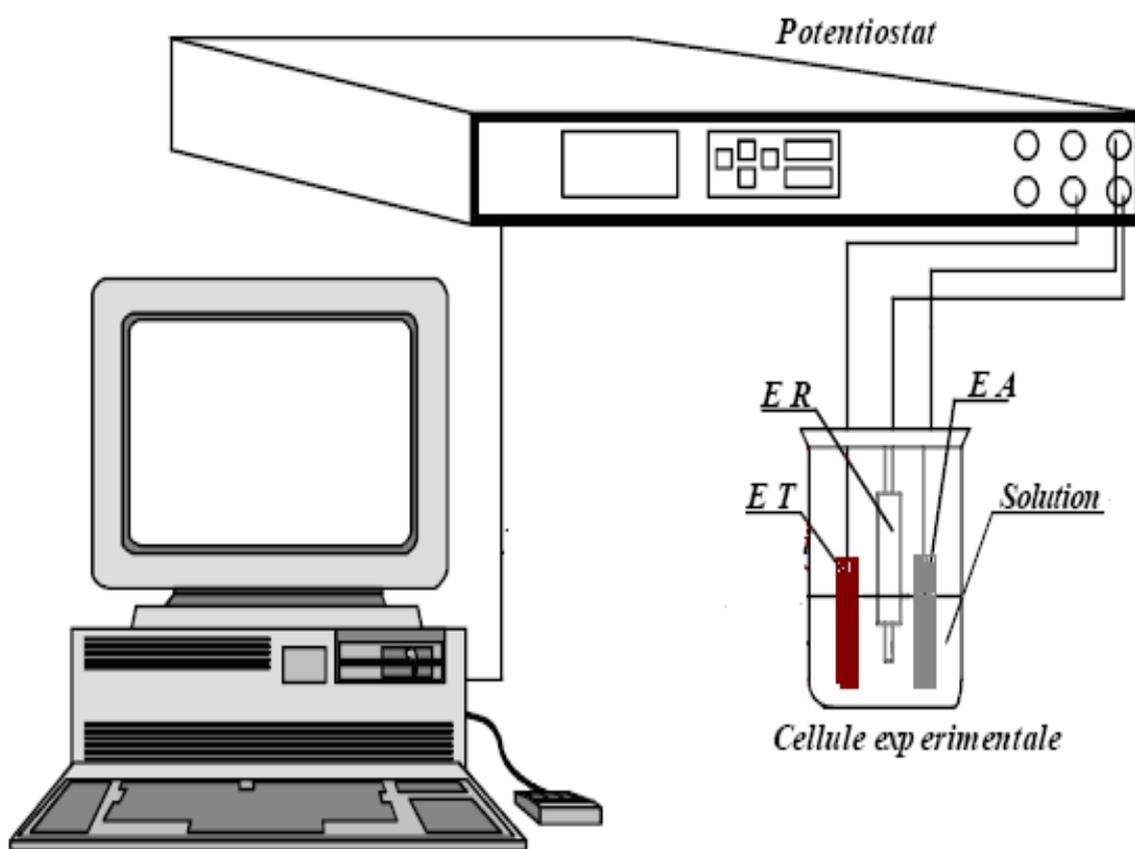
Dans la littérature, on dispose de divers type d'électrolytes permettant l'élaboration des alliages de NiFe, en s'inspirant des solutions électrolytiques, utilisées dans la littérature [3], nous avons étudié et mis au point une technique permettant l'élaboration de ces alliages. Le dispositif expérimental, la composition du bain utilisée et la technique choisie dans notre cas seront détaillée dans les paragraphes suivants.

### 5.5.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre cas pour l'élaboration des alliges électrochimiques de NiFe est représenté sur la figure (5.4).

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

- a) Un potentiostat / galvanostat de type PARSTAT 2253.
- b) La manipulation est pilotée par microordinateur à l'aide d'un logiciel Power SUITE qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie. Les détails de la technique et du logiciel ont été présentés dans les chapitres précédents.
- c) Une cellule d'électrolyte, contient de 100 ml à 200 ml de solution, dans laquelle trempe en parallèle deux électrodes :
  - une lame de Nickel considérée comme anode branché au fil vert (ET).
  - une lame de cuivre considérée comme cathode branché au fil rouge (EA ou CE).
- d) Un Phmètre et un thermomètre permettant l'évolution du Ph et de la température de la solution à chaque instant. Il est à noter que d'une part l'appauvrissement de la solution en ions métalliques pendant l'électrodéposition induit une variation du Ph au cours temps, et le passage du courant électrique provoque une modification de la température; il est donc utile de déterminer la variation de ces deux facteurs en fonction du temps.



*Micro ordinateur traitant les résultats  
par le logiciel Power SUITE*

**Figure 5.4 :** Dispositif expérimental.

### 5.5.2 Préparation de l'électrolyte et des électrodes

Tel que signalé auparavant, une manipulation d'électrochimie nécessite la préparation d'une électrolyte et un traitement particulier des électrodes. Pour élaborer des couches minces de Ni-Fe, nous nous sommes basés sur des travaux donnés dans la littérature afin de pouvoir comparer les résultats obtenus ; c'est pourquoi nous avons procédé de manière similaire.

#### a) Composition du bain électrolytique

Les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions électrolytiques sont les suivantes :

- Le Nickel (II) sulfate hexahydraté ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Biochem.
- L'Ammonium-Fer (II) Sulfate hexahydraté ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), R.P. Prolab.
- Le Chlorure de Sodium ( $\text{NaCl}$ ), R.P, Fluka.
- L'acide Borique (ou orthoborique), ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), R.P. Prolab.
- La saccharine ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ ), Fluka.
- Le Sodium Lauryl-Sulfate (ou Sodium Dodécyle Sulfate) ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ), rechapur.

#### • Définition

Une solution électrolytique est en général caractérisée, par le pourcentage ionique d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  défini par :

$$\tau \% = 100 \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{M}^+]} \quad (4.5.1)$$

Avec  $[\text{Ni}^{2+}]$  concentration des ions  $\text{Ni}^{2+}$  en  $[\text{mol.l}^{-1}]$ , et  $[\text{M}^+] = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Fe}^{2+}]$ , concentration totale des ions métalliques.

#### b) Compositions des génératrices des alliages $\text{Ni}_{100-x}\text{Fe}_x$

Nous choisissons la solution de pourcentage ionique désiré, et aux quantités de sels, sources des ions métalliques correspondantes, nous ajoutons le Chlorure de Sodium, l'acide Borique, la Saccharine et le Sodium Lauryl-Sulfate, avec les concentrations optimales indiquées sont résumées dans le tableau (5.1).

Finalement, à l'ensemble nous ajoutons 500 ml d'eau distillée, ce qui nous donne la solution électrolytique, génératrice d'alliage désordonné  $\text{Ni}_{100-x}\text{Fe}_x$ .

**Tableau 5.1** : Composition du bain utilisé.

T % ionique de Ni <sup>2+</sup>		50%
[NiSO <sub>4</sub> ,6H <sub>2</sub> O]	(g/l)	4,93
[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ,6H <sub>2</sub> O]	(g/l)	7,375
[Ni <sup>2+</sup> ]	(mol/l)	0,0375
[Fe <sup>2+</sup> ]	(mol/l)	0,0375
[M <sup>+</sup> ] = [Ni <sup>2+</sup> ] + [Fe <sup>2+</sup> ]	(mol/l)	0,0750

**Tableau 5.2** : Composition optimale de l'électrolyte support.

composé	Concentration (g/l)
NaCl	5
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	12,5
Saccharine	0,5
Sodium Lauryl-Sulfate	0,4

### c) Préparation des électrodes

#### • Anode

Nous avons utilisé comme anode, des lames de Nickel commercial à 99,9%. Ces dernières jouent le rôle d'anode soluble qui permet de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions Ni<sup>2+</sup>.

Avant de procéder à un dépôt, nous faisons subir à l'anode en nickel, de dimensions (0,8x2.4) cm<sup>2</sup>, les opérations successives suivantes :

- Trempons dans l'acétone pendant un quart d'heure,
- Trempons dans l'alcool éthylique quelques minutes,
- Rinçons abondamment à l'eau courante et ensuite à l'eau distillée,
- Finalement, nous la séchons.

Ces différentes opérations nous permettent d'assurer la propreté de l'anode, avant son utilisation.

#### • Cathode

Le métal constituant la cathode, jouant le rôle de substrat, doit avoir un bon état de surface et doit être propre.

Pour nos premiers dépôts, nous avons utilisé comme support des lames de cuivre. Avant l'utilisation de ces lames de cuivre, nous faisons subir un polissage mécanique (polisseuse disponible au laboratoire des sciences des matériaux du département de mécanique de l'université de Batna). Elles sont ensuite rincées, successivement à l'eau courant, à l'alcool éthylique, à l'eau distillée et finalement séchées.

### **5.5.3 Description d'une manipulation type d'une manipulation de chronoampérométrie**

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les différentes étapes nécessaires permettant la réalisation d'une manipulation d'électrochimie dite « type », car nous allons utiliser une cellule fictive. D'un autre côté, il est à rappeler que le potentiostat parstat 2253 est utilisé pour la 1<sup>ère</sup> fois depuis son acquisition. C'est pour quoi nous avons commencé d'abord par effectuer des tests dits « à vide », c'est à dire en utilisant des cellules fictives fournies avec le potentiostat. Cette opération constitue, en quelques sortes l'étalonnage de l'appareil. En suivant les instructions fournies dans le logiciel PowerSuite (décrites dans le 3<sup>ème</sup> chapitre), en considérant les différentes techniques présentées dans le 4<sup>ème</sup> chapitre, nous avons effectué des tests avec des cellules fictives, ce qui nous a permis de confirmer le bon fonctionnement de la manipulation expérimentale. Cette procédure est décrite brièvement dans le paragraphe qui suit, nous l'avons appelé « description type d'une manipulation de chronoampérométrie ».

Avant la mise au point de la manipulation, nous avons testé la majorité des possibilités offertes par le logiciel PowerSuite pour confirmer le bon déroulement du procédé expérimental proposé. En se reportant au 4<sup>ème</sup> chapitre, il apparaît clair qu'un grand nombre de techniques de manipulations peut être réalisé en électrochimie (nous en avons cité quelques unes dans les chapitre précédents). Plusieurs techniques sont offertes à partir du logiciel PowerSuite et nous avons utilisé dans le cadre des tests avec des cellules fictives, un grand nombre de ces techniques et les résultats ont tous été très concluants; c'est-à-dire que le banc d'essai est apte à être utilisé. Comme tous les essais à vide se ressemblent ; nous n'avons pas jugé utile de présenter dans ce paragraphe, toutes les techniques pour lesquelles les tests ont été effectués, afin de ne pas alourdir ce mémoire et éviter un travail de redondance, d'autant plus que tous les résultats des différents tests obtenus sont conformes avec ceux proposés

par le fournisseur. Nous présentons à titre d'exemple le résultat des tests à vide, obtenus dans le cadre d'une manipulation de chronoampérométrie

Les différentes étapes de la procédure se présentent comme suit :

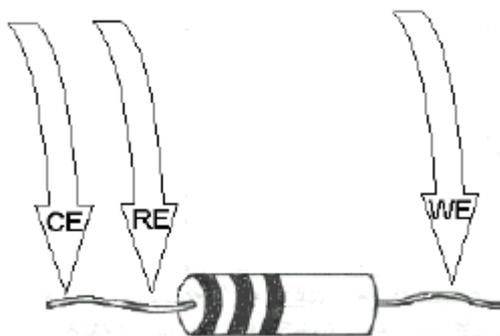
- **Type de montage utilisé**

Commençons par rappeler en premier lieu que les deux types de montages qui nous intéressent, sont :

Montage à deux électrodes : utilisés en chronoampérométrie et chronopotensiométrie

Montage à trois électrodes : utilisé en voltamétrie

Les tests à vide ont été réalisés en utilisant, la technique de chronoampérométrie avec un montage à deux électrodes et en utilisant la cellule fictive représentée sur la figure (5.5). Cellule fictive qui est une résistance de 1 Kohm.



**Figure 5.5 :** Cellule fictive d'une résistance de 1 Kohm [28] :

**CE** contre électrode ( fil rouge),

**RE** électrode de référence ( fil blanc),

**WE** électrode de travail ( fil vert).

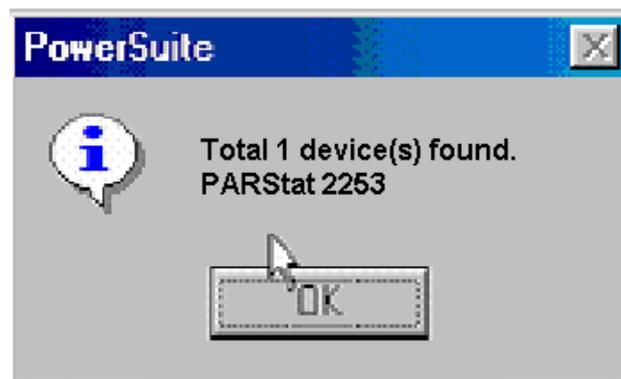
Après avoir installé PowerSTEP, nous devons démarrer l'expérience avec un écran blanc. Juste après la première installation, un exemple de données doit être affiché automatiquement.

- **Introduction des paramètres :** Un exemple de paramètres utilisés dans le cas examiné ici est donné sur le tableau (5.3) suivant :

**Tableau 5.3** : Valeurs utilisées pour le test à vide

Temps $-t_0$	0,100 s
Temps $t_1$	2,000 s
Temps $t_2$	4,000 s
Potentiel $E_0$	0,000 V
Potentiel $E_1$	-1,000 V
Potentiel $E_2$	1,000 V

- **Démarrage du test et réponse du potentiostat** : L'introduction des données précédentes permet le démarrage du logiciel PowerSuite, connecté bien sûr avec le Parstat 2253, ce qui permet d'avoir la réponse de notre potentiostat, qui est donnée sur la figure suivante (5.6) :

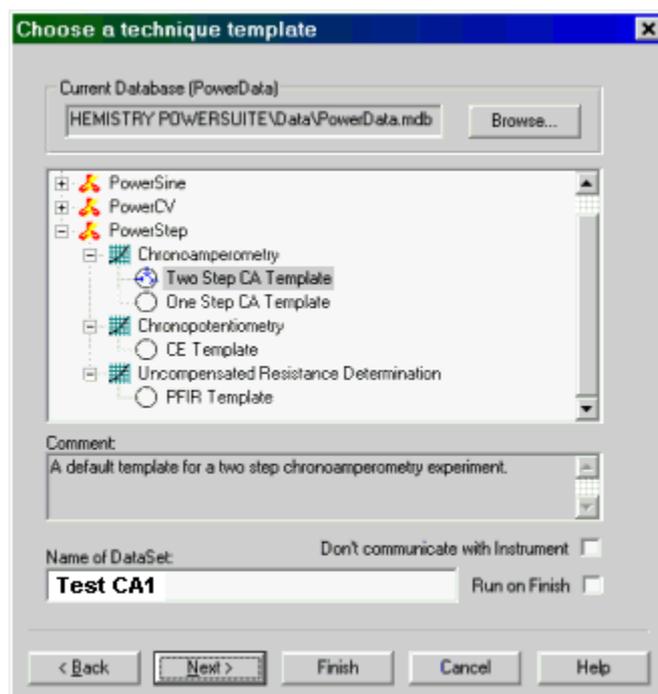
**Figure 5.6** : Réponse potentiostat PARSTAT 2253

Cette réponse indique que l'appareil a été identifié, c'est à dire que PowerSuite détecte notre potentiostat, et par conséquent, nous pouvons choisir la technique utilisée et démarrer la manipulation, dès lors, on clique sur « experiment » puis « close ». Nous devons avoir une page blanche à l'écran.

Maintenant on fixe les conditions de la C A (cellule à vide) : on clique sur le bouton « new », pour démarrer l'assistant. On clique sur le signe + signe avant « PowerSTEP », puis sur le + avant « Chronoamperometry », puis on clique sur « Tow Step CA Template », ensuite on clique dans « Name of data Set » et tapons le nom de l'expérience test (Dans cet exemple « TEST CA1 »). Notre écran affiche maintenant la possibilité du choix de la technique désirée, que nous disposons de pas moins de 45 techniques possibles, cette situation est représentée sur la figure (5.7).

## Remarque

Notons ici que parmi les 5 modules proposés, figure le technique utilisée dans les études de la corrosion et que notre potentiostat, ne nous offre pas cette possibilité, bien qu'elle soit d'une importance très grande dans le monde de l'électrochimie, mais n'est pas une priorité pour notre travail.



**Figure 5.7 :** PowerSUITE à travers ses cinq modules propose près de 45 techniques différentes

### - Définition de la cellule

On clique sur « next », et la page de définition de la cellule doit s'ouvrir ; elle est représentée sur la figure (5.8). Dans ce cas nous introduisons les données de la cellule utilisée du type d'électrodes et des conditions expérimentales de l'essai.

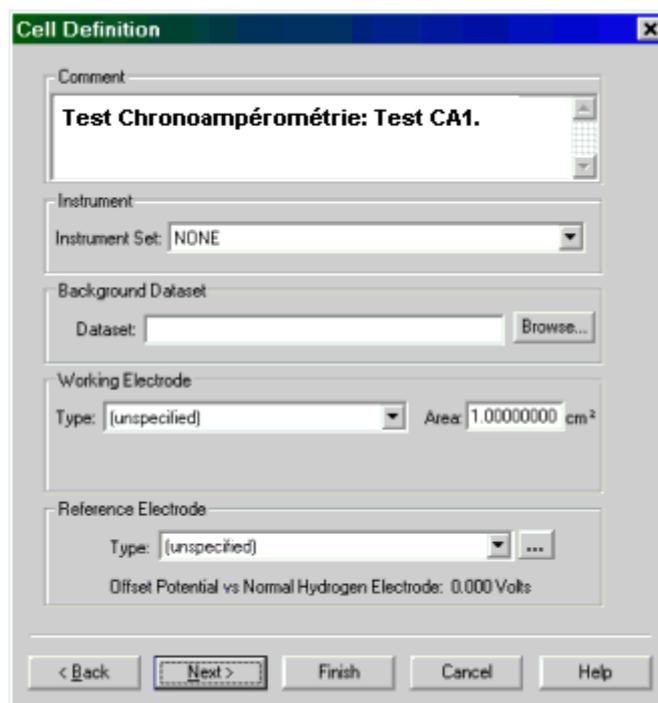


Figure 5.8 : Ecriture les conditions expérimentales de l'essai.

- **Paramètre de l'expérience**

Pour introduire les paramètres de l'expérience, tels que le d'une expérience, le courant, la différence de potentiel ainsi que le choix du pas utilisé pour les grandeurs variables, on clique sur « next ». La figure (5.9), illustre cette situation :

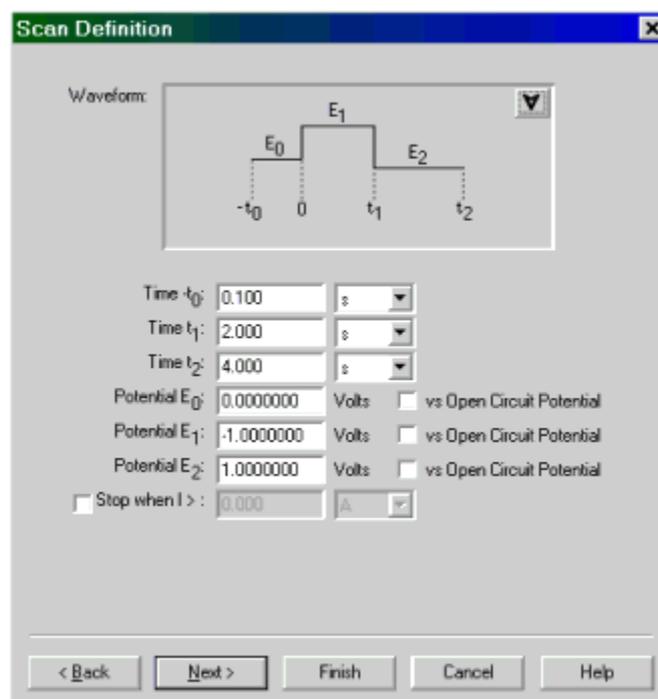
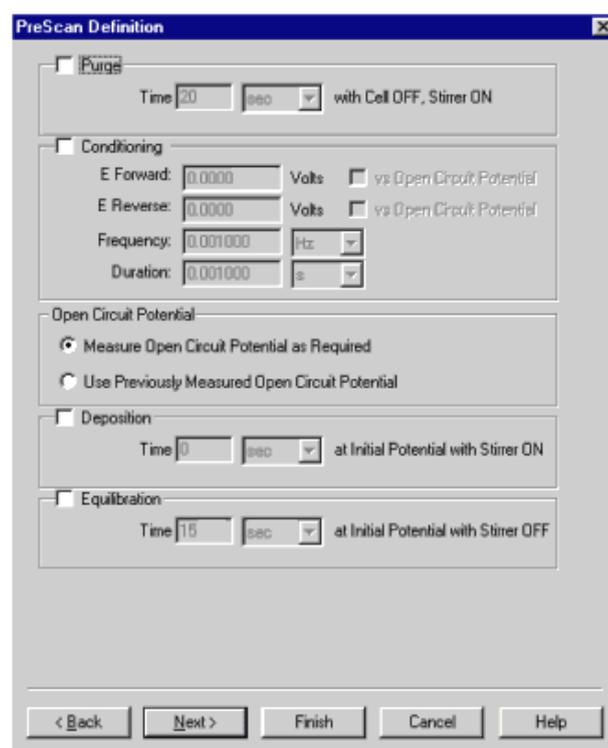


Figure 5.9 : paramètres de l'expérience de la technique chronoampérométrie.

- **Changement de paramètre de l'expérience**

Il est important de noter ici qu'on peut changer les valeurs de certains paramètres pendant le déroulement même de la manipulation. Cette possibilité est importante, car les données sont suivies directement sur écran lors de la manipulation. La figure (5.10), illustre la gestion du avant le commencement de l'expérience, Il suffit de cliquer sur «next».



*Figure 5.10 : Gestion de temps avant la commencement d'expérience*

**-Gamme de courant :**

On décoche les fonctions existant dans le logiciel, que nous n'utilisons pas telles que « purge » », « conditioning » « Deposition » et « equilibration ». Et dans « Open Circuit Potential », on doit cocher « Measure Open Circuit Potential ». Puis on clique sur « Next », figure (5.11) et on choisit la gamme de courant coulee pour une manipulation de chronoampérométrie.

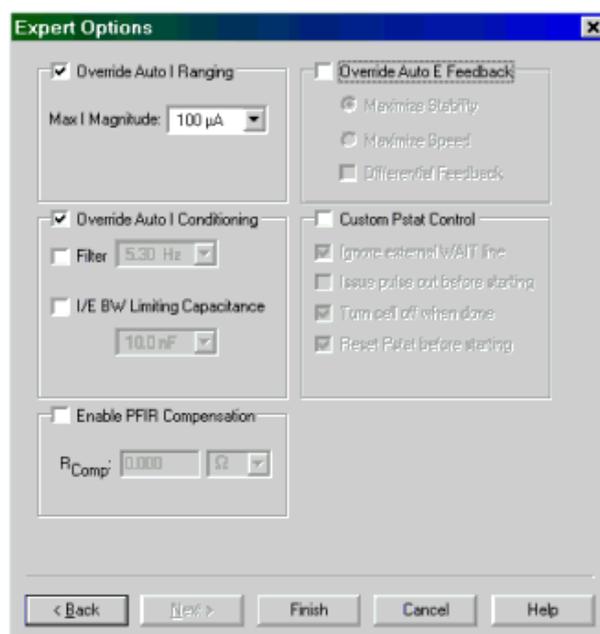


Figure 5.11 : Gamme de courant et paramètre d'expérience pour la chronoampérométrie

### -Démarrage du test avec la cellule fictive

Maintenant cliquons sur le bouton « Run », pour démarrer la chronoampérométrie.

Avant de continuer, le logiciel doit demander si nous souhaitons effectuer l'expérience sur la cellule fictive interne, dite « Dummy cell » ou non, La fenêtre suivante (figure 5.12), s'affiche :

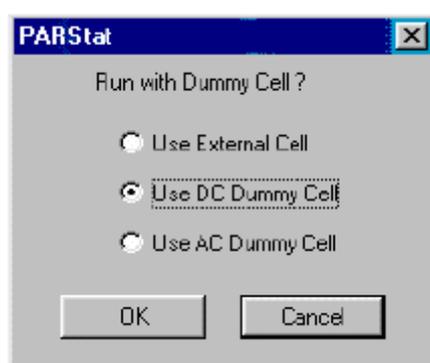
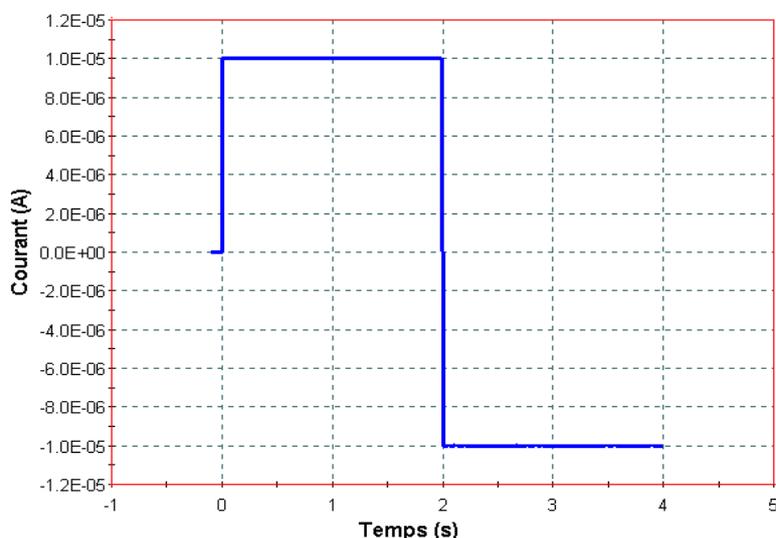


Figure 5.12 : Démarrage d'un test de chronoampérométrie avec Dummy cell

On sélectionne la case, « Use DC Dummy Cell » et on clique sur « OK ».

Maintenant notre expérience démarrera et les données s'affichent en temps réel sur le graphe I en fonction de t. les résultats obtenus avec les données précédemment introduites donne la réponse illustrée sur la figure (5.13)



**Figure 5.13 :** Chronoampérogramme avec une cellule fictive.

#### 5.5.4 Elaboration des alliages métalliques $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ par techniques différentes:

Nous avons élaboré des alliages de  $\text{Ni}_{100-x}\text{Fe}_x$ , pour  $x = 50$ , en utilisant deux techniques ; à savoir :

- Chronopotentiométrie.
- Chronoampérométrie.

Dans notre étude ; nous avons examiné l'effet de :

- Temps d'électrodiposition.
- Potentiel imposé.

##### 5.5.4.1 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ élaborés par chronopotentiométrie

En premier lieu, nous avons d'abord utilisé la technique de chronopotentiométrie. Plusieurs paramètres interviennent lors de l'élaboration des alliages électrochimiques, et c'est pourquoi nous avons procédé de la manière suivante :

- Après avoir effectués la plupart des tests à vide, obtenus à partir de la cellule test (cellule fictive), nous avons mis au point une technique d'élaboration des alliages métalliques de Ni-Fe, pour les composition ayant donnés l'alliage  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ .

- Le but fixé dans le cadre de ce mémoire se limite à la mise au point de la manipulation expérimentale, de l'électrodéposition. C'est pour quoi les premiers résultats qui apparaissent dans ce mémoire se limitent à l'étude de la variation d'un seul paramètre, à savoir l'examen de l'influence du temps d'électrodéposition.

Nous n'allons pas décrire toutes les étapes de la manipulation, car un paragraphe a été réservé à cet effet (paragraphe 5.5.3).

A l'aide du logiciel PowerSUITE, nous avons utilisé la technique de chronopotentiométrie, qui a largement été détaillée dans le paragraphe précédent et en utilisant les type d'électrodes et les traitements qui leur ont été appliqués et détaillées aussi dans les précédents paragraphes. Nous avons utilisé les données expérimentales données le dans le tableau (5.4) :

**Tableau 5.4 :** Données expérimentales utilisées

Surface immergée	1.92 cm <sup>2</sup>
Courant imposé	11.52 mA
Temps d'expérience	4200 S

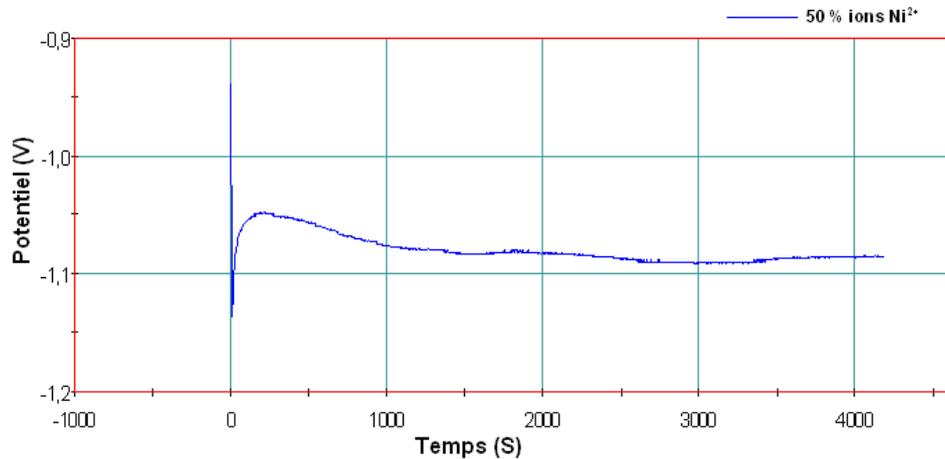
La première étape de ce travail consiste d'abord à obtenir des résultats qui soient conformes avec les données théoriques présentées dans le 4<sup>ème</sup> chapitre d'une part et avec celles de la littérature d'autre part.

Au cours de nos expériences, effectuées avec une densité de courant constante (6 mA/cm<sup>2</sup>) pour obtenir un alliage de Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>. Nous avons suivis l'évolution de la différence de potentiel aux bornes de la cellule, en fonction du temps (pendant un temps de 70 mn). Cette évolution, est représentée sur la figure (5.16). Le temps utilisé ici est en relation avec les données de la littérature [3]. Si l'auteur obtient des dépôts brillants pendant la durée mentionnée ; ce n'est pas le cas pour nous. En effet l'allure de la courbe obtenue dans notre cas est très similaire à celle proposée par l'auteur [3], dont les résultats sont donnés sur la figure (5.18).

Mais le dépôt obtenu est de très mauvaise qualité et d'une couleur complètement noire. Bien que les conditions utilisées soient très proches de celles donnée dans la littérature [3].

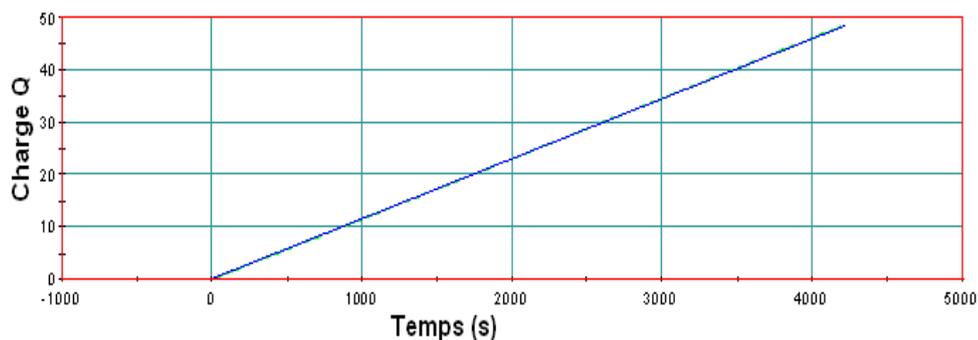
Nous remarquons qu'au cours du premier temps une chute de potentiel, puis au cours de quelques minutes le potentiel tend vers une certaine valeur constante. Ce résultat

est en bon accord avec les modèles théoriques (équation 4.1.1) et aussi avec les résultats de la littérature [3].

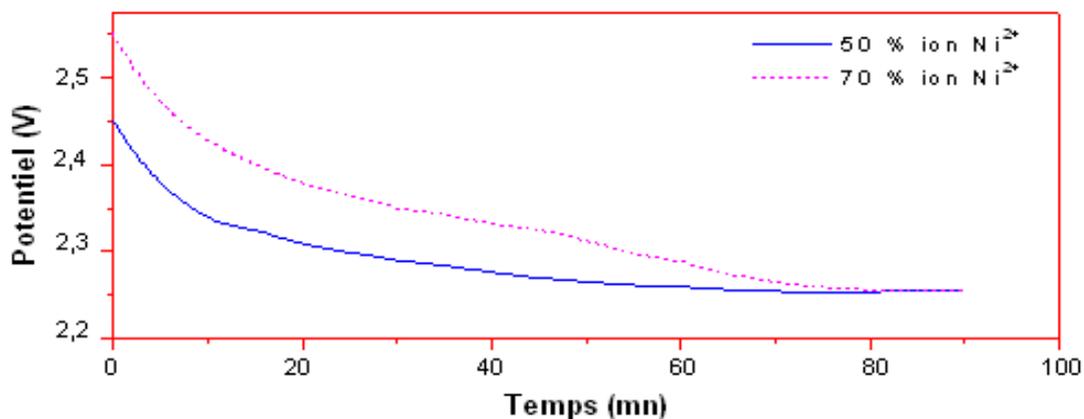


**Figure 5.16 :** Evolution avec le temps de la différence de potentiel pour un alliage de  $Ni_{50}Fe_{50}$ , pour  $t=4200$  s

A l'aide du logiciel PowerSUITE, on peut tracer la charge en fonction du temps par une clique sur le bouton « Select a Graph Type » et choisissons « (def) Q vs t ». Automatiquement, le graphe dans cette fenêtre changera vers le nouveau choix (Figure 5.17).



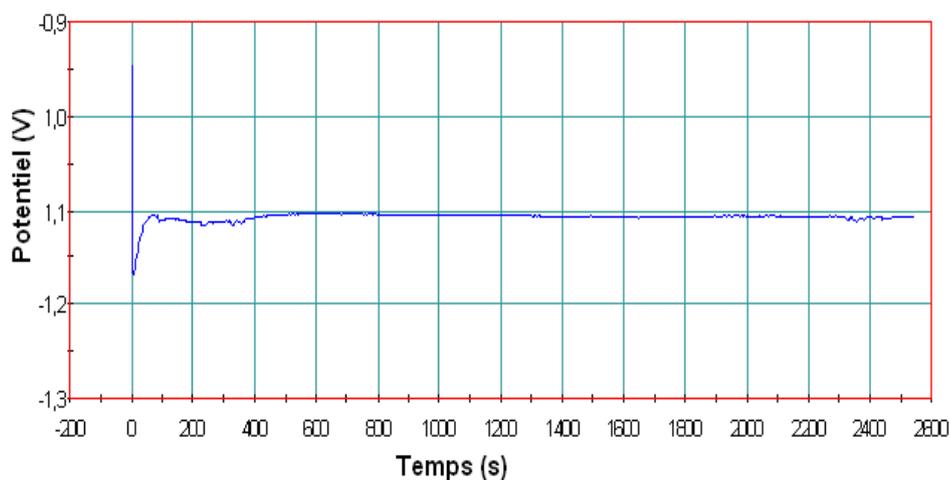
**Figure 5.17 :** Variation de la charge Q en fonction du temps ( $t=4200$  s)



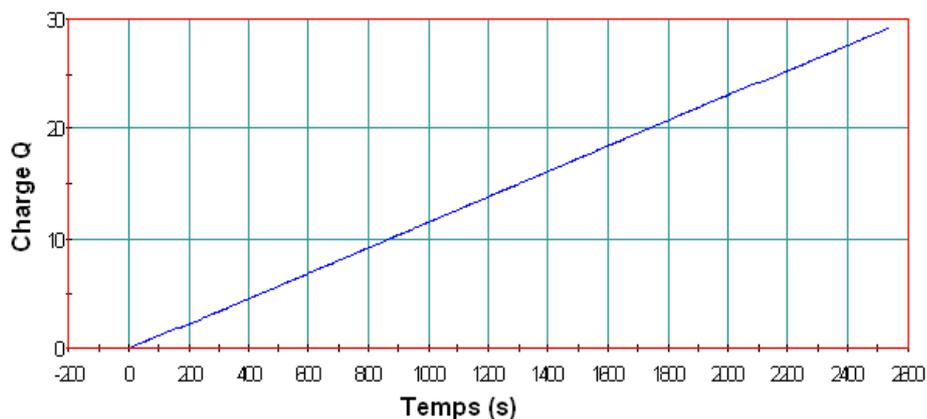
**Figure 5.18** Variation du potentiel en fonction du temps, pour 50 % et 70 % d'ions de Ni<sup>2+</sup>, résultat selon [3].

L'état de surface obtenu est de très mauvaise qualité, ce qui nous a suggéré d'élaborer des couches minces de même composition, en utilisant la même technique mais pour des temps beaucoup plus faibles.

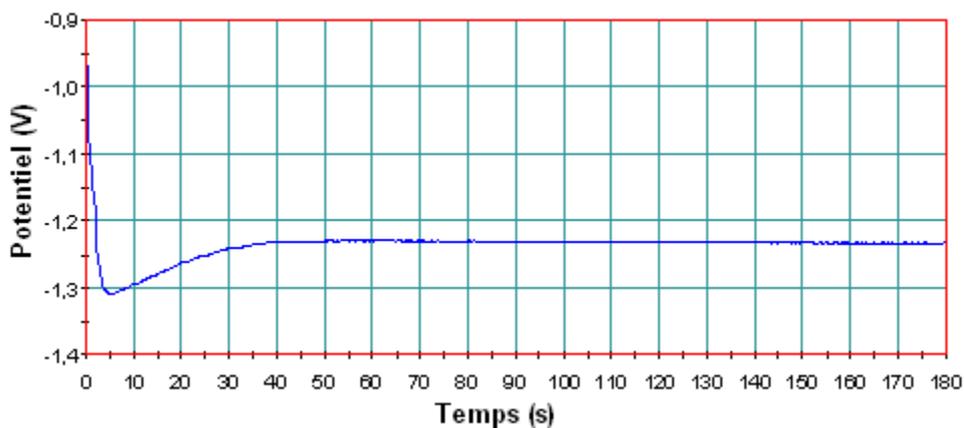
En effet, l'effet du temps d'électrodéposition a été examiné et les résultats obtenus sont représentés sur les figures (5.19) et (5.21) suivantes.



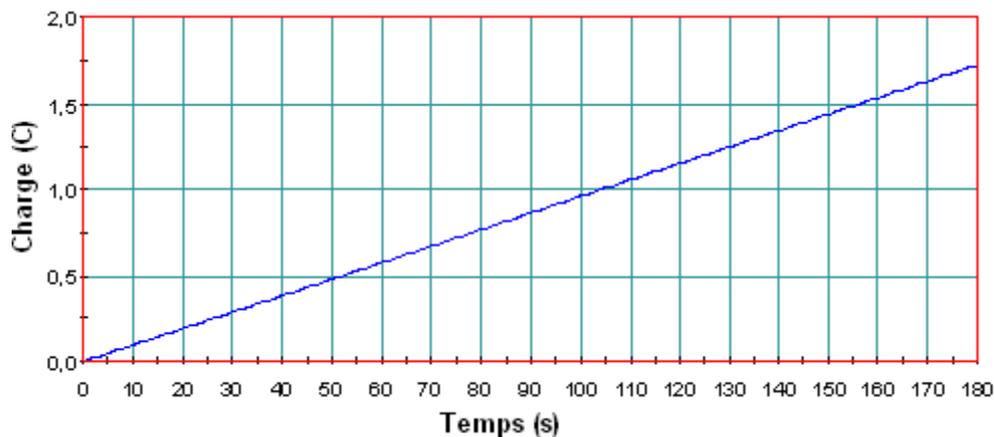
**Figure 5.19:** Evolution avec le temps de la différence de potentiel pour un alliage de Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>, pour  $t = 2500$  s.



**Figure 5.20 :** Variation de la charge Q en fonction du temps ( $t= 2500$  s)



**Figure 5.21:** Evolution avec le temps de la différence de potentiel pour un alliage de  $Ni_{50}Fe_{50}$ , pour  $t= 180$  s.



**Figure 5.22 :** Variation de la charge Q en fonction du temps ( $t= 180$  s)

Nous avons obtenu des dépôts de bonne qualité, macroscopiquement homogènes et brillants. Les expériences sont bien reproductibles.

### 5.5.4.2 Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> élaboré par chronoampérométrie

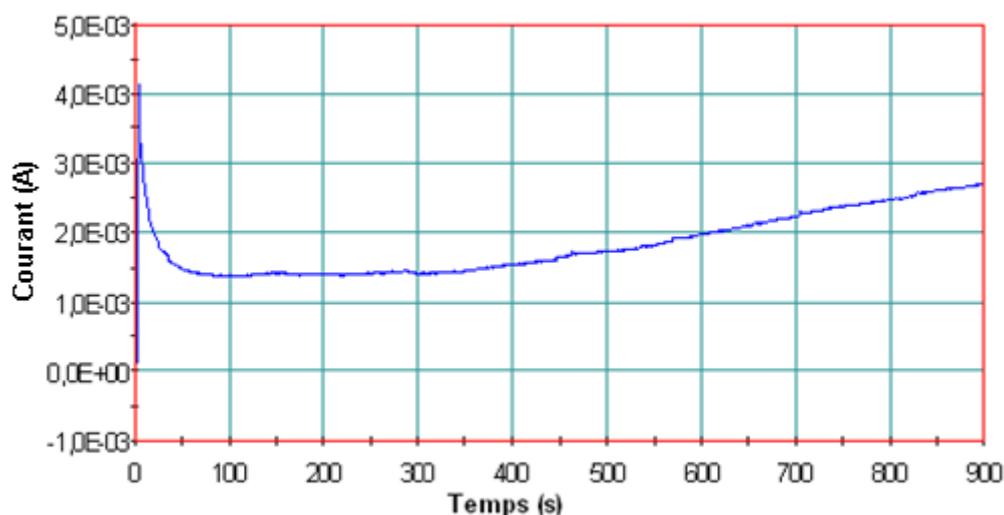
En suivant certaines recommandations de la littérature [18]; il nous a semblé utile d'examiner la possibilité d'élaborer des couches minces de la même composition mais en utilisant la technique dite de « chronoampérométrie ».

Nous avons utilisé les mêmes données expérimentales pour la chronopotentiométrie, sont données dans le tableau (5.5) :

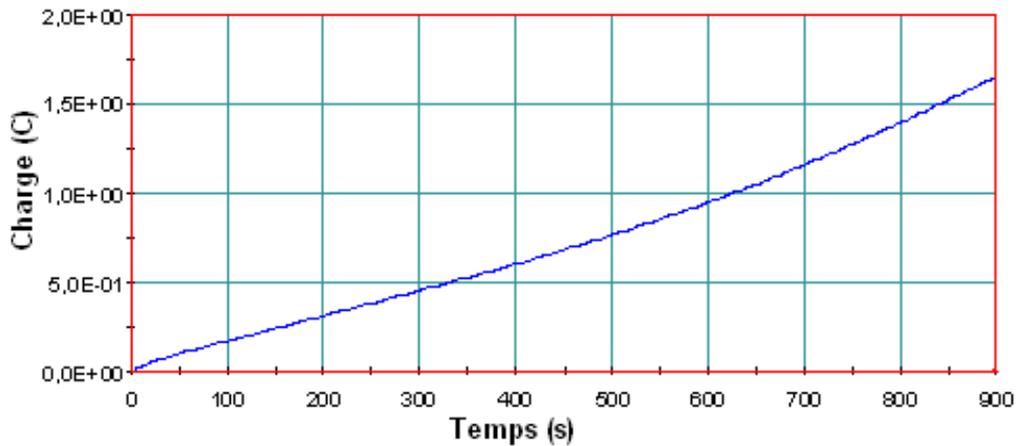
**Tableau 5.5 :** Données expérimentales utilisées

Surface immergée	2.8 cm <sup>2</sup>
Potentiel imposé	-1 V
Temps d'expérience	2800 S

Au cours de nos expériences, effectuées avec un potentiel constant pour obtenir un alliage de Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>. Nous avons suivi l'évolution du courant dans la cellule, en fonction du temps (pendant un temps de 15 mn). Cette évolution, est représentée sur la figure (5.23).



**Figure 5.23 :** Evolution du courant avec le temps pour un alliage de Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>, pour t= 900 s



**Figure 5.24** : Variation de la charge  $Q$  en fonction du temps ( $t=900$  s)

Pour l'expérience précédente dont le temps du dépôt est de l'ordre de 15 mn ; nous n'avons obtenu qu'un très léger dépôt dans la partie inférieure de la lame de cuivre. C'est pour quoi nous avons procédé à d'autres expériences avec des temps de dépôts plus grands.

En effet la deuxième expérience a été réalisée pour un temps de l'ordre de 45 mn. Le résultat obtenu est probant et la couche de Ni-Fe déposée semble brillante homogène et de bonne qualité. La courbe donnant la variation de  $i$  en fonction du temps et celle déduite par le logiciel PowerSUITE relative à la variation de la charge  $Q$  en fonction du temps sont données sur les figures (5.25) et (5.26).

Nous avons comparé notre travail a celui donné par Noseng Myung [31] qui utilise un bain de composition différente à savoir 0,1M et un potentiel de +1,0V. Les résultats de l'auteur ont été obtenus en utilisant la technique de chronocoulométrie.

Nous représentons sur les figures (5.27) et (5.28) les variations de la charge en fonction du temps pour le dépôt du Nickel et du Fer selon l'auteur [31], séparément.

Il est à noter cependant que les courbes de l'auteur [31] correspondent à un potentiel imposé de +1,0V, alors que celle obtenu dans notre cas ont été déposée pour un potentiel négatif c'est-à-dire -0,1V.

En conclusion les allures des variations de la charge sont similaires ; mais les durées de dépôts utilisées sont différentes.

Nous remarquons un changement de pente dans les courbes de la variation de la charge en fonction du temps observé à partir de 15 mn. Ce changement de pente explique le fait que nous n'avons pas obtenu de dépôt lors de notre première expérience.

Le même comportement est observé dans les courbes de Neseng Myung [31] pour des temps différents s'agissant du dépôt de Ni et celui du cuivre (figure 5.27 et 5.28).

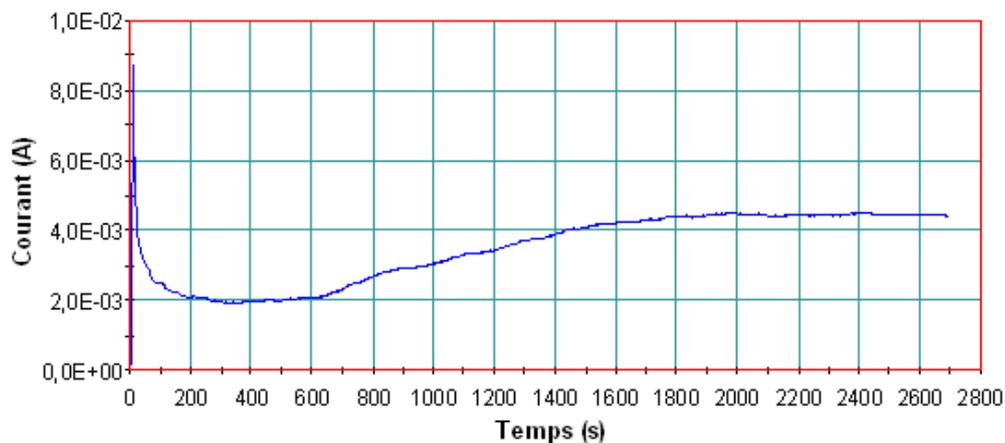


Figure 5.25 : Evolution du courant avec le temps pour un alliage de Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub>, pour t= 2800 s

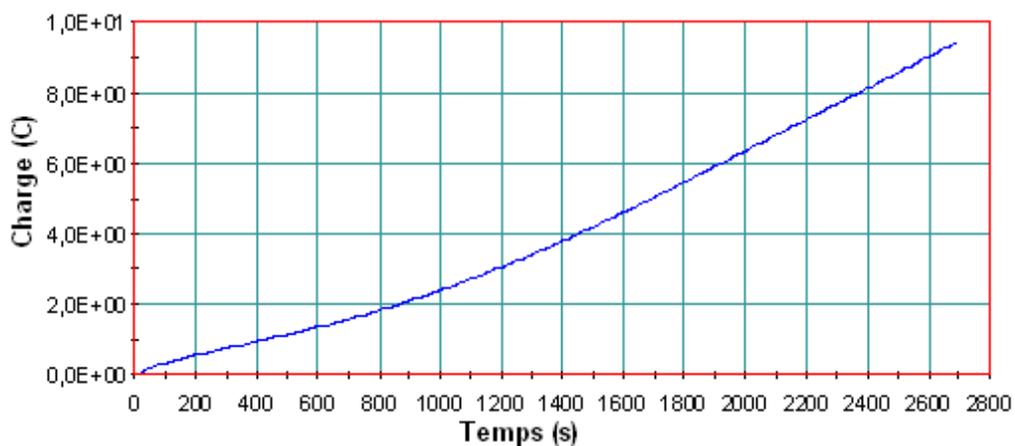


Figure 5.26 : Variation de la charge Q en fonction du temps (t= 2800 s)

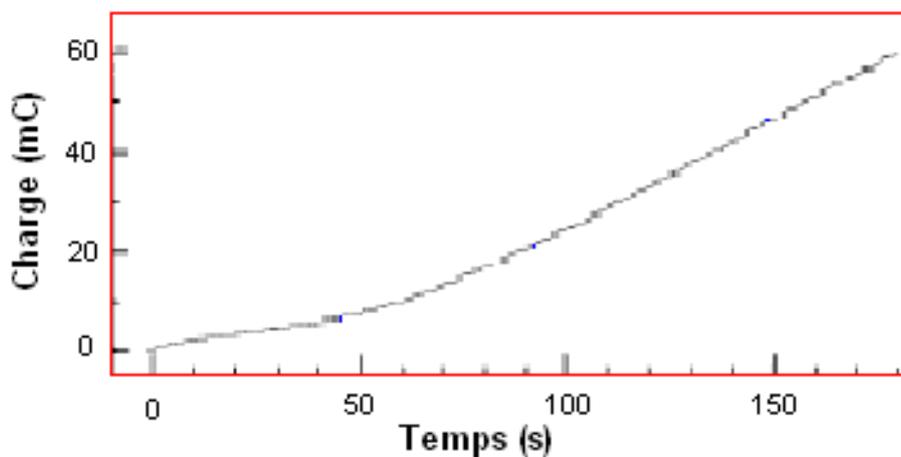
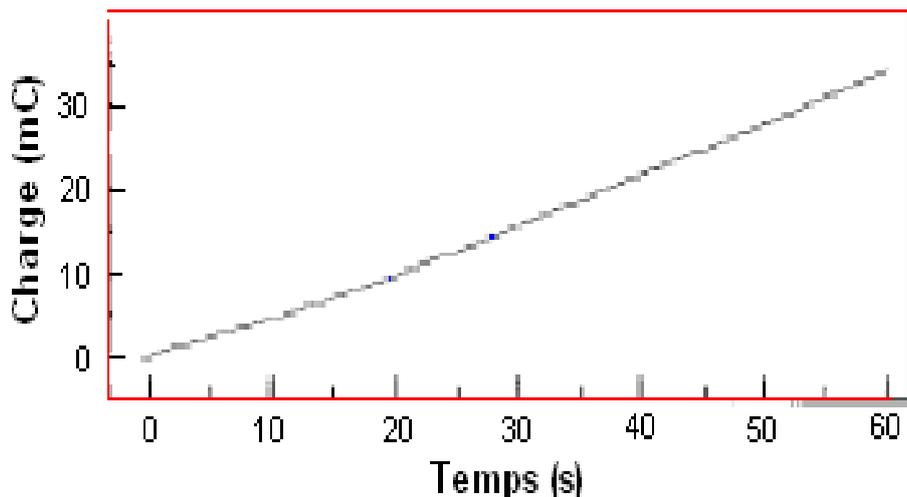


Figure 5.27 : Variation de la charge Q en fonction du temps pour 0,1 M de Ni et 1,0 V de potentiel, résultat selon [31]



**Figure 5.28** : Variation de la charge  $Q$  en fonction du temps pour 0,1M de Fe et 1,0 V de potentiel, résultat selon [31]

Pour conclure ce paragraphe, nous dirons que le travail qui est en cours de réalisation consiste à élaborer des couches de Ni-Fe, en :

- une différent de potentiel imposé.
- Un différent de composition du bain.

## Conclusion

Le premier test de notre expérience pour l'alliage de  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  par la chronopotentiométrie, a été effectué pendant un temps de 70 minutes.

Le choix d'une telle durée de dépôt était dicté par le fait que les résultats auxquels nous voulons comparer nos résultats dans un premier temps soient donnés pour des durées assez longues. Si l'allure des courbes obtenues est très similaire à celle de la littérature, nous avons cependant remarqué que les couches obtenues sont d'un aspect noirâtre, contrairement aux conclusions de la littérature [3] !.

Nous avons signalé dans le premier chapitre de ce mémoire la délicate question relative à la reproductibilité des manipulations dans les couches minces métalliques, c'est pourquoi nous allons fixer tous les paramètres constants et nous intéresser en premier lieu uniquement à l'effet du temps sur l'aspect macroscopique, qui nous permet d'obtenir des couches minces brillantes. A cet effet nous avons refait d'autres expériences en diminuant à chaque fois le temps du dépôt. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (5.19) et (5.21).

Les méthodes de caractérisation des couches minces sont diverses et différentes mais l'évaluation de certains paramètres physiques reste un préalable nécessaire sans lequel ce travail ne peut avoir de valeur scientifique avérée. Nous venons de confirmer la mise au point de la technique d'élaboration des couches minces métalliques, il s'agira pour nous dans la 2<sup>ème</sup> étape de pouvoir évaluer avec certitude certains paramètres physiques, tels que :

- Mesure de l'épaisseur des couches minces métalliques.
- Détermination avec exactitude de la composition des couches élaborées.
- Examen de la nature de la structure (amorphe ou cristalline), l'état de surface des couches élaborées.

La connaissance de ces trois données, nous permettra de passer à la 3<sup>ème</sup> étape relative aux méthodes de caractérisations, et l'étude des en particulier des propriétés électriques et magnétiques.

# **Conclusion générale**

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de magister, consiste à mettre au point une technique expérimentale permettant l'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique.

Ce travail est structuré de la manière qui suit :

- Après avoir présenté, certaines notions générales sur les méthodes d'élaboration et de caractérisation des couches minces métalliques, nous avons rappelé les phénomènes physiques mis en jeu, lors de l'élaboration des alliages métalliques par voie électrochimique ainsi que l'essentiel des modèles mathématiques qui régissent les processus de migration, diffusion et convection. Comme, il s'agit d'élaborer des dépôts d'alliages de type  $Ni_{100-x}-Fe_x$ , constitués de deux métaux, il a donc fallu rappeler aussi, le principe de la décharge simultanées des cations.
- Le principe de la manipulation est basé sur l'utilisation du logiciel PowerSuite, pour le contrôle du courant et du potentiel imposés lors du processus du dépôt. Les mécanismes décrivant les phénomènes de migration, diffusion et convection sont parfaitement décrits gérés, stockés et analysés à partir des différentes fonctions du logiciel PowerSUITE. De plus le logiciel offre plusieurs techniques d'électrochimie, telle que la chronoampérométrie, la chronopotensiométrie et la voltamétrie.
- En s'inspirant des solutions électrolytiques utilisées dans la littérature, nous avons mis au point une technique permettant l'élaboration des alliages de type  $Ni_{50}-Fe_{50}$ . en utilisant les deux méthodes « chronopotensiométrie » et « chronoampérométrie ».

Les résultats obtenus sont probants du fait qu'ils soient en bon accord avec les données théoriques et ceux de la littérature, cependant plusieurs voies restent à explorer dans ce domaine :

- Comme la qualité des couches minces (brillance, homogénéité, „etc.), est influencée par différents facteurs (agents d'addition, composition du bain, type de substrats, température, champs magnétique courant électrique et potentiel imposés); Il serait intéressant d'examiner leurs effets.
- Caractérisations électrique et magnétique.
- Etude de la structure et de l'état de surface (microscopie et diffraction).

L'électrochimie est une méthode, efficace peu coûteuse et relativement simple par rapport aux autres méthodes utilisées pour l'élaboration des couches minces de nickel-fer.

# **Bibliographie**

- 
- [1] Jean P. Mercier, Zambelli, Wilfried Kurz, « Introduction à la science des matériaux », Traité des matériaux, Presses Polytechniques et universitaires Romandes, CH-1015 Lausanne ( 1999).
- [2] A. SAIDANE, Introduction à la structure cristalline et énergétique des semiconducteurs (Tome 1), O.P.U (Alger); 1993
- [3] Laloucine BOUHOUCHE, Thèse de doctorat (Nancy); 1988
- [4] Isabelle ROCH, Thèse de doctorat : Potentialité d'intégration des alliages à mémoire de forme en film mince dans les microsystèmes (Lille I); 2001
- [5] S. LIE BUS, Thèse de doctorat (Limoges); 2003
- [6] J. M. Ziman, Electrons and phonons, Oxford University Press, London; 1962
- [7] N. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physics, Saunders college, Philadelphia;1988
- [8] Fuchs K, *Proc Cambridge Phil Soc*, 34 (1938) 100
- [9] Sondheimer E. H. *Adv Phys*, 1 (1952) 1
- [10] Y. Namba, *Jap. J. Appl. Phys*, 9(1970)1326-1329
- [11] Cottey P. *Helv Phys Acta*. 38 (1965) 801
- [12] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys. Rev. B*, 1 (1970)1382-1383
- [13] C. R. Tellier and A. J. Tosser « Size effects in thin metal films », Elsevier scientific company; 1982
- [14] S. Messaadi, Thèse de Doctorat (Nancy); 1987
- [15] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, Les Nanosciences : 2. Nanomatériaux et nanochimie, ed. Belin; 2006
- [16] L. Lacourcelle, Techniques de l'ingénieur, M- 1591
- [17] C. ZOSKI, Handbook of electrochemistry; 2007
- [18] Allen J. BARD, Larry R. FAULKNER, électrochimie ; principes, méthodes et applications; MASSON; 1983
- [19] R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969
- [21] F.C. Anson, *Electroanalytical Chemistry*, ACS Audio Course, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976
- [22] A.J. Bard, editor, *Electroanalytical Chemistry*, vol. 1-14, Marcel Dekker, New York
- [23] A.J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980
- [24] P. Delahay and C.N. Reilly, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954

- [25] P.T. Kissinger and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984
- [26] D.T. Sawyer and J.L. Roberts, Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [27] T. Fearn, *Method of depositing alloys and ions by electricity*, British patent 2266, 1871
- [28] Logiciel PowerSuite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; 2003
- [29] Joseph WANG, *analytical electrochemistry*, Second Edition. Wiley-VCH; 2000
- [30] J. BOSSON et J. GUITTON, *Manipulations d'électrochimie*, MASSON; 1972
- [31] Noseun Myung, Bull. Korean Chem. Soc. 2001, Vol. 22, No. 9

# **Annexes**

## Introduction de la transformée de LAPLACE

La transformée de Laplace présente un grand intérêt pour résoudre certaines équations différentielles ou aux dérivées partielles.

Une application de la transformée directe permet de passer dans un domaine où la transformée de la solution s'obtient par de simples manipulations algébriques. Ce résultat soumis à la transformation inverse, redonne la solution. De même les équations aux dérivées partielles peuvent être transformées en équations différentielles qui sont alors intégrées soit directement soit après transformations.

La transformée de Laplace en  $t$ , d'une fonction  $F(t)$  est symbolisée par  $L\{F(t)\}$ ,  $f(s)$  ou  $\bar{F}(s)$  et définie par :

$$L\{F(t)\} \equiv \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt \quad (\text{A.1.1})$$

La transformée de Laplace est linéaire [1,3] c'est-à-dire que :

$$L\{aF(t) + bG(t)\} = af(s) + bg(s) \quad (\text{A.1.2})$$

et on a aussi, pour une dérivée de la fonction  $F(t)$ :

$$L\left\{\frac{dF(t)}{dt}\right\} = sf(s) - F(0) \quad (\text{A.1.3})$$

Le tableau A.1 rassemble les fonctions les plus courantes et leurs transformées.

**Tableau A.1:** Transformées de Laplace de fonctions courantes.

$F(t)$	$f(s)$
$A$ (constant)	$A/s$
$e^{-at}$	$1/(s + a)$
$\sin at$	$a/(s^2 + a^2)$
$\cos at$	$s/(s^2 + a^2)$
$\sinh at$	$a/(s^2 - a^2)$
$\cosh at$	$s/(s^2 - a^2)$
$T$	$1/s^2$

<b>F(t)</b>	<b>f(s)</b>
$t^{(n-1)}/(n-1)!$	$1/s^n$
$\frac{x}{2(\pi Kt^3)^{1/2}} [\exp(-x^2 / 4Kt)]$	$e^{-\beta x}$ , où $\beta = (s/K)^{1/2}$
$\left(\frac{K}{\pi t}\right)^{1/2} [\exp(-x^2 / 4Kt)]$	$e^{-\beta x} / \beta$
$erfc[x / 2(Kt)^{1/2}]$	$e^{-\beta x} / s$
$\exp(a^2 t) erfc(at^{1/2})$	$\frac{1}{s^{1/2}(s^{1/2} + a)}$

## A. 2 Solution d'équations aux dérivées partielles

Nous avons déjà évoqué la solution de l'équation de diffusion

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad (\text{A.2.1})$$

Cette solution nécessite une condition initiale (t=0), et deux conditions aux limites en x. On prend typiquement  $C(x,0)=C^*$  comme état initial et on utilise la limite semi-infinie :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C(x,t) = C^* \quad (\text{A.2.2})$$

En transformant l'équation selon la variable t, on obtient :

$$s\bar{C}(x,s) - C^* = D \frac{d^2 \bar{C}(x,s)}{dx^2} \quad (\text{A.2.3})$$

$$\frac{d^2 \bar{C}(x,s)}{dx^2} - \frac{s}{D} \bar{C}(x,s) = -\frac{C^*}{D} \quad (\text{A.2.4})$$

L'équation ( A.2.4) est de la forme :

$$\frac{d^2 C(x)}{dx^2} - a^2 C(x) = -b \quad (\text{A.2.5})$$

La forme générale de la solution de cette équation ( A.2.5), est:

$$C(x) = \frac{b}{a^2} + A'e^{-ax} + B'e^{ax} \quad (\text{A.2.6})$$

Avec  $A'$  et  $B'$  sont des constantes.

Au vu des résultats ci-dessus, nous pouvons écrire :

$$\bar{C}(x, s) = \frac{C^*}{s} + A'(s) \exp[-(s/D)^{1/2} x] + B'(s) \exp[(s/D)^{1/2} x] \quad (\text{A.2.7})$$

Et on a la limite semi-infinie peut être transformée en:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{C}(x, s) = \frac{C^*}{s} \quad (\text{A.2.8})$$

De ce fait,  $B'(s)$  doit être nul . Donc :

$$\bar{C}(x, s) = \frac{C^*}{s} + A'(s) \exp[-(s/D)^{1/2} x] \quad (\text{A.2.9})$$

et:

$$C(x, t) = C^* + L^{-1}\{A'(s) \exp[-(s/D)^{1/2} x]\} \quad (\text{A.2.10})$$

### A. 3 La fonction d'erreur

Dans le traitement des problèmes de diffusion on rencontre l'intégrale de la courbe normale de Gauss qui est la fonction erreur:

$$\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (\text{A.3.1})$$

Cette fonction tend vers l'unité quand  $x$  tend vers l'infini ; de ce fait, son complément, lui aussi est naturellement défini comme :

$$\text{erfc}(x) \equiv 1 - \text{erf}(x) \quad (\text{A.3.2})$$

D'après la série de Maclaurin pour cette fonction est :

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left( x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5.2!} - \frac{x^7}{7.3!} + \dots \right) \quad (\text{A.3.3})$$

Pour des valeurs inférieurs à 0,1, on peut écrire :

$$\text{erf}(x) \cong \frac{2x}{\pi^{1/2}} \quad (x < 0.1) \quad (\text{A.3.4})$$

Pour de grandes arguments ( $x > 2$ ), on peut utiliser la formule :

$$\text{erf}(x) = 1 - \frac{e^{-x^2}}{\pi^{1/2} x} \left[ 1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1.3}{(2x^2)^2} - \frac{1.3.5}{(2x^2)^3} + \dots \right] \quad (\text{A.3.5})$$

#### A.4 Suite de section 2.2.6.2

La charge totale par unité de volume dans une tranche donnée est :

$$\rho(x) = \sum_i n_i^0 z_i e \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (\text{A.4.1})$$

D'après l'électrostatique, on sait que  $\rho(x)$  est relié au potentiel à la distance  $x$  par l'équation de Poisson :

$$\rho(x) = -\varepsilon \varepsilon_0 \frac{d^2 \phi}{dx^2} \quad (\text{A.4.2})$$

Les équations (A.4.1) et (A.4.2) peuvent être combinées et conduisent à l'équation de Poisson-Boltzmann qui décrit le système proposé :

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) \quad (\text{A.4.3})$$

On peut remarquer que :

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\phi} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 \quad (\text{A.4.4})$$

D'où :

$$d\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{2e}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) d\phi \quad (\text{A.4.5})$$

Après l'intégration, on obtient :

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) + \text{constant} \varepsilon \quad (\text{A.4.6})$$

En considérant que, à grande distance de l'électrode,  $\phi=0$  et  $(d\phi/dx) = 0$ . Ainsi :

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i n_i^0 \left[ \exp\left(\frac{-z_i e \phi}{kT}\right) - 1 \right] \quad (\text{A.4.7})$$

Ce modèle peut être appliqué à un système particulier ne contenant qu'un électrolyte symétrique. On obtient alors :

$$\frac{d\phi}{dx} = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon \varepsilon_0}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\phi}{2kT}\right) \quad (\text{A.4.8})$$

Avec  $n^0$  est le nombre d'ions de chaque espèce au sein de la solution et  $z$  est la valeur absolue de la charge des ions.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons mis au point une technique permettant l'élaboration des alliages de  $Ni_{100-x}-Fe_x$  par chronopotensiométrie, avec  $X=50$ . Ce mémoire contient cinq chapitres.

Dans le 1<sup>er</sup> chapitre sont présentées certaines propriétés fondamentales relatives à la structure des métaux, alliages métalliques et couches minces.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre est consacré à l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'électrodéposition et les modèles mathématiques qui les régissent. En plus d'une description sommaire des processus de charge et d'intégration au réseau cristallin.

Le 3<sup>ème</sup> chapitre est consacré à la description des différentes fonctions du logiciel PowerSUITE, utilisé pour le pilotage de la manipulation.

Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre, sont présentées certaines techniques utilisant la variation du courant et du potentiel telle que la chronopotensiométrie, la chronoampérométrie, la chronocoulométrie et la technique de voltamétrie.

Le dernier chapitre de ce mémoire, est consacré à la description détaillée de la manipulation utilisée dans le cadre de ce mémoire.

## Mots Clé :

Alliage métallique Ni-Fe, Chronopotensiométrie, Chronoampérométrie, Logiciel PowerSuite.

## Abstract

In this work, we have set a technique allowing the development of alloys of  $Ni_{100-x}-Fe_x$  by chronopotensimetry, with  $X = 50$ . This thesis contains five chapters: The 1<sup>st</sup> chapter presents some fundamental properties of the structure of metals, metal alloys, and thin films.

The 2<sup>nd</sup> chapter is devoted to the study of the mechanisms involved in electroplating and mathematical models that govern them. In addition to a description of processes of charge and network crystal integration.

The 3<sup>rd</sup> chapter is devoted to the description of the different functions of the PowerSUITE software which is used to drive the manipulation. In the 4<sup>th</sup> chapter, some techniques that use the variation of current and potential are presented like chronopotensimetry, chronoamperometry, chronocoulometry and the voltammetry technique.

In the last chapter, a detailed description of the manipulation used in this thesis is presented.

## ملخص

خلال العمل المقدم في هذه الأطروحة، قمنا بوضع المبادئ الأساسية للتجربة التي تسمح لنا بمعالجة خلائط  $Ni_{100-x}-Fe_x$  باستعمال طريقة تدعى "كرونوبتوسيومتري" مع  $x = 50$ . إن العمل المطروح في هذه المذكرة ينقسم إلى خمسة محاور.

المحور الأول يشرح مختلف الخصائص الأساسية لأشكال المعادن، الخلائط المعدنية و الصفائح الرقيقة. المحور الثاني يحوي دراسة العوامل المؤثرة خلال عملية تهجين الإلكترونات و النماذج الرياضية اللازمة لذلك.

المحور الثالث يفسر مختلف دوال "لوجيسيال باور سويت" اللازمة لسير التجربة.

المحور الرابع يشرح بعض الطرق التي تستعمل تغيير التيار الكهربائي و فرق الكمون، مثل "كرونوبتوسيومتري"، "كرونواومبيرومتري"، "كرونوكلومتري" و "فولطميتر".

المحور الأخير في هذه الأطروحة، يتضمن الشرح المفصل للتجربة المستعملة خلال هذه المذكرة.