

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

MICROSTRUCTURE ET MECANIQUE DES MATERIAUX

Présenté par

Mr : Sahraoui Toufik

*Etude des conditions expérimentales permettant l'élaboration des
alliages électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$*

Soutenu : / /2011

Devant le jury:

<i>BELGACEM BOUZIDA Aïssa</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>	<i>U. Batna</i>
<i>MESSAADI Saci</i>	<i>Pr</i>	<i>Rapporteur</i>	<i>U. Batna</i>
<i>MEDDOUR Athmane</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>U. Guelma</i>
<i>MEDOUER Hadria</i>	<i>M.C</i>	<i>Examineur</i>	<i>U. Batna</i>

Remerciements

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Etudes physicochimiques des Matériaux « *LEPCM* » de l'université de Batna. A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ceux qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

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

Mes remerciements s'adressent à mon directeur de thèse 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 », il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. J'ai ainsi pu aborder des domaines scientifiques très variés, mais aussi rencontrer et discuter avec beaucoup de chercheurs. Sa disponibilité et son optimisme contagieux m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés.

Le fait que Messieurs *BELGACEM BOUZIDA Aïssa*, *MEDDOUR Athmane et Md. MEDOUER Hadria* ont fait partie du jury de soutenance est un honneur pour moi dont je les remercie vivement. Je leur suis très reconnaissant de leur relecture attentive et de leurs remarques objectives, qui ont contribué à l'amélioration du manuscrit.

M. Mosbah DAAMOUCHE, (mon frère caché) dès mon arrivée au laboratoire et jusqu'au moment de la soutenance il a été d'une très grande disponibilité et a su m'ouvrir les portes nécessaires à la bonne marche de mes travaux à travers des discussions fructueuses et enrichissantes.

Enfin, je remercie tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mon séjour au laboratoire. Par leur gentillesse, leur sympathie et leur bonne humeur ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible.

Enfin, j'ai une pensée affectueuse pour mes parents, mon père **N. SAHRAOUI** et ma mère **F. ARBIA**, mes frères et sœurs, **Fateh CHOUIA**, **Abdelkrim HARZI**, **Achour HARZI** et pour leur soutien constant et pour leurs efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Je souhaite dédier ce manuscrit à **N. ben Arbia**, ma marie pour les journées merveilleuses passées ensemble et pour son soutien affectif indéfectible.

Sommaire*Introduction générale**Chapitre I : Propriétés physiques des couches électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$* **Introduction**

I.1-Les différents états de matière.....	01
I.1.1-Introduction.....	01
I.1.2-État cristallin.....	02
I.1.3-État amorphe.....	06
I.1.3.1-Propriétés des matériaux amorphes.....	07
I.2-Propriétés physiques des couches électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$.....	09
I.2.1-Structure et microstructure.....	09
I.2.2-Stabilité thermique.....	11
I.2.3-Propriétés mécaniques.....	12
I.2.4-Propriétés électriques.....	14
I.2.5-Résistance à la corrosion.....	18
I.2.6-Propriétés magnétiques.....	20
I.2.7-les applications des couches minces métalliques.....	22

Conclusion*Chapitre II : Mécanismes physicochimiques mis en jeu lors des processus des dépôts des couches électrolytiques de type $N_{100-x}P_x$* **Introduction**

II.1-Equations fondamentales.....	28
II.1.1-Equation de Nernst.....	28
II.1.2-Equation de Cottrell.....	29
II.1.3-la loi de Faraday.....	30
II.2-Facteurs affectant le taux et le courant de réaction.....	30
II.2.1-Équation de Butler–Volmer.....	30
II.2.2-Équation de Tafel.....	32

II.3-Équations régissant le transfert de masse.....	33
II.3.1-Équation de Nernst-Planck.....	33
II.3.2-Lois de Fick pour la diffusion.....	34
II.4-La double couche électrochimique.....	37
II.4.1- Analogie électrique de la double couche.....	39
II.4.2- Modélisation de la double couche.....	40
II.5-Le transfert de charge.....	43
II.6-Le transport de matière.....	44

Conclusion

Chapitre III : les techniques électrochimiques

Introduction

III.1 Dépôt par voie électrochimique.....	48
III.1.1 Lavoltamétrie.....	48
III.1.1.1 Voltamétrie cyclique.....	51
III.1.2 Chronopotentiométrie.....	54
III.1.3 Chronocoulométrie.....	59
III.1.4 Chronoampérométrie.....	61
III.2 La pulvérisation cathodique.....	62
III.3 Les dépôts par ablation laser.....	63
III.4 Les dépôts par voie sol-gel.....	63
III.5 Dépôt par CVD.....	64

Conclusion

Chapitre IV : Etude des conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$

Introduction

IV.1 Matériaux, matériels et produit chimiques nécessaires.....	66
IV.1.1 Matériaux.....	66
IV.1.2 Matériels utilisés.....	67
IV.1.3 Produits chimiques.....	75

IV.2 Mode opératoire.....	76
IV.2.1 Les électrodes.....	76
IV.2.2 Préparation des électrodes.....	77
IV.2.3 Le bain d'électrodéposition.....	77
IV.3 Conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages de Ni-P....	78
IV.3.1 Dispositif expérimental.....	78
IV.3.2 Conditions d'élaboration.....	80
IV.3.3 Elaboration des alliages électrolytiques de Ni-P.....	81
IV.3.4 Structure cristalline des couches minces de Ni-P.....	85
IV.3.5 La morphologie.....	90

Conclusion

Conclusion générale

Bibliographie

Annexes

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	Chronoamperométié
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
ρ	résistivité
ρ_i	résistivité idéale
ρ_r	résistivité résiduelle
λ_0	le libre parcours moyen des électrons
P	coefficient de relaxation
τ	temps de relaxation
τ_0	temps de transition en chronopotentiométrie
τ	pourcentage ionique %
m_l	moment de spin
l	moment cinétique orbital
μ_B	magnéton de Bohr
m_s	moment orbital
μ_s	perméabilité magnétique dans le vide
χ_v	susceptibilité magnétique volumique
I	polarisation magnétique

symbole	signification
S	le spin
H	champ magnétique
H_A	champ magnétique appliqué
H_C	champ coercitif
M	aimantation
M_S	aimantation à saturation
M_R	aimantation rémanente
O	forme oxydée du système $O + ne \rightleftharpoons R$
R	forme réduite du système $O + ne \rightleftharpoons R$
	constante des gaz
Q	charge électrique
F	constante de faraday
i	courant
i_c	courant cathodique
i_a	courant anodique
A	surface
$C_j(x,t)$	concentration de l'espèce j à la distance x et au temps t
D_j	coefficient de diffusion de l'espèce j
k_R	constante de vitesse de réaction réduction
k_O	constante de vitesse d'oxydation
k^0	constante de vitesse d'équilibre
E	potentiel d'une électrode
E_{eq}	potentiel d'équilibre
\mathcal{E}	champ électrique
$\text{Erf}(x)$	Fonction d'erreur de x
$\text{erfc}(x)$	$1 - \text{erf}$
α	Coefficient de transfert
η	surtension $E - E_{eq}$
η_a	surtension pour l'anode
η_c	surtension pour la cathode
$J_j(x,t)$	flux de l'espèce j à la distance x et au temps t
z_j	charge de l'espèce j
ϕ	potentiel électrostatique
ϕ_{Msol}	potentiel de la solution
ϕ_{Me}	potentiel du métal
ϕ_0	différence de potentiel totale, à travers la solution, du côté de double couche
ϕ_2	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^j	densité de charge en excès dans la phase j
ϵ	constante diélectrique
ϵ_0	permittivité du vide
C_d	capacité différentielle de la double couche
C_D	capacité des charges portée par le plan externe de Helmholtz

symbole	signification
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_{erf}	tension électrique de référence
e_R	tension relative de l'électrode
Π	polarisation d'une électrode
R_s	résistance de la solution

Introduction générale

Introduction générale

L'étude des propriétés physiques des matériaux de tailles nanométriques ou nanostructurés, présente un grand intérêt par la communauté scientifique et industrielle. En effet, lorsque l'on diminue la taille d'un objet pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées. La synthèse de micro- et nanosystèmes est également un enjeu majeur au niveau industriel, où la course à la miniaturisation des systèmes fait rage.

Parmi un grand nombre de techniques d'élaboration de matériaux micro- ou nanostructurés, on peut citer la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition). Ces méthodes sont les plus utilisées et sont très au point, mais elles nécessitent la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Il existe d'autres méthodes d'élaboration moins onéreuses et plus accessibles, notamment l'électrodéposition et la synthèse sol-gel.

La synthèse par voie électrochimique a été choisie pour notre étude, car elle est peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et conduit à la formation de matériaux de haute qualité. Elle présente également l'avantage d'une grande souplesse d'utilisation aussi bien pour le dépôt en couche mince.

L'objectif premier de ce travail était l'obtention des couches minces nanostructurées de Ni-P élaborées par *chronoampérométrie et voltampérométrie cyclique* sur les substrats de cuivre, restait ensuite à caractériser ses propriétés physicochimiques. L'intérêt ultime de l'étude résidait dans la possibilité de réaliser une formation de surface des couches minces de Ni-P de haute qualité et d'étudier la morphologie et la structure de surface de ces couches électrodéposées.

L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. De ce fait, nous avons retenu une voie électrochimique pour l'élaboration des couches minces de nickel/Phosphore. En effet, l'électrodéposition possède plusieurs avantages (simplicité de mise en œuvre, possibilité de géométries complexes pour les substrats, gamme de températures et de vitesses de synthèses souples...), en particulier, elle ne nécessite pas une logistique onéreuse et présente donc des facilités pour le transfert industriel.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de certaines propriétés physiques des couches électrolytiques de type $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$, c'est pourquoi, ce chapitre est divisé en deux parties. La 1^{ère} partie est consacrée à rappeler les propriétés fondamentales relatives à la structure des matériaux cristallins et (ou) amorphes, et leurs propriétés, et la 2^{ème} est réservée à citer quelques propriétés physiques relatives à la couches minces métalliques.

Le deuxième chapitre est réservé à l'étude des Mécanismes physicochimiques mis en jeu lors des processus des dépôts des couches électrolytiques.

Dans **le troisième chapitre**, nous présenterons les différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour l'élaboration des couches minces, et rappelons les modèles mathématiques décrivant les phénomènes physiques mis en jeu lors des dépôts électrochimiques.

Enfin, dans **le chapitre IV**, nous présenterons les différents équipements utilisés et produits chimiques nécessaires pour l'électrodéposition des couches minces de Ni-P, et rappeler les Conditions expérimentales permettant l'élaboration de alliages de Ni-P. En effet, ce chapitre met en évidence l'effet de les conditions d'élaboration et du substrat sur la morphologie et la structure de surface de ces couches.

Chapitre 1

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de certaines propriétés physiques des couches électrolytiques de type $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$, c'est pourquoi, ce chapitre est divisé en deux parties : La 1^{ère} partie est consacrée à rappeler les propriétés fondamentales relatives à la structure des matériaux cristallins et (ou) amorphes, et leurs propriétés, et la 2^{ème} est réservée à citer quelques propriétés physiques relatives à la couches minces métalliques. Une évaluation critique des propriétés mesurées à ce jour sur l'électrolytiques nanocrystalins montre que ceux-ci peuvent être classés en deux catégories de base. Le premier groupe de propriétés sont fortement dépendantes de la taille des grains. Il s'agit notamment de la force, la ductilité et la dureté, la résistance à l'usure, la résistivité électrique, la résistance à la corrosion, et la stabilité thermique. Et le deuxième groupe de biens dont la densité, la dilatation thermique, le module de Young, et la saturation d'aimantation, sont peu affectées par la taille du grain. Dans La 2^{ème} partie on discuté en plus détail de les propriétés observées dans les couches minces, et leurs applications.

I.1 les différents états de la matière

I.1.1 Introduction

Si on veut cataloguer les substances, la première classification qui vient à l'esprit est de considérer les trois états que nos sens distinguent aisément : solide, liquide et gazeux. Les deux premiers ont comme caractéristiques commune qu'ils sont relativement incompressible, tandis que les deux derniers nécessitent un contenant dont ils épousent la forme en tenant compte de la gravité (liquide), ou dont ils occupent tout l'espace si le récipient est fermé (gaz). Ceci découle de constatations purement macroscopiques. Toutefois, si on se place à l'échelle microscopique et si on considère l'arrangement relatif des atomes, c'est une autre classification qui s'impose ; celle de l'état ordonné et désordonné qui englobe les trois états précédents (figure I.1). Traditionnellement, les solides sont généralement considérés comme des ensembles organisés à l'échelle atomique ou moléculaire, tandis que les liquides et les gaz sont désordonnés. Cependant, la découverte des cristaux liquides et des quasi-cristaux, l'approfondissement des connaissances sur l'organisation des matériaux vitreux, le caractère biphasique des polymères cristallins, la possibilité d'élaborer des alliages métalliques amorphes [1].

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.

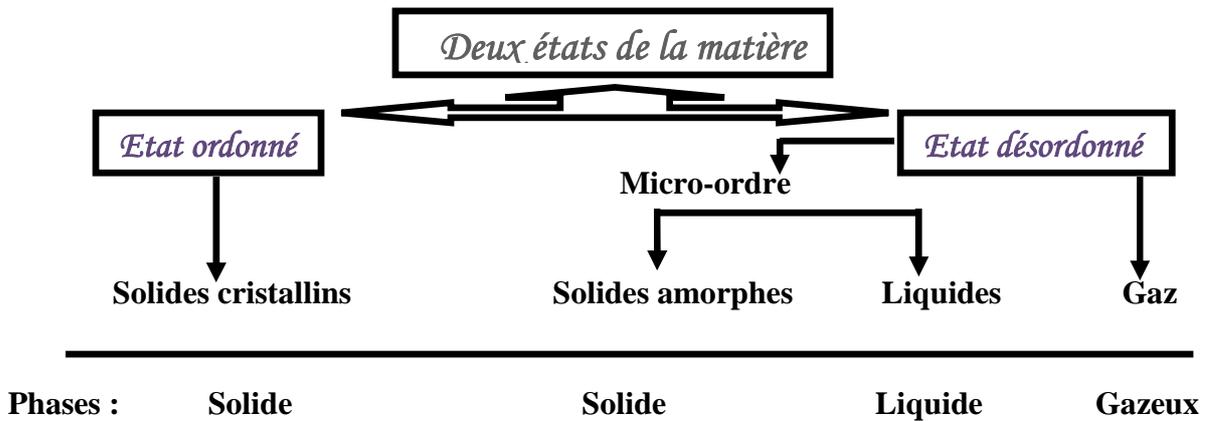


Fig I.1 : Classification des solides suivant l'arrangement relatif des atomes à l'échelle microscopique [1].

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^{ème} siècle permettant l'élaboration et la caractérisation des couches minces métalliques.

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 [2].

1.2 État cristallin

Le diamant et d'autres pierres précieuses se présentent souvent à nos yeux sous une forme plus ou moins régulière avec des faces planes correspondant à des plans cristallographiques déterminés. Il en est de même pour le quartz (cristal de roche) qui peut se présenter sous une forme hexagonale. Ce sont des matériaux cristallins qui sont caractérisés à l'échelle atomique par des structures périodiques s'étendant éventuellement sur l'ensemble du matériau (figure I.2). Il n'en est pas de même pour des matériaux comme le verre qui n'ont pas cette structure périodique et cet ordre atomique à longue distance et qui sont des matériaux désordonnés (figure I.3).

Phases cristallines et amorphes

(Projection sur un plan : rayon lumineux parallèles)

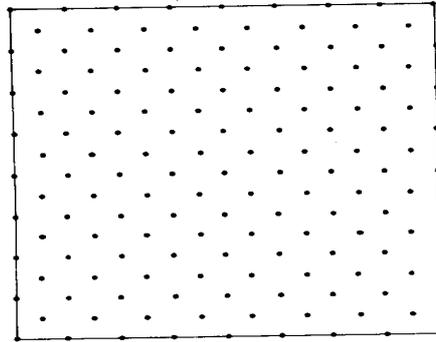
Solide cristallin (ordre)

Fig I.2 : Représentation schématique de la projection sur un plan de l'arrangement atomique d'un matériau cristallin.

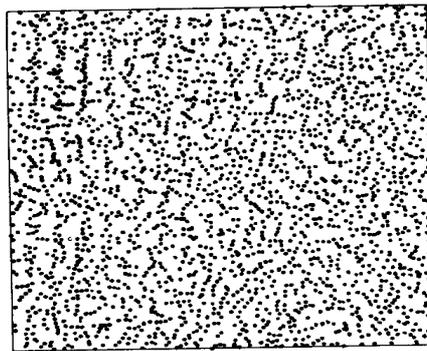
Solide amorphe (désordre)

Fig I.3 : Représentation schématique de la projection sur un plan de l'arrangement atomique d'un matériau non cristallin.

Un cristal est une représentation rigoureusement périodique, généralement dans les trois directions de l'espace, du motif d'atome. Le réseau cristallin est la disposition mathématique de points dans l'espace ayant un entourage identique, c'est-à-dire les mêmes angles et les mêmes distances le motif est l'élément de base, atome ou groupe d'atomes ayant une orientation et géométrie bien déterminés, dont la répétition suivant le réseau engendre le cristal. La structure cristalline est la représentation mathématique des positions relatives de tous les ions et atomes dans un cristal idéal. Elle est engendrée par la translation dans l'espace du motif qui vient donc occuper les nœuds du réseau (figure I.4). Les cristaux sont des systèmes ordonnés, tandis que les matériaux amorphes sont des systèmes désordonnés [1].

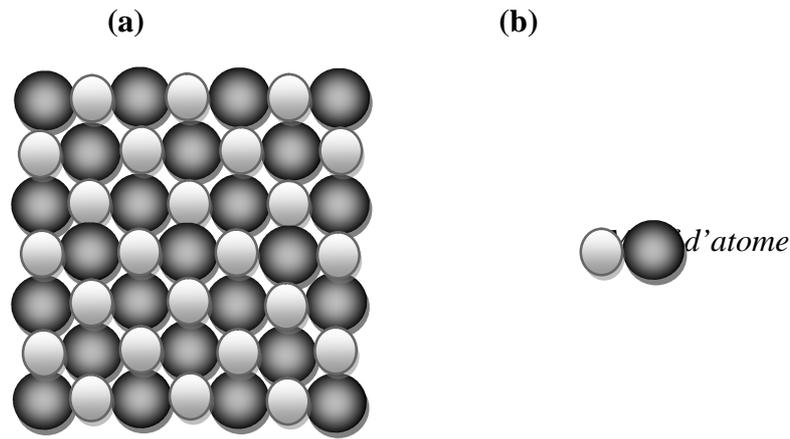


Fig I.4 : Représentation schématique à deux dimensions de la structure cristalline (a) qui est engendrée par la translation du motif (b) qui vient occuper les nœuds du réseau [1].

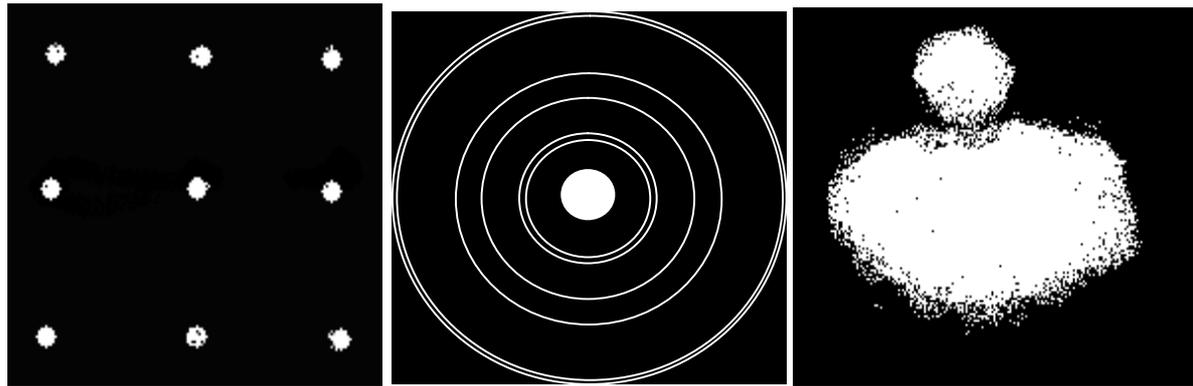
Les matériaux cristallins comprennent les métaux, une grande partie des céramiques, une partie des polymères et la plupart des minéraux. Les atomes y sont disposés régulièrement suivant un réseau tridimensionnel [3]. Les cristaux réels montrent des défauts tels que le déplacement ou l'absence d'une molécule du cristal idéal [4].

En effet, en 1912 Friedrich et Knipping [5], 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 rayons « X », ou d'électrons, produisent l'un des diagrammes de diffraction fondamentaux d'une structure cristalline représenté sur la figure I.5, à savoir que :

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

Sur la figure I.5 ; 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.

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 [2].



(a) Solide monocristallin

(b) Solide polycristallin

(c) Solide amorphe

Fig I.5 : Diagrammes de diffraction fondamentaux d'une structure cristalline [2].

A la figure I.6 (a) [1] on a schématisé en deux dimensions un monocristal par les traces d'une série de plans cristallographiques parallèles les uns aux autres dans toute l'étendue du matériau. Toutefois, si l'on rencontre parfois dans la nature des monocristaux et que l'on en fabrique au laboratoire et même à l'échelle industrielle (par exemple le silicium et le germanium pour l'électronique), la plupart des matériaux utilisés techniquement (métaux, céramiques) se trouvent sous une forme polycristalline. Une coupe d'un polycristal suivant un plans est schématisée à la figure I.6 (b). Contrairement au monocristal, dans le polycristale les orientations des plans atomiques sont différent suivant les régions.

On peut considérer un matériau polycristallin comme formé d'une multitude de cristaux, plus ou moins grands, orientés différemment et séparés par les joints de grains (figure I.6.c). Ces joints de grains, qui constituent la frontière entre les petits cristaux, ont des propriétés différentes du cœur, ce qui peut d'ailleurs donner lieu dans un polycristal à une densité légèrement inférieur à celle du monocristal correspondant. Suivant les matériaux et les conditions de refroidissement à partir de l'état liquide, les grains de polycristal peuvent être de dimensions fort différent allant de quelques dizaines de distances interatomique (films minces et /ou refroidissement très rapide) à quelques millimètres (bismuth refroidi normalement). En général, les dimensions des grains se situent au-dessus de 10^{-6} m.

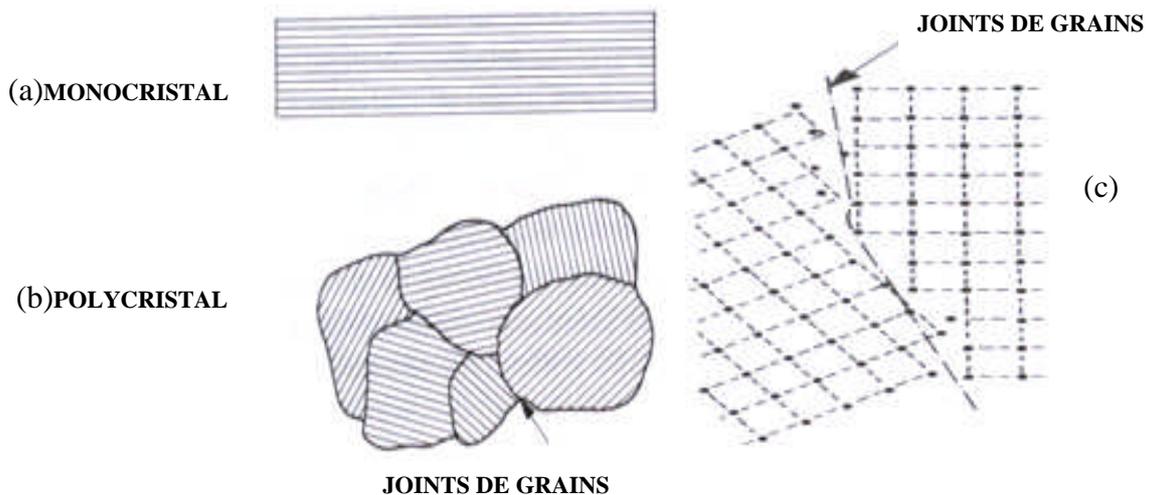


Fig I.6 : En (a) est schématisé à deux dimensions un monocristal par les traces d'une série de plans cristallographiques parallèles les uns aux autres toute l'étendue du matériau, tandis qu'en (b) on a représenté une coupe d'un polycristal suivant un plan, ou on peut voir que les orientations des plans atomiques sont différentes suivant les régions. Les cristaux d'un polycristal sont séparés par les joints de grains (c).

On peut observer les joints de grains au microscope optique, ou à l'œil nu s'ils sont suffisamment grands, grâce à une attaque chimique appropriée. En effet, l'attaque chimique étant d'autant plus efficace que les forces sollicitant les atomes sont plus faibles, le métal se dissout plus aisément aux joints de grain révélant ainsi ses limites. Malgré le développement actuel des méthodes de caractérisation à l'échelle microscopique, l'observation de la microstructure au moyen du microscope optique constitue toujours une des méthodes de choix pour le métallurgiste lui permettant de se faire une première idée sur la structure et les propriétés des métaux et de leurs alliages [1].

1.3 État amorphe

Au cours de ses recherches relatives à l'effet de la vitesse de trempe sur les limites de solubilité des alliages binaires P. Duwez a découvert les matériaux métalliques amorphes. La première publication date de 1960. La matière à l'état amorphe était déjà connue depuis longtemps puisque c'est l'état structural des verres usuels élaborés par refroidissement naturel de mélanges d'oxydes fondus, mais c'était la première fois que l'état amorphe était obtenu par refroidissement de composés essentiellement métalliques comme $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$. Les propriétés de

ces nouveaux matériaux ont été rapidement identifiées, leur originalité a initié un grand nombre de recherches fondamentales et appliquées [6].

L'état amorphe est caractérisé par des atomes placés de façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique est plus difficile à étudier. Les recherches concernant cette structure se sont développées de façon considérable notamment à l'aide de la microscopie électronique. Les matériaux amorphes comprennent en dehors des verres de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques.

Cette classification des matériaux qui ne tient compte que de la géométrie suivant laquelle sont disposés les atomes permet de comprendre une partie de leurs propriétés [3].

1.3.1 Propriétés des matériaux amorphes

1.3.1.a Densité

De nombreuses mesures de densité ont été faites par les méthodes classiques. Les résultats sont essentiellement utilisés dans les calculs structuraux et pour les mesures de grandeurs physiques où intervient la section des rubans. Dans ce cas, on préfère souvent calculer la section des rubans à partir de la densité plutôt que de la mesurer directement du fait des irrégularités de surface.

La différence de densité entre un alliage amorphe et le même alliage cristallisé est difficile à évaluer. Pour certains auteurs les densités sont identiques mais pour d'autres la différence peut être de l'ordre de 2 %, les matériaux cristallisés étant plus denses. L'élévation de densité à la suite de traitements thermiques de relaxation est également difficile à déterminer. Elle est de l'ordre de 0,15 à 0,2 % selon le mode d'élaboration [7].

1.3.1.b Résistivité

La résistivité des matériaux amorphes est plus élevée que celle des matériaux cristallins. À la température ambiante les valeurs sont généralement supérieures à 100 $\mu\Omega\text{cm}$. La résistivité à basse température est également importante. Le coefficient de température est faible, souvent inférieur à 10^{-4} K^{-1} . Cela est attribué à la diffusion des électrons de conduction par les atomes dans la structure désordonnée. Certaines compositions présentent un

coefficient de température négatif, avec un minimum soit vers les basses températures (17 K pour $\text{Ni}_{75}\text{P}_{25}$) soit le plus souvent au-dessus de 200 K (460 K pour $\text{Fe}_{32}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$) [6]. Quelques compositions sont supraconductrices à très basses températures (≈ 9 K). Au cours d'un chauffage on observe une chute brutale de résistivité à la température de cristallisation. La résistivité est sensible à la relaxation structurale du matériau.

1.3..1.c Propriétés magnétiques

Bien que la caractéristique essentielle de l'état amorphe soit l'absence d'ordre à grande distance, les alliages amorphes présentent, pour certaines compositions, des propriétés magnétiques importantes. Ces propriétés peuvent s'expliquer par le fait que l'ordre à courte distance des atomes est comparable dans l'état cristallin et dans l'état amorphe. Comme le magnétisme est associé aux interactions entre proches voisins on trouve des propriétés semblables dans les deux états. Les moments magnétiques du fer dans les alliages Fe_3B et Fe_3P amorphes ou cristallisés sont comparables. Les variations d'induction à saturation en fonction de la température sont également du même ordre.

L'effet des éléments d'addition sur les propriétés magnétiques des alliages amorphes est très variable, fonction des rayons atomiques et des structures électroniques. L'addition d'éléments non métalliques B, C, P, Si, produit un effet de dilution des moments magnétiques, l'induction à saturation et la température de Curie du fer sont abaissées. Dans le domaine amorphisable, les variations en fonction de la concentration sont linéaires pour le cobalt, plus complexes pour le fer. L'effet des additions d'éléments métalliques a généralement été étudié pour les faibles concentrations sauf pour les alliages Fe-Co, Fe-Ni en raison des applications potentielles. Comme dans le cas des alliages cristallins, l'addition de cobalt élève l'induction à saturation des alliages Fe-Si-B.

Les propriétés des alliages magnétiques amorphes bruts de trempe ne sont pas particulièrement intéressantes d'un point de vue pratique. Par contre, après traitement thermique, ils présentent des propriétés exceptionnelles. L'absence de joint de grain, de précipités, une anisotropie magnétocristalline faible produisent des cycles d'hystérésis ayant des champs coercitifs très faibles et des perméabilités élevées. La carrure des cycles peut être modifiée par recuit sous champ ou sous contrainte. Ces propriétés associées à une résistivité électrique élevée font que ces matériaux soumis à des champs magnétiques alternatifs seront le siège de pertes faibles et seront utilisés comme circuits magnétiques dans de nombreuses applications [6].

1.3.1.e Résistance à la corrosion

Les caractéristiques structurales des alliages métalliques amorphes, homogénéité chimique, absence de joint de grain et de précipités incitaient à penser qu'ils seraient dotés d'une résistance à la corrosion particulière, plus importante que celles des matériaux cristallins. Les études conduites par les techniques potentiostatiques et potentiocinétiques montrent que la résistance à la corrosion de ces alliages est très liée à leur composition chimique. Les alliages Ni-P amorphes résistent beaucoup mieux à la corrosion que les alliages Fe-P ou que les alliages Zr-Cu ou Ti-Cu [7]. Les alliages amorphes élaborés à partir de la composition $\text{FeP}_{13}\text{C}_7$ ont été particulièrement étudiés. Les additions de chrome au-delà de 3 % leur confèrent une très grande résistance. Les alliages $\text{Fe-Cr}_{10}\text{-P}_{13}\text{-C}_7$ sont pratiquement inattaqués par les milieux acides, neutres, ou alcalins et résistent mieux que les aciers inoxydables. Les études de corrosion relatives à l'influence des additions nécessaires à l'amorphisation par trempe rapide, ont montré que le bore et le silicium sont très néfastes alors que le phosphore est particulièrement favorable [6].

I.2 Propriétés physiques des couches électrolytiques de type $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$

I.2.1 Structure et microstructure

Un revêtement Ni-P est un alliage dont les propriétés dépendent fortement de la quantité de phosphore, car c'est elle qui conditionne les propriétés mécaniques telles que : la dureté, la rigidité, la résistance à l'usure, le coefficient de frottement... Les principales caractéristiques du nickel pur sont données pour comparaison dans le tableau I.1. La composition la plus employée dans l'industrie est comprise entre 7 % et 10 % de phosphore [8]. Le phosphore codéposé modifie le mécanisme de cristallisation : la sursaturation du réseau de nickel par le phosphore permet l'inhibition de la croissance des cristallites de nickel dont la taille diminue jusqu'à amorphisation complète de la solution solide. Les caractéristiques structurales de ces solutions solides sont étroitement liées à leur teneur en phosphore.

D'après Wang, la transition entre un domaine de composition où l'alliage est cristallisé à un domaine où il est amorphe passe par un domaine intermédiaire où la proportion volumique de la phase intercrystalline augmente par rapport à la phase cristalline. Cette description a amené certains auteurs à se poser la question de la répartition du phosphore dans ces 2 types de structures. De récentes études ont montré que les alliages Ni-P n'étaient pas

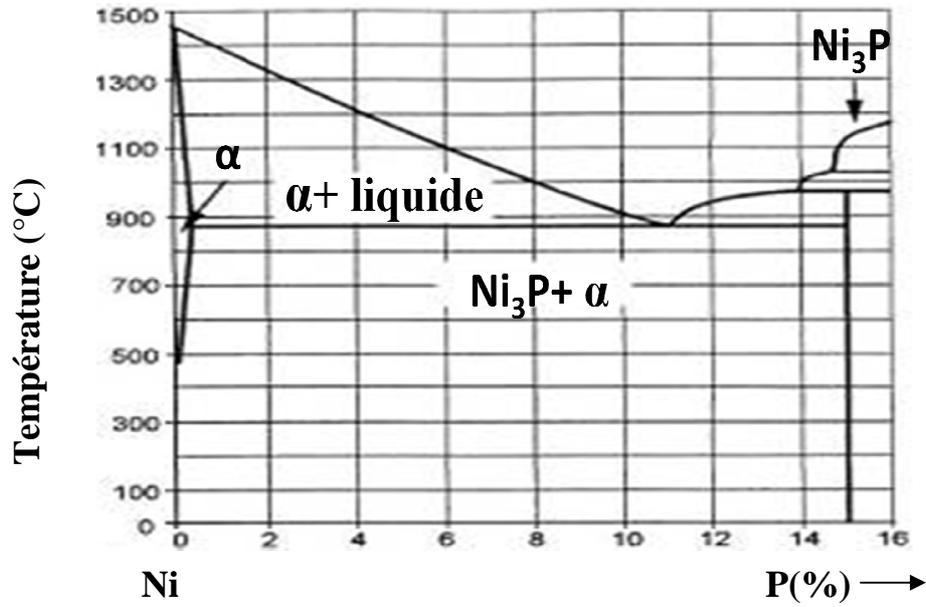
réellement des solutions solides homogènes de phosphore dans du nickel. En effet, **Hentschel** a montré que les joints de grains concentrent une majeure partie de la quantité de métalloïde.

Duncan a complété le diagramme d'équilibre Ni-P développé par **Konstantino** au début des années 1900. On obtient après nickelage chimique un alliage formé de deux phases β et γ , comme le montre le diagramme de la figure I.7b. La phase β est une solution solide cristalline du phosphore dans le nickel et contient au maximum 4,5% de phosphore. La phase γ est amorphe et se compose de 11 à 15% de phosphore.

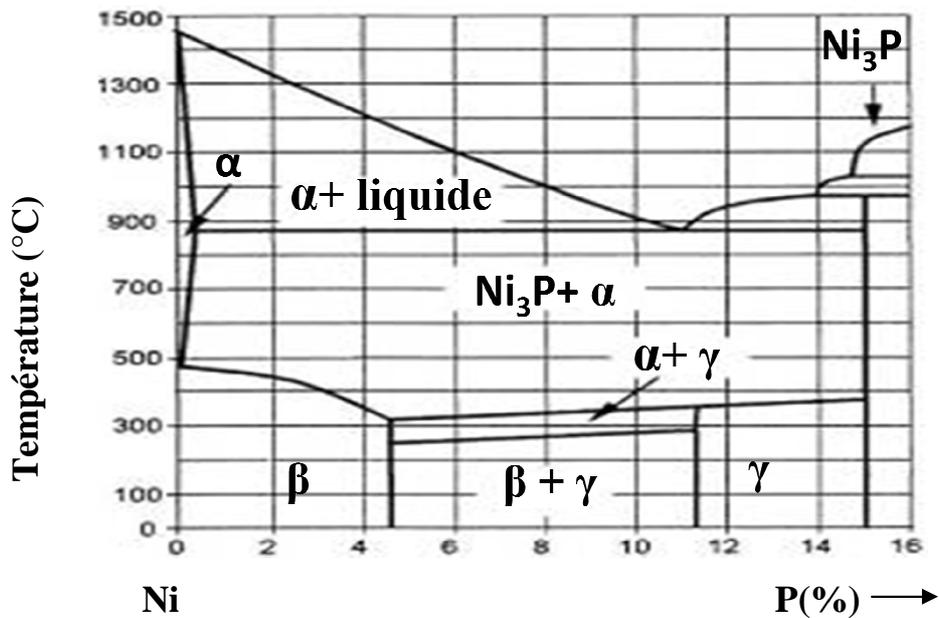
Symbole	Ni
Masse volumique	8,89 g/cm³
Numéro atomique	28
Masse atomique	58,7
Point de fusion	1452 °C
Point d'ébullition	2480 °C
Limite d'élasticité	105 MPa
Résistance à la rupture	380 MPa
Allongement	35%
Module d'élasticité	210-214 N/mm²
Système cristallin	CFC

Tableau I.1 : caractéristiques du nickel pur.

L'alliage α -Ni₃P ne peut être obtenu qu'après traitement de recuit. A la sortie du bain, l'alliage Ni-P a une structure semi-amorphe voire amorphe et est constitué de couches alternativement riches ou pauvres en phosphore. La phase α est pratiquement du nickel pur, car sa teneur en phosphore ne dépasse pas 0,17% en poids. D'après Osowieck et al. Le phosphore existerait aussi sous la forme d'un composé métastable Ni₂P [9].



(a)



(b)

Fig I.7 : (a) diagramme d'équilibre Ni-P et (b) diagramme d'équilibre métastable Ni-P[9].

2.2 Stabilité thermique

De nombreux auteurs ont étudié par Analyse Thermique Différentielle le comportement en température de l'alliage Ni-P. Ils ont décrit les processus de cristallisation en fonction de la structure de départ de l'alliage et distingué 3 cas :

- Lorsque la solution solide est cristallisée (% at. de P < 9), les thermogrammes font apparaître un pic exothermique à environ 400°C.
- Lorsque la solution solide est microcristallisée (9 < % at. de P < 17), deux réactions exothermiques se manifestent et ces auteurs les attribuent à la précipitation de phosphures de nickel Ni_3P en forte proportion pour la première, et pour la seconde, à la réaction totale du phosphore avec le nickel afin de former les phases stables Ni_3P et Ni.
- Lorsque la solution solide est amorphe (% at. P > 17), le processus de cristallisation est plus complexe et a lieu à plus basse température. Les réactions proposées décrivent la cristallisation de ce type de solution solide en deux étapes. La première est la suivante :



Les phosphures désignés ici Ni_xP_y représentent les divers phosphures (Ni_5P_2 , Ni_7P_3 ,...), identifiables par diffraction des rayons X, qui sont d'autant plus riches en phosphore que la teneur en métalloïde des dépôts est élevée. Dans un deuxième temps, les phosphures de nickel Ni_5P_2 coalescent pour former les phases stables Ni_xP_y et Ni suivant la réaction :



I.2.3 Propriétés mécaniques

La dureté des alliages Ni-P varie en fonction de leur état de cristallisation et donc de leur teneur en métalloïde (figure I.8). **Barnière** ainsi que d'autres auteurs ont mesuré des valeurs de micro-dureté Vickers autour de 300 HV pour des alliages cristallisés. Cette valeur augmente jusqu'à 650 HV lorsque les solutions solides sont microcristallisées et diminue ensuite pour se stabiliser autour de 400 HV pour les alliages amorphes.

La hausse de dureté observée est due à la diminution de la taille de grains provoquée par le codépôt du métalloïde. Ainsi l'augmentation du nombre de joints de grains, qui entraîne une augmentation du nombre d'obstacles au déplacement des dislocations, se traduit par l'accroissement de cette propriété mécanique. Pouderoux attribue la baisse de dureté observée lorsque les solutions solides deviennent amorphes à la fragilité de ce type de structure, mais aussi au fort confinement d'hydrogène dans ces dépôts qui se traduit par de fortes contraintes locales [10].

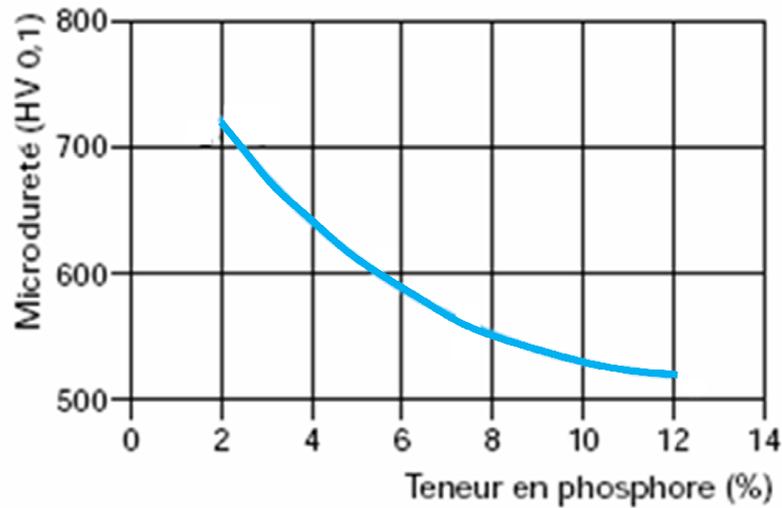


Fig I.8 : influence de la teneur en phosphore du dépôt sur la dureté [9].

Pour un alliage de composition donnée, une augmentation de la microdureté peut être obtenue par traitement thermique. L'apparition de germes de phosphures de nickel jouent dans ce cas le rôle de points d'ancrage des dislocations et évitent leur propagation. Ces traitements thermiques doivent être compatibles avec la pérennité du matériau. Ils ont pour but :

- de réduire la fragilisation des aciers par l'hydrogène.
- d'augmenter la dureté des dépôts (par précipitation de phosphure de nickel dans la matrice).
- d'améliorer l'adhérence des dépôts.

Les propriétés souhaitées sont obtenues en fonction de la température et de la durée du traitement thermique. Jusqu'à 300°C, il n'y a pas ou peu de modifications. En revanche à partir de 300°C, il se forme la phase cristalline Ni_3P d'autant plus rapidement que la température est élevée. Au-delà de 400°C, la transformation est pratiquement instantanée. Cette structure conduit à une dureté du revêtement voisine de 1000 $HV_{0,1}$. La figure I.9 présente les duretés obtenues après une heure de recuit en fonction de la température.

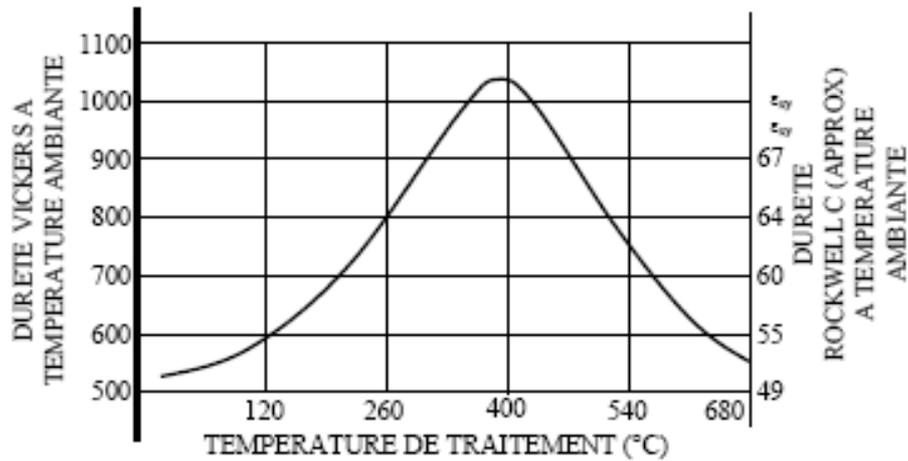


Fig I.9 : variation de la dureté après une heure de recuit en fonction de la température [9].

Si la température de recuit augmente, des germes de nickel quasiment pur (phase α) se développent et un grossissement des grains de Ni-P et de la phase cristalline Ni_3P est observé. Ainsi, à partir de 600°C, un mélange biphasé de grains de Ni-P et de Ni_3P est obtenu.

La température optimale du traitement thermique pour obtenir une dureté maximale se situe entre 345 et 450°C. Cette température dépend notamment du pourcentage de phosphore en solution solide dans le dépôt brut.

2.4 Propriétés électriques

2.4.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique, comme les deux propriétés, la conductivité thermique et le pouvoir thermoélectrique, est un phénomène de transport. Dans les propriétés de transport, on s'intéresse à des particules ou quasi-particules dont le mouvement, initialement isotrope lorsqu'elles sont considérées dans leur ensemble, se voit dirigé préférentiellement sous l'action d'une ou de plusieurs forces extérieures. Les collisions que subissent les particules, soit entre elles, soit avec d'autres particules avec lesquelles elles sont susceptibles d'interagir, tendent à ramener le système vers l'équilibre.

Les particules qui nous intéressent peuvent être soit chargées comme les électrons et les trous, soit non chargées tels les phonons, les paires électron-trou (excitons, diffusion bipolaire). Les forces, dont la notion doit être prise ici dans son sens le plus large, peuvent

résulter d'un champ électrique, d'un gradient de concentration de porteurs, d'un gradient de température, d'un champ magnétique.....ou de la combinaison de deux forces ou plus provenant des champs ou gradients cités.

Le courant électrique résulte d'un mouvement de particules chargées, tandis que le courant thermique transfère de l'énergie au moyen de particules chargées ou non chargées. Dans le premier cas, il y a transport de charge et dans le second transport d'énergie, toutefois, alors que les particules non chargées ne peuvent que véhiculer de l'énergie, les particules chargées en déplacement transportent non seulement leur charge mais aussi leur énergie, et ceci quelle que soit la nature de la force exercée. Ceci est évident lorsque l'on considère les équations macroscopiques régissant le transport de la charge (relations (I.1) et (I.2)).

$$E = \rho J + S \text{---} \quad (\text{I.1})$$

$$Q = \pi J - k \text{---} \quad (\text{I.2})$$

Où E est le champ électrique, J la densité de courant électrique, Q le flux thermique, ρ la résistivité électrique, k la conductivité électrique, π le coefficient de Peltier, S le coefficient de Seebeck et --- le gradient de température suivant .

L'étude des phénomènes de transport permet de mieux comprendre les structures électroniques, et, éventuellement, de bâtir des modèles pour ces structures lorsque des méthodes plus puissantes ne sont pas applicables. De même, la mesure des propriétés de transport a permis, en dévoilant de nouveaux phénomènes, de parfaire notre connaissance physique de la matière. On peut aussi utiliser les résultats de mesure des propriétés de conduction pour caractériser les matériaux à l'échelle microscopique. En effet, une fois que les modèles décrivant une propriété de transport ont été établis et testés avec succès, on peut les appliquer pour interpréter le résultat de mesures sur un matériau nouveau et les utiliser comme une méthode de caractérisation. La conductivité thermique et la conductivité électrique peuvent ainsi être utilisées pour estimer la concentration et les dimensions de défauts cristallins dans un échantillon de matériaux [1].

Au début du siècle dernier, on ne possédait aucune théorie sérieuse sur l'état métallique et par conséquent on ne pouvait postuler aucune théorie sur les mécanismes qui régissent la

conductivité d'un métal. Les données les plus significatives, qu'elles soient artisanales ou expérimentales, accumulées vers 1900 peuvent se résumer comme suit :

- Les métaux sont de bons conducteurs électriques, ils sont notamment caractérisés par l'impossibilité d'y créer, à l'équilibre, un champ électrique non nul, sinon sur des distances de l'ordre des distances interatomiques ($E=0$).
- La conductivité électrique σ varie avec la température T , elle diminue lorsque celle-ci augmente. Dans bon nombre de cas, la résistivité varie linéairement avec T^5 (température absolue), sauf à très basse température, où la variation est souvent en T^5 . Si l'on néglige ce T domaine, la linéarité avec T est souvent voisine d'une proportionnalité.
- La conductivité électrique varie beaucoup d'un métal à un autre. Mais l'on a remarqué vers 1850 que les bons (respectivement mauvais) conducteurs électriques sont respectivement les bons (respectivement mauvais) conducteurs thermiques.

Depuis, 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 électrique. Mais souvent les expressions sont données sous formes d'intégrales difficile à manipuler ou ne traitant que des cas limites.

2.4.2 Résistivité électrique

Les films minces en métal ont suscité l'attention répandue pour des applications techniques comme la conductivité électrique dans la microélectronique, éléments optiques travaillés avec les propriétés spectrales désirées ou soutenu des adsorbants dans la catalyse hétérogène. La résistivité électrique est une quantité facilement accessible et instructive pour caractériser le matériel.

K. Fuchs a prévu dans un papier théorique célèbre édité en 1938 que la résistivité électrique des films minces en métal augmente avec l'épaisseur décroissante. La dispersion des électrons de conduction sur les surfaces de film a été considérée comme responsable de ce phénomène. Puisque la bonne concordance a été trouvée avec les premières données expérimentales, l'interprétation ne s'est pas appelée en question pendant une longue période.

Plus tard, cependant, il est devenu évident que dispersion de frontière de grain et jeu extérieur de la rugosité un rôle décisif dans le comportement de résistivité des films polycristallins [11].

Les films ultra-minces peuvent fendre et former une structure d'île [12]. Ainsi, la dépendance mesurée d'épaisseur de la résistivité électrique diffère des résultats de Fuchs de telle manière que l'augmentation de résistivité avec l'épaisseur décroissante soit plus prononcée que la prévision théorique. La prolongation correspondante de la théorie de Fuchs mène à l'hypothèse de dispersion, où non seulement surface dispersant, mais la dispersion cristalline également de frontière, la rugosité extérieure et les phénomènes d'adsorption sont inclus dans la description. Cependant, des mécanismes plus compliqués doivent être inclus dans la discussion afin d'expliquer les résultats

Dans le métal massif la résistivité ρ_0 trouve son origine dans l'interaction des électrons avec les oscillations du réseau (phonon), les imperfections (lacunes, dislocations...) et les impuretés éventuellement présentes.

La résistivité totale ρ_0 peut être décrite comme étant la somme des résistivités dues à chaque type de processus de diffusions. La résistivité totale est de la forme :

$$\rho_0 = \rho_{ph}(T) + \rho_i \quad (I.3)$$

Avec :

ρ_{ph} : résistivité due aux phonons. ρ_i : résistivité due aux imperfections et impuretés.

La formule de ρ_0 à été trouvée empiriquement par Matthiessen [13].

Notons ici au passage que :

- o Les vibrations des atomes augmentent avec la température.
 - A hautes températures $T \gg T_D$ (T_D est la température de Debay), le nombre de phonons augmente linéairement avec T et la variation de ρ_{ph} est de la forme :

$$\rho_{ph} \propto T \quad (I.4)$$
 - A basses températures ($T \ll T_D$), on a :

$$\rho_{ph} \propto T^5 \quad (I.5)$$

Les résistivités ρ_i dues aux différents types de défauts (impuretés, lacunes...) sont indépendantes, donc additives, et elles prédominent à basse température. Ce résultat est représenté sur la figure suivante :

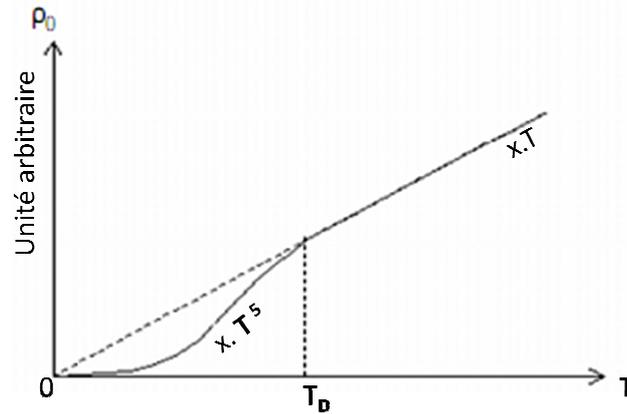


Fig I.10 : Variation de la résistivité électrique en fonction de température.

Une comparaison des résultats des mesures effectuées des propriétés électriques sur les matériaux nanostructurés de synthèse produit par les différentes voies (par exemple, condensation du gaz, [14] électrodéposition) [15] montrent des tendances similaires. Dans la plupart des cas, la résistivité électrique a été observée à augmenter avec diminution de la taille du grain. Par exemple, à la température ambiante, la résistivité de Ni a été augmenté d'environ $6 \mu\Omega \text{ cm}$ (la taille des grains de $100 \mu\text{m}$), à environ $22 \mu\Omega \text{ cm}$ (la taille des grains de 11 nm) à électrolytiques matériel. [16] Ceci peut être attribué à la dispersion des électrons aux défauts, tels que les joints de grains par exemple.

2.5 Résistance à la corrosion

En général, [17] la résistance à la corrosion de matériaux nanocristallins dans les solutions aqueuses est de grande importance dans l'évaluation d'un large éventail de futures applications. À ce jour, les recherches dans ce domaine sont encore rares. Pour le cas de la corrosion, le comportement des matériaux nanocristallins produite par la cristallisation de matériaux amorphes précurseurs, à la fois bénéfiques et néfastes de la nanostructure formation sur la corrosion ont été observées. Les résultats opposés sont, dans une large mesure, en raison des microstructures pauvrement caractérisées des matériaux amorphes. D'autre part, pour les matériaux nanostructures produits par l'électrodéposition, des progrès considérables dans la compréhension de la microstructure sur la corrosion ont été réalisés dans les dernières années.

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules

élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi :

- des ions métalliques Mn^+ disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin.
 - des électrons de conduction e^- , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal.
- Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :

- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

Les ions métalliques Mn^+ sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (figure I.11 a) [17].

La corrosion d'une phase métallique nécessite quant à elle le passage en solution de tous les constituants du métal, les ions et les électrons. Elle fait intervenir au minimum deux réactions distinctes et indépendantes, une réaction anodique, l'oxydation du métal, et une réaction cathodique, le transfert d'électrons avec réduction simultanée d'un constituant de la solution.

Au passage, on notera que tout ce qui vient d'être dit s'applique également à tout électrolyte autre que l'eau. Inversement, l'absence d'électrons libres dans la phase liquide s'applique aussi à tout liquide autre qu'un métal fondu. La corrosion d'un métal dans un liquide non métallique nécessite donc que ce liquide puisse comporter des composants porteurs de charges électriques, c'est-à-dire des ions. Ceci signifie que seuls des électrolytes peuvent s'avérer des liquides corrosifs pour les métaux. Parmi tous les électrolytes, l'eau et les solutions aqueuses sont naturellement les plus ubiquistes.

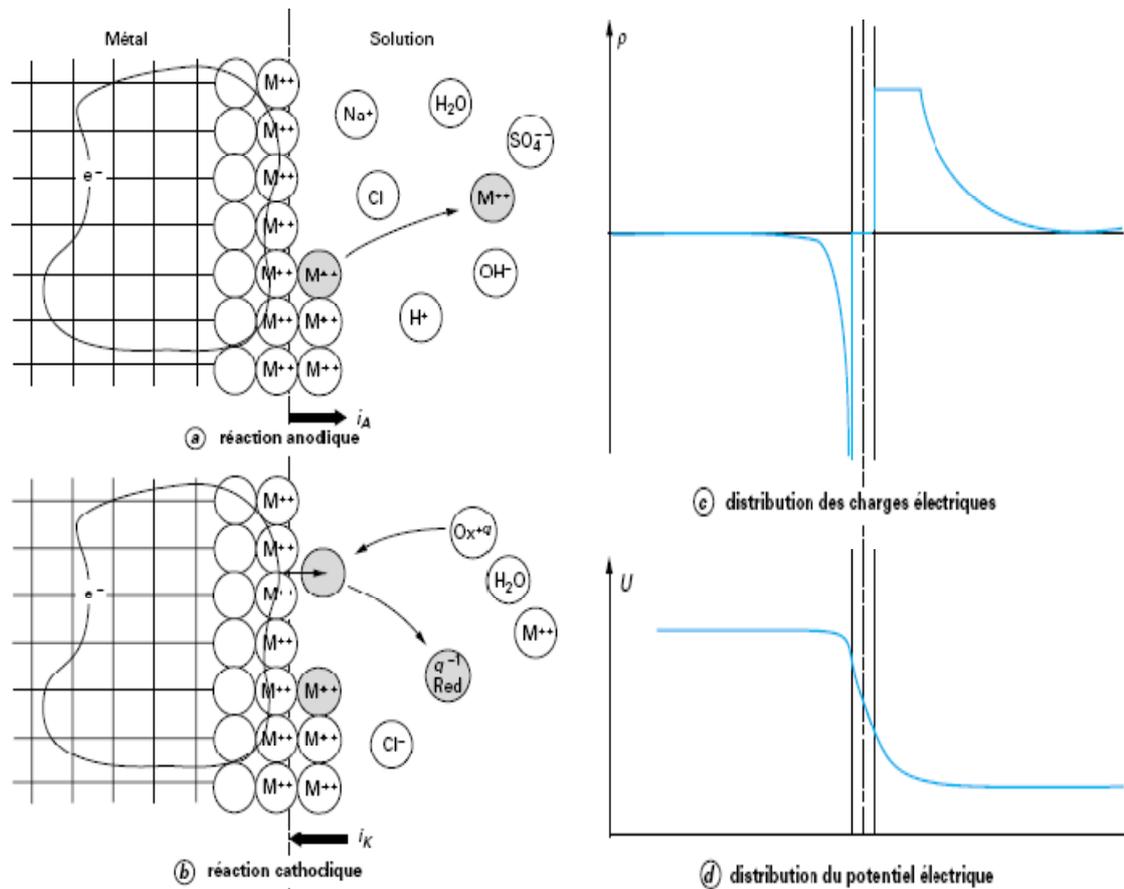


Fig 1.11 : Structure atomique et électrique de l'interface métal/solution [17]

Les études conduites par les techniques potentiostatiques et potentiocinétiques montrent que la résistance à la corrosion de ces alliages est très liée à leur composition chimique. Les alliages Ni-P amorphes résistent beaucoup mieux à la corrosion que les alliages Fe-P ou que les alliages Zr-Cu ou Ti-Cu [7].

2.6 Propriétés magnétiques

Jusqu'à présent, la donnée physique de base manipulée dans tous les dispositifs micro-électroniques est la charge de l'électron. Mais aujourd'hui dans les laboratoires, les chercheurs tentent de manipuler un autre paramètre intrinsèque de cette particule : son spin. L'aimantation est donc devenue un paramètre de base étudié et utilisé de plus en plus dans les dispositifs. Le plus souvent, ces dispositifs nécessitent de réaliser dans un premier temps des dépôts en films minces, dont les épaisseurs varient de 1 à 100 nm typiquement

L'étude des propriétés magnétiques de films minces métalliques (quelques Å à 1000Å d'épaisseur) a démarré il y a un peu plus d'une vingtaine d'années. Son essor a été

considérable d'une part parce que les techniques de fabrication ont permis d'atteindre des degrés de précision fantastique dans le contrôle des épaisseurs déposées. Contrôler l'épaisseur d'une couche de 10Å à 1Å près constitue actuellement une opération maîtrisée par les spécialistes de ces techniques de dépôt [18].

Les résultats contradictoires ont été rapportés en ce qui concerne la dépendance à l'égard de certaines des propriétés magnétiques de la taille des grains du matériau. Bien que la compréhension de la structure magnétique de matériaux nanostructures soit encore loin d'être complète, une image est en train d'émerger en ce qui concerne la saturation d'aimantation, M_s , où le début des résultats contradictoires peuvent s'expliquer en fonction de microstructure des matériaux nanocristallins.

A l'origine de nombreuses études ont indiqué que, pour les matériaux nanocristallins, il existe une forte réduction du nombre d'aimantation à saturation dépendante de la diminution de la taille des grains [19]. Gleiter est le premier qui fait la diminution de 40% de l'aimantation à saturation en α -fer par apport fer nanocristallins avec la taille des grains de 6 nm qui a été produit par la consolidation de particules nanocristallins produites par la technique de condensation du gaz inerte.

Ce comportement a été attribué à la différence entre les nano et polycristallins de fer dans la microstructure magnétique. De même, l'effet de la taille des particules sur l'aimantation à saturation ont été observés dans l'étude des particules ultrafines décompactée produite par la méthode d'évaporation du gaz. [16] Dans le cas des particules ultrafines (10-50 nm), de Ni, Co, Fe, Gong, et al., [19] a observé une baisse rapide de l'aimantation à saturation à la baisse de la taille des grains à qui ils attribuaient des couches d'oxyde de métal antiferromagnétique sur les particules ultrafines. Dans une autre étude sur les particules ultrafines, il a été constaté que le ratio normalisé de magnétisation diminue avec la baisse de diamètre des particules. [16] La réduction de l'aimantation à saturation est liée à des effets de surface, qui ont été considérés plus important dans le cas des plus petites particules. Schaefer, et al, a également noté une diminution de M_s de poudre nanocristallins de nickel consolidé produit par d'évaporation du gaz qui ils ont expliqué en termes de désordre structurel de l'interface. Le moment magnétique des atomes de l'interface a été calculé pour être près de la moitié de celle des atomes dans les matériaux. En outre, Yao, et al a également trouvé que la saturation de l'aimantation des particules ultrafines de Ni diminue sévèrement à la baisse de la taille du grain. Krill, et al., a signalé que le aimantation spontanée de l'échantillons Gd

nanocristallins produite par la condensation et la compaction était d'environ 75% de la valeur pour Gd polycristalline.

En contraste, Aus, et al., [20] a signalé, pour la première fois, que la saturation d'aimantation des nanocristallins de Ni n'est pas fortement dépendante de la taille des grains. Dans cette étude, la taille des grains de Ni varié de 100 μm à 10 nm, et pour les échantillons de Ni avec la plus petite taille des grains, le fait observer que M_S n'était que de 10% de moins que les polycristalline de Ni. Ces résultats ont été obtenus en nanocristallins de Ni par électrodéposition. Les résultats qui trouvent par Aus, et al., bien d'accord avec les résultats des calculs récents, qui a évalué l'effet de désordre structurel, mis en place par des joints de grain, sur les propriétés magnétiques des métaux nanocristallins.

Plus récemment, il ya eu d'autres rapports confirmant les premiers résultats par Aus, et al., [64] pour nanocristallins de Ni. Par exemple, Daroczi, et al., [21] a signalé pour les nanocristallins de nickel préparé par le moletage, qu'il n'y a pas de différence observable chez M_S de matériaux avec la taille de grains 7 nm et 50 μm . Bakonyi, et al. [16], a observé la même tendance pour les nanocristallins de Ni, également préparée par électrodéposition. Weissmüller, et al., a confirmé les premières mesures pour Aust, et al., [20] des rapports que de petites modifications pour M_S de Ni électrolytiques avec la taille du grain de 18 nm. Kisker, et al., a présenté de nouveaux résultats pour le Ni qui, contrairement à leurs travaux antérieurs, montrent que la saturation de l'aimantation indépendante de la taille des grains, tant que le matériau de gaz condensé n'a pas été exposés à l'air. Toutefois, après l'exposition à l'air, M_S diminué d'environ 80% de sa valeur initiale [16].

Aus, et al., [22] et Szpunar, et al., [23] ont récemment présenté de nouvelles données expérimentales et les calculs détaillés pour les nanocrystallines de type Ni-Fe, Ni-P, Co, et Co-W qui de soutenir leurs conclusions antérieures que le désordre structurel mis en place par des joints de grain a un effet négligeable sur l'aimantation à saturation par rapport aux produits chimiques désordre introduit par L'effet des éléments d'addition.

I.2.7 Les applications des couches minces métalliques

Les couches minces métalliques font l'objet de nombreuses applications pratiques, parmi ces applications on trouve :

I.2.7.1 Revêtements métalliques

Les revêtements durs sont en général très recherchés pour améliorer la résistance à l'usure ou à la corrosion ; ils font l'objet d'un intérêt particulier, car ils constituent une catégorie de revêtements protecteurs qui est déjà très largement, utilisée à l'échelle industrielle pour améliorer la durée de vie des outils de coupes.

Il existe différents architectures de revêtements nanostructurés, mais les deux plus importants sont :

- **les multicouches** : constituées d'un empilement périodique de bicouches A/B d'épaisseurs nanométriques, exemple : les principaux systèmes étudiés sont des multicouches de nitrure/ nitrure, soit métal/nitrure.
- **Les nanocomposites** : formés de deux phases, l'une nanocristalline et l'autre le plus souvent amorphe. Où les valeurs de dureté très élevées de cette nouvelle classe de matériaux ont conduit à proposer un classement, en les qualifiant de durs quand leur dureté est comprise entre 20 et 40 GPa, de super- durs quand elle est comprise entre 40 et 80 GPa, et d'ultra-durs quand elle dépasse 80 GPa. Ces nouvelles propriétés mécaniques sont principalement la conséquence d'un effet de réduction de dimension dans la répartition des phases : taille des cristallites ou épaisseur des couches. Nous en donnons une représentation schématique sur la figure suivante :

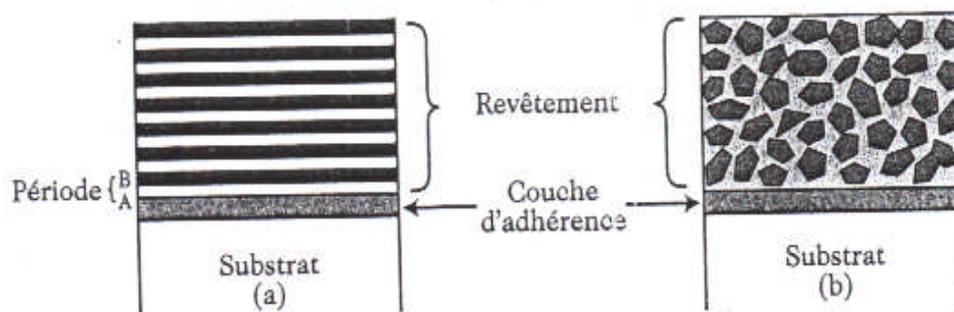


Figure I.12 : Représentation schématique de la structure des deux principaux types de revêtements nanostructurés. (a) multicouche de période nanométrique A/B, (b) nanocomposite formé de petits grains cristallisés dispersés dans une matrice amorphe [24].

I.2.7.2 Domaine électronique, électromagnétisme

- **Condensateurs céramiques multicouches** : on appelle Condensateurs l'ensemble constitué par deux conducteurs dont les surfaces en regard, généralement rapprochées, sont séparées par un isolant, si le diélectrique est un matériau céramique, on parle alors de Condensateurs céramiques.

Les Condensateurs céramiques multicouches (CCM) sont les Condensateurs les plus utilisés dans tous les circuits électroniques (télévision, radio, téléphonie, automobile, avionique, spatial, etc....). Leurs avantages principaux sont leur faible coût, leur assez bonne inertie chimique.

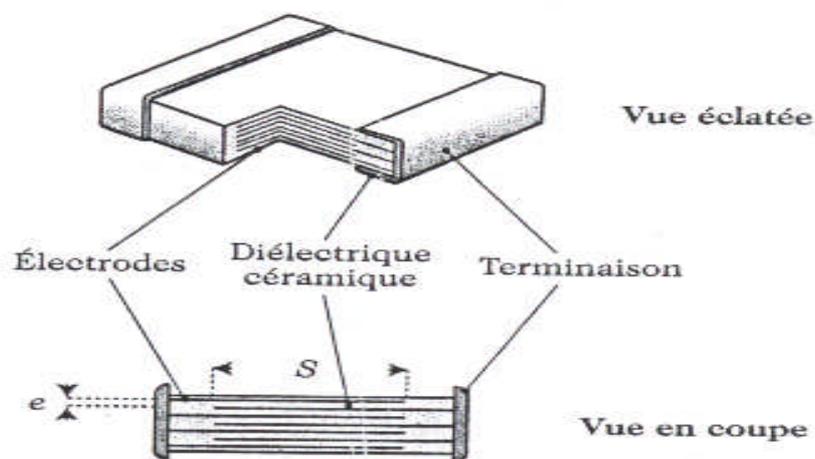


Figure I.13: Condensateur céramique multicouche [24].

- **Les piles et les accumulateurs** : 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 [2].

- **Enregistrement magnétique:** Le disque dur est un élément important de tout ordinateurs ; il stocke les informations nécessaires, c'est un système complexe qui utilise des matériaux magnétiques nanostructurés de types divers.
 - Tête d'écriture : Dans les disques durs actuels, l'électro-aimant constitue un microsysteme, où la partie du circuit magnétique la plus proche du disque est constituée par empilement d'alliages Fe-Ni et Fe-CO-TaN.
 - Tête de lecture : La tête de lecture est un capteur dont le cœur est constitué d'un empilement de deux couches ferromagnétiques douces, Fe-Ni par exemples éparées par une couche non magnétique, de Cu ou Ag.

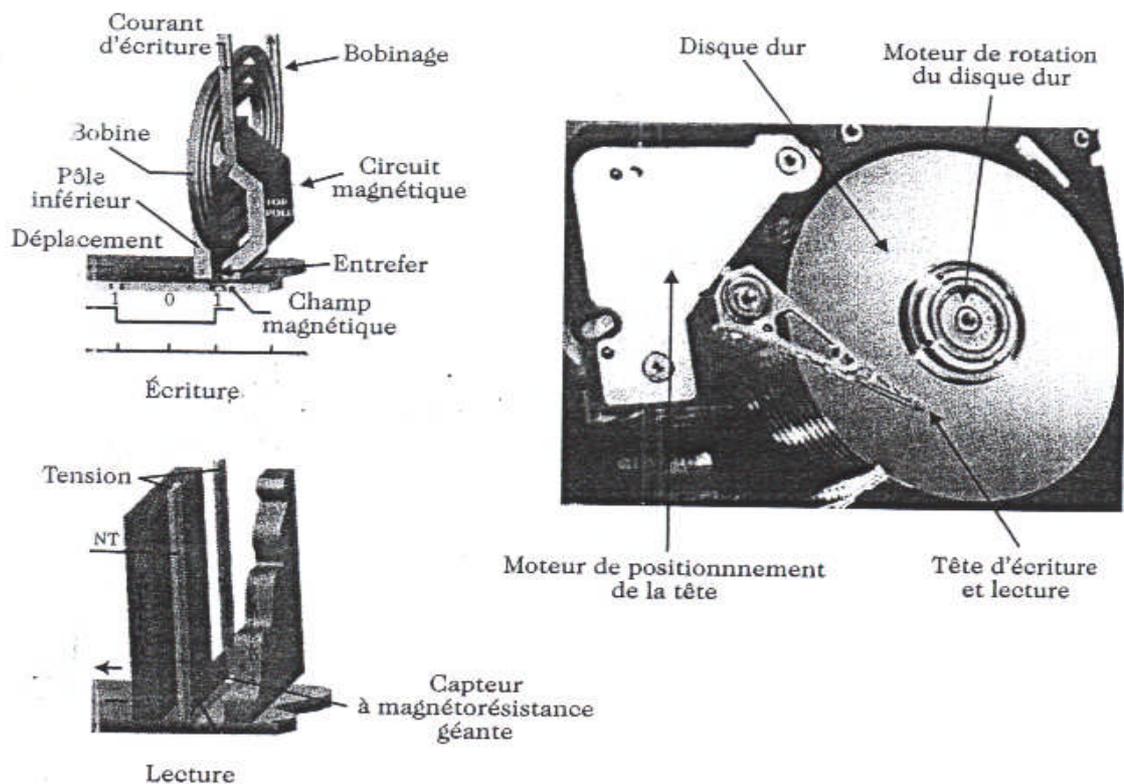


Figure I.14 : Les divers éléments d'un disque dur [24].

I.2.7.3 Domaine optique

- **Cosmétiques**
 - Les nano-oxydes de Zinc (ZnO): sont utilisés généralement pour couper les rayonnements d'Ultra-violet (UV).
 - Les nano-oxydes de cérium constituent probablement un bon compromis à terme, pas seulement en cosmétique, car on sait les stabiliser en dispersion aqueuse ou organique, comme on le voit dans les additifs pour gazole.
- **Les nanophores** : Les matériaux luminescents (phosphors en anglais, luminophores en français) retrouvent une jeunesse technique, et industrielle grâce à la réalisation de poudre de composition luminescente sous une forme submicronique et nanométrique. Sont généralement utilisés dans les applications liées à l'éclairage.

I.2.7.4 Domaine de biologie et environnement

- **Catalyseurs** : les catalyseurs minéraux pour les moteurs Diesel
- **Nanoparticules magnétiques et applications biomédicales** : Les nanoparticules magnétiques ont des applications diverses dans les domaines de la biologie et de la médecine ; plusieurs organismes vivants utilisent ces nanoparticules comme moyen d'orientation dans le champ magnétique terrestre.



Figure I.14 : Chaines de particules magnétiques, en sombre, au sein d'une bactérie dite magnéto-tactique (le trait représente $1 \mu\text{m}$) [24].

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 11

Introduction

Ce chapitre est réservé à l'étude des Mécanismes physicochimiques mis en jeu lors des processus des dépôts des couches électrolytiques. C'est pour quoi, ce chapitre est divisé en deux parties ; la première partie est réservée à l'étude des modèles mathématiques décrivant les processus mis en jeu lors de l'électrodéposition et dans la deuxième partie Nous examinerons brièvement les modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche.

II.1 Équations fondamentales

La capacité de prévoir comment un système se comportera dans certaines conditions est très importante pour l'électrochimistes. À cet égard, les équations fondamentales décrites dans cette section peuvent être tout à fait utiles. Considérons le cas d'un processus redox simple [25] : $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$

II.1.1 Équation 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 de Bulter-Volmer (section II.2.1) est dans ce cas :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \tag{II.2}$$

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 :

$$i_0 = F A K_0 C_R^{\alpha} C_O^{1-\alpha} = F A C_0 \tag{II.3}$$

D'où :

$$\ln \frac{i}{i_0} = \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \tag{II.4}$$

Soit sous forme logarithmique :

$$\ln \frac{i}{i_0} = \frac{n F \eta}{RT} \left(\alpha - \frac{1-\alpha}{1} \right) \tag{II.5}$$

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 (II.5), ne peut pas être déterminé expérimentalement, mais prend une valeur particulière quand le rapport des concentrations est unitaire (le terme $-\ln \frac{C_R}{C_O} = -\ln 1 = 0$ devient nul).

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

Avec ces nouvelles notations:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (\text{II.6})$$

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

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (\text{II.7})$$

Cette équation déduite de l'équation Butler-Volmer à courant nul est l'une des plus connues en électrochimie, elle porte le nom du physicien-chimiste Walter Nernst qui l'a démontrée en partant de l'équilibre thermodynamique [2].

II.1.2 Équation de Cottrell

L'équation de Cottrell est dérivée de la deuxième loi de Fick (de la diffusion) et prévoit la variation du courant en fonction du temps, quand un échelon de potentiel est appliqué dans des conditions de grande surtension. Pour que cette équation soit valide le courant doit être limité par la diffusion analytique sur la surface d'électrode, et la solution doit être ainsi stable.

La surtension doit être assez grande pour assurer l'épuisement rapide d'espèces électroactif (Ox) sur la surface d'électrode, tel que le processus serait contrôlé par la diffusion à l'électrode. Cette équation est le plus souvent appliquée aux méthodes qui utilisent un échelon de potentiel (par exemple, chronoampérométrie) :

$$i(t) = \frac{D_O}{A} \frac{C^*}{\sqrt{t}} \quad (\text{II.8})$$

Où D_O [cm².sec⁻¹] est le coefficient de diffusion pour les espèces Ox, et A [cm²] est la surface d'électrode. C^* est la concentration d'espèces oxydées en solution [25].

II.1.3 La loi de Faraday

La loi de Faraday relie la charge électrique totale, 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 [2] :

$$Q = nF N \quad (\text{II.9})$$

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

$$i = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dN}{dt} \quad (\text{II.10})$$

Où F est la constante de Faraday, $F = 96.485.3$ [C mol⁻¹], et n est le nombre d'électrons transférés par mole du produit. La loi de Faraday peut être employée dans beaucoup d'applications, telles que l'électrogravimétrie (pour trouver la quantité de substance déposée à une électrode) et la coulométrie (pour trouver le montant total de l'électricité requis pour l'électrolyse complète d'un composé) ; il peut également être employé pour trouver le nombre d'électrons impliqués dans un processus électrolytique [25].

II.2 Facteurs affectant le taux et le courant de réaction

II.2.1 Équation 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 [$cm.s^{-1}$], et K_O [$cm.s^{-1}$], sont des constantes de vitesse de réaction réduction et oxydation respectivement.

Le courant globale $i[A]$ de la réaction (II.11) est la somme de courant cathodique $i_c[A]$ (de réduction), et de courant anodique $i_a[A]$ (d'oxydation) ,

$$i = i_a + i_c \tag{II.12}$$

Chacun des courants est proportionnel à leur constante de vitesse,

$$i_c = FAK_R C_O(0, t) \tag{II.13}$$

$$i_a = FAK_O C_R(0, t) \tag{II.14}$$

avec F constante de Faraday, A [cm^2] surface de l'électrode, et $C_j(x,t)$ [$mol.cm^{-3}$] la concentration d'espèce j à la distance x [cm] d'électrode pendant le temps t [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^o [$cm.s^{-1}$] :

$$K_R = K^o \left(\frac{C_R}{C_O} \right) \tag{II.15}$$

$$K_O = K^o \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \tag{II.16}$$

D'où f est un coefficient donné par $f = \frac{F}{RT}$ et α 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 (II.15) et (II.16) par les constantes de vitesse, nous obtenons une relation qui régit tous les modèles cinétiques d'électrode,

$$\frac{i_c}{i_a} = \frac{K_R}{K_O} \left(\frac{C_R}{C_O} \right) \tag{II.17}$$

En combinant les équations (II.11) à (II.15), le courant de la réaction est donné par la relation suivante :

$$i = FAK^o \left(\frac{C_R}{C_O} \right)^{1-f} \left(\frac{C_O}{C_R} \right)^f \tag{II.18}$$

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,

$$i = i_o \tag{II.19}$$

$$i_o = FAK_O C_R \left(\frac{C_O}{C_R} \right)^f = FAK_R C_O \tag{II.20}$$

Où i^o 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 :

$$i = i_o \left(e^{\frac{\eta}{b_a}} - e^{-\frac{\eta}{b_c}} \right) \quad (\text{II.21})$$

L'équation (II.21) est fondamentale en électrochimie et porte le nom de Butler et Volmer [2].

II.2.2 Équation de Tafel

Dans la réaction (II.11), considérons uniquement le courant anodique i_a . Pour les valeurs de η très faibles, i peut s'écrire :

$$i_c \approx i_o \left(\frac{\eta}{b_c} \right) + \dots \quad (\text{Puisque } e^x \approx 1 + x) \quad (\text{II.22})$$

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

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

$$i \approx i_o \frac{e^{\frac{\eta}{b_a}}}{e^{-\frac{\eta}{b_c}}} \quad (\text{II.23})$$

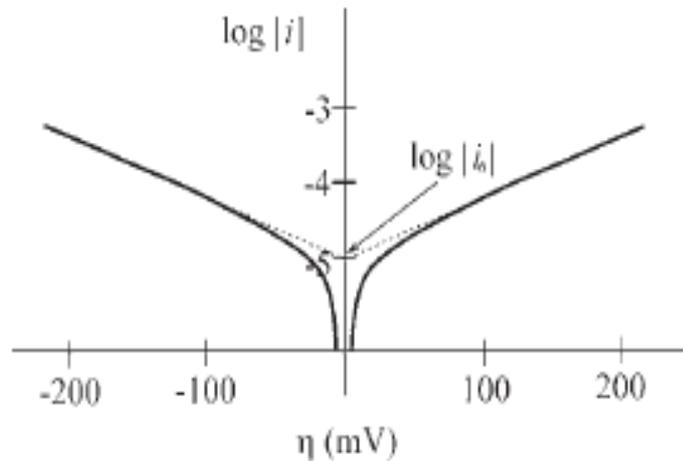
Ce qui est strictement équivalent à :

$$\eta = - \ln \left(\frac{i}{i_o} \right) - \dots \quad (\text{II.24})$$

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

$$\eta = a + b \ln(i) \quad (\text{II.25})$$

L'examen des courbes de Tafel (figure II.1), 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)



FigII.1 : courbe de Tafel [25].

II.3 Équations régissant le transfert de masse

II.3.1 Équation 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 cœur 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 :

$$J_j = -D_j \frac{dC_j}{dx} - z_j C_j \frac{d\phi}{dx} + C_j v(x) \quad (\text{II.26})$$

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

Dans l'expression (II.26), le premier terme est lié à la diffusion, le deuxième à la migration et le troisième à la convection.

L'équation (II.26) 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 δ , proche de l'électrode et appelée couche de diffusion (figure II.10). Cette couche d'électrolyte adjacente à la surface de l'électrode n'est pas affectée par la convection. 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.

II.3.2 Lois de Fick pour la diffusion

D'un point de vue phénoménologique les processus de diffusion, et plus généralement de migration atomique, peuvent être abordés de deux façons :

- 1)- d'une manière assez formelle, à la façon de nombreuses lois d'écoulement en physique.
- 2)- d'une manière beaucoup mieux fondée physiquement grâce à la thermodynamique des processus irréversibles qui justifie (on précise le degré d'approximation) des expressions posées naturellement suivant la démarche.

Plaçons-nous dans un système unidirectionnel et considérons le flux de particules d'une certaine espèce. Les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques, etc.... soit $C(x, t)$ leur concentration, exprimée en nombre de particules ou des moles par unité de volume.

En présence d'un gradient de concentration $\delta C / \delta x$, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$= - D \frac{\delta C}{\delta x} \quad \text{(II.27)}$$

D est appelé coefficient de diffusion, ou diffusivité.

Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que D a pour dimensions $L^2 T^{-1}$. Il est généralement exprimé en $cm^2 s^{-1}$.

Cette loi, dite loi de Fick, est formellement identique à la loi de Fourier pour l'écoulement de la chaleur

$$J = -k \frac{dT}{dx} \tag{II.28}$$

Où k est la conductibilité thermique.

La loi de Fick se généralisé sans peine à trois dimensions :

$$J = -D \nabla C \tag{II.29}$$

D est alors un tenseur de deuxième rang.

En fait l'écoulement de particules dans une direction donnée peut avoir deux origines : l'une est bien le gradient de concentration ; mais l'autre est l'action d'une force extérieure, ou force de transport, sous l'effet de laquelle les particules se déplacent avec une certaine vitesse moyenne $\langle v \rangle$, donnant ainsi naissance à un flux $\langle v \rangle C$. D'où l'expression générale :

$$J = -D \nabla C + \langle v \rangle C \tag{II.30}$$

Nous qualifierons le premier terme de second membre de flux diffusionnel proprement dit, et le second de terme de transport. (La terminologie n'est pas fixée ; on utilise indifféremment Les termes transport, migration, entrainement, ou même « drift »). Il s'agit là d'une distinction plus commode que profonde comme on le montre en thermodynamique des processus irréversibles, mais qui a l'intérêt de bien correspondre aux conditions expérimentales. Nous préciserons plus loin la nature des « forces extérieures ». Remarquons simplement que le second terme est formellement analogue au premier (proportionnalité flux-gradient), cette force peut être un gradient (champ électrique et loi Ohm, par exemple).

Les équations (II.27), (II.30) et leur expression tridimensionnelle ne sont guère utilisables qu'en régime permanent, c'est-à-dire lorsque le flux ne dépend pas du temps, exemple : diffusion d'un gaz à travers une paroi ; il s'établit une distribution, C(x), $\forall t$, et

$$J = -D (dC/dx) = Cte \tag{II.31}$$

En régime non permanent, c'est-à-dire lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de bilan. Pour des espèces conservatives, c'est l'équation de continuité

$$\dots = \dots \tag{II.32}$$

Qui se démontre très simplement : considérons (figure II.2) un cylindre parallèle à la direction de diffusion et de section unité, soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses x, x + dx à travers lesquels les flux de particules dirigés de gauche à droite valent respectivement $J(x)$ et $J(x + dx)$.

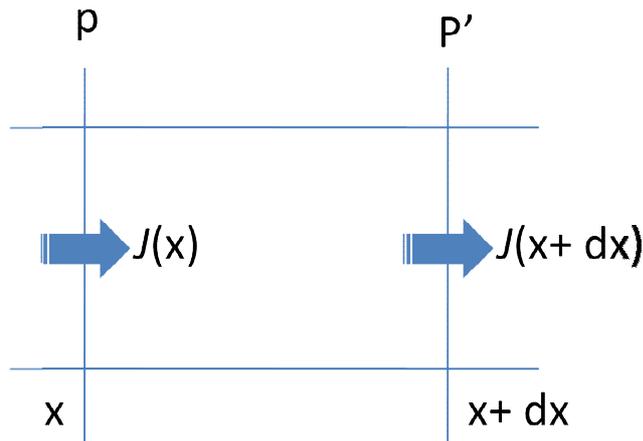


Fig II.2 : diffusion unidirectionnelle en régime transitoire.

La quantité de matière accumulée pendant le temps dt dans le cylindre limité par P et P' vaut :

$$[J(x) + J(x + dx)] = \dots dxdt$$

Par application de la formule des accroissements finis. Cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume l dx, soit $[C(t+dt)-c(t)] dx = \dots dt dx$. En égalant les deux expressions :

$$\dots = \dots \tag{II.33}$$

Combinons (II.30), (II.33) :

$$\dots = \dots \dots (\langle \rangle) \tag{II.34}$$

L'équation générale de la diffusion est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D et $\langle \rangle$ dépendent de la concentration, et donc de x et t . mais elle se simplifie notablement si D et $\langle \rangle$ sont

indépendants de la concentration, un cas réalisé notamment avec des systèmes qui restent chimiquement homogènes (autodiffusion, par exemple). L'équation (II.34) s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (II.35)$$

En l'absence de terme de transport, elle se réduit à

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k C \quad (II.36)$$

Cette équation est souvent qualifiée improprement de seconde loi de Fick. Il existe des expressions analytiques pour les solutions des équations (II.35) et (II.36), différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $C(x, t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir des profils expérimentaux [26].

II.4 La double couche électrochimique.

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée « double couche électrique », possédant des propriétés différentes de celles de la solution. Dû à la différence de potentiel entre la surface chargée (électrode dans le cas d'une cellule électrochimique) et le sein de la solution, un transport de charge a lieu au cours d'un phénomène transitoire qui provoque un excès de charge en surface de l'électrode et à son voisinage dans la solution. La charge existant dans le conducteur métallique est due à un excès ou un déficit d'électrons, dans une zone d'épaisseur très faible (< 0.01 nm) localisée à la surface du métal.

Du côté de la solution, la couche compacte (dite couche de Helmholtz ou couche de Stern) de quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur, contient des molécules de solvant orientées au contact du métal et parfois certaines espèces (ions ou molécules) dont on dit qu'elles sont « spécifiquement » adsorbées sur l'interface. Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est appelé plan interne de Helmholtz (PIH) (figure II.3).

Les ions non spécifiquement adsorbés sont solvatés et ne peuvent s'approcher de la surface à une distance inférieure au rayon de leur sphère de solvation. Le plan passant par le centre de ces ions non spécifiquement adsorbés les plus proches de la surface est appelé plan externe de Helmholtz (PEH). Du fait de leur mouvement brownien, les ions non

spécifiquement adsorbés ne sont pas fixes dans le plan de Helmholtz, et leur distribution près de l'électrode résulte de la compétition entre les interactions électrostatiques qui les attirent vers l'interface et l'agitation thermique qui tend à les disperser en solution. Ces interactions font que les concentrations en ions près de l'interface diffèrent de leurs valeurs loin de l'électrode (sein de la solution). Cet excès d'ions est localisé dans une couche stationnaire près de l'électrode, appelée couche diffuse dont l'épaisseur est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres [27].

Dans le cas le plus simple d'une solution aqueuse ne contenant qu'un électrolyte symétrique (anions et cations de même charge), l'épaisseur de la couche diffuse est égale à la longueur de Debye λ_D :

$$\lambda_D = [\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot RT / 2zF^2 C_s]^{1/2} \quad (\text{II.37})$$

Avec R , la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T , la température (Kelvin). ϵ_r , la permittivité relative de la solution.

ϵ_0 , le constant diélectrique du vide ($8,854187 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

z , le nombre de charge de l'anion et du cation.

F , la constante de Faraday ($96484,5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

C_s , la concentration équivalente en électrolyte au sein de la solution.

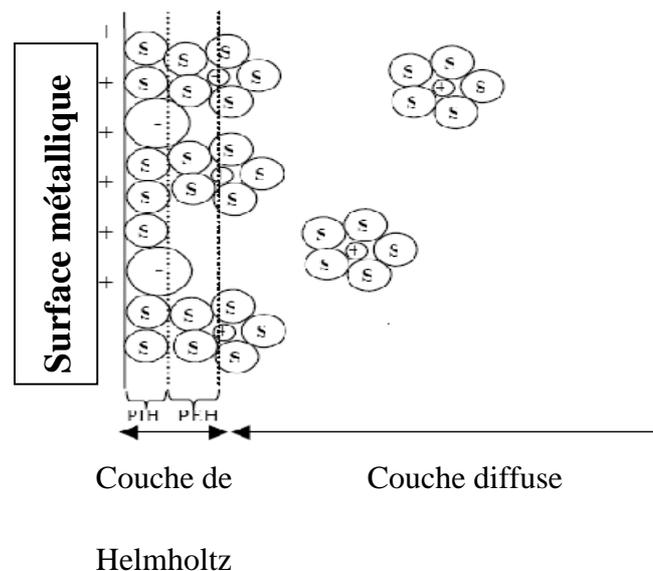


Fig II.3. Structure de la double couche électrique à l'interface électrode-solution.

Les molécules de solvant sont marquées d'un « S », les anions " - " et les cations " + " [25].

L'ensemble de la couche de Helmholtz (couche compacte) et de la couche de Gouy-Chapman (couche diffuse) constitue la double couche électrochimique (selon le modèle théorique de Stern). La charge de cette interface est donc tout à fait semblable à celle d'un condensateur plan. Les capacités de tels systèmes (électrodes de quelques cm^2 de surfaces) sont de l'ordre du nano ou picofarad et les différences de potentiels de quelques volts au plus de sorte que le transfert effectif de charge, nécessaire pour créer la différence de potentiel, est extrêmement faible de l'ordre du nano ou pico coulomb.

On voit donc que le transport de charges n'implique qu'un transfert de matière infime (1Coulomb représente environ 10^{-5} mole de charge élémentaire). Ce transfert est donc parfaitement négligeable dans les bilans d'électroneutralité des deux phases [27].

II.4.1 Analogie électrique de la double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée capacité de double couche) en parallèle avec une résistance R_t (appelée résistance de transfert) selon le schéma simple ci-dessous [28].

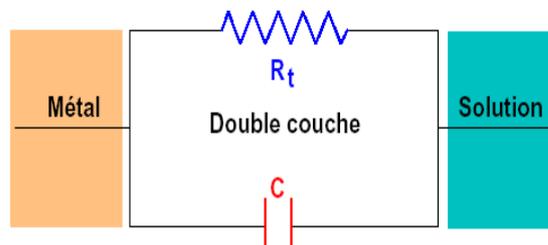


Fig II.4 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.

Le schéma de la Figure II.4 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé courant de transfert de charge ou courant faradique, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

Certains couples métal-solution (par exemple Hg / NaCl) ne contiennent toutefois pratiquement pas d'espèces réactives et permettent donc de faire varier la différence de potentiel aux bornes du circuit équivalent sans qu'aucun courant ne le traverse. Ce cas correspond à une valeur de R_t infinie dans le schéma de la Figure II.4 et le système qui possède cette propriété est une électrode idéalement polarisable, le mot électrode en globant ici le matériau et la solution

II.4.2 Modélisation de la double couche

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Nous examinerons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman, et de Stern.

II.4.2.1 Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité C_H peut être calculée selon la relation :

$$C_H = \frac{\epsilon \cdot q}{\Delta\Phi} = \frac{\epsilon \cdot q}{L_H} \quad (\text{II.38})$$

Où ϵ représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 la constante de permittivité ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$), q la densité de charges dans la double couche ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$), $\Delta\Phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$) et L_H son épaisseur (m), suivant le schéma de la Figure II.5.

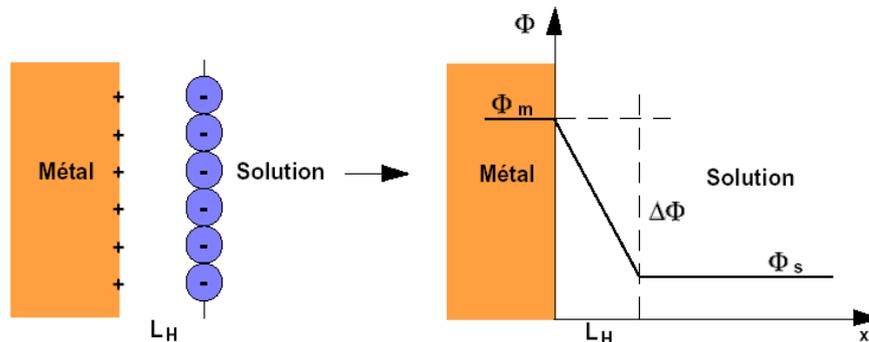


Fig II.5 : Modèle de Helmholtz de la double couche

D'après la relation (II.38), on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\epsilon \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$, $\epsilon_0 \approx 78$ à 25° C et en admettant que $L_H \approx 1 \text{ nm}$, on obtient pour C_H une valeur de $0,7 \text{ F}\cdot\text{m}^{-2}$ soit $70 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

II.4.2.2 Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans

l'électrolyte. Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions. En effet, contrairement à la Figure II.5 ci dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan. Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée double couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman (Figure II.6). La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz [28].

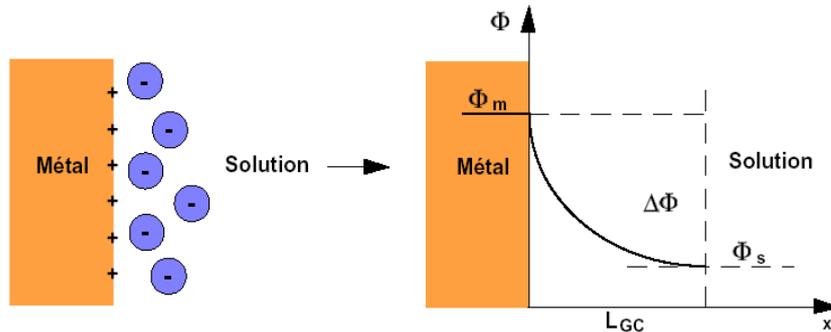


Figure II.6: Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \frac{z c F}{\Delta \Phi} \cosh \left(\frac{z F \Delta \Phi}{2 R T} \right) \quad (II.39)$$

Avec :

$$L_{GC} = \frac{R T}{z F \Delta \Phi} \quad (II.40)$$

Où z et c représentent la charge et la concentration des ions en solution, et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\Phi(x) = \Phi_m \exp \left(- \frac{x}{L_{GC}} \right) \quad (II.41)$$

Cette théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel Φ_m correspondant à la valeur $x = 0$, on parle alors de "potentiel zeta" Φ_ζ .

Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zeta en appliquant une tension électrique.

II.4.2.3 Modèle de Stern

Ce modèle, schématisé à la Figure II.7, est en fait une combinaison des deux modèles précédents.

La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un, $\Delta\Phi_H$, dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre, $\Delta\Phi_{GC}$, rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman : $\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$.

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (\text{II.42})$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités.

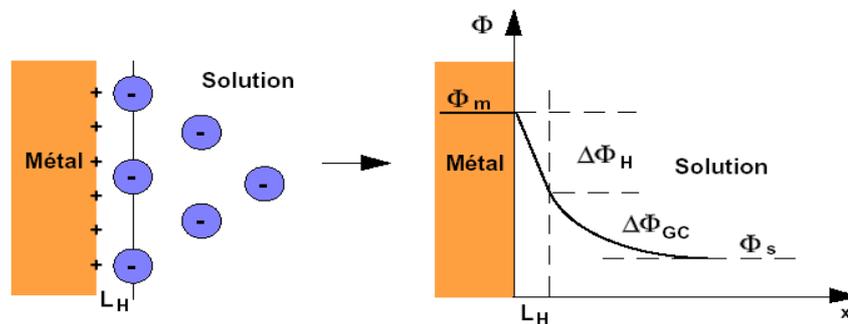


Figure II.7 : Modèle de Stern de la double couche

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons [28].

II.5 Le transfert de charge.

Dans le cas d'un dépôt métallique réalisé par voie électrochimique, le métal se dépose sur la cathode selon la réaction d'équation simplifiée [27]:



M^{n+} , l'ion métallique,

n , la charge de l'ion métallique,

e^{-} , l'électron.

Le transfert de charge au cours de l'électrocristallisation correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface (dans le plan de Helmholtz). Cette réaction électrochimique est caractérisée par une résistance de transfert de charge, R_{tc} (la valeur de R_{tc} indique la facilité avec laquelle se produit le transfert électronique de M^{n+} vers l'électrode : plus le transfert est aisé plus R_{tc} est faible et donc plus la réaction électrochimique est rapide). A ce phénomène de transfert de charge sera toujours associée la capacité de double couche, C_{dc} .

Comme les n électrons ne sont pas transférés en une seule étape, cette équation ne décrit naturellement pas le mécanisme microscopique du transfert de charge entre le métal et les espèces adsorbées.

Les réactions électrochimiques aux interfaces sont généralement complexes et font intervenir plusieurs étapes successives. Le schéma de la figure II.8 donne un exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires intervenant dans une réaction électrochimique où les deux espèces, réactif et produit, sont solubles.

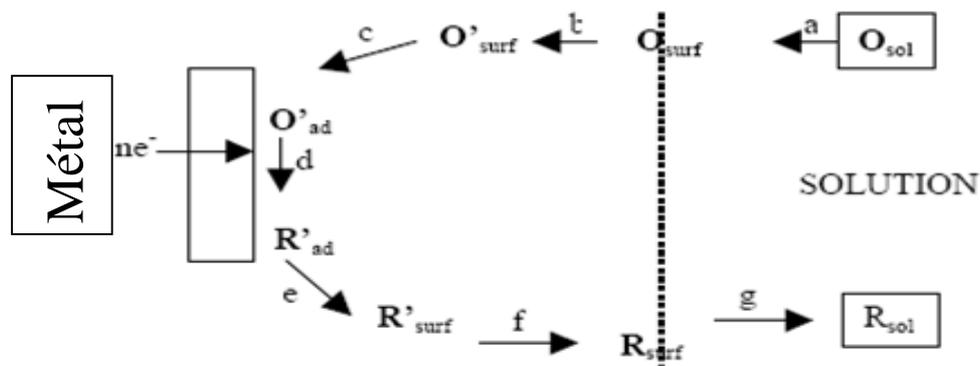


Fig II.8 : Exemple de quelques processus réactionnels intermédiaires dans une réaction électrochimique

II.6 Le transport de matière.

Outre la réaction électrochimique de transfert de charge, une ou plusieurs étapes de transport de matière peuvent se produire et réguler le déplacement des espèces vers l'interface électrochimique. Ce transport peut se faire par migration, convection et diffusion (figure II.9). Le plus souvent, l'un des trois modes l'emporte sur l'autre, ce qui permet de simplifier son étude.

- **La migration** : On appelle migration le déplacement des espèces sous l'effet du champ électrique. Au sein de la solution électrolytique la migration assure le passage du courant électrique pendant l'électrolyse c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique si on veut augmenter ce courant. Lorsque la solution électrolytique est faiblement concentrée en espèces électroactives, l'électrolyte support assure le transport des espèces vers le voisinage des électrodes ; c'est très souvent le cas pour des études fondamentales.
- **La diffusion** : La diffusion apparaît comme le résultat du manque d'homogénéité de la composition d'un système, c'est-à-dire dans le cas où différentes portions de ce système contiennent soit des corps différents, soit les mêmes corps mais en proportions différentes. Lorsqu'une réaction se déroule à l'interface d'une électrode, la transformation des réactifs et l'apparition simultanée de produits à la surface de l'électrode créent naturellement des différences de concentrations dans une zone proche de la surface de l'électrode : la concentration d'une espèce électroactive varie avec sa distance à l'électrode. Le gradient de concentration qui en résulte rend prépondérant le transport de matière par diffusion dans la région proche de l'électrode appelée couche limite de diffusion d'épaisseur δ . Les autres espèces présentes en solution qui ne réagissent pas, subissent également une variation relative beaucoup plus faible afin d'assurer la neutralité de la solution dans la couche de diffusion.
- **La convection** : La convection d'un fluide correspond au mouvement pris par ce fluide sous l'influence de variations de certains facteurs :
 - La convection est dite libre ou naturelle lorsque le mouvement en question n'est pas provoqué par une dépense d'énergie mécanique (agitation, pompage....) mais par des variations locales de masse volumique, qui elles-mêmes peuvent résulter de variations

locales de température, et surtout des différences de concentration provenant des réactions comme nous l'avons vu précédemment.

- La convection est dite forcée lorsque le fluide est mis en mouvement par un mécanisme contrôlé par l'extérieur (électrode tournante, champ magnétique...)

La convection par le mouvement qu'elle crée dans la solution, augmente le déplacement des espèces électroactives vers l'électrode ce qui a pour effet de confiner le gradient de concentration près de l'électrode (figure II.10). Par voie de conséquence le courant diffusionnel augmente [27].

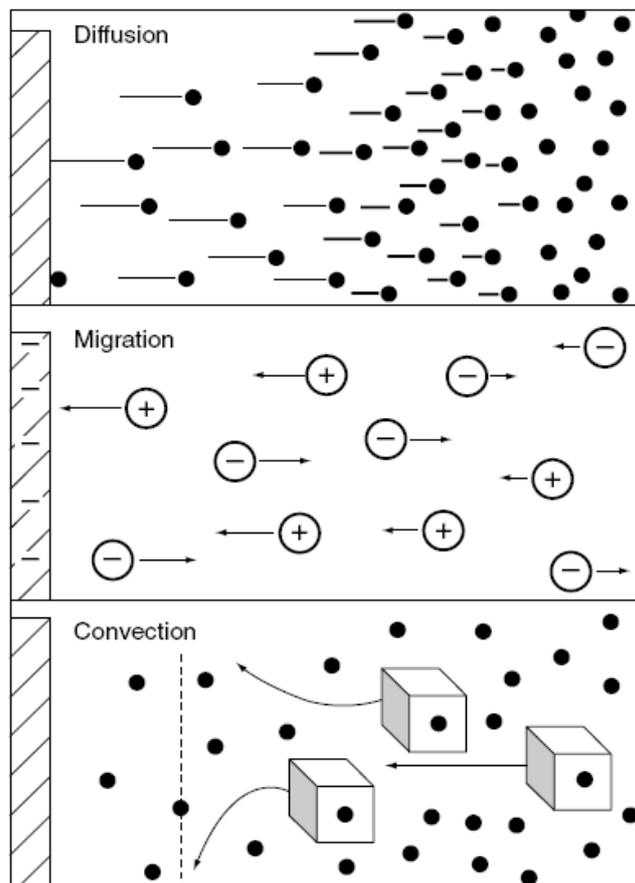


Fig II.9 : Les trois modes du transport de masse [29].

Dans le cas général, l'investigation des processus électrochimiques à l'électrode est effectuée en présence d'un très large excès d'électrolyte support dans le but de minimiser l'effet de la migration des espèces électroactives en solution. De ce fait, deux types de comportement sont à considérer :

- La diffusion naturelle pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles).

- La diffusion convective stationnaire (par exemple rotation d'une électrode disque plan à vitesse constante).

Le modèle le plus simple est celui de la diffusion linéaire à une électrode plane. Dans ce cas, il est supposé que l'électrode est parfaitement plane et de dimensions infinies. Ainsi, la variation de la concentration ne peut avoir lieu que perpendiculairement à la surface de l'électrode. Les gradients de concentration des espèces dissoutes, du fait de la réaction électrochimique, diminuent à mesure que l'on s'éloigne de la surface de l'électrode. On retrouve la solution pratiquement homogène à une certaine distance δ de l'électrode (à condition que le volume du compartiment de cellule contenant la solution soit suffisamment vaste pour cela). La couche finie d'épaisseur δ autour de l'électrode dans laquelle se sont établis les gradients de concentration, et par suite les flux de diffusion, est dénommée couche de diffusion (figure II.10).

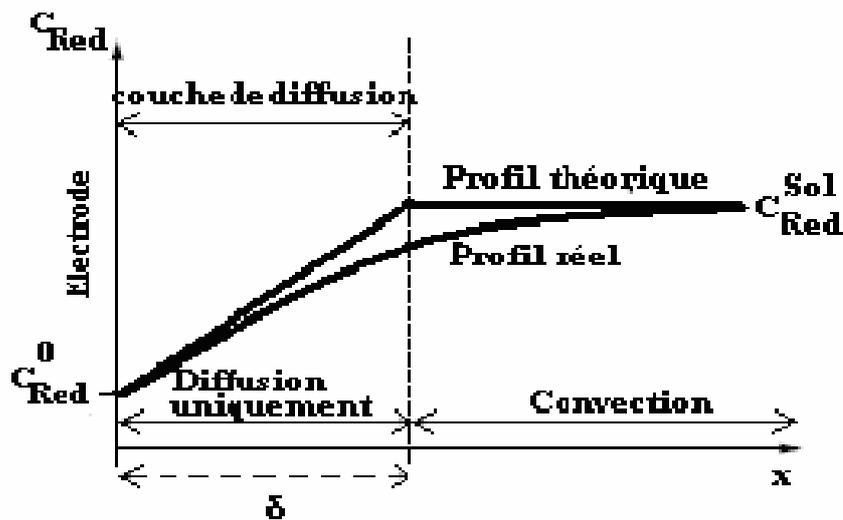


Fig II.10 : Profil de concentration de l'espèce Red au cours de la réaction $\text{Red} - n\text{e}^- \rightarrow \text{Ox}$ (où Red est présent seul en solution) en fonction de la distance x de l'électrode, à un potentiel où Red est consommé par une électrolyse en régime de diffusion convective stationnaire [29].

Conclusion

L'électrochimie est l'étude des structures des milieux contenant des espèces conductrices en solution (électrolytes) et des phénomènes ayant lieu aux interfaces entre ces électrolytes ou entre un milieu conducteur électronique et un électrolyte. C'est pour ça, 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.

Chapitre II

Introduction

Ce chapitre est consacré à présenter certaines techniques électrochimiques utilisant la variation du courant et du potentiel, à cet effet, nous :

- Citons brièvement quelques techniques l'élaboration des couches minces:
- Rappelons les modèles mathématiques décrivant les phénomènes physiques mis en jeu lors des dépôts électrochimiques.

III.1 Dépôt par voie électrochimique

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui étudie les réactions chimiques en rapport avec les transferts électroniques, c'est-à-dire des réactions chimiques provoquées par des électrons ou produisant des électrons. L'électrochimie s'intéresse donc à la chimie de l'oxydoréduction.

III.1.1 La voltamétrie

La voltamétrie [30] et l'analyse voltamétrique concernent l'étude des relations entre l'intensité, la tension et le temps à une microélectrode de métal inerte comme le platine ou l'or. On utilise conjointement cette dernière avec une électrode de grande surface, ou électrode auxiliaire, dont la densité de courant est négligeable. Les variations de concentration ou de potentiel n'affectent donc que la microélectrode dont le courant est éventuellement limité par la vitesse de migration des espèces électroactives. Cette vitesse dépend en général des trois modes de transport : par convection, par migration et par diffusion.

Le déplacement par convection permet d'entretenir au mieux le courant, mais il est difficilement reproductible et théoriquement imprévisible. Certains systèmes d'agitation, comme l'électrode de platine tournante, ont été utilisés avec succès, mais on préfère habituellement des solutions au repos pour lesquelles le transport par convection reste négligeable lorsque le temps de polarisation ne sont pas trop grands. Dans ces conditions, le transfert de masse s'effectue à la fois par diffusion et par migration ; il est même parfois avantageux de simplifier encore en éliminant la migration.

En solution diluée, l'appauvrissement de l'électrolyte au voisinage de la microélectrode se traduit par un accroissement de résistivité, ce qui présente des inconvénients d'ordre technique puisqu'une partie du potentiel est utilisée par la chute ohmique R_i ; cette dernière

peut même ne pas être connue, sans compter les problèmes liés aux variations de capacité d'électrode. Mais il est possible de lever toutes ces incertitudes en ajoutant au système un excès d'électrolyte inerte, KCl, KNO₃, ou K₂SO₄ en solution décimolaire par exemple ; dans ces conditions, la résistivité de la solution reste faible et constante tandis que le transport de substance électroactive devient négligeable. On peut décrire :

$$i_{\text{total}} = i_{\text{diffusion}} + i_{\text{migration}} \quad (\text{III.1})$$

$$= i_{\text{diffusion}} + t_i i_{\text{total}}$$

t_i correspondant au nombre de transport de l'espèce électroactive. Par suite :

$$i_{\text{diffusion}} = \frac{i_{\text{total}}}{1 + t_i} \quad (\text{III.2})$$

Et comme $1 + t_i \rightarrow 1$ en présence d'un excès d'électrolyte-support inerte :

$$i_{\text{total}} = i_{\text{diffusion}} \quad (\text{III.3})$$

La voltamétrie est alors régie pratiquement par un processus diffusionnel. Le courant d'électrode est toujours contrôlé par le flux de substance électroactive vers l'interface, et son potentiel par la concentration superficielle (en fait l'activité) de cette même substance. Les équations fondamentales correspondantes sont, d'une part, la loi de Fick relatives à la diffusion (chapitre II, section II.3.2), et d'autre part, la relation de Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{III.4})$$

Dans laquelle E représente le potentiel d'électrode, E_0 le potentiel normal pour $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$, n le nombre d'électrons mis en jeu par réaction d'électrode $\text{Ox} + ne^- \leftrightarrow \text{Red}$, et a_{Ox} et a_{Red} les activités.

L'application de ces relations dépend des conditions expérimentales, le potentiel d'équilibre (courant nul) de la microélectrode pouvant varier avec la tension ou le courant qui lui sont imposés. Certaines de ces conditions, d'ailleurs les plus courantes, sont résumées sur la figure (III.1) qui rapporte aussi les phénomènes observés et les relations théoriques correspondantes.

Ces relations ne s'obtiennent pas nécessairement de façon simple et il faut, dans tous les cas, résoudre l'équation différentielle de second ordre (équation de diffusion) aux conditions initiales ou limites imposées au système. Considérons, par exemple, une brusque variation de

potentiel (figure III.1.a) impliquant une réduction (ou une oxydation) électrochimique d'une des substances en solution. Grace à cet incrément de potentiel appelé « surtension », le courant va passer, mais alors, la réaction provoque un appauvrissement de l'électrolyte au voisinage de la microélectrode et se traduit, dans le cas d'une diffusion linéaire vers une électrode plane, par une série de profils de concentrations qui s'étendent progressivement vers l'intérieur de la solution (figure III.2.c) ; le courant résultant diminue exponentiellement en fonction du temps comme l'indique la figure (III.1.a).

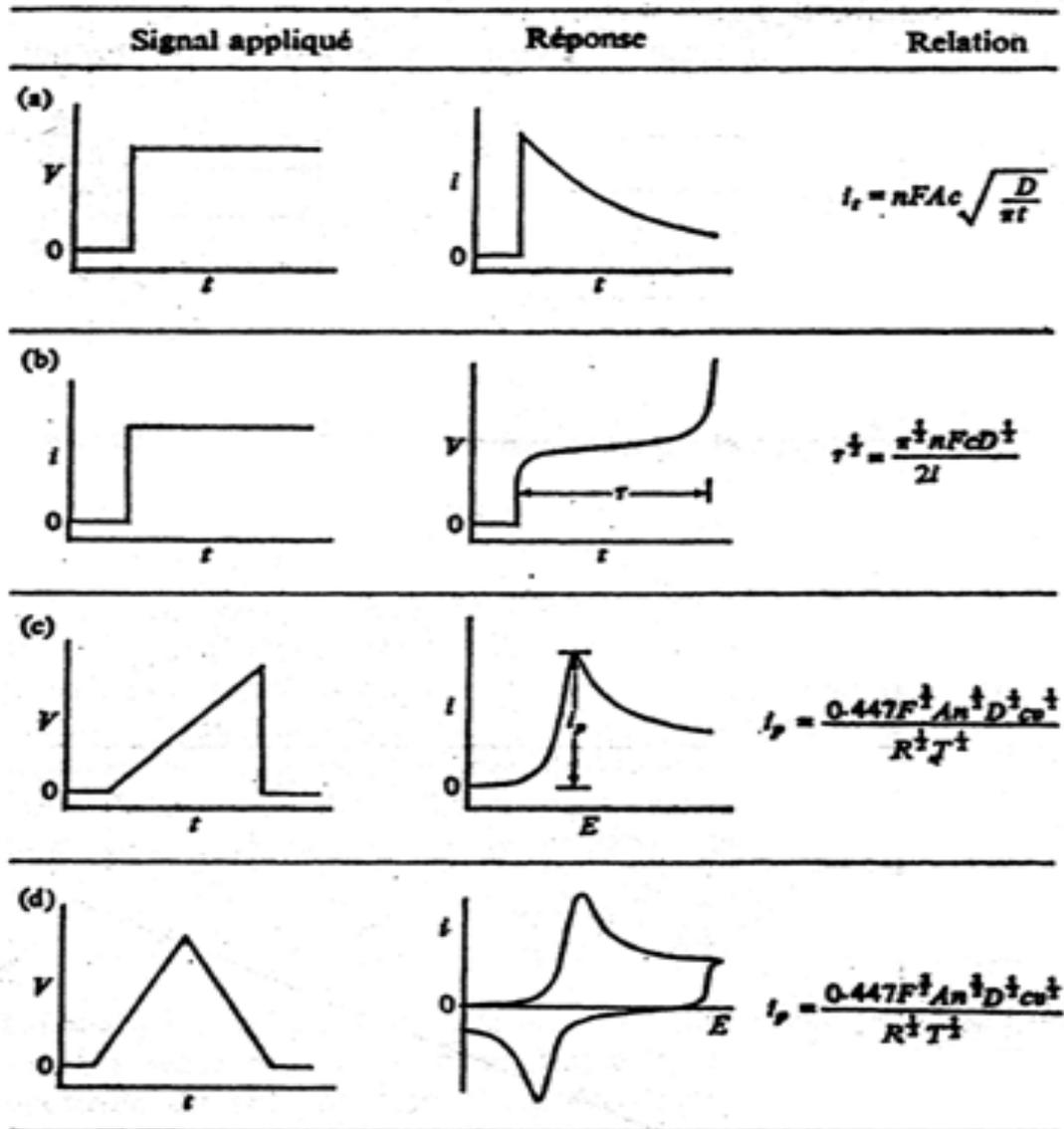


Fig III.1

A = Surface de l'électrode ; C concentrations totale ; D = coefficient de diffusion ;
 F = Faraday ; i = intensité ; i_p intensité maximum ; i_t = intensité instantanée ;
 n = nombre d'électrons liés a la réaction d'électrode ; t = temps ; v = vitesse de balayage ;
 R = constante des gaz parfaits ; T = température absolue ; r = temps de transition.

Il s'ensuit que le courant doit être inversement proportionnel à la racine carrée du temps, ce qui est toujours vérifié en l'absence de convection et de migration (figure III.2.d). La pente de la droite dépend en principe de D et de C , mais comme les constantes de diffusion sont toutes de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, le courant dépend surtout de la concentration globale C qui peut être ainsi déterminée.

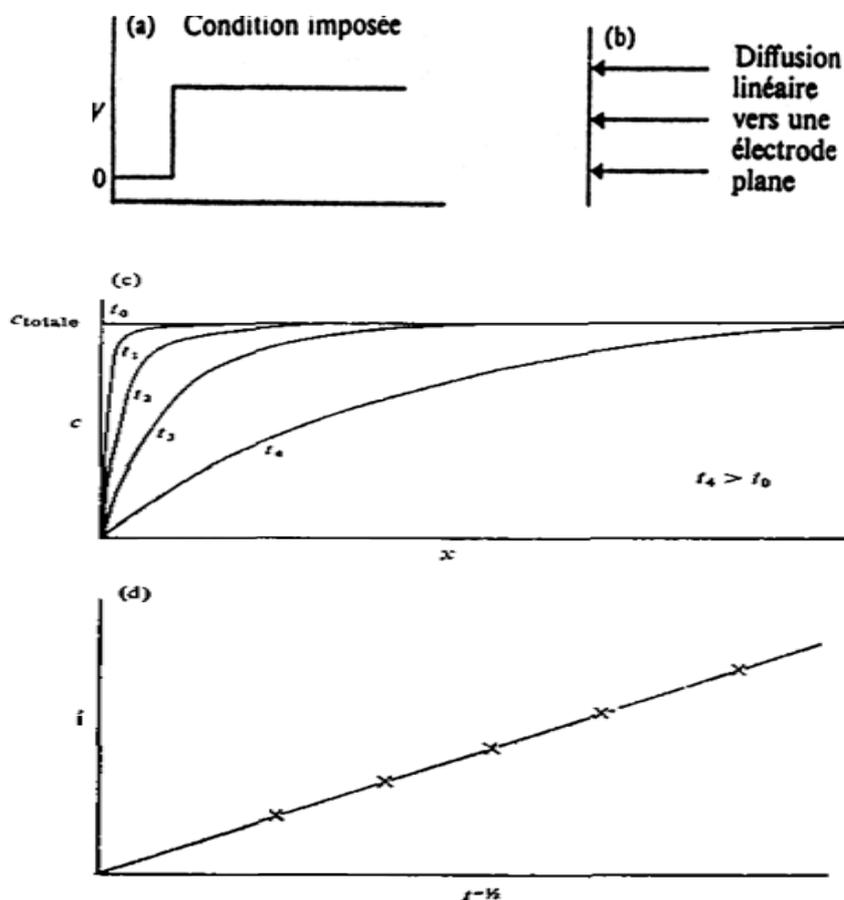


Fig III.2

Ce n'est pas là, pourtant, la meilleure méthode d'analyse. En opérant à intensité constante par exemple, on voit, d'après la figure (III.1), qu'il apparaît un période transitoire très nette qui peut être aussi rattachée à la concentration.

Une troisième méthode conduit à la formation d'un courant maximum bien marqué (figure III.1.c) dont l'intensité est encore reliée à la concentration globale.

III.1.1.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique [2] [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 III.3.a). En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i = f(E)$ caractéristique (courbe intensité-potential) de l'espèce électroactive (figure III.3.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 III.4).

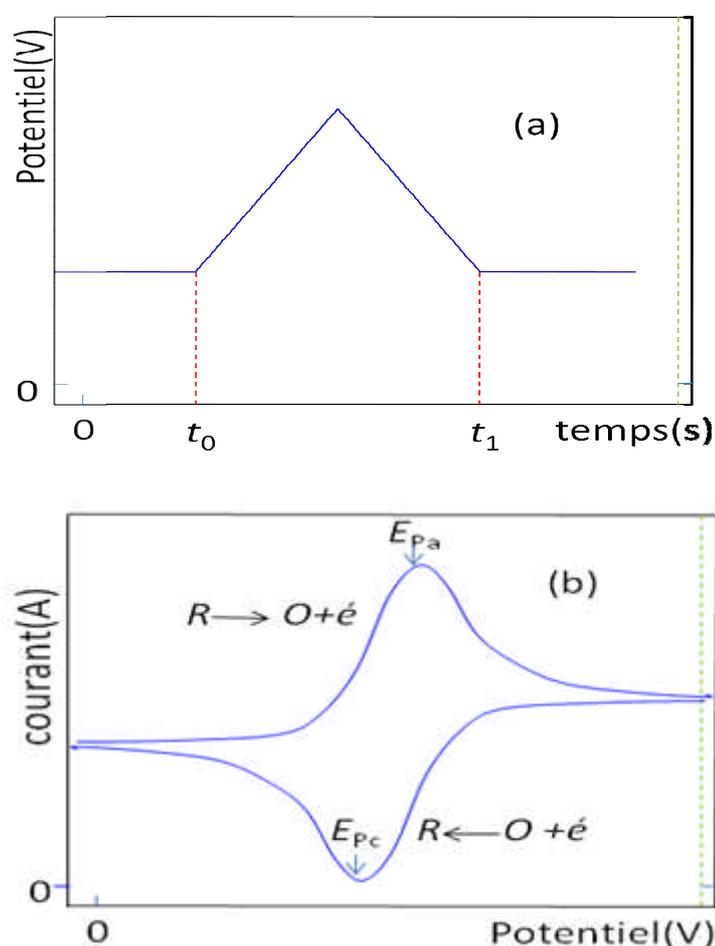


Fig III.3 : (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple rédox [2].

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.

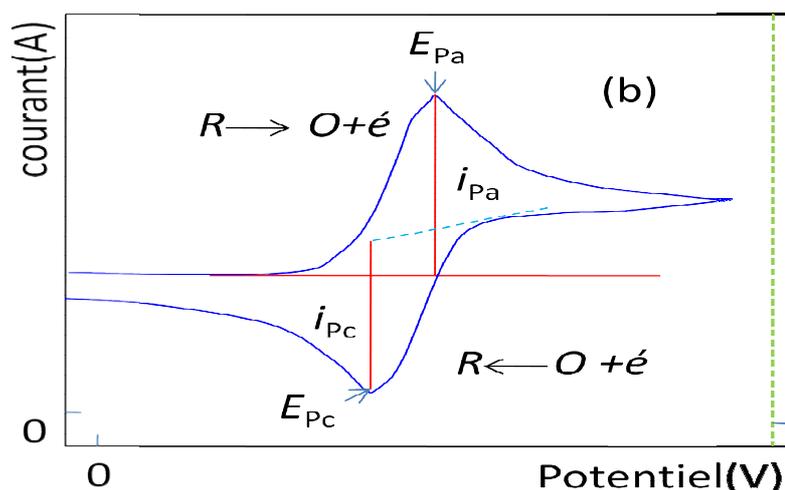


Fig III.4 : voltammogramme cyclique d'un couple redox.

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]:

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C \quad (III.5)$$

Où i_p est l'intensité de pic, n est le nombre d'électrons, A [cm^2] est l'aire de l'électrode, D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] est le coefficient de diffusion, ν [$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$] = vitesse de balayage, et C [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$] 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.

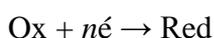
III.1.2 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie (CP) [30] concerne l'étude des variations chronométriques de la tension d'une microélectrode indicatrice opérant à intensité constante. On l'appelle encore voltamétrie galvanostatique.

L'électrolyse à intensité constante ne demande qu'un appareillage et une installation simples. Les conditions limites facilitent par ailleurs l'exploitation analytique des résultats. Ainsi s'explique que la théorie fut élaborée par Sand dès 1901, et ceci, bien avant l'introduction de la plupart des autres techniques d'électroanalyse.

Dans des conditions normales, c'est-à-dire en présence d'un électrolyte-support, le transport de substance électroactive vers la surface de l'électrode se fait uniquement par diffusion. Sand peut ainsi profiter de la théorie plus ancienne de la diffusion pour résoudre le problème de l'évolution cinétique de la concentration superficielle des substances électroactives. Mais c'est seulement avec les travaux de Gierst et Juliard, en 1950, que la méthode fut reprise et utilisée en tant que technique d'électroanalyse. Depuis lors, un nombre sans cesse croissant d'applications et de développements ont été publiés, certains d'entre eux étant déjà très compliqués. Nous n'étudierons ici que les caractères généraux de la méthode, c'est-à-dire les principes de la chronopotentiométrie, les techniques expérimentales et un certain nombre d'applications typiques.

Considérons tout d'abord la réaction d'électrode la plus simple, à savoir l'électro-réduction réversible d'une substance oxydante en solution :



On emploie le terme réversible pour souligner que la réaction d'électrode est très rapide, sa vitesse n'étant limitée que par le transfert de masse.

La forme réduite Red peut être soluble ou se déposer à la surface de l'électrode sous forme d'un film insoluble d'activité égale à l'unité (cas d'un métal). Avec une microélectrode indicatrice constituée par un métal liquide, tel le mercure, le dépôt peut d'ailleurs se dissoudre et diffuser dans l'électrode. Pour les applications analytiques, il nous faut simplement distinguer le produit soluble de l'insoluble. Dans le premier cas, le potentiel d'électrode va dépendre de la concentration de l'oxydant, elle-même fonction du temps ; dans le second, il dépendra à la fois des concentrations de l'oxydant et du réducteur.

Soit une électrode plane traversée par un courant d'intensité constante. La concentration de l'oxydant O, et éventuellement du réducteur R, au voisinage de cette électrode commence par varier tandis que la concentration locale C_0 de l'oxydant décroît. Il s'établit donc un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et l'intérieur de la solution, tandis que l'oxydant diffuse vers l'électrode. Au fur et à mesure de l'électrolyse, le profil des concentrations s'étend vers le cœur de la solution comme le montre la figure (III.5). Et lorsque la concentration superficielle de l'oxydant O_x s'annule au temps t_s , le transport par diffusion ne peut plus entretenir le courant. Une nouvelle réaction doit alors intervenir à la cathode et il se produit une variation brutale de potentiel. L'intervalle de temps τ séparant le début de l'électrolyse de cette brusque variation de potentiel est appelé « temps de transition ». On l'obtient à partir de l'équation de Sand :

$$\tau^{1/2} = \frac{i}{4nFDC_0} \quad (\text{III.6})$$

En admettant que le coefficient de diffusion varie peu avec la concentration, la racine carrée du temps de transition ($\tau^{1/2}$) peut être reliée à la concentration C ou à l'inverse de la densité de courant i . Et lorsque i reste constant, $\sqrt{\tau}$ est directement proportionnel à la concentration, ce qui explique les possibilités analytiques de la méthode.

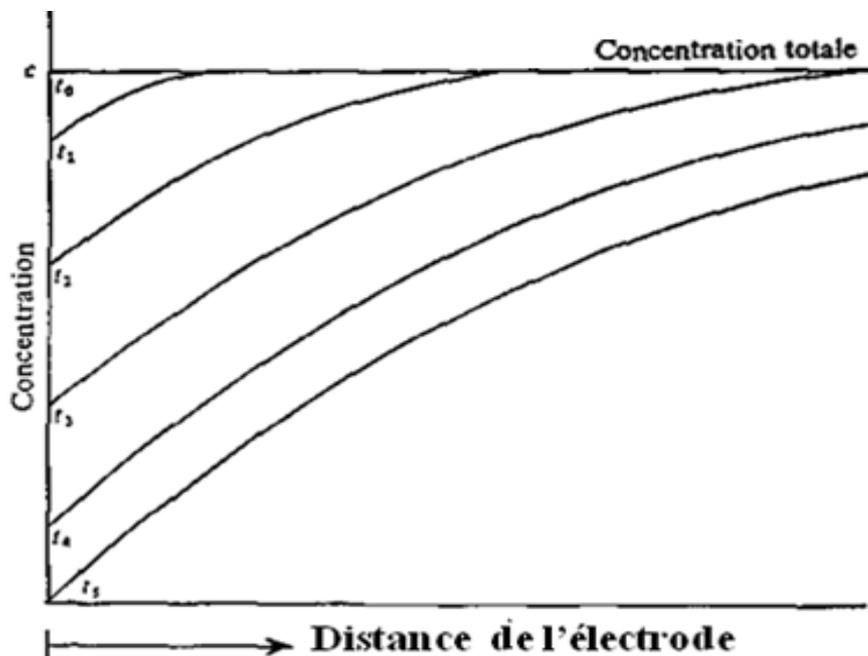


Fig III.5

On peut aussi prévoir théoriquement l'allure des profils de la figure (III.5). Dans la mesure où la densité de courant d'électrode reste constante, on peut évaluer en effet les

concentrations $C_O(x, t)$ et $C_R(x, t)$ à partir des équations de Fick dont la solution, qui dépasse le cadre de cet article, a été donné par Weber, Sand, Rosebrugh et Miller ou Karaoglanoff. En appliquant à ce problème la solution complète, sous une forme convenable, Delahay a pu ainsi déduire l'expression du potentiel en fonction du temps dans le cas d'un processus réversible impliquant deux espèces solubles Ox et Red :

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (\text{III.7})$$

L'équation (III.7) est analogue à celle d'une vague polarographique réversible (voir plus loin) pour laquelle le produit de la réaction d'électrode est soluble dans l'une ou l'autre phase, le potentiel de quart de temps $E_{\tau/4}$ jouant ici le rôle du potentiel de demi-vague.

La relation potentiel-temps relative à un processus d'électrode irréversible impliquant une étape limitante de la vitesse a été formulée par Delahay et Berzins :

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_0} \right) \quad (\text{III.8})$$

Cette expression, beaucoup plus compliquée, fait intervenir la constante de vitesse standard de la réaction hétérogène, le coefficient de transfert α et le nombre d'électrode mis en jeu au cours de l'étape limitante ; elle est indépendante du produit formé à l'électrode sauf si ce dernier influe sur la valeur de i_0 , par effet catalytique par exemple.

Les variations de potentiel des processus réversibles et irréversibles sont représentées respectivement par la figure (III.6.a) et (III.6.b). Ce sont là des chronopotentiogrammes théoriques, calculés sur la base des équations (III.7) et (III.8), qui peuvent être perturbés dans la pratique par deux autres composantes de courant total.

L'une est liée à la capacité de l'interface. Dans le cas d'une surface et d'une capacité C constantes, le courant dit de charge s'écrit :

$$i_{\text{charge}} = C \frac{dE}{dt} \quad (\text{III.9})$$

Mais si la capacité varie avec la tension il apparaît une nouvelle composante. En supposant par exemple une capacité de l'ordre de 20 F.cm^{-2} et une augmentation de potentiel de 1 Volt par seconde, comme s'est le cas habituellement, le courant maximum de charge est de l'ordre de 20 A.cm^{-2} au début et à la fin du chronopotentiogramme. Un tel courant a certainement

peu d'influence sur la plupart des temps de transition, comme on le montrera d'ailleurs plus loin.

La seconde composante correspond au courant de migration. Ce dernier, on le sait, peut être éliminé en ajoutant un électrolyte-support dans des conditions telles que le nombre de transport de l'espèce électroactive soit nul, sauf à l'interface de transfert de charge où il égale l'unité. L'emploi d'un électrolyte-support présente entre autres deux avantages. D'une part, la résistance totale est faible et la contribution « R_i » négligeable ; d'autre part, la capacité de la couche double au voisinage de l'électrode est peu sensible aux variations de potentiel.

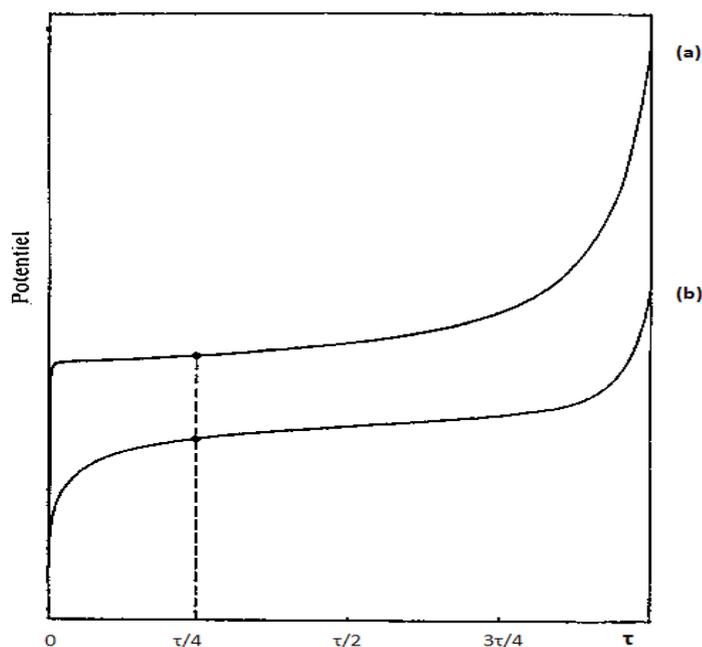


Fig III.6

Il est par ailleurs important de réduire au maximum la chute ohmique R_i , non seulement pour valider les équations (III.7) et (III.8), mais à cause des problèmes techniques souvent posés par les systèmes de résistance élevée. La chronopotentiométrie peut néanmoins s'appliquer à des solutions très diluées en absence d'électrolyte-support. Dans ces conditions, Sand a lui-même étudié l'accroissement du temps de transition en fonction du nombre de transport de l'espèce électroactive. Mais l'intérêt d'une telle étude ne fut relancé que tout récemment, en 1963, lorsque Morris et Lingane proposèrent une formule dérivée de l'équation de Sand

$$\tau^{1/2} = \frac{I}{()} \quad \text{(III.10)}$$

Dans laquelle D_S représente le coefficient de diffusion du sel (et non plus celui de l'ion) et t_+ nombre de transport du cation.

Notons en particulier que la relation (III.10) peut servir de base à une détermination simple des nombres de transport, à condition de connaître la concentration et le coefficient de diffusion. C'est précisément la méthode utilisée par Emel'yanenko et Simulin, puis Broadhead et Hills. Une telle méthode vient d'être appliquée à la mesure des nombres de transport en milieu non aqueux, à haute température et sous fortes pressions, ce qui nécessite un appareillage spécial.

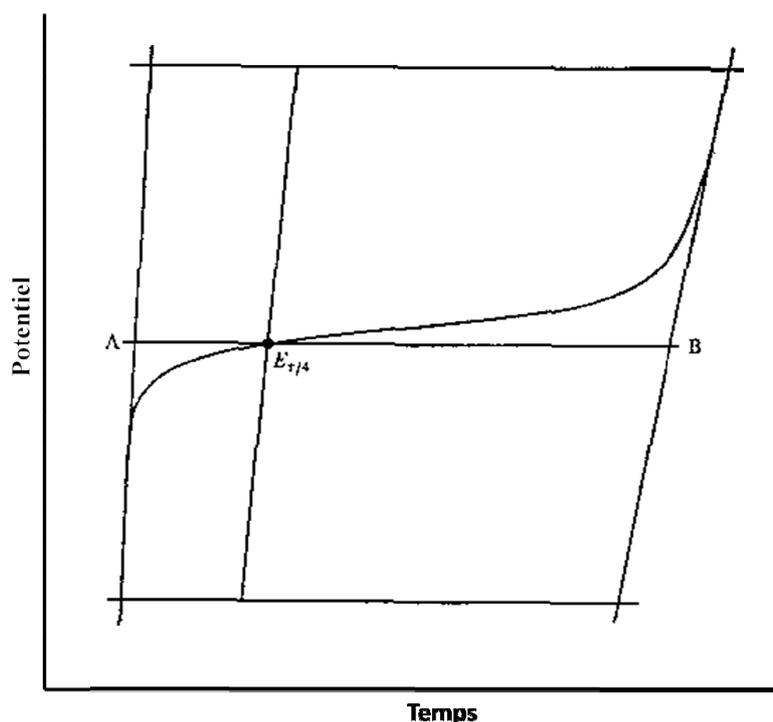


Fig III.7

Lorsque les courants de charge et de migration sont négligeables, on obtient des chronopotentiogrammes analogues à celui de la figure (III.7) qui correspond à la réduction du chlorure thalleux en solution aqueuse KCl 0.1M. Cette figure explicite aussi la construction géométrique habituellement utilisée pour déterminer le temps de transition (temps AB au point $E_{\tau/4}$). Pour des temps de transition moins bien définis, et dans le cas d'un processus irréversible, la construction géométrique peut présenter un certain caractère arbitraire, pourvu qu'elle soit cohérente.

III.1.3 Chronocoulométrie

Il existe une autre façon, très utile, d'enregistrer la réponse électrochimique qui consiste à intégrer le courant pour obtenir la charge échangée en fonction du temps, (). Cette méthode chronocoulométrique a été développée par Anson et coll. Et elle est largement utilisée à la place de la chronoampérométrie 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 idéale, 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 (), celles dues à la charge de la double couche et à des réactions à l'électrode d'espèces absorbées, de celles résultant des réactions électrochimiques d'espèces transportées par diffusion.

Une séparation analogue des différentes composantes du courant n'est généralement pas possible en pratique. C'est là un avantage spécifique de la chronocoulométrie pour les études des processus de surface.

L'expérience chronocoulométrique la plus simple correspond aux « conditions de Cottrell », une indicatrice plane est immergée dans une solution immobile, homogène, de l'espèce Ox, et maintenue à un potentiel ou la réaction électrochimique n'a pas lieu. Au temps $t = 0$, le potentiel est porté à , potentiel suffisamment négatif pour conduire au courant – limite de diffusion. L'équation de Cottrell (II.8) donne la réponse chrono ampérométrique et son intégration, à partir de $t = 0$, fournit la quantité totale d'électricité échangée pour réduire l'espèce diffusante :

$$Q = \frac{A \cdot D^{1/2} \cdot C^* \cdot \pi^{1/2}}{n} \quad \text{(III.11)}$$

Comme le montre la figure III.8, est une fonction croissante du temps et sa courbe de variation en fonction de $t^{1/2}$ est une droite. Connaissant C^* et A, la pente de cette dernière peut servir à déterminer .

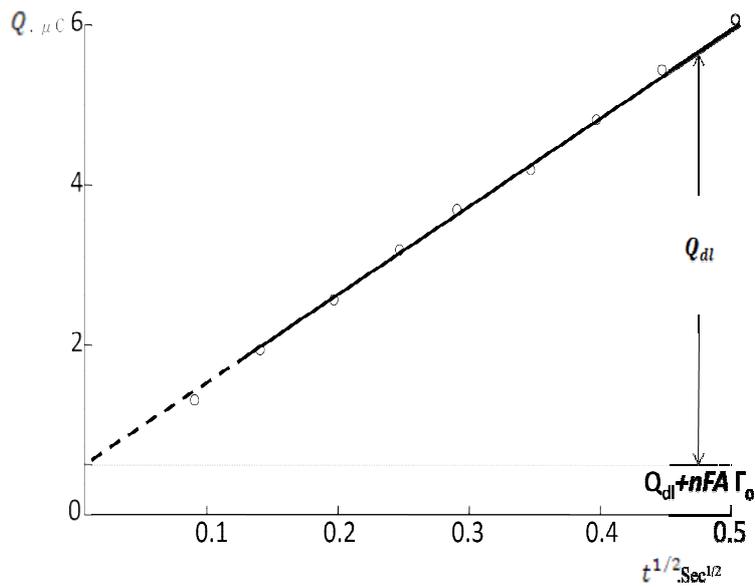


Fig III.8 : Droite $Q = f(t^{1/2})$ obtenue par chronocoulométrie à une électrode plane à disque de platine [31].

L'équation II.11 montre que la composante di fusionnelle de la quantité d'électricité est nulle à $t = 0$. Cependant, la courbe de variation de la quantité d'électricité total en fonction de $t^{1/2}$ ne passe généralement pas par l'origine, à cause des composantes supplémentaires résultant de la charge de la double couche et de la réduction électrochimique éventuelle de molécules de Ox adsorbées au potentiel E . Les quantités d'électricité mises en jeu par ces phénomènes sont échangées très rapidement comparées à la lente accumulation du composé par diffusion ; on peut donc en rendre compte en ajoutant deux termes additifs :

$$Q = \frac{Q_{dl}}{t^{1/2}} + nFA\Gamma_0 \tag{III.12}$$

étant la charge capacitive et $nFA\Gamma_0$ la composante faradique représentant la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de l'espèce Ox adsorbée à la concentration superficielle Γ_0 mol/cm².

L'ordonnée à l'origine de la droite $Q = f(t^{1/2})$ fournit donc $Q_{dl} + nFA\Gamma_0$.

IL est important de séparer ces deux composantes interfaciales si l'on cherche à déterminer la concentration en surface de l'espèce adsorbée. Pour le faire avec exactitude, il est nécessaire de mettre en œuvre d'autres déterminations expérimentales, du type de celles décrites au paragraphe suivant. On peut obtenir une valeur approchée de $nFA\Gamma_0$ en peut

comparant l'ordonnée à l'origine de la courbe précédente Ox étant présent en solution, avec la quantité d'électricité « instantanée » échangée si l'on répète la mesure sur l'électrolyte indifférent seul. Cette dernière quantité représente pour le blanc et on peut utiliser comme valeur approchée de pour le système complet. Il faut noter, toutefois, que les deux composantes capacitives seront différentes si Ox est adsorbé, parce que l'adsorption influe sur la capacité interfaciale [31].

III.1.4 Chronoampérométrie

La Chronoampérométrie (CA) [2] commence à un potentiel E_i initial où aucune réaction ne peut se produire (figure III.9). 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_f sera la région de transfert de matière limite où le courant sera limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode.

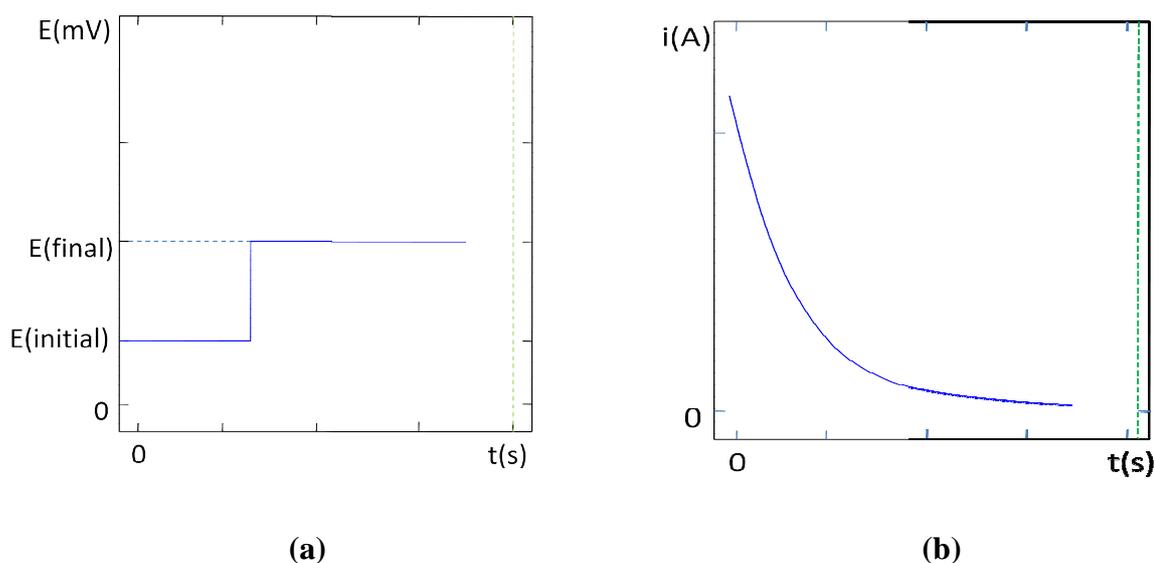


Fig III.9 : chronoampérométrie : a)- la variation du potentiel d'électrode E en fonction du temps ; b)- la variation de courant i en fonction de temps t [2] (pour un saut de potentiel de $E_{initial}$ à E_{final}).

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 η est suffisamment élevée,

la connaissance du coefficient de diffusion apparent est directement issue de l'équation de Cottrell :

$$i(t) = \frac{nFA D_o^{1/2} C_o^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (\text{III.13})$$

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 III.10). La valeur de la pente permet d'accéder directement à D_o , à condition que tous les autres paramètres soient connus.

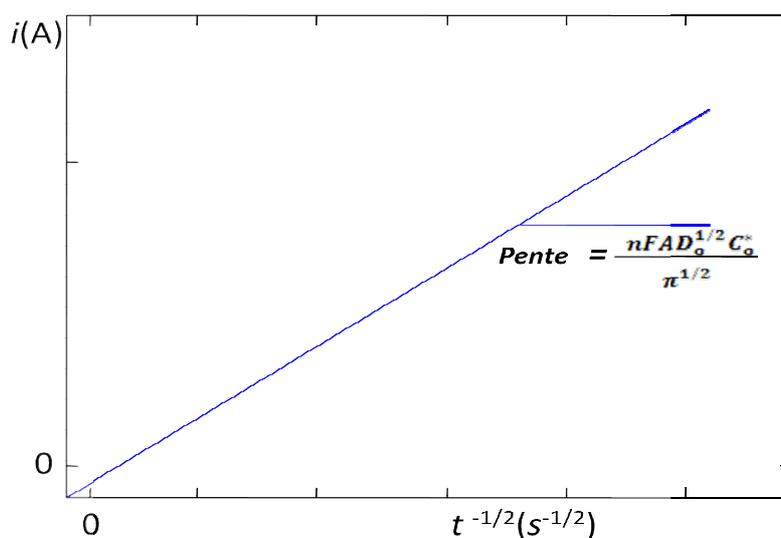


Fig III.10 : Allure d'un courant de chronoampérométrie en zone de diffusion pour $i = f(t^{-1/2})$ [2].

III.2 La pulvérisation cathodique:

Cette technique [31] a été développée initialement pour déposer des couches minces. Le principe de cette technique est de créer un plasma d'un gaz neutre (argon, azote,...), dans une enceinte sous vide entre deux électrodes l'un est l'anode et l'autre est la cathode à un potentiel fortement négatif. Les ions positifs du plasma bombardent la cathode et lui arrachent (pulvérisent) des ions et des électrons. Les électrons remontent le circuit extérieur pour parvenir à l'anode. Les ions recombinaient avec les électrons fournis par le circuit au niveau de l'anode.

Le résultat net est que des atomes sont enlevés à la cathode qu'on appelle la cible pour être disposés sur l'anode qu'on appelle le substrat sous forme de couche mince.

III.3 Les dépôts par ablation laser:

Un laser pulsé [32] 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.

L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en œuvre, 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 μm nuisant à l'état de surface des films. On peut noter également des problèmes d'uniformité en épaisseur.

III.4 Les dépôts par voie sol-gel :

Le procédé sol-gel [32] 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 :

- 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 : moins utilisé, 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.

III.5 Dépôt par CVD:

Le matériau solide est déposé à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. Ce dernier est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique (qui peut être une simple réaction de décomposition ou une réaction de combinaison) et pour permettre une mobilité suffisante des adatoms pour former la structure désirée. Les vapeurs des précurseurs sont généralement véhiculées par un gaz vecteur (qui peut lui-même être réactif).

Méthode de projection ("non-line-of-sight"), permet le recouvrement de formes complexes et creuses.

Avantages:

- Grande vitesse de dépôt: peut atteindre 1000 à 10 000 angströms par minute
- Contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie, de la structure cristalline et de l'orientation de croissance qui peuvent être ajustés par contrôle des paramètres de dépôt
- Recouvrement uniforme de formes complexes et creuses
- Obtention à températures relativement basses de composés réfractaires
- Permet des dépôts de haute pureté moyennant une purification poussée des précurseurs
- Possibilité de modification de surface par bombardement par des espèces de haute énergie (PACVD)

Inconvénients:

- Le substrat doit être chauffé, même si la température est généralement modérée (800 à 1000 °C), elle peut excéder les tolérances du substrat (déformation, transition de phase, décarburation des aciers, diffusion de dopants dans les composants électroniques). Une voie de recherche active consiste à rechercher des précurseurs qui réagissent à plus basse température.

- Agressivité toxicité et/ou instabilité à l'air des précurseurs d'où difficulté de manipulation. Même chose pour les produits de réaction qui peuvent attaquer le substrat, provoquant porosité, mauvaise adhérence et contamination du dépôt.
- Essentiellement un procédé d'équilibre: les phases métastables obtenues par des procédés comme le sputtering ne peut généralement pas être reproduit par la CVD
- La désorption entraîne une porosité.

Chapitre IV

Introduction

L'électrochimie s'intéresse aux interactions entre la chimie et l'électricité. Les réactions électrochimiques sont des phénomènes qui se manifestent aux interfaces entre deux matériaux conducteurs (électrique et ionique) lorsqu'on y applique un transfert de charge. Ce transfert de charge entre les deux matériaux implique des changements d'états d'oxydation et donc des changements de propriétés.

Les domaines d'applications de l'électrochimie sont nombreux : on peut citer notamment l'électrosynthèse, le traitement de surface, le stockage/conversion de l'énergie et les méthodes d'analyses. Nous allons nous intéresser aux réactions électrochimiques ayant lieu en solution aqueuse, entre l'électrolyte (la solution ionique) et des électrodes métalliques (substrats), ceci dans le but de synthétiser des couches minces d'oxydes métalliques.

Au cours des dernières années, le groupes d'alliage de Fe a attiré un beaucoup d'attention en raison de leur propriétés mécaniques, chimiques et propriétés magnétiques. En particulier, les couches minces de Ni-P sont des alliages très attractifs en raison de leur bonne résistance à l'usure et à la corrosion, comportement qui rendent aptes à important application technologiques. Les méthodes électrochimiques telles que l'électrodéposition sont identifiée comme la plus pratiques et bon marché technique de synthèse d'alliage Ni-P.

IV.1 Matériaux, matériels et produit chimiques nécessaires

IV.1.1 Matériaux

- **Présentation des substrats de dépôt :** Avant électrodéposition, les surfaces des substrats sont dégraissées et nettoyées de leurs impuretés par deux bains successifs dans l'acétone 99.5% (C_3H_6O) (H_2O max 0.3) puis l'éthanol (C_3H_6O) 95%. Ensuite les échantillons sont rincés avec de l'eau déionisée.



Figure IV.1: Substrat de cuivre

Les échantillons de cuivre (pur à 99.99%) servant de substrats de dépôt sont des lames rectangulaires (figure IV.1). Ces échantillons ont été polis mécaniquement. Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs P600, P1500, P2000 et P2500 possédant des grains de plus en plus fins (de 10 à 30 μm). Ce traitement vise à atténuer la profondeur des rayures engendrées par les plus gros grains. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de sa rotation sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau. Ces plaques de cuivre sont utilisées comme cathodes.

- **Les plaques de nickel (99.9%) :** nous avons utilisé des plaques de Nickel sous forme rectangulaires (figure IV.2) [foil, 0.125mm. thick, +99.9%]. Ces dernières jouent le rôle d'anode soluble qui permet de minimiser l'appauvrissement de la solution en ions Ni^{2+} .

Avant de procéder à un dépôt, nous faisons subir à l'anode en nickel, de dimensions (1x2) cm^2 , 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.

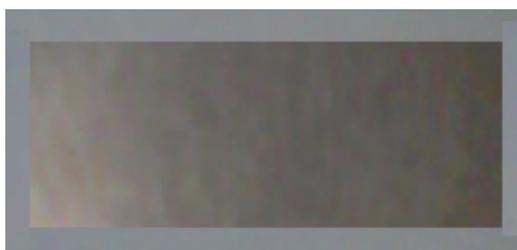


Figure IV.2: Substrat de Nickel

IV.1.2 Matériels utilisés

- **Potentiostat et galvanostat :** Les couches minces de Ni-P ont été élaborées par électrodéposition galvanostatiques, une cellule potentiostat/galvanostat [Model PARSAT 2253] à trois électrodes pilotée par microordinateur à l'aide d'un logiciel Power SUITE (Figure IV.3).



Figure IV.3: Potentiostat/Galvanostat pilotée par microordinateur à l'aide d'un logiciel Power SUITE.

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 IV.4.

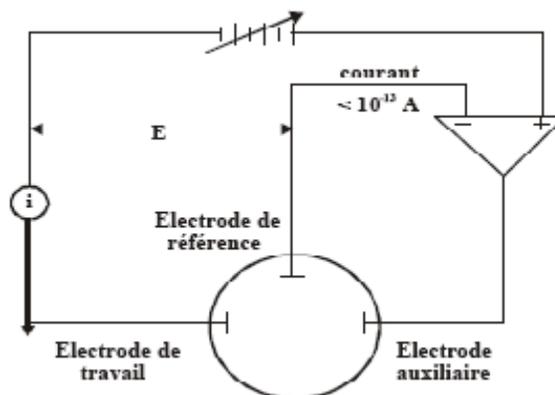


Figure IV.4: représentation schématique du circuit électronique d'un Potentiostat [2].

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 IV.5.

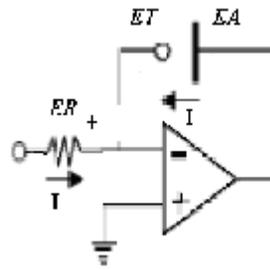


Figure IV.5: représentation schématique du circuit électronique d'un Galvanostat. [2]

- **Cellule électrochimique** : 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 IV.6.

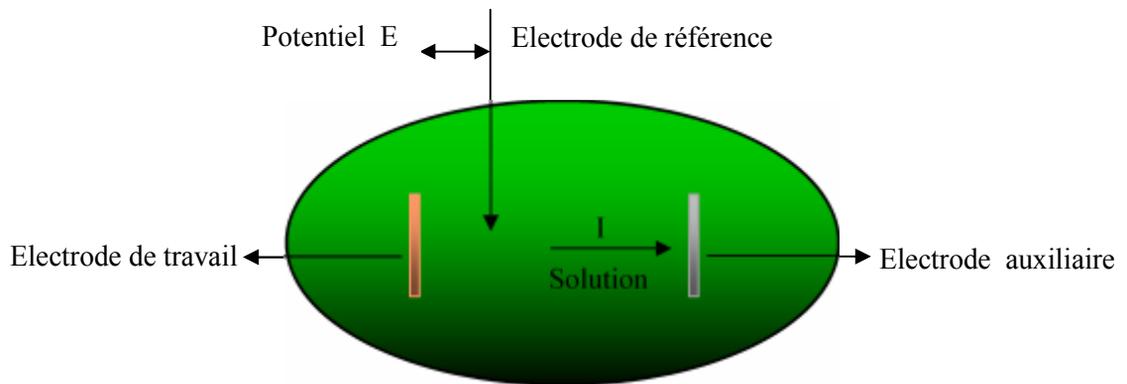


Figure IV.6: Cellule d'électrodéposition à trois électrodes.

La cellule électrochimique est constituée d'un bécher de 250 ml contient de 150 ml de solution dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence (figure IV.7).

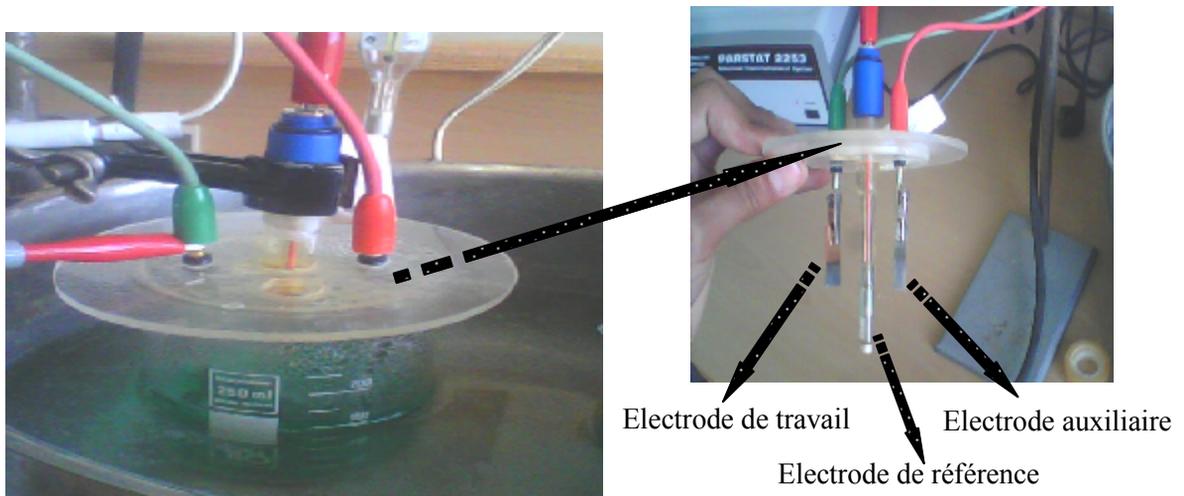


Figure IV.7: Cellule expérimentale à trois électrodes.

- **Un PH-mètre et un thermomètre** : permettant l'évolution de PH et de la température de la solution à chaque instant, il à noter que d'une part l'appauvrissement de la solution en ions métalliques pendant l'électrodéposition induit une variation de PH au cours de 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 de temps.
- **Balance électronique (model SARTIRUIS, CP124S, Max 120g, Germany)** : est un instrument très utile pour les techniciens, les chimistes et les physiciens, elle permet d'obtenir des données d'une précision remarquable, dont la précision atteint le dix-millième de grammes (0,0001g). Evidemment, la mesure de si petites quantités exige un travail très minutieux de la part de l'utilisateur (figure IV.8).



Figure IV.8: Balance électronique

- **Diffraction des rayons X [Model X'Pert PRO, PANalytical]** :

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

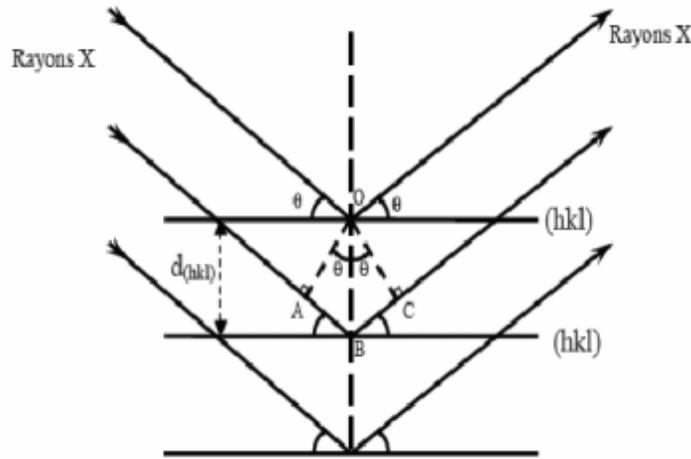


Figure IV.9: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l .

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure IV.9). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

Avec :

d_{hkl} : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Dès lors, pour obtenir la valeur des différentes distances interréticulaires, déterminer les valeurs de θ , pour lesquelles le matériau diffracte.

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl) . L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM – American Society for Testing Materials).

Le calcul de la taille des grains a pu se faire grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_e \cos\theta_{hkl}}$$

Avec :

L_{hkl} : diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire à la famille de plans (hkl).

k : facteur de forme. Ce facteur vaut **0,9** pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

λ : longueur d'onde des rayons X.

β_e : Largeur de la raie (hkl) considérée, corrigée : $\beta_e = \sqrt{\beta^2 - \beta_0^2}$

β : représente la largeur à mi-hauteur observée dans le diagramme de diffraction

β_0 : représente l'élargissement expérimental, il est évalué sur chaque appareil à l'aide d'un monocristal.

θ_{hkl} : angle de diffraction de la raie (hkl).

L'appareillage utilisé est un diffractomètre PHILIPS XPert MPD. Il est couplé à un ordinateur réalisant automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est constituée un tube scellé à anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$) couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer le raie k_α de cuivre et éventuellement la fluorescence de échantillon. Le montage utilisé permet obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de 20- 90 (2θ). Le pas de balayage est de 0,03, pour un temps acquisition moyen de 20 minutes pour identification des composés. L'identification des composés cristallins appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type (X.pert data collector) ; permet étudier le spectre de diffraction des RX et identifier les phases cristallines de échantillon à analyser. Les raies de diffraction sont comparées aux spectres des différentes phases compilées dans les fiches ASTM.

Il existe plusieurs types de montage pour étudier la diffraction des rayons X, la méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée et est celle qui a été utilisée pour nos mesures. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure IV.10, c'est un dispositif à deux cercles. Il comprend :

- un tube à rayons X monochromatique, le porte-échantillon et le détecteur de rayons X.

- un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur de photons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection.

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de 2θ .



Figure IV.10: diffractomètre de rayons X, model X'Port PRO

- **Thermostat (model IKA-HEIZBAD HB-250, Max300C°)** : Un thermostat est un appareil de laboratoire portable qui sert de source de chaleur pour chauffer divers objets sans agitation magnétique. Un chauffage sous agitation thermique peut favoriser la dissolution de certains sels ou accélérer une réaction endothermique. Il peut aussi servir à maintenir un gel d'agarose ou d'agar-agar à l'état liquide (figure IV.11).



Figure IV.11: Thermostat (model IKA-HEIZBAD HB-250, Max300C°)

- **Polisseur (MECAPOLE 250)** : c'est une machine de polissage mécanique à vitesse variable (100 à 300 tours/minute) avec deux plateaux de 25 cm de diamètre (polisseuse disponible au laboratoire des sciences des matériaux du département de mécanique de l'université de Batna) (figure IV.12).



Figure IV.12: Polisseur à disque (MECAPOLE 250)

La pièce est polie avec des abrasifs de plus en plus fins, en croisant à chaque étape afin d'effacer les sillons laissés par l'opération précédente. Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard.

- La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers abrasifs (P600, P1500, P2000, P2500) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau.
- La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation, sur les quels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante (jusqu'à 0,1 μm) ont été déposées. Le résultat de ce traitement complet est une diminution de la rugosité de la surface. Cependant, l'action mécanique de frottement par des abrasifs provoque non seulement des phénomènes d'oxydation superficielle, mais aussi des perturbations de la structure cristalline.

IV.1.3 Produits chimiques

Pour la préparation des solutions électrolytiques, on utilise les produits chimiques suivants (figure IV.13):

- | | |
|------------------------|----------------------|
| ▪ Nickel II sulfate | $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ |
| ▪ Sodium hypophosphite | NaH_2PO_2 |
| ▪ Acide borique | H_3BO_3 |
| ▪ Chlorure de sodium | $NaCl$ |
| ▪ Saccharine | $C_7H_5NO_3S$ |

IV.2 Mode opératoire

IV.2.1 Les électrodes

Le montage utilisé par notre équipe de recherche pour effectuer l'électrodéposition est représenté sur la *figure IV.7*. Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/Galvanostat (PARSAT 2253).

Les trois électrodes sont :

○ L'électrode de référence

C'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine des potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on lui préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : l'électrode

(ECS, + 0,245 V/ENH), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, + 0,651 V/ENH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V/ENH). Différents types d'électrodes de référence ont été utilisés en fonction des conditions d'élaboration. Toutes les électrodes sont à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

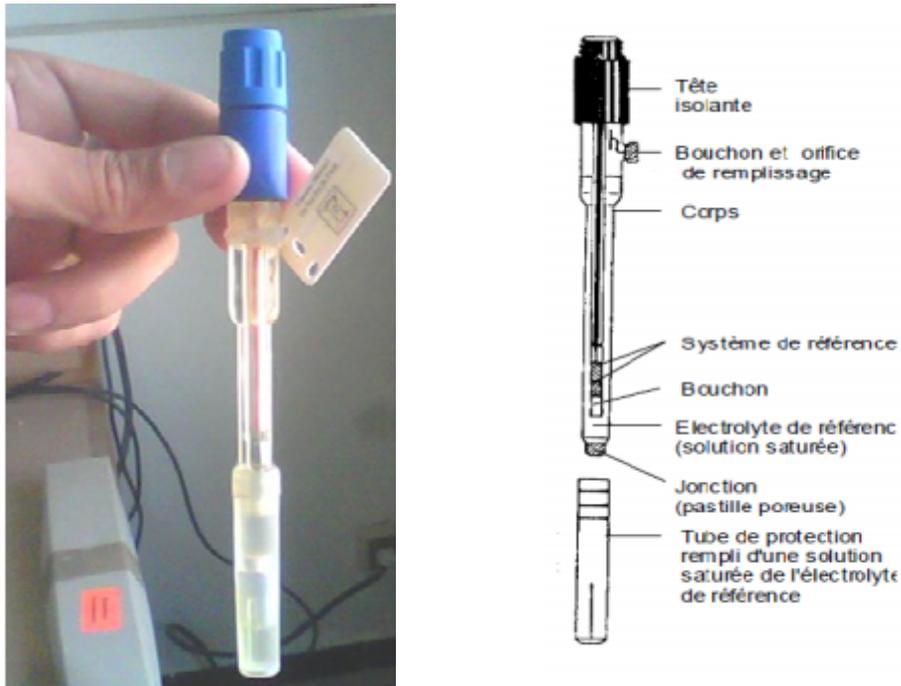


Figure IV.13 : Électrode de référence ordinaire (simple) de type REF421

○ **Electrode de travail**

C'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé. Dans notre cas, plusieurs types de substrats ont été utilisés pour réaliser l'électrode de travail : l'or, l'argent, le cuivre, l'acier inoxydable de type 304 ou encore le silicium doré.

○ **Electrode auxiliaire**

Elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. Dans nos expériences, nous avons utilisé une électrode en Nickel.

IV.2.2 Préparation des électrodes

- **polissage mécanique** : les électrodes ont été polies à l'aide d'un papier abrasif de différentes granulométries, lavées à l'eau distillée et séchées.
- **dégraissage électrolytique** : pour les opérations de dégraissage on a utilisé l'électrolyte d'une solution alcaline contenant un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et du carbonate de sodium (Na_2CO_3). L'opération est réalisée pendant 3 minutes.
- **décapage chimique** : cette opération a été réalisée dans l'acide chlorhydrique (10% en volume) bouillant. Les échantillons ont été totalement immergés dans la solution acide pendant 5 min.
- **rincage** : après la réalisation de décapage chimique sur des échantillons, on les a rincés immédiatement dans l'eau distillée, l'acétone puis dans la solution de notre bain.

IV.2.3 Le bain d'électrodéposition.

Le bain d'électrodéposition est, dans tous les cas, composé comme suit :

- Nickel II sulfate ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$).
- Sodium hypophosphite (NaH_2PO_2).
- Acide borique (H_3BO_3).
- Chlorure de sodium ($NaCl$).
- Saccharine ($C_7H_5NO_3S$).



Figure IV.14

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5.

Pour éviter ce phénomène néfaste pour la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition d'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction :



Son action étant, d'après la littérature, maximale vers $\text{pH} = 4$, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel. On ajoute **NaCl** pour améliorer la conductivité du bain. Et le **Sacharine** a été ajouté dans le bain de dépôt de caution d'améliorer la qualité de dépôt.

IV.3 Conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages de Ni-P

IV.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre cas pour l'élaboration des alliages électrolytiques de Ni-P est représenté sur la figure IV.15.

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

- ❖ Un potentiostat / galvanostat de type PARSTAT 2253.
- ❖ 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 l'annexe.
- ❖ Une cellule d'électrolyte, contient de 150 ml de solution, dans laquelle trempe en parallèle les 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).
 - Un électrode de référence au calomel à KCl saturé, $E_0 = 244 \text{ mV}$.
 - Un PH-mètre et un thermomètre permettant l'évolution du PH et de la température de la solution à chaque instant.

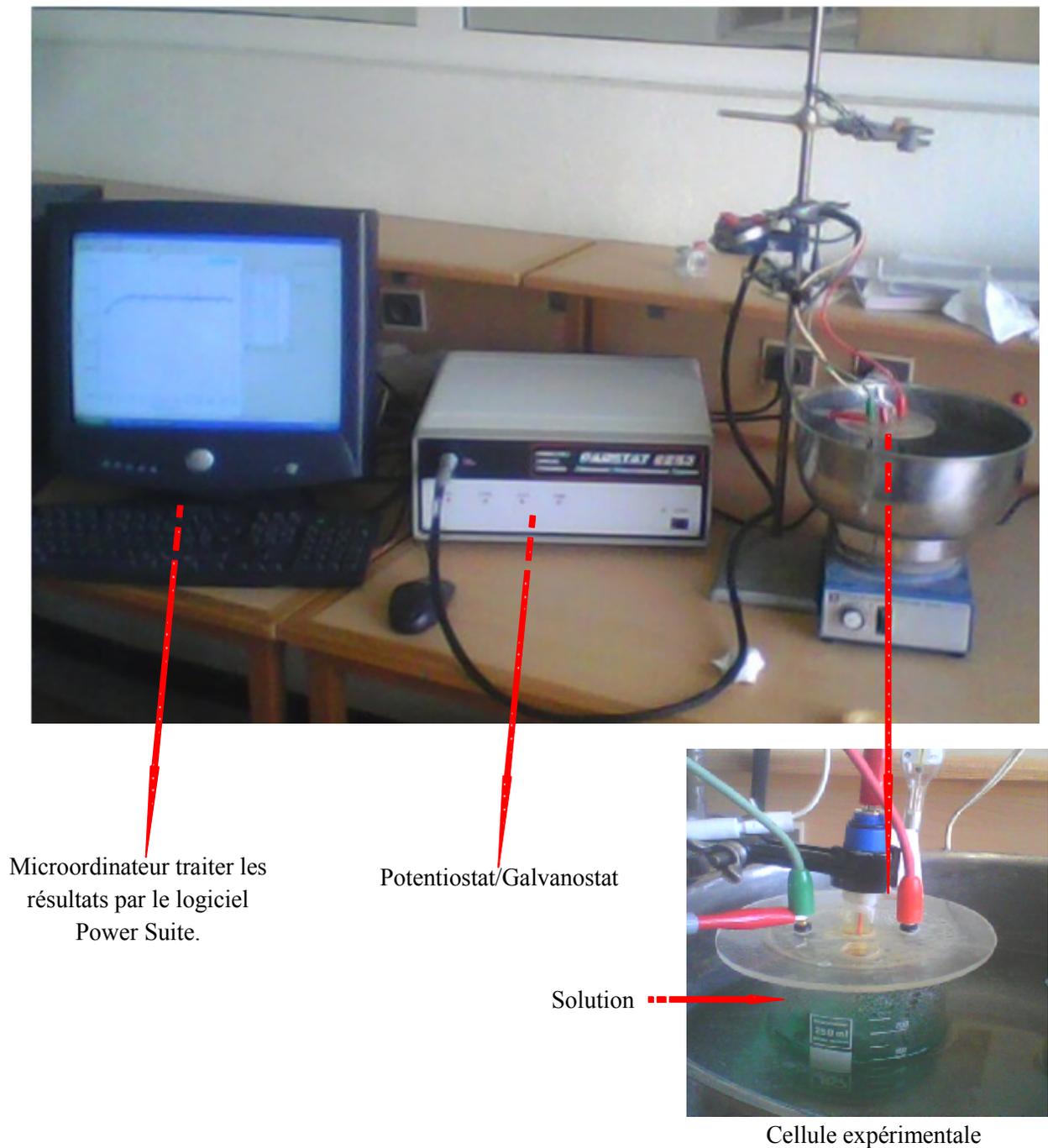


Figure IV.15: Dispositif expérimental.

IV.3.2 Conditions d'élaboration

Les couches minces de Ni-P ont été élaborées sans agitation magnétique du bain d'électrodéposition. Le pH est maintenu à entre 3 et 4 par la présence d'acide borique (0.005M) qui stabilise la concentration en hydrogène. Les dépôts sont réalisés par chronoampérométrie en mode potentiostatique dans le but de suivre l'évolution du courant traversant le système en fonction du temps de dépôt lorsqu'une différence de potentiel (ddp)

est appliquée aux bornes d'un système électrochimique. Donc l'évolution de la topographie et de la morphologie des couches de Ni-P sur un même substrat de dépôt (substrat de cuivre) afin de mettre en évidence les effets des différents paramètres physiques (t , E ...ect) sur les propriétés structurales et morphologiques de ces couches minces de Ni-P.

Les couches minces de Ni-P ont été préparées par électrodéposition galvanostatique [model PARSAT 2253]. Une cellule à 3 électrodes, ont été utilisées pour l'électrodéposition, les substrats de cuivre (Cu) ont été utilisés comme électrodes de travail, l'électrode auxiliaires et l'électrode de référence sont on nickel et électrode au calomel saturé (SCE), respectivement. Les substrats à été poli mécaniquement avec des papiers abrasifs (P600, P1500, P2000, P2500) et traité chimiquement avant le dépôt. Après ces étapes de prétraitement, les substrats ont été nettoyés dans l'acétone puis rincés à l'eau distillée. La distance entre l'anode et le cathode a maintenu à 4 cm d'assurer l'uniformité de dépôt.

Le choix des potentiels de dépôt pour l'élaboration des couches minces de Ni-P par chronoampérométrie s'est fait à partir d'expériences de voltamétrie cyclique avec les substrats comme électrodes de travail. à PH constant, cette gamme de potentiels va de -1.2V à +1.0 V/ECS (*ECS* : électrode au calomel saturé) car, au-delà, le dégagement d'hydrogène gazeux devient perceptible (apparition d'un deuxième pic de réduction sur la courbe de voltamétrie cyclique) et conduit à des dépôts pulvérulents. Ainsi, nous avons choisi des valeurs de potentiels de dépôt en mode potentiostatique dans la zone la plus cathodique par rapport au pic de changement de pente de la courbe de voltamétrie cyclique.

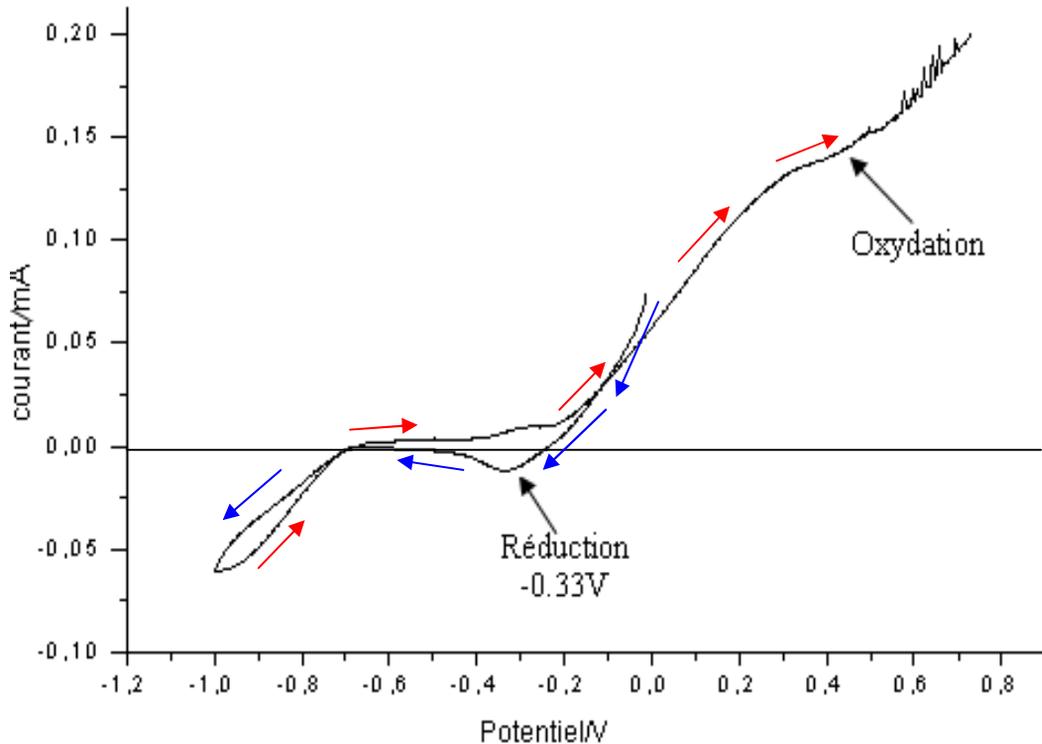


Figure IV.16: voltamétrie cyclique des alliages électrolytiques de Ni-P.

À la synthèse de diffraction des rayons X [Model X'Pert PRO, PANalytical], en utilisant le rayonnement $Cu_{K\alpha}$ de $\lambda = 0.15418$ nm. Pour identifier les structures cristallines des couches minces. et en utilise un microscope électronique à balayage pour effectuer les analyse et les compositions morphologiques du surface.

IV.3.3 Elaboration des alliages électrolytiques de Ni-P par techniques différentes:

Nous avons élaboré des alliages de Ni-P, en utilisant la technique électrochimique appelée Chronoampérométrie.

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

- Temps d'électrodéposition.
- Potentiel imposé.

En premier lieu, nous avons d'abord utilisé la technique de Chronoampérométrie. 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 électrolytiques de Ni-P.
- 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.

A l'aide du logiciel PowerSUITE, nous avons utilisé la technique de Chronoampérométrie, 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 IV.1.

Surface immergée	1.00 cm²
Potentiel imposé	-1.1V, -1.0V, -0.9V, -0.8V et -0.7V
Temps d'expérience	600s et 1200s

Tableau IV.1 : Données expérimentales utilisées.

La première étape de ce travail consiste d'abord à obtenir des résultats qui soient conformes avec les données théoriques présentées dans le 3^{ème} chapitre d'une part et avec celles de la littérature d'autre part.

Au cours de nos expériences, effectuées avec un potentiel constant pour obtenir un alliage de Ni-P. Nous avons suivis l'évolution du courant en fonction du temps (10mn et 20mn). Cette évolution, est représentée sur la figure IV.17. Le temps utilisé ici est en relation avec les données de la littérature [33].

La méthode électrochimique généralement utilisée pour l'élaboration de couches minces est la chronoampérométrie (potentiostatique) car elle permet d'étudier avec plus de finesse les différents processus impliqués dans la croissance des couches, comme la nucléation et la diffusion en outre, elle est précédée d'une expérience de voltamétrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer.

L'étude électrochimique précédente menée par voltamétrie cyclique nous a permis de choisir les différents potentiels applicables à l'électrode de cuivre pour l'électrodéposition du Ni-P.

Pour cette technique, nous avons choisi cinq valeurs de potentiel indépendant à savoir : -1.10V, -1.00 V, -0.90 V, -0.80V et -0.70V/ECS.

Notons aussi que toutes les expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires qu'en voltamétrie cyclique. La solution est composée selon les durées des dépôts sont fixées à 10 minutes pour les cinq manipulations pour les premières et à 20 minutes pour les autres cinq manipulations, et les réponses en courant-temps sont enregistrées dans les figures (IV.17) et (IV.18).

On observe sur l'ensemble des chronoampérogrammes que le courant commence par une valeur cathodique très intense (un pic de courant capacitif) qui correspond à la charge de la double couche, puis croît et atteint un maximum. Ceci se traduit par l'augmentation du nombre des germes et la croissance individuelle de chaque germe (la germination et la croissance des grains de Ni-P sur la surface du substrat de cuivre).

A partir de là, on remarque une diminution de la densité de courant pendant quelques secondes qui se stabilise après une vingtaine de secondes qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell (II.1.2). Il est à noter que le saut de courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase.

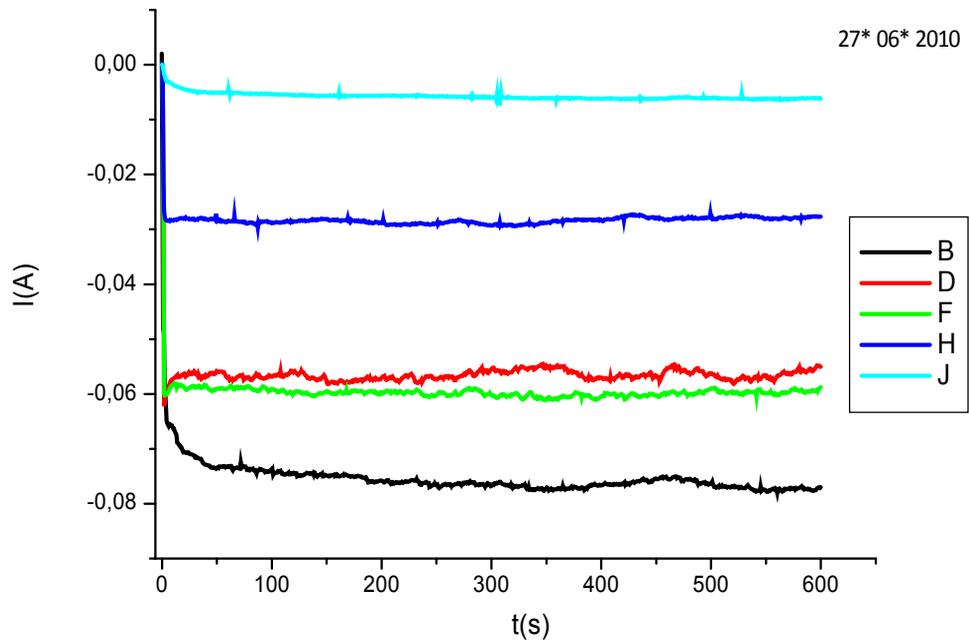


Figure IV.17 : Evolution du courant avec le temps pour un alliage de Ni.P., pour $t=600s$ et potentiel impose est égal à : **B**(-1.1V), **D**(-1.0V), **F**(-0.9V), **H**(-0.8V), **J**(-0.7V),

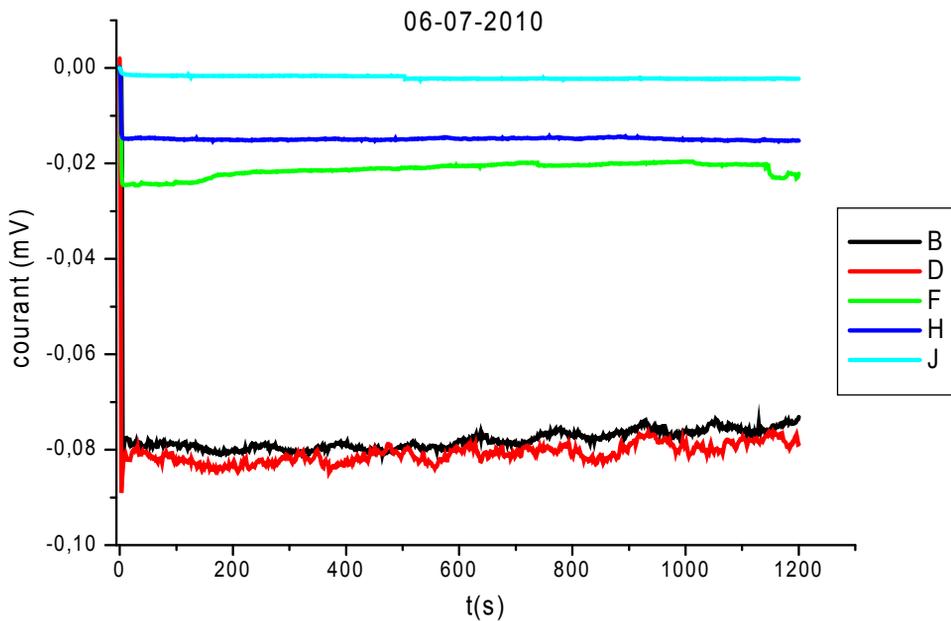


Figure IV.18 : Evolution du courant avec le temps pour un alliage de Ni.P., pour $t=1200s$ et potentiel impose est égal à : **B**(-1.1V), **D**(-1.0V), **F**(-0.9V), **H**(-0.8V), **J**(-0.7V),

Après la phase de germination, les courants transitoires convergent vers des courants limites de diffusion, ces limites se manifestent dans les courbes par des paliers qui n'apparaissent que lorsque l'étape de diffusion sera déterminante dans le processus de dépôts. Autrement dit, l'atténuation du courant de transition après un certain temps s'explique par la naissance des zones de diffusion qui vont coaliser.

Les résultats obtenus montrent que l'élaboration des alliages de Ni-P dépend essentiellement de conditions expérimentales et du substrat utilisé, on observe que le courant est augmenté lorsque le potentiel imposé est augmenté, et le dépôt obtenu est de bonne qualité et d'une couleur d'argent. Bien que les conditions utilisées soient très proches de celles données dans la littérature.

D'après les chronoampérogrammes obtenus pour différents temps d'électrodéposition, on peut dire que pour les résultats obtenus par la diffraction des rayons X dans le temps de 10 mn est de meilleures qualités que celle de 20 mn.

IV.3.4 Structure cristalline des couches minces de Ni-P

Le dépôt réalisé par chronoampérométrie a été étudié par diffraction des rayons X. Le diffractogramme X est montré sur la figure IV.19 Ce spectre a été réalisé avec des rayons X de longueur d'onde $\lambda (K_{\alpha} Cu) = 1,5428 \text{ \AA}$.

T. Mahalingam et M. Raja, nous indiquent que les couches minces de Ni-P élaborées par chronoampérométrie présentent la même structure cubique à face centrées (cfc), si la concentration de Sodium hypophosphite est inférieure de 0.15M.

Les différentes valeurs des angles de diffraction (2θ) sont alors converties en distances interréticulaires à l'aide de la formule :

$$d_{hkl} = n\lambda / 2 \sin(\theta_{hkl})$$

La liste des distances interréticulaires est alors comparée aux bases de données sur les matériaux (Fiches ASTM). Les pics de diffraction observés correspondent bien à la structure des couches minces de Ni-P, on utilise la formule suivante pour calculer le paramètre de maille a de la structure :

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$$

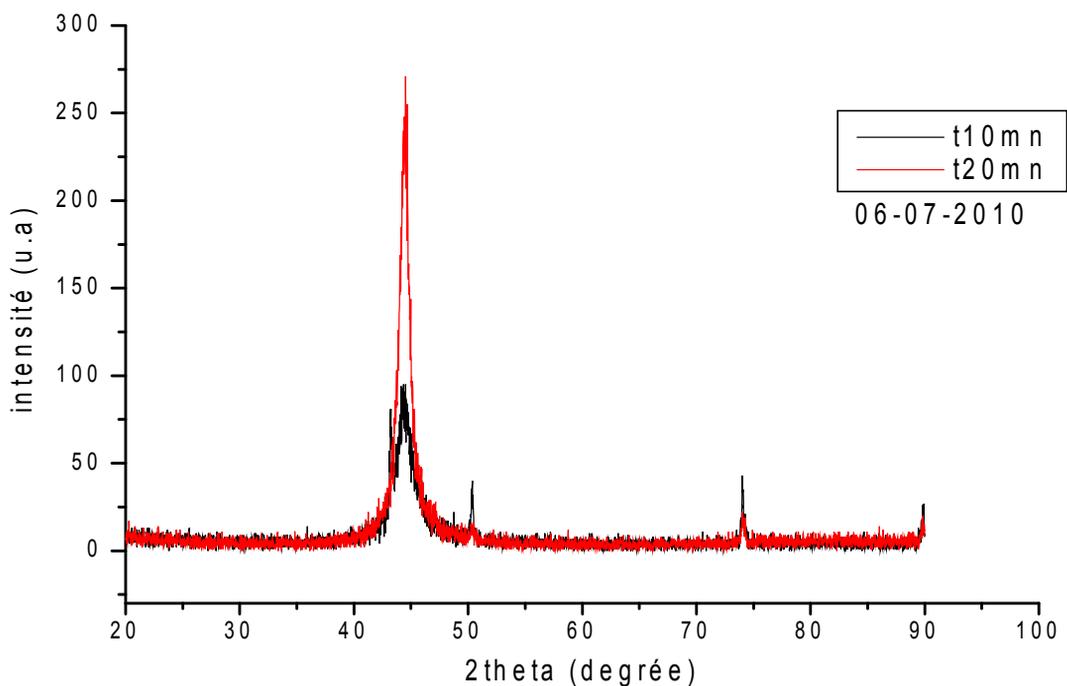
Les différentes valeurs du paramètre de maille cubique a sont calculées en fonction de d_{hkl} .

Les pics de diffraction des rayons X des couches minces de Ni-P déposés à 0.1M de $NaPH_2O_2$ et à différent potentiels imposés, sont indiqués sur la figure (IV.19).

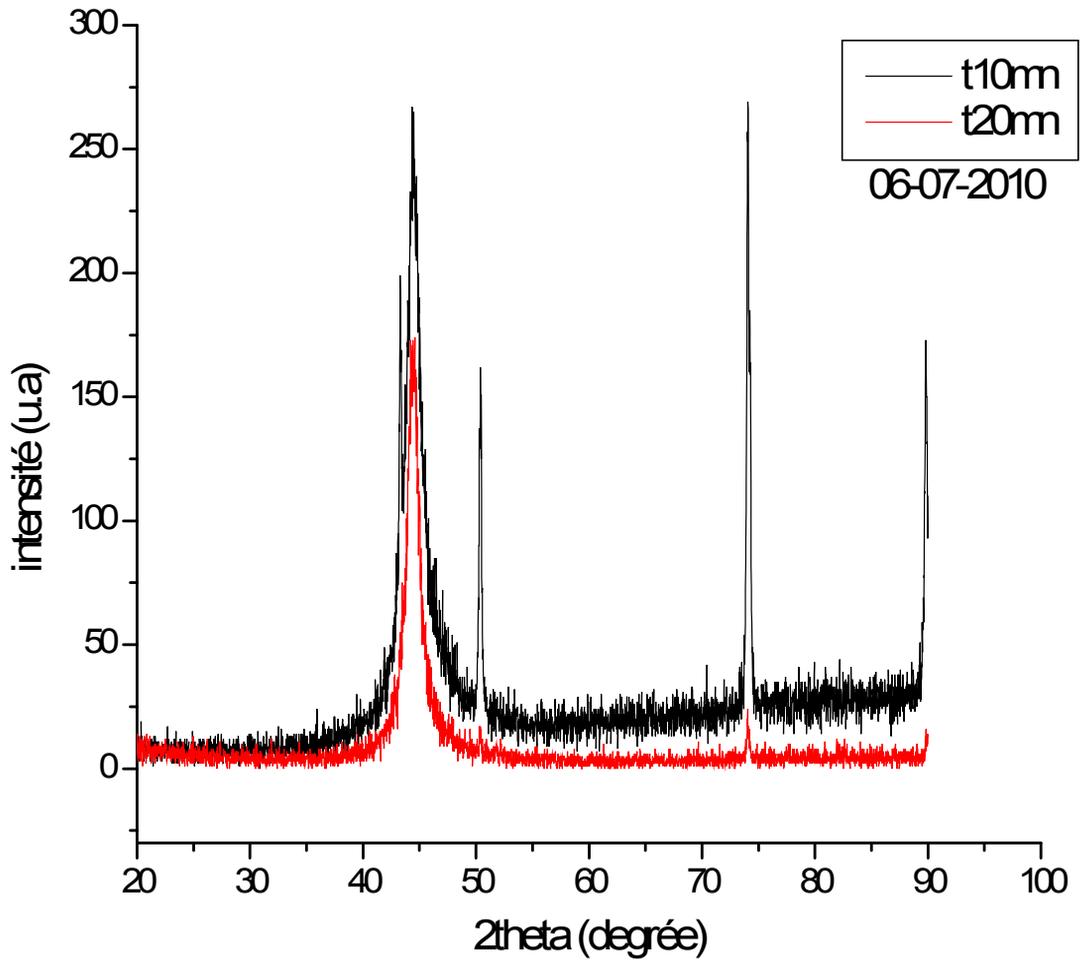
Grâce à notre comparaison des différents résultats obtenus par l'application de la diffraction des rayons X à divers échantillons, nous avons remarqué qu'il nous a paru un seul pic à $2\theta = 44,70^\circ$ dans chacun de la courbe (a) et (b), ne nous montre pas le reste des pics. Le contraire de ce qu'il apparaît à littérature, les alliages de Ni-P électrolytique dans une solution contenant 0.1M de Sodium hypophosphite prend la structure cristalline à trois sommets du Nickel (111), (200) et (220), afin de vérifier à l'un de ces facteurs, y compris:

- L'intensité des rayons X.
- La couche est très mince.
- La qualité de substrat.

Dans notre cas les alliages de Ni-P électrolytique dans une solution contenant 0.1M de $NaPH_2O_2$ prend la structure amorphe.



(a)



(b)

Figure IV.19: Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-P élaborées par chronoampérométrie à potentiel imposé est égal à : **a)** $E = -1.1 V$, **b)** $E = -1.0 V$,

T. Mahalingam, M. Raja, S, indiquent que les alliages de Ni-P déposés au-dessus de 0.15M de $NaPH_2O_2$ sont des amorphes, figure IV.20[33].

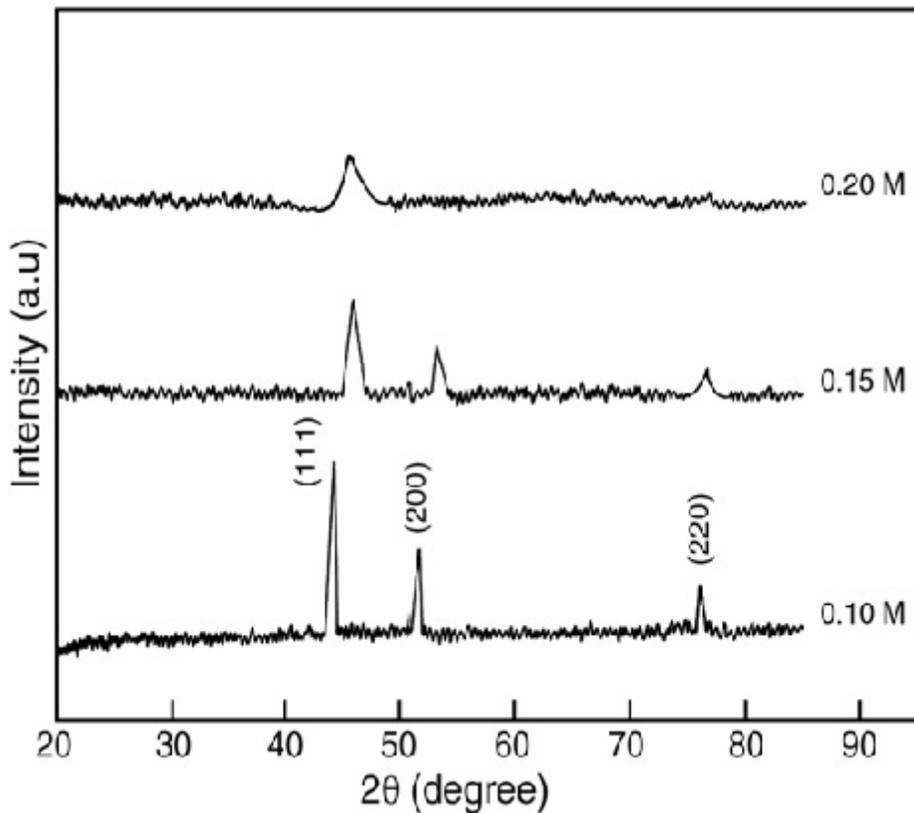
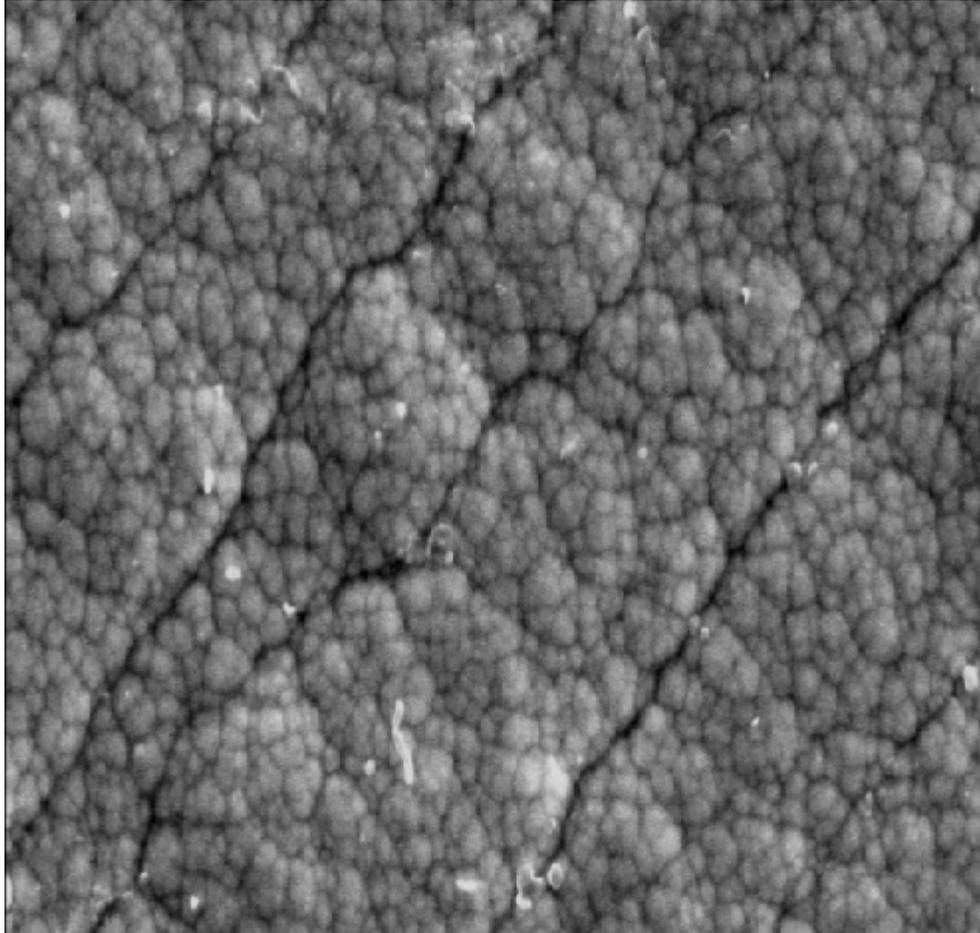


Figure IV.20: Spectres de diffraction des rayons X des couches de Ni-P déposés à divers concentrations de $NaPH_2O_2$ [33].

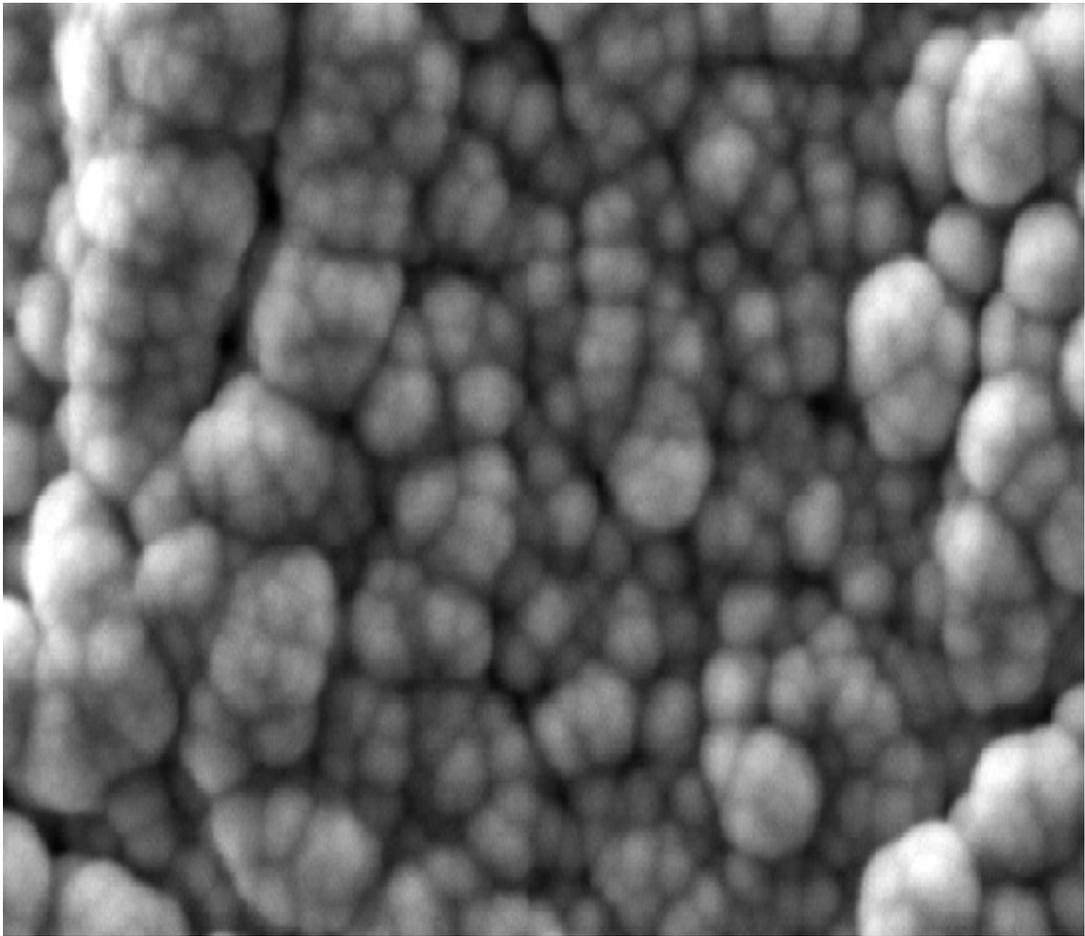
IV.3.5 La morphologie

La figure IV.21 montre les différentes morphologies obtenues par le microscope électronique à balayage des couches électrolytiques de Ni-P élaborées par chronoampérométrie sur les substrats de cuivre. On remarque que la morphologie évolue différemment selon la concentration de $NaPH_2O_2$ (0.10M, 0.15M et 0.25M). Pour un film déposé à une concentration de 0.1M et 0.15M de $NaPH_2O_2$ est indiquée dans la figure (IV.21.b), la morphologie de la surface se trouve à faible homogénéité avec des fissures, des grains de forme sphérique. La taille moyenne des grains est comprise entre 0.2 μ m et 0.3 μ m [33]. L'image obtenue par littérature d'un film mince de Ni-P déposé à une concentration de 0.25M de $NaPH_2O_2$ est présentée dans la figure (IV.21.d) la morphologie de la surface être composée de grands nœuds de type de structure des matériaux amorphes. Comme la concentration de $NaPH_2O_2$ a été augmentée à 0.25M la taille de grains est aussi augmentée. Les petites cristallites sont regroupées en nœuds plus grands avec une taille moyenne entre 0.75 μ m et 1.00 μ m. Les

résultats de DRX indiquent que les alliages électrolytiques de Ni-P déposés à 0.25M de $NaPH_2O_2$ son amorphes.



(a)



(b)

Figure IV.21: Image obtenue par microscopie électronique à balayage des couches de Ni-P
(a) côté surface à une concentration de 0.10M de $NaPH_2O_2$, (b) côté surface à une
concentration de 0.15M de $NaPH_2O_2$.

IV.3.6 Mesure d'épaisseur

Une couche mince (*thin film*) est un revêtement dont l'épaisseur peut varier de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres. Ces revêtements modifient les propriétés du substrat sur lesquels ils sont déposés. Ils sont principalement utilisés :

- dans la fabrication de composés électroniques, cellules photovoltaïque : pour leurs propriétés isolantes ou conductrices ;

- dans la fabrication des outils coupants : propriétés mécaniques, de résistance à l'usure, à la corrosion, barrière thermique ;
- pour leur propriétés optiques : revêtement décoratif ou anti-reflet.

La mesure d'épaisseur des couches minces (*coating thickness measurement* en anglais) est une discipline très utile de la science des matériaux. La mesure d'épaisseur de revêtements est donc une discipline à part entière, avec ses particularités et ses contraintes. La plupart des méthodes que l'on utilise sont elles aussi bien spécifiques. Si l'on s'intéresse uniquement aux méthodes non destructives, on trouve ainsi des techniques magnétiques (basées notamment sur l'induction magnétique et les courants de Foucault), des méthodes ultrasonore, optique, et même spectrométriques (telles que la fluorescence X). Parmi les méthodes permettant cette détermination, on trouve la double pesée qui donne l'épaisseur e en fonction de la masse déposée Δm selon la relation:

$$e = \Delta m / S\rho$$

Où S et ρ sont respectivement la surface et la masse volumique de la couche mince étudiée.

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

m_1 : la masse avant le dépôt.

m_2 : la masse après le dépôt.

$$\rho = \rho_{Ni} (m_{Ni} / \Delta m) + \rho_P (m_P / \Delta m) + \rho_O (m_O / \Delta m)$$

Dans notre cas la composition chimique est de:

82-87 at.%Ni, 8.6-12 at.%P, 2-6 at.%O.

Dans notre travail, nous pouvons savoir quand nous avons stratifiés ou non cette relation dans le domaine de couches minces. Et comparer les résultats obtenus par l'application de cette relation (utilisé dans plusieurs protocoles d'obtention du diplôme) avec les résultats expérimentaux obtenus par l'application du microscope électronique à balayage, les résultats ont été comme suit:

Composition	ρ (g/cm ³)	Δm (g)	S (cm ²)	e (μm)
Ni ₈₆ P ₁₄	7.9088	0.001	0.64	1.97564
Ni ₈₇ P ₁₃	7.9796	0.001	0.64	1.95811
Ni ₈₈ P ₁₂	8.0504	0.001	0.64	1.94089
Ni ₈₄ P ₁₂ O ₄	7.7516	0.001	0.64	2.01571
Ni ₈₅ P ₁₀ O ₅	7.8185	0.001	0.64	1.99846
Ni ₈₆ P ₈ O ₆	7.8854	0.001	0.64	1.98151

On observe que les résultants obtenus sont :

- Indépendants de la composition de l'alliage de Ni-P.
- Indépendant du temps du dépôt.
- L'épaisseur est de l'ordre de 2 μm .
- Ce résultat est bien loin des résultats expérimentaux obtenus par MEB (650 - 880 μm).
- Par conséquent cette méthode entachée d'erreurs et ne peut être utilisée dans le cas des couches minces métalliques.

Conclusion

L'électrodéposition des alliages électrolytique de Ni-P par la chronoampérométrie examiner la dépendance de la structure, la composition, propriété électrique et morphologique à différents concentration de phosphore. Les propriétés des alliages de Ni-P ont été fortement influencées par la concentration de $NaPH_2O_2$. Les études de voltamétrie cyclique ont indiqué la variation de la polarisation interfaciale au différent contenu de phosphore dans le bain de solution.

Aux concentrations de Sodium hypophosphite ($NaPH_2O_2$) est égal à 0.1M on observe une structure amorphe à mesure que le contenu de Sodium hypophosphite dans le dépôt est augmenté. Les études de MEB (microscope électronique à balayage) des alliages de Ni-P indiquent une augmentation de la taille de grains avec une augmentation de la concentration NaH_2PO_2 du bain de dépôt.

Dans notre cas la composition chimique est de: 82-87 at.%Ni, 8.6-12 at.%P, 2-6 at.%O. Et les résultats expérimentaux obtenus par un microscope électronique à balayage ont montré que l'épaisseur varie entre 650 μm jusqu'à environ 880 μm .

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de magister, consiste à étudier les conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$ par voie électrochimique.

L'objectif de notre travail était d'établir une corrélation entre la morphologie, la structure et les différents paramètres de dépôt tels que le temps d'électrodéposition, le potentiel imposé, en étudiant les courbes chronoampérométriques des couches de Ni-P sur substrats de cuivre.

Ce travail est structuré de la manière qui suit :

- Après avoir présenté, certaines propriétés physicochimiques des couches électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$, 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 $Ni_{100-x}P_x$, constitués de composants le premier est un métal et le deuxième c'est un métalloïde. il a donc fallu rappeler aussi certaines techniques électrochimiques utilisant la variation du courant et du potentiel.
- 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 cyclique.

Les résultats obtenus montrent que l'élaboration des alliages de Ni-P dépend essentiellement de conditions expérimentales et du substrat utilisé, on observe que le courant est augmenté lorsque le potentiel imposé est augmenté, et le dépôt obtenu est de bonne qualité. Bien que les conditions utilisées soient très proches de celles données dans la littérature. D'après les chronoampérogrammes obtenus pour différents temps d'électrodéposition, on peut dire que

pour les résultats obtenus par la diffraction des rayons X dans le temps de 10 mn est de meilleures qualités que celle de 20 mn.

L'alliage de Ni-P électrolytique dans une solution contenant 0.1M de NaPH_2O_2 prend la structure amorphe. Les résultats expérimentaux obtenus par un microscope électronique à balayage ont montré que l'épaisseur varie entre 650 μm jusqu'à environ 880 μm .

Les observations par MEB montrent que les dépôts des alliages de Ni-P indiquent une augmentation de taille de grains avec une augmentation de la concentration de Sodium hypophosphite.

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, potentiel imposés...etc); Il serait intéressant d'examiner leurs effets.
- Caractérisations électrique et magnétique.
- Etude de la structure et de l'état de surface (microscopie et diffraction).

Bibliographie

Bibliographie

- [1]- Maurice G, Jean-Paul I, « 8. Physique des matériaux », traité des matériaux, presses polytechniques et universitaires romandes ; 1997.
- [2]- Daamouche M, thèse de magister, « mise en point d'une technique d'élaboration des couches minces métalliques par voie électrochimique » ; 2008.
- [3]- Elisabeth A, Pascal B, Alexandre D, Romuald F, Sébastien J, Olivier W, Axe " Génie des Procédés", Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, « Méthodes d'analyse des composites amorphes ».
- [4]- Florence C, « Structure de la Matière », CHI110, Niveau L1 ; 2008.
- [5]- A Saidane, « introduction à la structure cristalline et énergétique des semiconducteurs », Tome 1, O.P.U (Alger) ; 1993.
- [6]- Jean B, technique de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M50 « alliages métalliques amorphes », Traité Matériaux métalliques ; 1994.
- [7]- CHEN (H.S.). – Rep. Prog. Phys. 354 ; 1980.
- [8]- R. COLIN, Le procédé industriel de nickelage chimique Kanigen, Galvano Organo, volume 740 ; 1976.
- [9]- ETCHEVERRY Bernard, Thèse de doctorat, Adhérence mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite. Toulouse ; 2006.
- [10] - P. JOSSO, S. ALPERINE, Dépôts chimiques autocatalytiques de nickel pur, Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques M1566 ; 1990.
- [11]- P. Wibmann and H U. Finzel: Electrical Resistivity of Thin Metal Films, Springer Erlangen/Krefeld; 2007.
- [12]- T-J Coutts. Electrical Conduction in Thin Metal Films, Elsevier, Amsterdam; 1974.
- [13]- Mlle Salima M, Thèse de magister, « influence des paramètres physiques sur la conductivité électrique des couches minces métalliques » ; 2007.
- [14]- Gleiter, H., *Progr. Mater. Sci.*, 33: 224; 1989.
- [15]- Bakonyi, I., Toth-Kadar, E., Toth, J., Tarnoczi, T., et Cziraki, A., “*Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*”, p. 465, TMS, Warrendale ; 1996.
- [16]- Carl C. Koch. nanocrystalline materials: Processing, Properties and Potential Applications. New York, U.S.A ; 2002.
- [17]- Jean-Louis Crolet et Gérard Béranger. Techniques de l'Ingénieur , « Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages ». M 150, Traité Matériaux métalliques ; 1994.

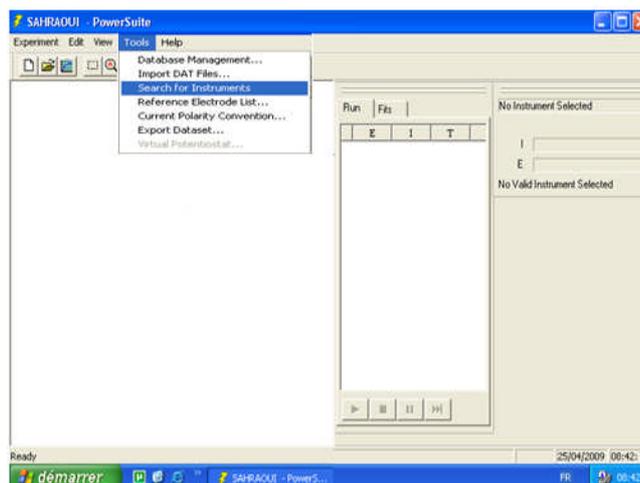
- [18]- Alfantazi, A. M., El-Sherik, A. M., et Erb, U., *Scripta Metall. Mater.*, 30 : 1245 ; 1994.
- [19]- Gong, W., Li, H., Zhao, Z., et Chen, J., *J. Appl. Phys.*, 69: 5119 ; 1991.
- [20]- Aus, M. J., Szpunar, B., El-Sherik, A. M., Erb, U., Palumbo, G., et Aust, K. T., *Scripta Metall. Mater.*, 27:1639 (1992)
- [21]- Daroczi, L., Beke, D. L., Posgay, G., et Kis-Varga, M., *Nanostr. Mat.*, 6: 981;1995.
- [22]- Aus, M. J., Cheung, C., Szpunar, B., Erb, U., et Szpunar, J. A., *J. Mater. Sci. Lett.*, 17:1949; 1998.
- [23]- Szpunar, B., Aus, M. J., Cheung, C., Erb, U., Palumbo, G., et Szpunar, J. A., *J. Magn. Magn. Mat.*, 187: 325 ; 1998.
- [24]- M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, « Les Nanosciences : 2. Nanomatériaux et nanochimie », édition. Belin; 2006.
- [25]- Cynthia G. -ZOSKI, Handbook of electrochemistry, First edition, Elsevier; 2007.
- [26]- Jean Philibert, « diffusion et transport de matière dans les solides », monographies de physique ; 2005.
- [27]- Rabah L, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne « Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effets sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer » ; 1992.
- [28]- Abdelouahad CHALA, « Corrosion et protection »; Ouvrage pédagogique ; 2006.
- [29]- Joseph Wang, Analytical electrochemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc; 2006.
- [30]- D.R. Browning, avec la collaboration de W.H. Lee, G.J. Hills et J.Broadhead « Méthodes électrochimiques d'analyse », Masson & Cie; 1972.
- [31]- Allen J. BARD, Lary R. FAULKNER, « électrochimie ; principes, méthodes et applications »; Masson; 1983.
- [31]- Christian Janot, Bernhard Ilschner, « Matériaux émergentes», presses polytechniques et universitaires romandes ; 2001.
- [32]- Stéphanie LIEBUS, Thèse doctorat, université DE LIMOGES ; 4 Novembre 2003.
- [33]- T. Mahalingam, M Raja, « Electrochemical deposition and characterisation of Ni-P alloy thin films», *Materials characterization* 58 (2007) 800-804.

Annexes

Description des différentes fonctions du logiciel PowerSUITE

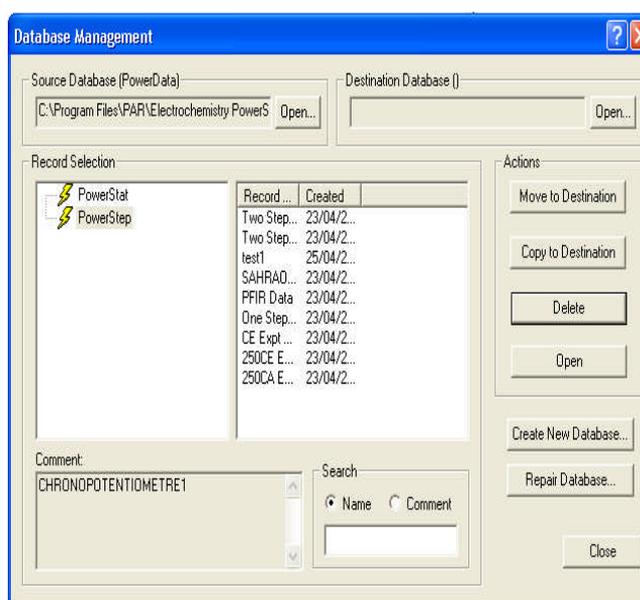
Connections avec le potentiostat :

Après avoir suivi les instructions pour l'installation du module Concerné (PowerCV, PowerSTEP, PowerPULSE, PowerCORR ou PowerSINE), on démarre le logiciel, le potentiostat et allumés la machine. De la page blanche affichée, on clique sur « **Tools** » puis « **Search for instrument** » afin de vérifier la communication avec le potentiostat.



Gestion des bases de données et transfert :

PowerSUITE gère des bases de données (compatibles avec Access) dans lesquelles nous stockerons nos fichiers de données, incluant les paramètres expérimentaux et les points de mesures.

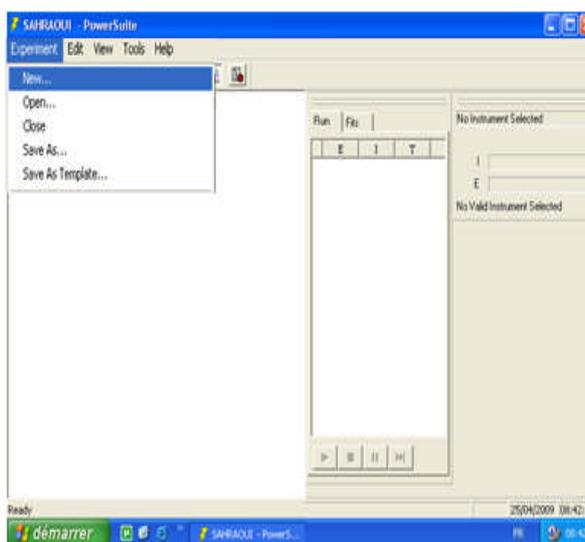


Le logiciel à l'installation crée une base de données par défaut nommée « **Powerdata** ». Dans « **Tools** » l'outil « **Database Management** » permet de visualiser et de structurer ses

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 source sélectionnée à droite de la fenêtre, classés par module des techniques utilisées (PowerCV, PowerSTEP, PowerPULSE, PowerCORR ou PowerSINE). On peut après une acquisition déplacer ses fichiers dans une autre base de données dite de destination (en dupliquant ou déplaçant avec les commandes « **move** » ou « **copy to** »).

Les bases de données permettent d'utiliser les fonctions de tri du « **Database Management** » par le contenu du commentaire (« **comments** ») des expériences ou par le nom des fichiers de données (« **record name data** »).

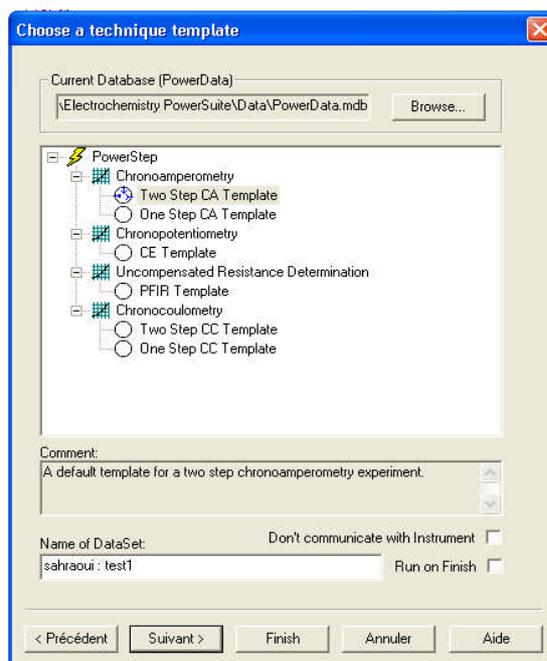
3°) Création d'un essai :



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

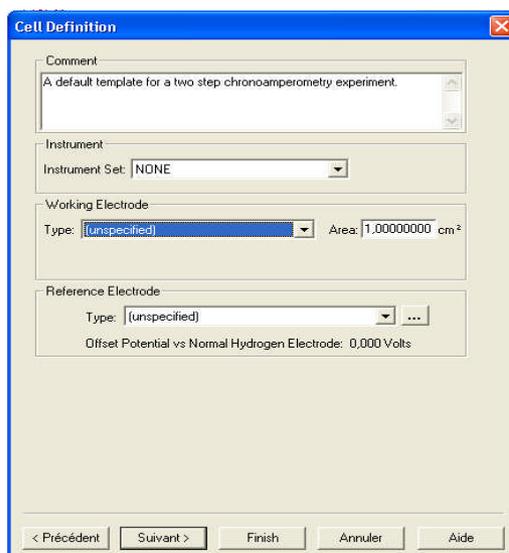
- L'une appelée « **New** » (page blanche) : elle sert à démarrer l'assistant de création de méthode.
- L'autre appelée « **Open** » : elle sert à ouvrir des données d'expérience déjà acquises.

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



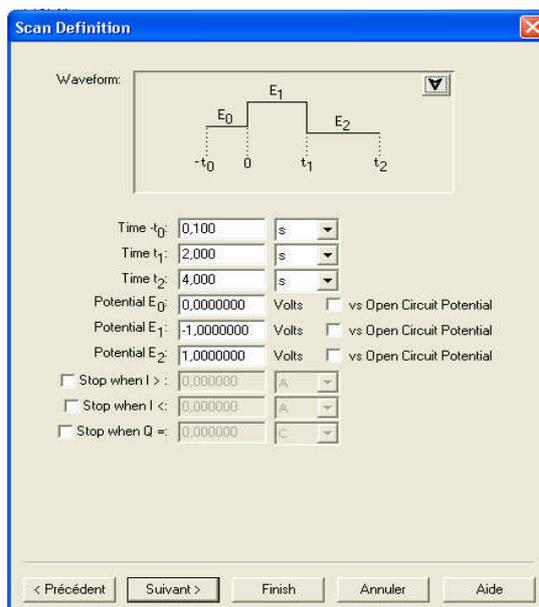
En haut, dans la fenêtre « **choix d'un modèle de technique** », on choisit d'abord la base de données dans laquelle nous allons stocker notre expérience, on clique sur « **Browse** » pour visualiser les différentes bases de données disponibles.

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 « **Comments** » 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 (25 caractères alphanumériques au maximum). Après la fenêtre précédente on visualisera d'autre fenêtre, dite ; fenêtre « **cell definition** ».

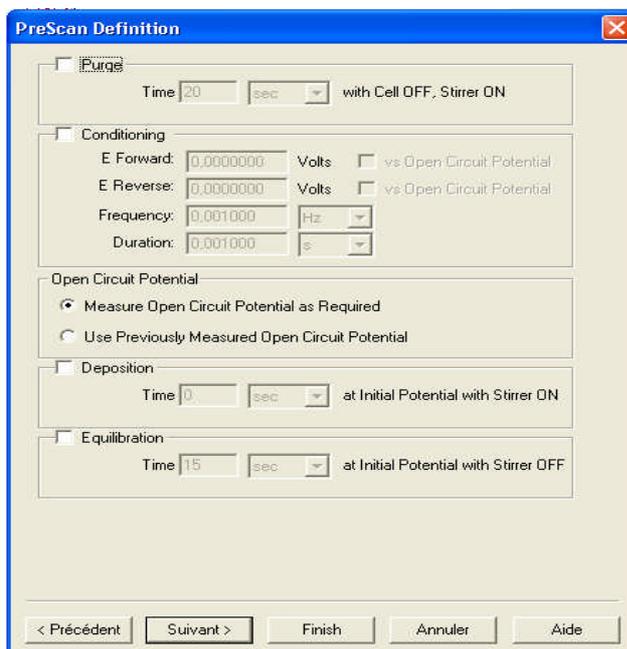


Cette fenêtre, Permet de décrire les conditions expérimentales de l'essai (« **Comment** »), ce qui est très important car vous pourrez effectuer des recherches de données acquises à partir de ce commentaire dans « **Database Management** ». Bien sûr, l'utilisateur peut introduire le type d'électrode 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.

La fenêtre « **Scan Definition** » suivante, permet de choisir les Paramètres de l'expérience : dépend de la technique choisie ; des paramètres par défaut sont toujours proposés.

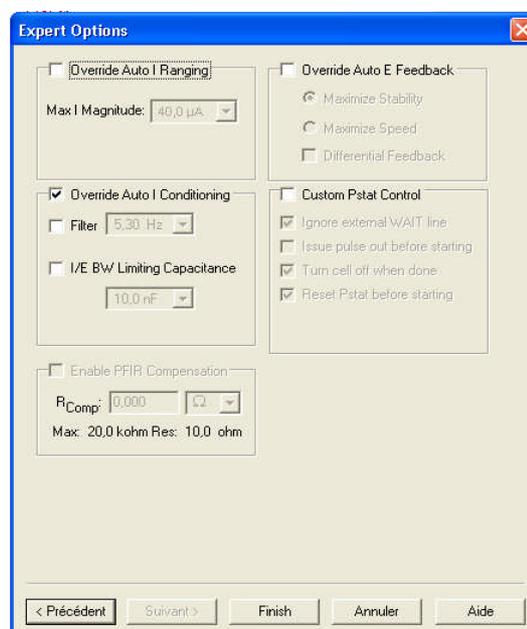


Fenêtre « **Prescan definition** », la figure suivante : elle donne la possibilité de la gestion des temps s'écoulant avant le commencement de l'expérience. Tous ces temps peuvent être annulés manuellement par le bouton « skip » du panneau de contrôle.



Le temps « **conditioning** » permet à l'utilisateur d'appliquer un pulse de conditionnement à l'électrode. PowerSUITE vérifiera que le cycle a été respecté et allongera éventuellement le temps si besoin. Si l'on ne souhaite qu'appliquer un potentiel unique, il suffit de donner la même valeur à « **E Forward** » et « **E Reverse** ».

La fenêtre « **Expert options** » : elle donne les options qui permettent d'accéder aux gammes de courant (automatique par défaut). Si on fixe une gamme de courant, (cocher la case « **override Auto I Ranging** ») on peut également introduire en bas à gauche une valeur de résistance pour la compensation de chute ohmique qui doit avoir été déterminée au préalable par la méthode « **Uncompensated Resistance determination** » présente dans les modules PowerCV, PowerSTEP et PowerPULSE.



- Le bloc « **Override Auto I conditionnig** » permet d'introduire, si la case est cochée des filtres de 5.3Hz ou 590Hz sur I et E (les PARStat 2253, 2263 et 2273 offrent six filtres de 500KHz à 5Hz). De plus, des filtres capacitifs pour limiter la bande passante sur la mesure de E et I sont disponibles en fonction du modèle de potentiostat connecté.
- Le bloc « **Override auto E feedback** » contrôle la bande passante des amplis de puissance du potentiostat en mesure et optimise en fonction de la technique utilisée le temps de montée du potentiostat pour appliquer un courant ou un potentiel: par défaut utiliser le mode « Maximize stability » pour éviter les oscillations.
- Le bloc « **Custom Pstat control** » doit avoir au moins deux fonctions sélectionnées (réinitialisation du pstat et commutation sur off de la cellule après l'expérience).

Dans PowerCV, dans ce bloc, la case « **sample auxiliary input** » permet de connecter un appareil externe envoyant son signal de mesure pendant l'expérience (microbalance à quartz, température, pH, spectrophotomètre ou sonomètre), le graphe de ce signal peut être visualisé en même temps qu'une voltamétrie cyclique (nécessite option98 pour 263A). Pour PowerSTEP cette case n'apparaît pas dans la liste mais est automatiquement active.

Une fois tous ces paramètres visualisé et/ou modifiés cliquer sur « finish » : le logiciel créera 4 graphes par défaut pour PowerSINE (Nyquist, Bode, Phase, Bode et phase) un graphe pour PowerCV (I vs E), un graphe pour PowerSTEP (I vs t), un graphe pour PowerCORR (Ecorr vs t, log (I) vs E, ou E vs I) et un graphe pour PowerPULSE (Delta I vs E ou E vs I).

Dans le bandeau du haut, aller à « **View** » et cocher « **Instrument Bar** » afin de visualiser les mesures de E et I, les actions du potentiostat et les messages durant l'expérience. Cette petite fenêtre peut être glissée en dessous du panneau de contrôle où se situe les boutons run, stop, skip, pause et reverse. (Figure de droite)

A droite de l'écran, sous l'onglet RUN, trois colonnes (E, I, T) pour Power CV, STEP, PULSE et CORR et une seule colonne (f) 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 (cf « **PreScan Definition** ») 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.

Avant de démarrer l'essai, il est possible de revisualiser l'ensemble des paramètres en cliquant sur l'icône la plus à droite du bandeau des raccourcis (« **Experiment Properties** »).

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 donner le nom que nous souhaitons à la méthode (25 caractères alphanumérique au 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 (les connections et la cellule doivent être prêtes bien sûr). 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 (Les modèles de technique par défaut n'étant pas protégés, il ne faut surtout pas les supprimer sous peine d'avoir à réinstaller le module concerné) 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. Notez 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.

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.

Propriétés des graphes :

PowerSUITE est une plateforme graphique très puissante. Après avoir créé une méthode avec l'assistant (sans l'avoir encore sauvegardée), dès que on clique sur « finish » le logiciel vous 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 PowerCV où il en figure un sixième (« **séries** »).

Séries : 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 4 graphes qui chacun comporteront 4 cycles.

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

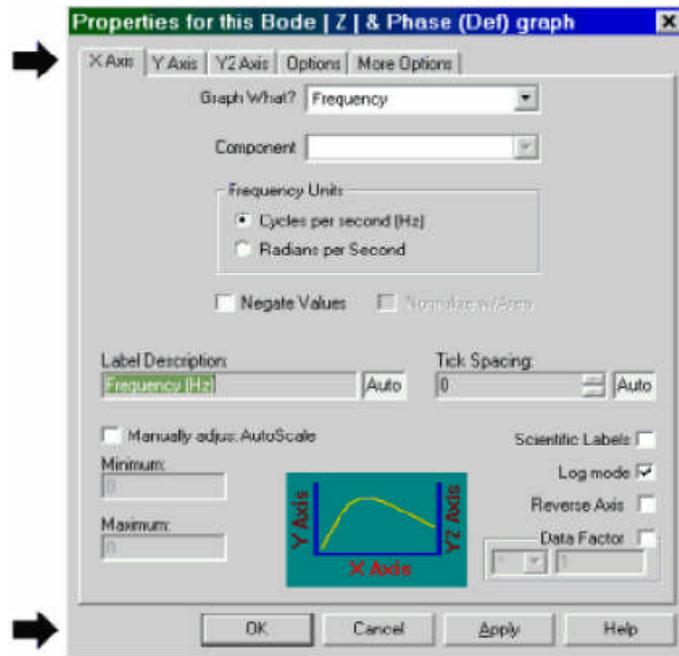
Xaxis : entité mesurée sur l'axe des abscisses : présélectionnée dans chaque modèle de graphe ; en cliquant sur l'onglet déroulant à côté de « **Graph what ?** » on peut choisir un autre paramètre mesuré (le contenu dépend bien sûr de la technique choisie). On peut choisir aussi le type d'électrode de référence par rapport à ENH pour faire un offset de potentiel lors de la

représentation (peut être fait après l'acquisition). «**Label description** » : en décochant le bouton « auto », on peut modifier (ou traduire) le texte de l'entité mesurée ainsi que l'unité.

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.

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.

Yaxis : 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^2), dépend de la valeur de surface introduite dans le « **Cell Definition** »

Y2Axis : double affichage sur une seule courbe.

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.

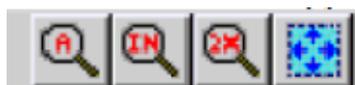
More Options » : pour introduire l'affichage de la légende (nom de l'essai concerné sur le graphe) sa couleur, sa taille, sa localisation.

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

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 au dessus du 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 : cliquer dessus puis cliquer sur le graphe en délimitant une zone (en appuyant toujours) et relâcher.

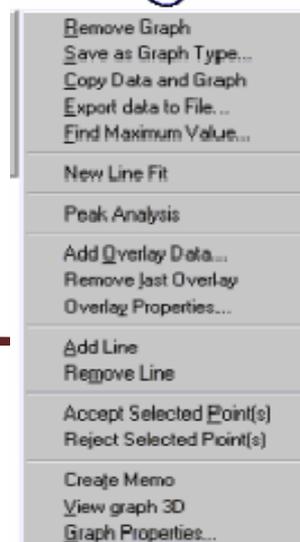
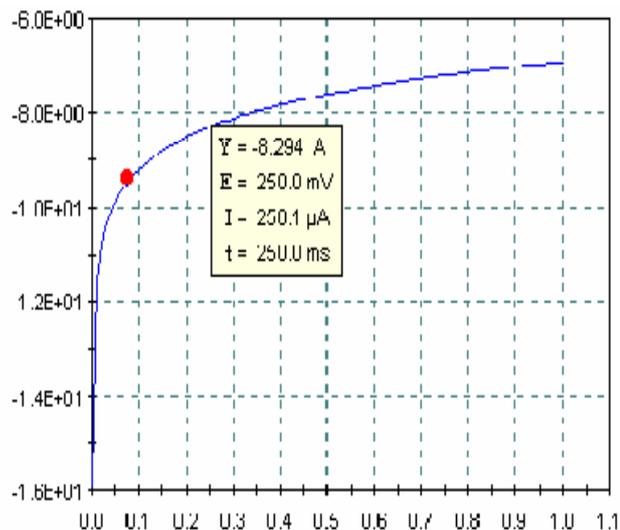
* la loupe avec **2X** correspond à la réduction par deux : cliquer dessus puis sur le graphe.

Avec la souris :

*Afficher un graphe, puis sélectionner avec la souris une zone ou la totalité du graphe : 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.

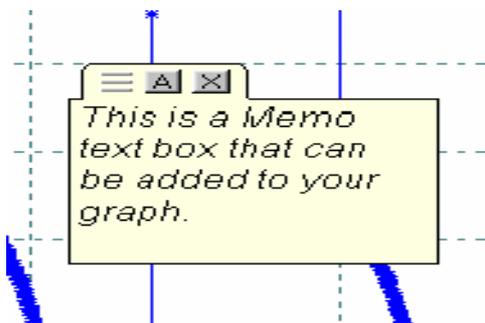
* « **Hover Box** » : positionner la souris sur le tracé n'importe où, ou sur un point : une fenêtre s'ouvre donnant les valeurs de E, I et t pour une CV, CA, CP et techniques de corrosion (plus Aux signal externe pour CP et CA) et Z (Re et Imag), fréquence, date, heure, capacité...

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

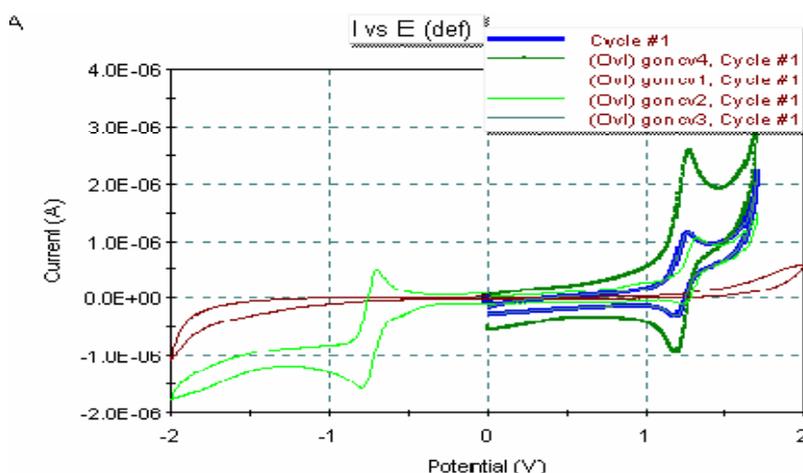


possibilité d'aller chercher un fichier de données dans une autre base de données si nécessaire.

On trouvera également :

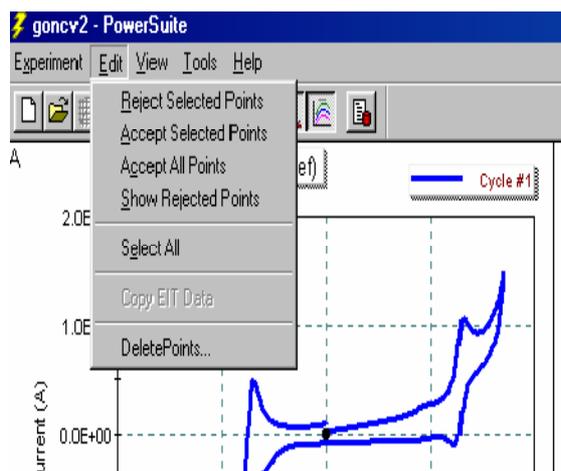


- « **Create Memo** » : permet de positionner sur le graphe une boîte (cliquer dans le rectangle jaune puis utiliser en haut à gauche en cliquant l'icône avec trois traits horizontaux en appuyant pour déplacer la fenêtre n'importe où sur le graphe) pour y introduire du texte. Dans le bandeau de cette petite fenêtre jaune se trouve l'icône A donnant l'accès aux polices, style, tailles du contenu ainsi que la croix de fermeture.
- « **Add line** » : permet d'ajouter une ligne pour monter un endroit du graphe avec le commentaire correspondant dans le mémo : pour déplacer la ligne cliquer sur les extrémités (petits carrés) puis glisser jusqu'à l'endroit désiré. (Plusieurs lignes peuvent être tracées)
- « **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 ; exemple sur un diagramme de Nyquist en impédance cela permet d'afficher ω_{max} .
- « **view graph 3D** » : uniquement avec graphe Nyquist : après superposition de courbes, cliquer sur le cube 3D affiché et glisser pour le faire tourner.



- « **Overlay properties** » : après avoir superposé des courbes, cette fonction permet de modifier le tracé des courbes superposées (couleur, trait, taille).

• « **Activate overlay** » : après avoir superposé des courbes, aller dans le menu « **View** » et sélectionner 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** ».

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

Analyse de pic, calculs, fit :

• La version 2.3 de PowerCV offre la possibilité d'avoir une analyse de pic complète de même pour PowerPULSE;

Pour cela sur un graphe en voltamétrie, sélectionner soit tout les points avec le curseur (ou faire dans le menu « **Edit** » puis « **Select all** ») faire un clic droit et sélectionner « **Peak analysis** ». Le résultat s'affiche en haut à droite de la fenêtre sous l'onglet « **Fits** » : on y trouve les informations.

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** ».

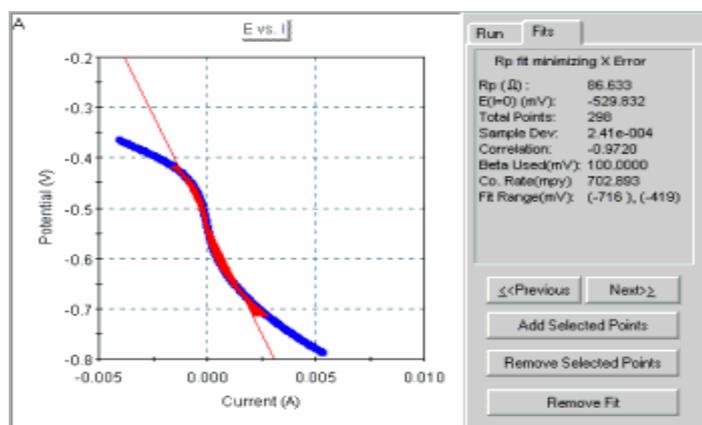
». On peut voir sur le graphe que l'intégration précédente se colore en rose. Par les boutons « Previous » et « Next » on peut visualiser les intégrations successives.

Dans l'aide du logiciel (dans le menu sélectionner « **Help** » puis « **User manual contents** ») une animation vous explique comment utiliser la fonction « Peak Analysis » ; pour y accéder, une fois dans l'aide, cliquer sur « **PowerCV** » puis sur la liste des commandes du clic droit « **Peak Analysis** ».

Après avoir créer un mémo sur le graphe, aller dans la fenêtre « **fit** », faire un clic droit dessus puis « **copy** » et coller dans la fenêtre du memo : cela permet d'avoir les informations essentielles à l'impression directement sur le graphe.

• Dans PowerCORR le module de corrosion, après avoir acquis une courbe en polarisation linéaire, on peut procéder aux calculs de résistance de polarisation (R_p), vitesse de corrosion (Co.rate), courant de corrosion (I_{corr}), nombre total de points utilisés, en sélectionnant dans le menu « **edit** » puis « **Select all** » et en faisant un clic droit et choisissant « **New Rp fit** ».

Le résultat s'affiche à droite de l'écran sous l'onglet « **fits** » (voir figure suivante). 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** ».

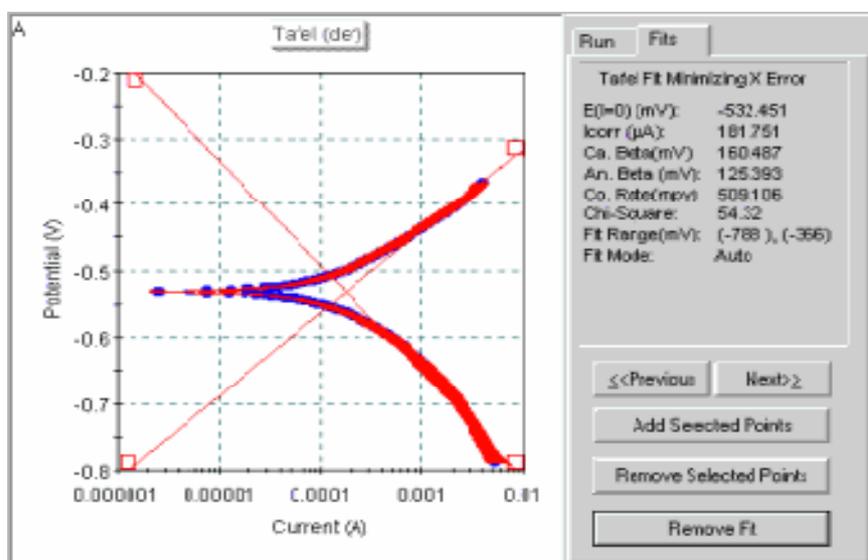


Pour supprimer un « **fit** » il suffit de cliquer sur le bouton « **Remove fit** » sous la fenêtre de résultats. pour modifier l'unité de la vitesse de corrosion, faire un clic droit sur la fenêtre de résultat et sélectionner « **mmpy** » (mm par an) ou « **mpy** » (m par an). Il est également possible de modifier les valeurs des coefficients Bêta Anodic et Bêta Cathodic choisis par défaut à 100mv dans cette fenêtre.

• Le calcul de la vitesse de corrosion ne sera effectué que si les valeurs de la surface de l'électrode (Area en cm^2), la densité du métal (density en g/l) et le poids équivalent

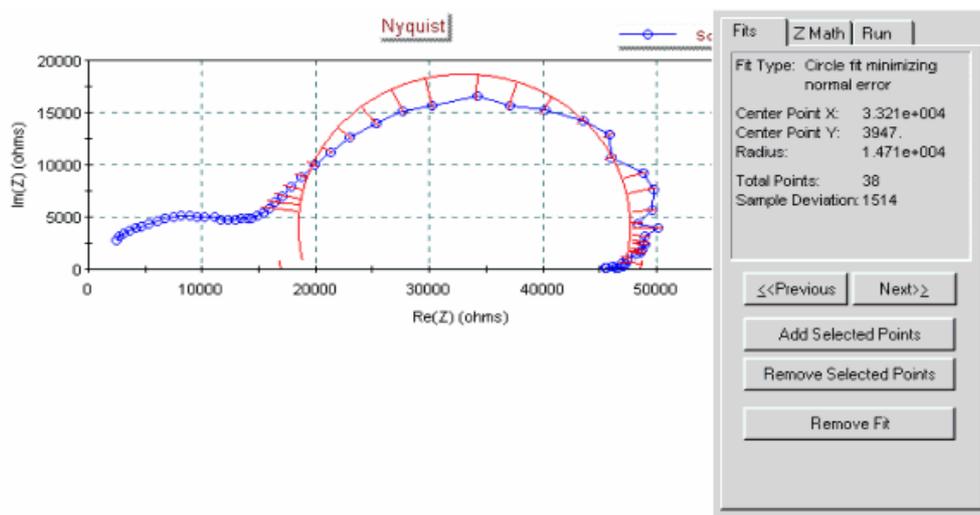
(Equivalent weight en g) sont renseignées dans la fenêtre « **Cell definition** ». Ils peuvent l'être après l'acquisition de la courbe en cliquant sur l'icône à droite dans le bandeau « **Experiment properties** ».

En ce qui concerne la méthode de Tafel, après l'acquisition de données, on peut effectuer les calculs selon les équations de Stern Geary ; pour cela, effectuer dans le menu « **edit** » puis « **select all** » et faire un clic droit sur le graphe acquis et sélectionner « **New tafel fit** » : le résultat apparaît dans la fenêtre sous l'onglet « **fit** » (voir figure ci bas) en donnant $E(0)$, I gamme de potentiel où l'on a effectué le fit ainsi que le type de fit : il sera dit automatique si l'on est passé par le calcul sur tout le graphe, mais il sera manuel si l'on déplace les droites bêta anodique et cathodique (rouges) à l'aide des deux petits carrés rouges aux extrêmes afin d'améliorer la valeur du χ^2 corr, les coefficients bêta anodique et cathodique, la vitesse de corrosion ($Co.rate$ si les valeurs ont été rentré), le χ^2 (coefficient donnant l'efficacité du calcul statistique), la



Une animation sur le déplacement des droites bêta dans l'aide du logiciel est disponible (« **help** » dans le menu puis « **User manual contents** ») en allant cliquer sur le lien de PowerCORR et en cliquant sur le lien « **New tafel fit** » dans les commandes du clic droit de la souris.

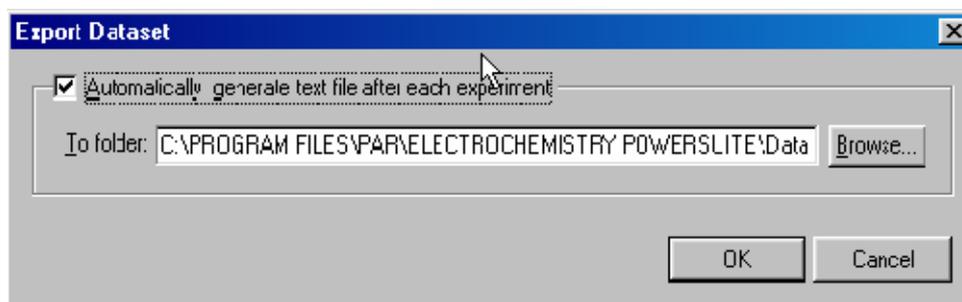
Dans PowerSINE, le module d'impédancemétrie, après l'acquisition de données, il est possible à partir du diagramme de Nyquist d'effectuer un « **circle fit** » afin de déterminer le diamètre du demi cercle donnant une indication de R_p . La procédure est la même que pour le « **Rp fit** » et le « **Tafel fit** » sous le clic droit de la souris après avoir sélectionné tous ou une partie des points.



Dans la partie droite de la fenêtre graphique au dessus de la liste des fréquences appliquées, il y a un onglet nommé « Z Math » : cet outil sert à ajouter ou retrancher en série ou en parallèle un ou des composants directement sur les graphes représentés ; +Z/-Z pour ceux en série et +Y/-Y pour ceux en parallèle.

Exportations de données et de graphes :

Exportation en texte : à partir d'un graphe, on peut exporter les points de celui-ci en mode texte : sur le graphe sélectionné, faire un clic droit et choisir « export data to file », préciser la location du fichier et son mode en mode .txt.



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, cliquer sur le menu « **Tools** » et sélectionner la fonction « **Export DataSet** ». Vous avez 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.

Exportation de la liste des points mesurés de la fenêtre du graphe : à partir d'un graphe, choisir 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).

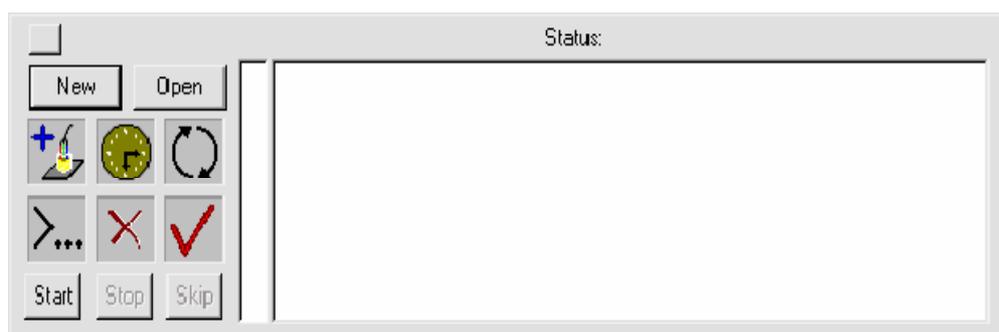
Exportation des points et du graphe : Cliquer sur un graphe et faire un clic droit et choisir la commande « **Export datas and graph** » puis faire un « **collage spécial** » sous Word ou Excel : coller le texte et /ou l'image.

Une fois les points et le graphe collés, revenir sur PowerSUITE et cliquer dans le bandeau sur l'icône des propriétés d'expérience et choisir le bouton « Copy » en bas à gauche.

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 avec sur la partie gauche un pavé de commandes composé d'icônes et de boutons de commandes.



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.

La sauvegarde de la procédure est automatique à partir du moment où le nom a été attribué avec « **New** » et validée par « **OK** ».

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.

Icônes de commandes : Elles servent à créer le contenu de la procédure : pour activer la commande il suffit de cliquer dessus et de faire un glisser-déposer sur la page blanche à droite sous l'information « **status** ».



Permet de choisir une technique déjà mémorisée, puis de définir dans quelle base de donnée le fichier acquis sera stocké, de définir le nom du fichier (« **New record Name** »).



Propriétés de gestion du temps dans la procédure : soit « **Delay** » est sélectionné : régler le temps de pause souhaité dans « **Adjust** » (heure, minute ou secondes) et valider, soit « **Time** » qui permet de définir une date (horloge du PC) de démarrage des commandes qui suivent.



Loop : permet la création de boucle d'enchaînement de commandes : il faut d'abord la sélectionner une fois pour l'ouvrir, introduire ensuite des commandes, et la sélectionner à nouveau en incrémentant la fermeture de la boucle « **End loop** ».



Permet l'introduction de texte alphanumérique (80 caractères maxi).



Permet de supprimer une ligne de commande introduite ; glisser et déposer jusque sur la ligne à enlever.



Vérificateur de procédure : permet de diagnostiquer la cohérence de ce qui a été programmé.

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  .

Résumé

Dans ce travail, nous avons mis en point une technique permettant l'élaboration des alliages de $Ni_{100-x}P_x$ par la chronoampèremétrie. Ce mémoire contient quatre chapitres:

Le 1^{er} chapitre explique les différentes propriétés physiques des couches électrolytiques de type Ni-P.

Le 2^{ème} chapitre est consacré à l'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'électrodéposition et d'écriture les modèles mathématiques qui régissent.

Dans le 3^{ème} chapitre, sont présentées certaines techniques électrochimiques utilisées pour étudier les propriétés des couches minces de type Ni-P.

Le 4^{ème} chapitre est le dernier dans ce mémoire et comprend :

- Analyse les différentes courbes obtenues.
- Etude de la structure cristalline des alliages de type Ni-P dans l'utilisation de diffraction des rayons X.
- Etude morphologique de la surface des couches minces de Ni-P.
- Comparaison des résultats obtenus avec les résultats obtenus dans l'article.

Abstract

In this work, we have set a technique allowing the development of $Ni_{100-x}P_x$ alloys by chronoamperometry. This thesis contains four chapters:

The 1st chapter presents some physique properties of Ni-P alloys thin films.

The 2nd chapter is devoted to the study of the mechanisms involved in electroplating and mathematical models that govern them.

In 3rd chapter, some techniques electrochemical which we use to study the properties of Ni-P alloys thin films.

The 4th chapter, the last one in this thesis includes:

- Analysis of the different curves obtained.
- Study of the crystalline structure of alloys Ni-P alloys thin films using diffraction of X-ray.
- Scanning electron microscope studies of Ni-P alloys thin films.
- Comparison of the results obtained with the results obtained in the article.

ملخص

خلال العمل المقدم في هذه الأطروحة ، قمنا بوضع المبادئ الأساسية للتجربة التي تسمح لنا بمعالجة خلاص $Ni_{100-x}P_x$.

باستعمال طريقة تدعى " كرونوأمبيروميتري " ، إن العمل المطروح في هذه المذكرة ينقسم إلى أربعة محاور:

المحور الأول يشرح مختلف الخواص الفيزيائية للصفائح الرقيقة من نوع Ni - P.

المحور الثاني يحوي دراسة العوامل المؤثرة خلال عملية التهجين و كتابة النماذج الرياضية اللازمة لذلك.

المحور الثالث يشرح بعض الطرق الالكتروكيميائية التي نستعمل لدراسة خواص الصفائح من نوع Ni - P.

المحور الرابع و هو الأخير في هذه الأطروحة و يتضمن:

- تحليل مختلف المنحنيات المحصل عليها.
- دراسة البنية البلورية للصفائح الرقيقة من نوع Ni - P باستعمال الأشعة السينية.
- دراسة هيئة الصفائح الرقيقة من نوع Ni - P و تكوينها باستعمال مجهر الماسح الالكتروني.
- مقارنة النتائج المحصل عليها مع النتائج المحصل عليها في المقال.