REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

THÈSE

En vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

Présenté par :

Mosbah DAAMOUCHE

Thème :

Etude magnétique et structurale des alliages électrolytiques de type $Ni_{1-x}Fe_x$

Spécialité : *Physique des matériaux*

Soutenue le 15 /02 / 2017

Devant le jury :

Président :	BELKACEM BOUZIDA Aissa	Prof	Université de Batna 1
Rapporteur :	MESSAADI Saci	Prof	Université de Batna 1
Examinateurs :	FENINECHE Nouredine	Prof	Université Belfor-France
	BELBACHA El-Djemai	Prof	Université de Batna 1
	AIDA Mohamed Salah	Prof	Université de Constantine
	ATTAF Nadhir	Prof	Université de Constantine

Remerciements

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

*Je tiens à remercier Monsieur, **Saci MESSAADI**, Professeur à l'université de Batna 1 de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche « Couches minces métalliques du LEPCM », et d'avoir dirigé mon travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les encouragements, la confiance et sa disponibilité ; ce qui m'a permis de mener à bien ce travail.*

*Je remercie aussi Monsieur **Nour Eddine FENINECHE**, Professeur à l'université de Belfort (France), Co-encadreur de ma thèse, d'avoir dirigé mon travail. Je le remercie pour ces recommandations très précises, leur encouragement et leur confiance.*
*Je remercie Monsieur, **Aissa Belgacem Bouzida**, Professeur à l'université de Batna 1, d'avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*
*Je remercie Monsieur, **Nadhir ATTAF**, Professeur à l'université de Constantine 1, d'avoir accepté de faire partie de ce jury de soutenance.*
*Je remercie Monsieur, **Aida Mohamed Salah** Professeur à l'université de Constantine 1 de bien vouloir juger mon travail.*

Mes remerciements vont aussi à Monsieur, **El-Djemai BELBACHA** *Professeur à l'université de Batna 1 de bien vouloir faire partie de ce jury.*

*J'exprime mes sincères remerciements à M. **Menad Herraiz** Maître de conférences à l'université de M'cila, pour les mesures structurale (DRX), et à M. **Abderrahim GUITOUM** Maitre de recherche au CRNA, pour les analyses par le microscope électronique à balayage (MEB).*

*Mes remerciements aussi au mon collège M **Saad Amara** Maitre de recherche au UROP (CDTA), d'avoir accepté de lire ce manuscrit.*

*Je tiens à remercier **Chahira** et **Ibtissem,** pour leur soutien inconditionnel et leur encouragement.*

A tous mes enseignants, à tous les membres du laboratoire LEPCM et à tous mes collègues du l'UROP.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES ALLIAGES FE-NI 5

1.1. Introduction 6
1.2. Les alliages Fe-Ni 6
1.2.1. Définition de la structure des alliages Fe-Ni 7
1.2.2. Les alliages Fe-Ni magnétiques (définition) 9
1.3. Applications industrielles des alliages Fe-Ni 10
1.4. Electrodéposition des alliages métalliques 12
1.4.1. Notion de base de l'électrodeposition 12
1.4.1.1. Equation de Nernst 12
1.4.1.2. Equation de Butler- Volmer 13
1.4.1.3. Le transfert de masse 14
1.4.2. Processus de nucléation et croissance des alliages électrodéposés 15
1.4.2.1. Le modèle de Scharifker-Hills 15
1.4.2.2. Le modèle de Polmar-Pardavé 23
1.4.2.3. La croissance 25
1.5. Electrodéposition des alliages de Fer 26
1.5.1. Phénomènes de codéposition anormale 26
1.5.2. Electrodéposition de l'alliage Fe-Ni 27
1.6. Conclusion 28
Références **29**

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 32

2.1. Introduction 33
2.2. Techniques d'élaboration par voie électrochimique des alliages électrodéposés de Fe-Ni 33
2.2.1. Voltamétrie cyclique 33
2.2.2. Chronoampérometrie 35
2.2.3. Conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages de Fe-Ni 37
2.2.3.1. Dispositif expérimental 37
2.2.3.2. Préparation de l'électrolyte et des électrodes 40
2.3. Techniques de caractérisation morphologique et structurale des alliages électrodéposés 42
2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX) 42
2.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé par EDX 43
2.3.3. Le microscope à force atomique (AFM) 45
References 46

CHAPITRE 3 : NUCLEATION ET CROISSANCE DES ALLIAGES ELECTRODEPOSES 47

3.1. Introduction 48
3.2. Conditions expérimentales d'élaboration des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$ 48
3.2.1. Composition du bain 48
3.3. Caractérisation par voltamétrie cyclique 49
3.4. Caractérisation par chronoampérométrie 51
3.4.1. Approche théorique des résultats expérimentaux par le modèle Scharifker- Hills 53
3.5. Effet de concentration sur la nucléation et croissance des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$ 56
3.6. Effet de la vitesse de balayage sur la cinétique des alliages Fe-Ni 58
3.7. Détermination de quelques paramètres cinétiques 60

3.8. Conclusion **65**
Références **66**

CHAPITRE 4 : RESULTATS EXPERIMENTAUX **68**

4.1. Introduction **69**
4.2. Caractérisation structurale des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$ **69**
4.2.1. Effet du potentiel sur la structurale des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$ 71
4.2.2. Effet de la concentration des ions Ni^{2+} et Fe^{2+}sur la structure des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$ 74
4.3. La morphologie des alliages Fe_xNi_{100-x} **76**
4.3.1. Effet du potentiel sur la morphologie et la composition de Fe_xNi_{100-x} 77
4.3.2. Effet de rapport Ni^{2+}/Fe^{2+} de concentration sur la morphologie de Fe_xNi_{100-x} 78
4.3.3. Effet de temps déposition sur la morphologie et la composition de $Fe_{64}Ni_{36}$ 82
4.4. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) **85**
4.5. Conclusion **86**
Reférances **88**

CONCLUSION GENERALE **90**

Liste des figures

Figure 1.1 : Diagramme de phase du système Fe-Ni [2] 8
Figure 1.2 : Coefficient de dilatation des FeNi en fonction de la teneur en Ni [2] 8
Figure 1.3 : courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique [4] 10
Figure 1.4 : Courbe schématique de la cinétique et le transfert de matière 14
Figure 1.5 : Plan schématique des germes hémisphériques (●) distribués aléatoirement entourés par leurs zones de diffusion [5] 17
Figure 1.6: Représentation schématique des zones de diffusion : Les flèches indiquent la direction du champ par diffusion au cours de la croissance de germe [5] 18
Figure 1.7 : Courbe théorique du courant transitoire. 20
Figure 1.8 : Courbe théorique sans dimension pour une nucléation instantanée (a), et une nucléation progressive (b). 21
Figure 1.9: Les trois modes de croissance : a) Mode Frank Van der Merwe (2D), b) Volmer-Weber (3D) ; et c) Mode Stranski-Krastanov (2D+3D) 26
Figure 2.1 : (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple rédox[2] 34
Figure 2.2 : voltamogramme cyclique d'un couple redox 34
Figure 2.3 : chronoampérogramme pour un saut de potentiel de Ei à Ef [2] 35
Figure 2.4 : d'un courant de chronoampérométrie en zone de diffusion pour $i = ft - 1/2$ *..... 36*
Figure 2.5 :chronoampérogramme d'un alliage de Fe-Ni sur Cu pour un potentiel de -1.30V 37
Figure 2.6 : Dispositif expérimental 39
Figure 2.7 : Principe d'un microscopie électronique à balayage 44
Figure 2.8 : Le microscope électronique à balayage MEB couplée par EDX 45
Figure 2.9 : la microscopie à force atomique AFM 45
Figure 3.1: Voltamétrie cyclique de Ni (0.036M), pH=3 et v=10 mV/s 49
Figure 3.2 : Voltamétrie cyclique de Fe (0.064M), pH=3 et v=10 mV/s 50
Figure 3.3 : Voltamétrie cyclique de Fe-Ni (0.1M), pH=3 et v=10 mV/s 50
Figure 3.4 : courbes de chronoampérométrie d'une solution de 0.1 M d'alliage Fe64Ni36 pour différents potentiels 52
Figure 3.5 : Transitoires du courant normalisés (i/imax)2 en fonction de (t/tmax) sur un substrat de Cu lors de la déposition du Fe64Ni36 pour C=0.1mol/L[14] 54
Figure 3.6 : Courbes transitoires de i (t)= f (t1/2) lors de l'électrodéposition de Fe64Ni36 pour C=0.1M 55
Figure 3.7 : Courbes transitoires de i (t)= f (t3/2) lors de l'électrodéposition de Fe64Ni36 pour C=0.1M 56
Figure 3.8 : courbes de chronoampérométrie d'une solution de 0.075 M d'alliage Fe64Ni36 pour différents potentiels 56
Figure 3.9 : courbes de chronoampérométrie d'une solution de 0.05 M d'alliage Fe64Ni36 pour différents potentiels 57
Figure 3.10 : Transitoires du courant normalisés (i/imax)2 en fonction de (t/tmax) lors de la déposition du Ni-Fe à différentes concentrations pour E=-1.35V 58
Figure 3.11: Voltamogrammes cyclique de l'électrode de Cu dans une bain de Fe-Ni36 (0.1M), pH=3 et avec différentes vitesse de balayage. 59
Figure 3.12 : La racine de vitesse de balyage en fonction du temps dans une bain de Fe-Ni36 (0.1M), pH=3 60
Figure 3.13 : Fit non linéaire des chroampérogrammes pour différente potentiels appliqués en utilisant le modèle de Palomar-Pardavè 63
Figure 3.14 : Variation en fonction du potentiel appliqué de : a) constante de nucléation A, b) vitesse de réduction du proton 64
Figure 4.1 : Spectres de diffraction X de substrat de cuivre 70
Figure 4.2 : Spectres de diffraction X des couches de Fer- Nickel élaborées par chronoampérométrie à différentes potentiels appliqués pour un temps de dépôt de 10 mn [5] 73

Figure 4.3 : Spectres de diffraction par rayon X des couches de Fe64Ni36 élaborées par chronoampérométrie à potentiels de 1.5V et pour un temps de dépôt de 10mn 76
Figure 4.4 : Spectres de diffraction par rayon X des couches de Fe64Ni36 élaborées par chronoampérométrie à potentiels de 1.4V et pour un temps de dépôt de 10mn 76
Figure 4.5 : image morphologique de Fe86.8Ni13.2 réalisé par chronoampérométrie à -1.20 V et t = 10 mn 78
Figure 4.6 : image morphologique de Fe74.7Ni25.3 réalisé par chronoampérométrie à -1.35 V et t = 10 mn 78
Figure 4.7 : Effet de rapport de concentration Ni2+/Fe2+ sur la stœchiométrie des alliages électrolytique de FexNi1-x élaboré par chronoampérométrie à -1.20 V et à t = 10 mn..... 80
Figure 4.8 : images morphologiques, 1) Fe89Ni11, 2) Fe87Ni13, 3) Fe75Ni25 et 4) Fe65Ni36 réalisé par chronoampérométrie à -1.20 V, t = 10 mn et C = 0.1M..... 81
Figure 4.9 : Fe2+ dans le bain en fonction de Fe dans les couches FexNi1-x pour C = 0.1M et C = 0.01M 82
Figure 4.10 : Image MEB de Fe64Ni36 à – 1.20 V : a) t = 10 mn, b) t = 20 mn, c) t = 25 mn, d) t = 30 mn. 83
Figure 4.11 : Effet du temps de déposition de couche Fe64Ni36 sur la taille du grain, pour E = -1.20V et C = 0.1M (taille de grain approximative obtenu par l'image de MEB) 83
Figure 4.12 : Effet du temps de déposition de couche Fe64Ni36 sur la composition, pour E = -1.20V et E = -1.20 V 85
Figure 4.13 : Image AFM (2D et 3D) de Fe64Ni36 électrodéposé à E = -1.40V et t=10mn 86
Figure 4.14: Image AFM (2D et 3D) de Fe64Ni36 électrodéposé à E = -1.30V et t=10mn 86

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Quelques caractéristiques du Fer et du Nickel [2]. 6
Tableau 1.2 : perméabilité d'alliage Fe-Ni [3]..... 9
Tableau 1.3 : Applications de Fe-Ni 11
Tableau 1.4 : Les expressions de tm et Im pour les nucléations instantanées et progressives 23
Tableau 2.1 : Composition du bain électrolyte utilisé 41
Tableau 2.2 : Composition optimale de l'électrolyte support..... 41
Tableau 3.1 : Composition du bain utilisé pour Fe64Ni36 48
Tableau 3.2 : Composition optimale de l'électrolyte support..... 48
Tableau 3.3 : Coefficient de diffusion et le nombre des sites de nucléation instantanée pendant l'alliage de Fe64Ni36 à différentes concentrations..... 61
Tableau 3.4 : Le coefficient de diffusion et le nombre des sites de nucléation progressive de l'alliage Fe64Ni36 à différentes concentrations..... 62
Tableau 3.5 : paramètres cinétiques des alliages électrodéposés de Fe-Ni en utilisant le modèle de Palomar-Pardavé..... 64
Tableau 4.1: détermination du paramètre de la maille de substrat cuivre 70
Tableau 4.2: Plan hkl de Cu (JCPDS N 04-0836). (Standard Data) 71
Tableau 4.3 : détermination du paramètre de la maille cubique centrée (CC) de Fe64Ni36..... 71
Tableau 4.4: Plan hkl de Fe, Ni (JCPDS N 37-0474). (Standard Data) 72
Tableau 4.5: Calcul de la taille des cristallites des couches Fe64Ni36 pour différentes potentiels..... 73
Tableau 4.6: détermination du paramètre de la maille et la distance réticulai de Fe-Ni 74
Tableau 4.7 : Plan hkl de Fe0.64Ni0.36 (JCPDS N 47-1405)..... 75
Tableau 4.8: composition optimale pour 1 litre d'eau distillé..... 79
Tableau 4.9 : Résultat obtenu par EDX des couche Fe-Ni électrodeposés à E = -1.20V 80
Tableau 4.10 : résume des résultats EDX pour E = -1.20V et C = 0.1M pour des temps variables, 10 , 20, 25 et 30 minutes. 84

Introduction générale

Les matériaux ferromagnétiques jouent un rôle primordial dans le domaine de génie électrique, en particulier dans la microélectrique (MEMS) et la nanoélectrique (NEMS). Les recherches actuelles consistent à trouver ou développer des nouveaux matériaux ferromagnétiques performants qui visent des applications industrielles bien appropriées.

Parmi ces matériaux, on trouve les alliages de type Fe-Ni, bien qu'ils existent depuis longtemps, aujourd'hui encore, ils restent d'actualité et beaucoup de travaux publiés dans la littérature montre leurs importance technologique et scientifique. Grâce à leurs propriétés magnétiques spécifiques [**1, 2, 3**], Ils sont utilisés dans la plupart des circuits électroniques, comme étant des têtes de lecture, des capteurs, des mémoires et des puces d'enregistrement,…etc. Le Permalloy (80%Ni et 20%Fe) ; a été utilisé dans la fabrication des têtes magnétiques [**4**]. L'Invar (64% Fe et 36%Ni) découvert en 1896 par Charles Edouard GUILLAUME, est actuellement un alliage clé pour de nombreuses applications, à cause de son coefficient de dilatation très faible [**5**].

Actuellement, le choix entre les nombreux techniques d'élaboration est lié principalement d'une part aux propriétés physiques (Structurale, magnétique, optique, mécanique,…) du matériau obtenu, et d'autre part au cout et au temps de réalisation. L'électrodeposition se classe parmi les méthodes de choix pour la réalisation de ce type de matériaux, puisque elle offre plusieurs avantages par rapport aux autres techniques physiques et chimiques connues : la simplicité du montage expérimentale (faible cout investi), elle permet l'élaboration à la température ambiante. Avec une bonne optimisation des paramètres physiques (Potentiel, densité de courant, temps de dépôt) et chimiques (bain chimique, concentration, additive, pH…), on arrive à élaborer des films uniformes et homogènes sur des substrats de différentes géométries (petites ou grandes), allant du quelques nanomètres jusqu'au millimètre. Pour cela, il est nécessaire de connaitre et de contrôler parfaitement les processus physico-chimique se déroulant à l'interface métal-solution ainsi que les cinétiques de réalisation.

Plusieurs études ont été consacrées sur les alliages Fe-Ni par électrodeposition, à cause de la présence du phénomène de codéposition anormale. En thermodynamique, il est préférable qu'un métal noble (Ni) soit déposer sur un métal moins noble, mais le cas inverse se présente dans le cas de l'alliage Fe-Ni. Ce sujet a été traité par plusieurs auteurs [**6-9**]. De nombreuses publications se portant sur l'étude de la cinétique dès les premiers stades de l'électrodéposition ont montré qu'ils sont souvent associés à des

processus de nucléation et croissance, pour cela des modèles mathématiques ont été proposés pour l'étude de ces mécanismes [**10-13**]. Parmi ces modèles simples qui décrivent le mode de nucléation tridimentionnel (3D), le modèle Scharifker-Hills [**14**] (détaillé dans le chapitre 1).

Ce travail de thèse a pour but d'étudier les caractéristiques magnétiques et structurales des alliages Fe-Ni élaborés par la voie électrolytique. Ce manuscrit est réparti en quatre chapitres :

1. Dans le premier chapitre sont présentées certaines propriétés fondamentales relatives à l'alliage métallique Fe-Ni, nous avons présenté quelques rappels sur leurs structures cristallines, leurs propriétés magnétiques, ainsi que quelques applications selon la composition du Fer et du Nickel dans les couches Fe-Ni. Ensuite, nous avons présenté des généralités sur l'électrodéposition et le processus de nucléation et de croissance mis en jeu.

2. Le deuxième chapitre est consacré d'une part à l'étude et à la description des méthodes électrochimiques utilisées pour l'élaboration des échantillons, tel que la voltamétrie cyclique, la chronoampérométrique, et d'autre part aux différentes techniques de caractérisation : la diffraction par rayon X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

3. Le troisième chapitre est consacré d'abord à l'étude du mécanisme de nucléation et de croissance des alliages Fe-Ni. Ensuite nous avons cités l'approche théorique des résultats expérimentaux par le modèle mathématique de Scharifker-Hills. Au final, nous avons présentés l'effet de potentiel appliqué et la vitesse de balayage.

4. Le dernier chapitre est consacré à la caractérisation structurale et morphologique des couches élaborées par les techniques de caractérisation définit au chapitre 2, où nous avons montrés l'effet de potentiel appliqué, le temps de dépôt, le rapport de concentration sur la structure cristalline, la taille des grains et la morphologie des films élaborés.

Références

1. Taylor W.P., Brand O., and Allen M.G., J. MEMS **7**, 18, 1998
2. O'Sullivan E.J., Cooper E.I., Romankiw L.T., Kwietniak K.T., Trouilloud P.L., Horkans J., Jahnes C.V., Babich I.V., Krongelb S., Hegde S.G., Tornello J.A., LaBianca N.C., Cotte J.M., and Chainer T.J., IBM J. Res. Dev. **42**, 681, 1998
3. Knodle J.M., Printed Circuit Fabrication **58**, 10, 1987
4. Bajorek, C. H., S. Krongelb, and L. T. Romankiw, *IEEE Transactions on Magnetics*, **12**,(813-815), 1976
5. G. Béranger, F. Duffault, J. Morlet, J. F. Tiers, “Les alliages de Fer et de Nickel. Cent ans après le découverte de l’Invar...”, Edition, Paris, 1996
6. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys,* Academic Press, New York, Vol 1, pp.77, 1962
7. Giuliani, L. and M. Lazzari, *Electrochimica Metallorum*, **3**, pp. 397-402, 1968
8. Hessami, S. and C.W. Tobias, *Journal of the Electrochemical Society*, **136**, pp. 3611-3616, 1989
9. S. Hessami and C.W. Tobias, Ph.D. Thesis, University of California, 1990
10. M. Palomar-Pardave, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez, N. Batina, Surf. Sc. 399, 1998
11. L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem. 470, 1999
12. M. E. Hyde, R. G. Compton, J. Electroanal. Chem, 549, 2003
13. A. Milchev, L. Heerman, Electrochim. Acta. 48, 2003
14. B. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem. 177, 1984

Chapitre 1 : Généralités sur les alliages Fe-Ni

1.1. Introduction

Ce chapitre présente quelques notions générales sur les alliages métalliques de type Fe-Ni, en débutant par une description générale de ce type d'alliage. Par la suite, nous citerons les notions de base de dépôt par voie électrolytique, en particulier, les équations mathématiques régissant le transfert de charge et de masse, puis le processus de nucléation et de croissance. A la fin, une synthèse bibliographique sur les différents travaux de l'électrodéposition du Fe-Ni est établie.

1.2. Les alliages Fe-Ni

L'objectif visé dans ce travail est d'étudier l'effet de quelques paramètres physico-chimiques sur l'élaboration des couches minces de type Fe-Ni. Cette étude impose tout d'abord de connaitre la structure de ce type d'alliage.

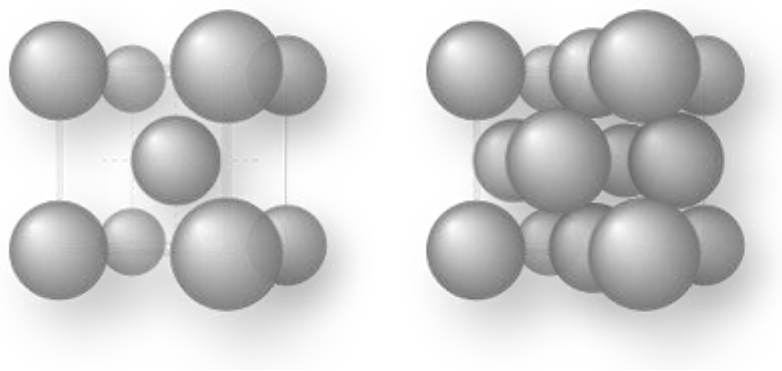
En général, les alliages métalliques sont la combinaison de deux ou plusieurs métaux sous forme de couches minces métalliques, par exemple les alliages de type : Ni-Fe, Fe-Co-Ni, Ni-P-W...

L'alliage de Fer –Nickel est le mélange de deux éléments de transition très proches l'un de l'autre, présentant une structure électronique quasiment identique. Les principales caractéristiques de ces deux éléments sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1.1 : *Quelques caractéristiques du Fer et du Nickel* ***[1].***

Elément	Ni	Fe
Numéro atomique	28	26
Masse atomique (g/mol)	58,1	55,845
Structure électronique	[Ar] $3d^8 4s^2$	[Ar] $3d^5 4s^2$
Masse volumique (g/cm^3)	8,90	7,874
Structure cristallographique	Cubique à face centrée	α (CC), γ (CFC)*,δ (CC)*
Rayon α (A°)	1,24	1,27
Température de fusion(°C)	1453	1535
Dilatation à 20°C 10^{-6}	13	12
Résistivité à 20°C 10^{-8} Ω.m	7,8	10
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Couleur	blanc argenté	blanc argenté

* *voir la figure 1.1.*



CC : cubique centré CFC : cubique à faces centrées

Figure 1.1 *La maille élémentaire de la structure cubique centrée (CC) et la structure cubique à face centrée (CFC).*

1.2.1. Définition de la structure des alliages Fe-Ni

La figure 1.2 illustre le diagramme de Fe-Ni. Le Nickel et le Fer sont ferromagnétiques à température ambiante, et leurs stabilité dépend de la température et la concentration en Ni. A haute température (>910 °C), un mélange homogène de Fe-Ni se cristallise en phase cubique à face centrée (γ CFC). Pour une température (<910 °C), la transformation de phase s'effectue selon la concentration en Ni (C_{Ni}). À température ambiante, si la concentration en Ni est inférieur à 10%, la phase est cubique centrée (α CC). Si celle-ci est comprise entre 10 et 27%, les deux phases sont présentes. Pour C_{Ni}> 27%, la phase cubique à face centrée est la plus dominante.

Aussi, selon la composition de Fe et Ni dans l'alliage Fe-Ni, les propriétés physiques sont très différentes. L'alliage contenant 36 % de Ni ($Fe_{64}Ni_{36}$) ; connu sous le nom ANVAR découverte par Charles-Edouard Guillaume en 1897 ; possède à température ambiante un coefficient de dilatation faible ($2x10^{-6}$ K^{-1}) (Fig.1.3). Il a été considéré depuis longtemps comme étant le matériau de base dans la fabrication des instruments de précision industriels, aussi il a été utilisé pour des applications MEMS (Microelectromechanical systems). L'alliage contenant 80 % de Ni ; connu sous le nom PERMALLOY découvert par Gustav Elmen en 1914 ; possède des propriétés magnétiques très intéressantes.

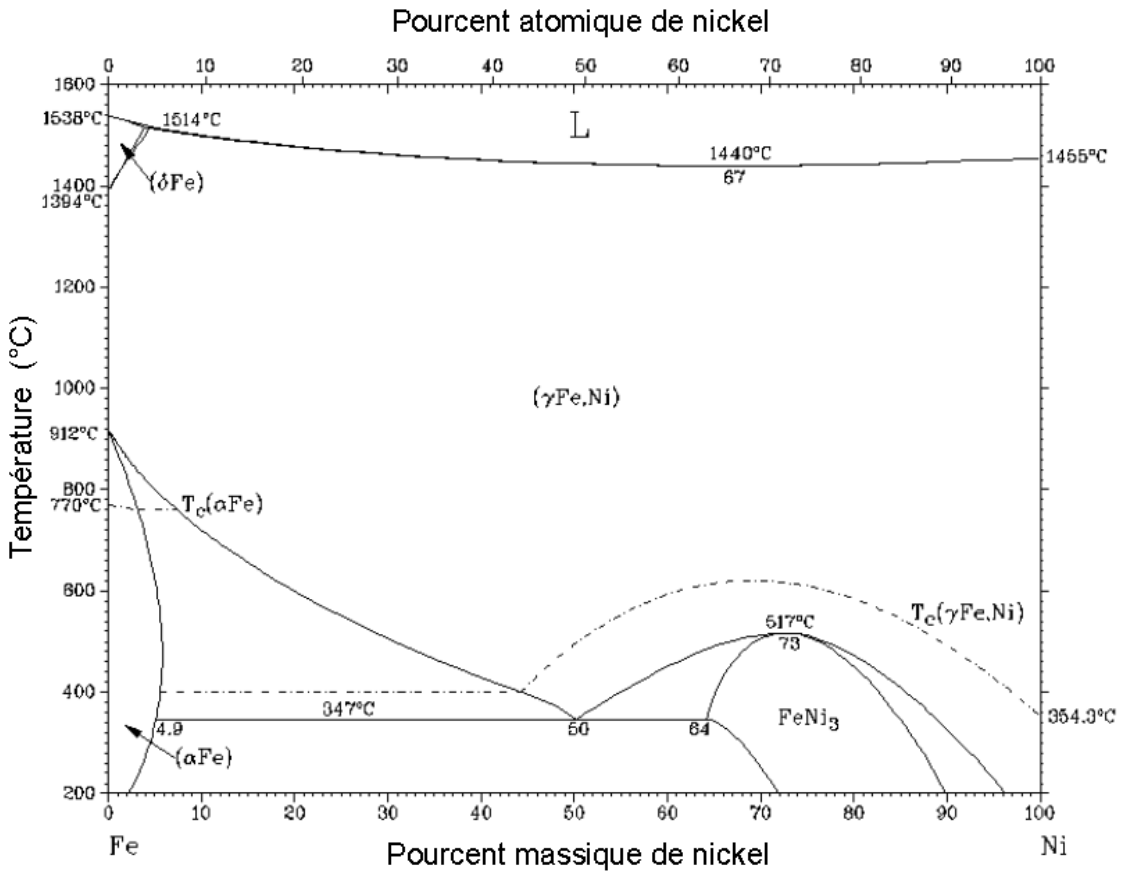


Figure 1.2 *Diagramme de phase du système Fe-Ni [2]*

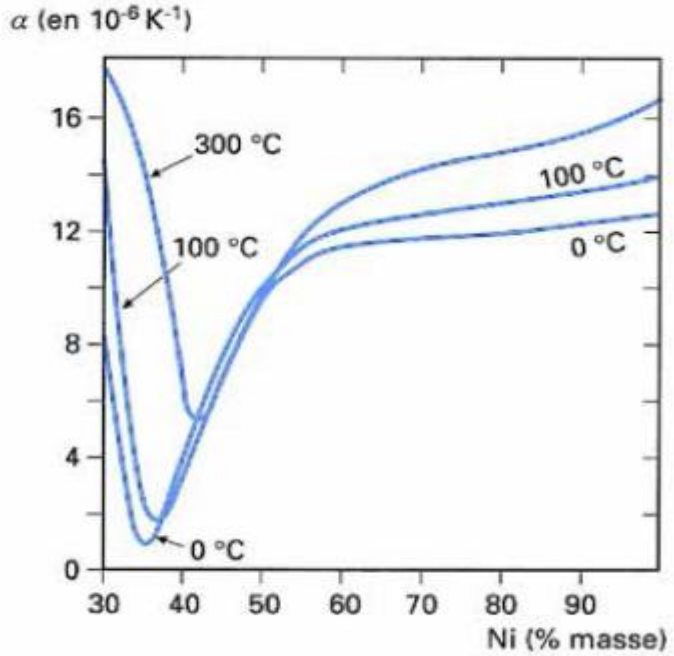


Figure 1.3 : *Coefficient de dilatation des FeNi en fonction de la teneur en Ni* **[1]**

1.2.2. Les alliages Fe-Ni magnétiques (définition)

Les alliages Fe-Ni ayant une concentration en Ni comprise entre 30 et 80% possèdent des propriétés magnétiques (une perméabilité magnétique) très élevées, très sollicité dans l'industrie actuelle. Dans le tableau 1.2, on trouve quelques grandeurs de cette perméabilité.

Tableau 1.2 : *perméabilité d'alliage Fe-Ni* ***[3]***

Alliages Fe-Ni	**Perméabilité**
Fe-81%Ni-6%Mo	150 000 à 300 000
Fe-80%Ni-5%Mo	> 100 000
Fe-50%Ni	100 000 à 200 000
Fe-48%Ni	200 000
Fe-41%Ni	66000
Fe-36%Ni	20 000 à 30 000

La caractérisation magnétique consiste à mesurer la courbe d'hystérésis *B(H)* (Fig.1.4), qui donne l'aimantation d'un matériau en fonction du champ appliqué. Celle-ci s'obtient en exposant l'échantillon à un champ magnétique variable et en mesurant les variations de son aimantation. Le cycle d'hystérésis se caractérise donc par : les valeurs de l'aimantation rémanente M_r, M_s (respectivement à l'induction B_r et B_m), le champ coercitif H_C et par le rapport sans dimension de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation M_r / M_S. Ce cycle peut être plus ou moins rectangulaire, car le renversement de l'aimantation est plus ou moins difficile selon le matériau. On peut ainsi tirer les propriétés magnétiques de nos échantillons par ce cycle, à savoir : la perméabilité et les pertes par hystérésis.

M_r et H_C sont les grandeurs physiques qui permettent de caractériser un matériau magnétique. Selon ces deux grandeurs, nous distinguons deux types de ferromagnétiques : durs et faibles. Les ferromagnétiques dur ; appelés aussi aimants permanents ; possède une forte aimantation rémanente M_r et un fort champ coercitif H_C. Les ferromagnétiques faibles possèdent un champ coercitif H_C faible, donc des faibles pertes et une grande susceptibilité. Ils sont utilisés principalement dans les transformateurs, les inductances et les têtes de lecture de disques durs.

Dans les mémoires magnétiques d'enregistrement, les matériaux utilisés possèdent un cycle d'hystérésis carré (Fig.1.4), le champ coercitif H_C ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [4].

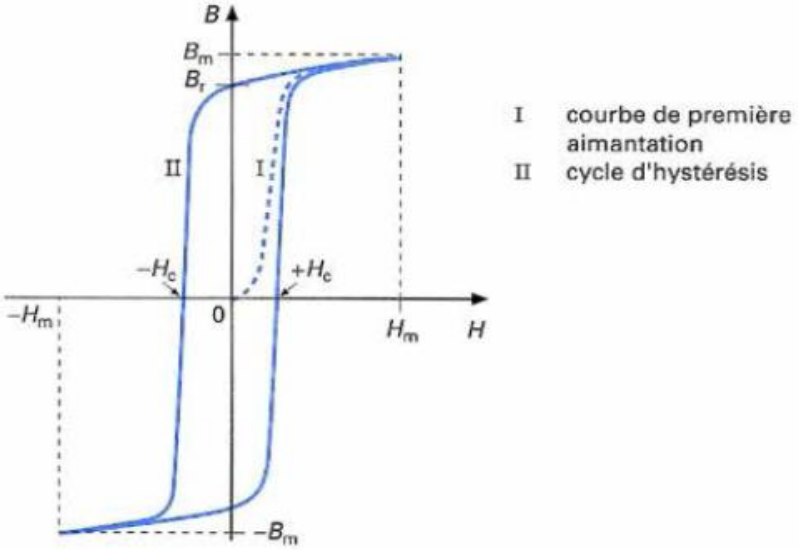


Figure 1.4 : *courbe d'hystérésis d'un matériau ferromagnétique* ***[4]***

1.3. Applications industrielles des alliages Fe-Ni

On peut distinguer trois grandes applications des alliages Fe-Ni :

- Les alliages pour l'électrotechnique miniaturisée, utilisés sous formes des fils, des bandes d'épaisseurs de 0.1 à 2 mm, des grilles…etc ;
- Les alliages à très hautes perméabilités, généralement des bandes de faibles épaisseurs et sous forme de circuits bien traités ;
- Les alliages à cycles d'hystérésis spéciaux, que l'on retrouve principalement dans le domaine de l'électronique, tel que les dispositifs de sécurité.

Le tableau ci-dessous résume quelques applications de l'alliage Fe-Ni suivant leurs propriétés magnétiques.

Tableau 1.3 : *Applications de Fe-Ni [1]*

Domaine	Type du Fe-Ni	Applications*
Horlogerie	Fe-80Ni	Le stator du moteur pas à pas, Les noyaux magnétiques
Blindage électromagnétique	Fe-50Ni	Des tôles sandwich pour la protection contre les spectres électromagnétiques
Domaine de l'automobile	Fe-50Ni	- Les capteurs mesurant le positionnement précis des roues
	Fe-36Ni	- Les alliages réfractaires pour les joints de culasses - Injecteurs pour automobile
Electronique	Fe-80Ni (Permalloy)	- La réalisation des profils destinés à divers composants magnétiques et modems, filtres de téléphonie mobile…
	Fe-41Ni	Les supports des circuits intégrés, les pièces de canons à électrons TVC, condensateurs…..
Applications particulières de l'Invar (Prix Nobel 1920)	Fe-36Ni	Les cuves de méthaniers, les pipes pour transfert de fluides cryogéniques, les moules des coques composites des avions (Boeing et Airbus) et spatiaux, les boitiers de composants électroniques, les armatures de télescope spatial, les dissipateurs thermiques, les pièces de machines-outils, etc.

1.4. Electrodéposition des alliages métalliques

1.4.1. Notion de base de l'électrodeposition

Le but de l'électrodeposition est de déposer une couche superficielle sur la partie active du substrat (cathode). L'alliage électrodéposé sur un substrat conducteur nécessite la réduction des ions métalliques dans un bain électrolytique, sous un transfert de charge (Fig.1.5) donné par la réaction suivante :

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M_{ad} \qquad \textbf{(1-1)}$$

M_{ad} est désigné comme étant l'adion « abréviation de 'ion adsorbé à la surface de la cathode». M^{n+} sont les ions métalliques de charge positive.

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

$$O + ne^- \leftrightarrow R \qquad \textbf{(1-2)}$$

Où :*O* :désigne l'espèce oxydée, *R* :l'espèce réduite, et *n* :le nombre d'électrons échangés entre *O* et *R*.

1.4.1.1. Equation de Nernst

Cette équation est parmi les plus connue en électrochimie, elle porte le nom du physicien-chimiste Walter Nernst, qui la démontrée en partant de l'équilibre thermodynamique. Elle relie le potentiel thermodynamique d'équilibre *(E)* en solution au potentiel standard (E^0), par la relation suivante,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{C_O}{C_R} \qquad \textbf{(1-3)}$$

F : est la constante de Faraday, n : est le nombre des électrons mis en jeu, R : est la constante des gaz parfaits, T : est la température, C_O et C_R : sont respectivement les concentrations d'espèces oxydées et réduitées en solution.

1.4.1.2. Equation de Butler- Volmer

On considère la situation à l'interface métal-solution au moment de l'immersion de l'électrode dans l'électrolyte. Au moment initial (t=0), la séparation des charges ne se produit pas et les champs électriques à l'interface sont nuls. On considère maintenant le transfert de charge réalisé par une réaction redox simple (pour Bulter-Volmer n = 1) :

$$O + e^- \underset{K_O}{\overset{K_R}{\Leftrightarrow}} R \qquad \textbf{(1-4)}$$

K_R [cm.s^{-1}] et K_O [cm.s^{-1}] : sont respectivement des constantes de vitesse de la réaction de réduction et d'oxydation.

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 donné par :

$$i = i^0\{exp^{-\alpha f \eta} - exp^{-(1-\alpha) f \eta}\} \qquad \textbf{(1-5)}$$

Cette équation porte le nom de Butler et Volmer.

avec : f : est un coefficient donné par $f = \frac{F}{RT}$;

α : est un coefficient de transfert dont la valeur est comprise entre 0 et 1, dans la plus part des cas il est égal à 0.5 ;

η : décrit la surtension ou l'écart à la tension d'équilibre (η= E - E_{eq}) ;

i^0 *:* est le courant d'échange à l'équilibre.

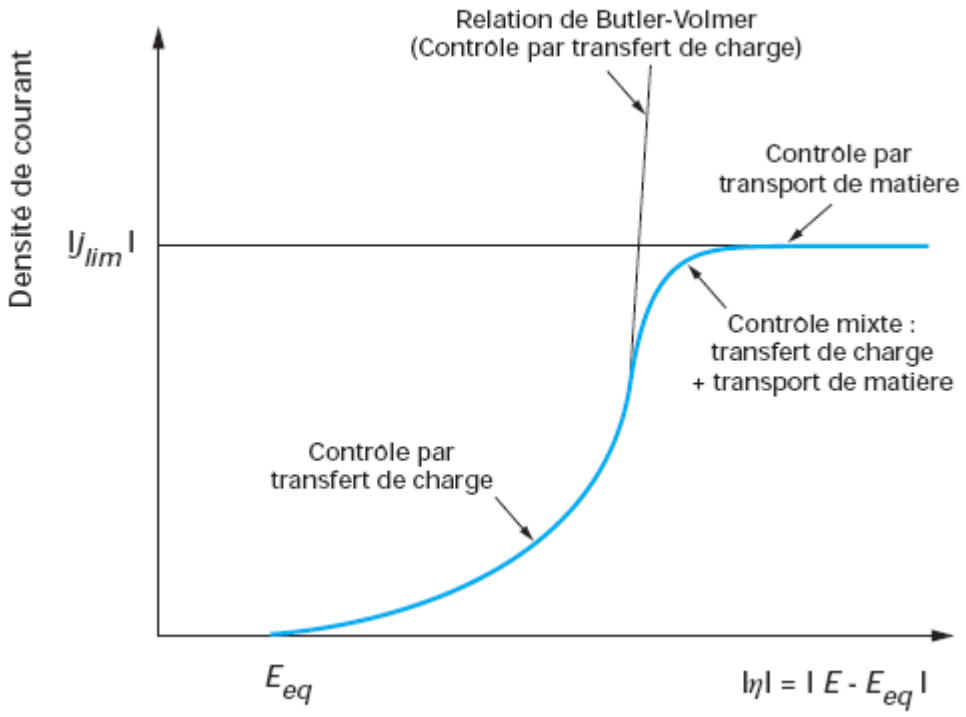


Figure 1.5 : *Courbe schématique de la cinétique et le transfert de matière [5]*

1.4.1.3. Le transfert de masse

Dans un électrolyte (conducteur ionique), une électrode solide (cathode) est traversée par un courant qui réduit les espèces électroactives (ions métalliques) en solution, ainsi le métal se dépose sur la cathode. Il a été démontré que ce transport de matière s'effectue suivant trois processus : la diffusion, la migration et la convection.

a) La diffusion

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

b) La migration

En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes placées dans une solution aqueuse, chaque ion de charge positif (anion) ou négatif (cation) est soumis à un champ électrique. Le déplacement des particules provoqué sous l'effet de ce champ électrique est appelé la migration.

c) La convection

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

Après ces notions de base de l'électrodéposition, nous allons parler ; dans ce qui suit ; des phénomènes de nucléation et de croissance des alliages électrodéposés, en exposant les différents modèles de nucléation (instantané et progressive) et de croissance (2D, 3D…).

1.4.2. Processus de nucléation et croissance des alliages électrodéposés

La nucléation est le dépôt des premiers germes cristallins au moyen des ions chargés sur la surface d'un substrat conducteur. On distingue deux types de nucléation : instantanée et progressive.

La croissance est régie par deux processus successifs, l'adsorption des ions active à la surface, et l'insertion dans le réseau cristallin.

De nombreuses études réalisées actuellement sur les électrodépôts en régime surpotentiel ont montré la complexité du phénomène d'électrocristallisation qui dépend de plusieurs facteurs à la fois, comme la tension cathodique appliquée, la composition et la concentration de l'électrolyte, l'état de surface…

Beaucoup de modèles mathématiques qui décrivent ces deux processus ont été proposés et développés. On peut citer parmi les références dans ce domaine, les travaux de Scharifker et Hills [6-8] qui avaient proposé le modèle mathématique décrivant la nucléation en régime de diffusion. D'autre modèle mathématique ont été développés pour décrire l'allure des courbes de transition en fonction du temps, comme : le modèle de Heerman-Tarallo [9], Scharifker-Mostany [10] et le modèle de Palomar-Pardavé [11].

1.4.2.1. Le modèle de Scharifker-Hills

Les premières étapes d'une électrodéposition sont souvent associées à des processus de nucléation à deux ou trois dimensions.

Il est nécessaire d'étudier la relation entre le potentiel cathodique appliqué et la cinétique de la nucléation. Les premières descriptions de la croissance des germes sous contrôle diffusionnel sont basées sur l'hypothèse que le transfert d'ions en germes

ou le nuclei individuels se fait à une dimension, c'est-à-dire en diffusion linéaire. Ce n'est que quelque temps plus tard qu'on s'est rendu compte que vue la petite taille du germe, la croissance pourrait être mieux décrite en termes d'une diffusion sphérique localisée.

Le courant dû à la nucléation-croissance d'un seul germe hémisphérique à un instant *t* est donné par :

$$I_{1,t} = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \qquad \textbf{(1-6)}$$

D : le coefficient de diffusion.

C : la concentration en solution de l'espèce réagissante.

zF : la charge molaire

M, ρ : *la* masse molaire et densité du matériau déposé.

Le courant total est pris comme étant la somme de tous les courants individuels :

$$I_{N,t} = \sum_{1}^{N} I_{i,\tau} \qquad \textbf{(1-7)}$$

$I_{i,\tau}$: est la densité du courant nécessaire pour un germe individuel *i* d'un age τ et N le nombre total des germes. Dans le cas d'une nucléation instantanée, tous les germes seront de même âge et se développeront à la même vitesse et la relation (1.6) peut être simplifiée comme suit :

$$I_{N,t} = NI_{1,\tau} = \frac{zF\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}Nt^{1/2}}{\rho^{1/2}} \qquad \textbf{(1-8)}$$

D'après plusieurs travaux [12,13] la vitesse de croissance des cristallites est nettement moins importante que celle décrite dans l'équation (1.8), donc il faut prendre en considération les interactions mutuelles qui deviennent importantes durant la croissance.

Après les premiers instants, le courant est :

$$I(t) = \frac{2zFAN_{\infty}\pi(2DC)^{3/2}M^{1/2}t^{1/2}}{3\rho^{1/2}} \qquad \textbf{(1-9)}$$

A : la constante de la vitesse de nucléation.

N_∞ : la densité des sites actifs.

Scharifker et Hills [6] considèrent dans leur modèle qu'un ensemble de germes hémisphériques distribués aléatoirement sur une surface plane croit sous un contrôle diffusionnel (fig 1.6). Chaque zone de diffusion hémisphérique se développe avec une vitesse radiale, et le rayon de germe (δ) sera donné par :

$$\delta(t) = (kDt)^{1/2} \qquad \textbf{(1-10)}$$

k : est une constante déterminée expérimentalement.

Puisque les rayons des zones de diffusion évoluent et se chevauchent, le déplacement de matière dans les plans voisins sera désorienté. Donc, la seul solution pour que les espèces croient est d'atteindre l'électrode perpendiculairement comme le montre la figure 1.7.

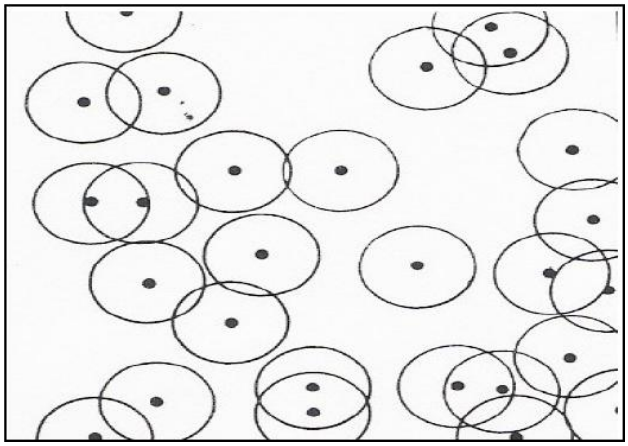


Figure 1.6 : *Plan schématique des germes hémisphériques (●) distribués aléatoirement entourés par leurs zones de diffusion [6]*

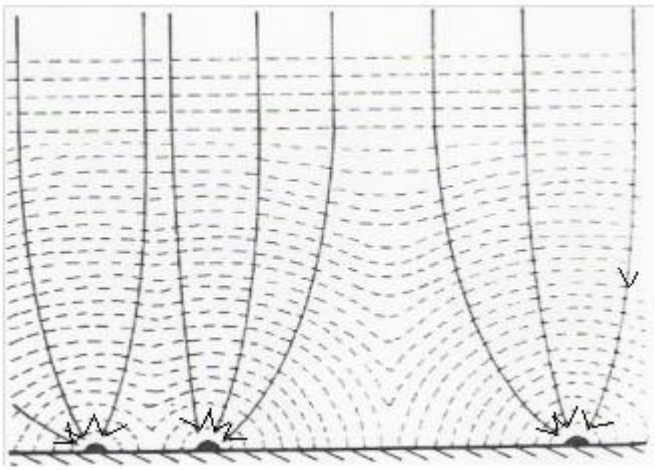


Figure 1.7: *Représentation schématique des zones de diffusion* ***:*** *Les flèches indiquent la direction du champ par diffusion au cours de la croissance de germe [6]*

La surface plane d'une zone de diffusion est donnée par :

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi k D t \qquad \textbf{(1-11)}$$

A un temps (t) et en négligeant le chevauchement, la fraction de surface couverte θ_x des zones de diffusion est la suivante :

$$\theta_x = N\pi k D t \qquad \textbf{(1-12)}$$

Lorsqu'on prend en compte le chevauchement, la fraction de surface θ effectivement couverte sera exprimée en fonction de la fraction de surface θ_x par le théorème d'Avrami [14]

$$\theta = 1 - exp(-\theta_x) \qquad \textbf{(1-13)}$$

La conservation de masse exige que la quantité de matière entrant dans les zones de diffusion doit être égale à la quantité incorporée dans les germes ; et que la densité du courant sur toute la surface de l'électrode soit :

$$I = \frac{zFD^{1/2}C\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}[1 - \exp(-N\pi k D t)] \qquad \textbf{(1-14)}$$

Pour des temps très courts, on a :

$$N\pi k D t \ll 1 \text{et} 1 - \exp(-N\pi k D t) \approx N\pi k D t \qquad \textbf{(1-15)}$$

En conséquence quand $Nt \rightarrow 0$, (1.14) devient :

$$I_{Nt\rightarrow 0} = zFD^{3/2}CNkt^{1/2} \quad \textbf{(1-16)}$$

Ce courant doit être identique à celui qui correspond à N germes hémisphériques isolés, décrit par l'équation (1-8).

D'où s'obtient l'expression de *k* qui sera l'égalité des expressions (1-8) et (1-14) :

$$k = (\frac{8\pi CM}{\rho})^{1/2} \quad \textbf{(1-17)}$$

Si la nucléation est progressive, on a :

$$N(t) = AN_{\infty}t \quad \textbf{(1-18)}$$

alors,

$$\theta_x = \int_0^t AN\pi k^{'}Dtdt = AN_{\infty}\pi k^{'}D\frac{t^2}{2} \quad \textbf{(1-19)}$$

et

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1 - \exp(-AN_{\infty}\pi k^{'}D\frac{t^2}{2})\right] \quad \textbf{(1-20)}$$

En prenant la limite quand $AN_{\infty}t \rightarrow 0$, et pour une nucléation progressive $k^{'}$est donné par :

$$k^{'} = \frac{4}{3}(8\pi CM/\rho)^{1/2} \quad \textbf{(1-21)}$$

Donc, les densités de courants transitoires d'une nucléation 3D sous un contrôle diffusonnel ; sont données :

- Pour une nucléation instantanée :

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1 - \exp(-N\pi kDt)\right] \quad \textbf{(1-22)}$$

- Pour une nucléation progressive :

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}}\left[1 - \exp\left(-\frac{2AN\pi kDt^{2}}{3}\right)\right] \quad \textbf{(1-23)}$$

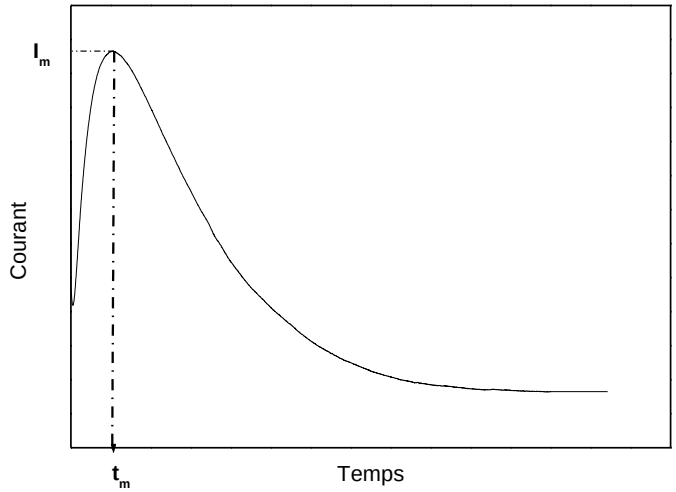


Figure 1.8 : *Courbe théorique du courant transitoire.*

L'allure de la courbe schématisée dans la figure 1.8 est une réponse typique du courant transitoire d'un processus électrochimique de nucléation-croissance sous un contrôle diffusionnel. Cette courbe peut être divisée en deux intervalles de temps : le courant croît sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et l'accroissement de leur superficie jusqu'à atteindre un maximum (I_m,t_m), puis il diminue pour atteindre le courant limite indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel linéaire.

Les équations (1.22) et (1.23) ne sont pas faciles à exploiter pour analyser les courants transitoires, c'est pour cette raison qu'il est recommandé de convertir ces équations et les résultats expérimentaux dans une forme normalisée sans dimension. Pour une nucléation instantanée, on a :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}}\left\{1 - 1.2564\left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right\}^2 \quad \textbf{(1-24)}$$

Pour une nucléation progressive, on a :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}}\left\{1 - 2.3367\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right\}^2 \quad \textbf{(1-25)}$$

Où i_{max} et t_{max} ce sont le courant et le temps maximal.

La figure (1.9) montre les courbes théoriques adimensionnelles d'une nucléation instantanée et progressive selon les deux équations (1.24) et (1.25).

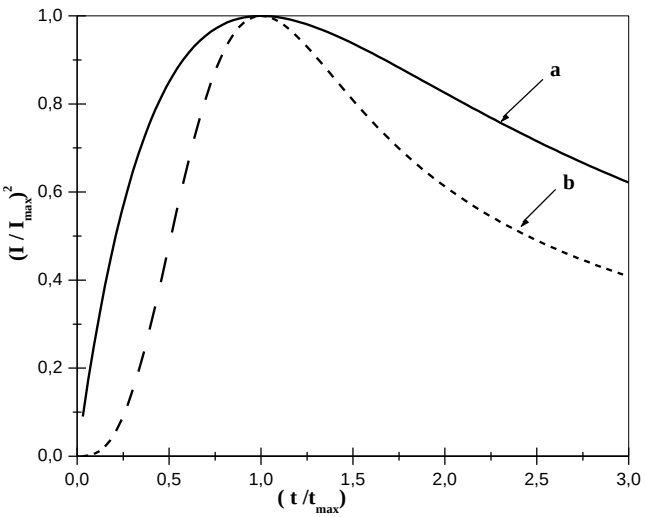


Figure 1.9 : *Courbe théorique sans dimension pour une nucléation instantanée (a), et une nucléation progressive (b).*

On peut considérer que les nucléations instantanées et progressives peuvent être comme des cas extrêmes d'un phénomène plus général de nucléation hétérogène sur un nombre fini de sites actifs sur une surface d'électrode [15].

Nous pouvons identifier le processus de nucléation mis en jeu lors d'une expérience d'électrodéposition au moyen de l'approche théorique des résultats obtenus, ainsi on peut définir quelques paramètres caractéristiques, comme le coefficient de diffusion *D*, le nombre de site actif et la vitesse de germination (AN_∞).

Pour une nucléation instantanée, le coefficient de diffusion *D*, est donné par :

$$D = \frac{i_{max}^2\, t_{max}}{0.1629(zFc)^2} \qquad \textbf{(1-26)}$$

Et pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_{max}^2\, t_{max}}{0.2598(zFc)^2} \qquad \textbf{(1-27)}$$

Le nombre de densité des sites actifs peut être déterminé directement à partir du courant transitoire, pour une nucléation instantanée par :

$$N_\infty = 0.065\left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \qquad \textbf{(1-28)}$$

La vitesse de nucléation peut être maximale dans des courants transitoires, pour une nucléation progressive comme suit :

$$AN_\infty = 0.2898\left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{i_{max}^2\, t_{max}^3} \qquad \textbf{(1-29)}$$

Où :Mest la masse molaire des ions métalliques,C: est la concentration, *F* :est la constante de Faraday (96500C.mol^{-1}), ρ:est la masse volumique des ions métalliques, N_∞ :est le nombre de densité des sites actifs et A:est la constante de la vitesse de nucléation.

Tableau 1.4 : *Les expressions de t_m et I_m pour les nucléations instantanées et progressives*

Nucléation instantanée	Nucléation progressive
$i(t) = zFD^{3/2}C^{1/2}N_\infty k t^{1/2}$	$i(t) = zFD^{3/2}C^{1/2}AN_\infty k t^{3/2}$
$D = \frac{i_{max}^2\, t_{max}}{0{,}1629(zFC)^2}$	$D = \frac{i_{max}^2\, t_{max}}{0{,}2598(zFC)^2}$
$N = 0{,}065\left(\frac{\rho}{8\pi CM}\right)^{1/2}\left(\frac{zFC}{i_{max}\, t_{max}}\right)^2$	$AN_\infty = 0{,}2898\left(\frac{\rho}{8\pi CM}\right)^{1/2}\frac{(zFC)^2}{i_{max}^2\, t_{max}^3}$
$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1{,}9542}{t/t_{max}}\left[1 - exp\left(-1{,}2564\frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2$	$\frac{i^2}{i_{max}^2} = \frac{1{,}2254}{t/t_{max}}\left[1 - exp\left(-2{,}3367\frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2$

Nous avons utilisé ce modèle pour faire l'approche théorique à nos résultats expérimentaux.

1.4.2.2. Le modèle de Polmar-Pardavé

Ce modèle [11] est basé sur les mêmes hypothèses du modèle de Scharifker-Hills, mais il décrit d'une façon correcte les courants de transition en fonction du temps. Il prend en considération la réaction de décharge d'hydrogène lors de la réduction des ions métalliques (Nickel et Fer). On peut aussi déterminer, par ce modèle, la vitesse de réduction du proton et les paramètres cinétiques A (la vitesse de nucléation) et N_0 (le nombre des sites actifs). Ce modèle offre l'avantage dans le cas d'une nucléation progressive de calculer chaque paramètre cinétique à part contrairement au modèle de Scharifker-Hills qui calcul le produit de ces paramètres.

Polmar-Padavé et al.ont proposé que la réponse en courant $\boldsymbol{I_{total}(t)}$ peut s'écrire sous la forme de deux termes : une partie de courant est associée à la nucléation 3D sous le régime diffusionnel des ions métalliques ($\boldsymbol{I_{3D}}$), et l'autre partie de courant est due à la réduction des protons($\boldsymbol{I_{RP}}$). Le courant total sera la somme des deux :

$$I_{total}\,(t) = I_{3D} + I_{RP} \qquad \textbf{(1-30)}$$

Avec :

$$I_{RP}(t) = p_1 S(t) \quad \textbf{(1-31)}$$

$$p_1 = z_{RP} F k_{RP} \quad \textbf{(1-32)}$$

$$S(t) = \left(\frac{zCM}{\pi\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \theta(t) \quad \textbf{(1-33)}$$

$$\theta(t) = \left(1 - \exp\left(-p_2\left(t - \frac{1 - \exp(-p_3 t)}{p_3}\right)\right)\right) \quad \textbf{(1-34)}$$

$\boldsymbol{z_{RP}F}$: est la charge molaire transférée pendant de réduction des protons ;

$\boldsymbol{k_{RP}}$: est la constante de vitesse de la réaction de réduction des protons ;

C : est la concentration des ions métalliques ;

$\boldsymbol{\rho\ et\ M}$: sont respectivement la densité et la masse molaire des dépôts.

En plus :

$$p_2 = \pi k D N_0 \quad \textbf{(1-35)}$$

$$k = \left(\frac{8\pi C}{\rho}\right)^{1/2} \quad \textbf{(1-36)}$$

$$p_3 = A \quad \textbf{(1-37)}$$

D : est le coefficient de diffusion des ions métalliques, $\boldsymbol{N_0}$ est la densité des sites actifs à la surface de l'électrode, *A :* est la vitesse de nucléation.

Le courant du à la nucléation 3D sous régime diffusionnel des ions métalliques (I_{3D}), est donné par :

$$I_{3D}(t) = p_4 t^{-\frac{1}{2}} \theta(t) \quad \textbf{(1-38)}$$

$$p_4 = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} \quad \textbf{(1-39)}$$

Donc, le courant total est donné par :

$$I_{total}(t) = \left(p_1^* + p_4 t^{-1/2}\right) \times \left(1 - \exp\left(-p_2\left(t - \frac{1 - \exp(-p_3 t)}{p_3}\right)\right)\right) \quad \textbf{(1-40)}$$

et :

$$p_1^* = p_1 \left(\frac{zMC}{\pi\rho}\right)^{1/2} \quad \textbf{(1-41)}$$

En effectuant un fit non linéaire des courbes expérimentales courant-temps, et en utilisant l'algorithme de Marquardt-Levenberg avec une variation libre des coefficients $\boldsymbol{p_1}, \boldsymbol{p_2}, \boldsymbol{p_3}, \boldsymbol{p_4}$, on a déterminé les différents paramètres cinétiques au cours des alliages Fe-Ni, et on a montré aussi que cette réaction accompagne une évolution de réaction d'hydrogène.

1.4.2.3. La croissance

Le processus de l'électrodéposition des métaux par la nucléation et la croissance est le stade le plus important. Cependant la compétition entre la croissance et la nucléation détermine le développement des germes du métal déposé suivant deux processus successifs :

- L'adsorption des espèces active à la surface.
- L'insertion dans le réseau cristallin d'une manière instantanée, où les sites actifs de la surface sont remplis indépendamment du temps. Ou part une germination en fonction du temps, dite la nucléation progressive.

Les modes de croissance ont été historiquement divisés en trois catégories :

a) Le mode de croissance 2D (*Frank-Van der Merve*)

Dans ce mode, chaque couche déposée est entièrement complétée avant que la couche suivante ne commence à se former (Fig 1.10 a). Cette croissance 2D a lieu lorsque l'énergie de liaison entre le métal et le substrat est supérieure à l'énergie de liaison dans le métal lui-même et aussi lorsque les paramètres de maille sont proches [16].

b) Le mode de croissance 3D (*Volmer Weber)*

Dans ce cas, le dépôt s'étend pas sur toute la surface du substrat et donc une croissance tridimensionnelle se développe. Ceci à lieu lorsque l'énergie de liaison entre

le métal et le substrat est inférieure à l'énergie de liaison dans le métal lui-même. Ce mode de croissance peut être exploité pour réaliser des nanostructures, figure (1.10 b).

c) Le mode de croissance 2D-3D (*Stranski-Krastanov*)

Ce mode est un mode intermédiaire entre la croissance 2Det 3D. Dans ce cas, le premier plan atomique recouvre la surface du substrat selon un processus 2D, et la croissance des couches suivantes se poursuit sous forme d'ilots (3D) [16] fig. (1.10 c).

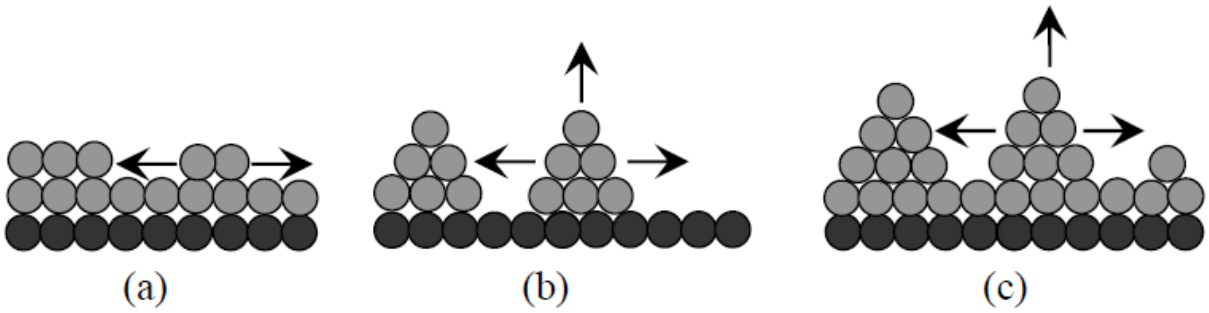


Figure 1.10*: Les trois modes de croissance : a) Mode Frank Van der Merwe (2D), b) Volmer-Weber (3D) ; et c) Mode Stranski-Krastanov (2D+3D)*

1.5. Electrodéposition des alliages de Fer

Le dépôt électrolytique d'alliages du groupe de Fer (Fe, Ni, Co) est connu depuis le début du 20ème siècle, mais leur intérêt a augmenté ces dernières années due au phénomène appelé la codéposition anormal. Les alliages de ceux-ci sont utilisés pour de nombreuses applications en microélectronique à cause des propriétés magnétiques de certains (le Permalloy) et le faible coefficient de dilatation thermique d'autres (l'Anvar) [17-18].

1.5.1. Phénomènes de codéposition anormale

La codéposition anormale a été reconnue pour la 1ère fois par Brenner [17]. Il décrira la réduction préférentielle du Fer (le moins noble) dans un système d'alliage binaire Ni-Fe. Ce phénomène a été également observé dans d'autres alliages du groupe Fer, comme l'alliage Fe-Co [19-24], et l'alliage Ni-Co [25-28]. Parmi ces alliages binaires, le Ni-Fe a été le plus étudié [20-23, 28, 29-49].

1.5.2. Electrodéposition de l'alliage Fe-Ni

Ce système de codéposition a été classé comme étant un système anormal, c'est-à-dire que le métal Fe (le moins noble) est électrodeposé préférentiellement par rapport au métal Ni (le plus noble).

Les premiers chercheurs qui ont expliqué la codéposition anormale dans le système binaire FeNi sont Dahms et Croll [50]. Ils ont observé que lorsque le pH de la surface cathodique était très élevée, le rapport obtenu après le dépôt entre le métal le moins noble (Fe) et celui le plus noble (Ni) était beaucoup plus élevé que le rapport des Fe/Ni dans l'électrolyte avant le dépôt, ce qui engendré la formation des $FeOH^+$ considérés comme un facteur important dans la codéposition anormale. Hessami et Tobias [32] ont montré l'importance des réactions d'hydrolyse dans la solution, et ils ont proposé un modèle mathématique permettant de définir plusieurs paramètres : le comportement du courant, la composition du dépôt, etc…

Frederic et al. [51] ont proposé que dans le cas d'un dépôt de Nickel une barrière de transport est liée à la présence des ions du Fer, ce qui induit un supplément de blocage pendant le dépôt du Nickel. Le blocage à la surface de l'électrode par l'adsorption d'intermédiaire a été introduit par Matlosz [38], où Il a suggéré que le pH de la surface et la nature des espèces de dépôt n'étaient pas des facteurs de contrôle, par la suite il développa un nouveau modèle pour l'alliage Ni-Fe en supposant cette fois une réduction par un métal unique suivant deux étapes :

$$M(II) + e^- \longrightarrow M(I)_{ads} \qquad (1\text{-}42)$$

$$M(I)_{ads} + e^- \longrightarrow M \qquad (1\text{-}43)$$

M représente le métal en question (Fe ou Ni).

Il a constaté que le pH de la surface et la dissociation des $NiOH^+$ et $FeOH^+$ n'étaient pas les facteurs responsables de la codéposition anormale. Ceci était en concordance avec le modèle de Hessami et Tobias [32].

Nakano et al. [52] ont étudié le mécanisme de codéposition d'alliage Ni-Fe en la comparent avec celle de l'alliage Zn-Fe. Ils ont démontré que la codéposition anormale est dépendante de la valeur du pH dans la solution.

Zech et al. [21-23] ont montré que dans le cas de l'alliage Fe-Ni, le métal le moins noble (Fe) est préférentiellement électrodeposé par rapport à l'autre le plus noble (Ni).Yin et Lin [53] ont étudié l'effet de l'acide borique sur l'électrodeposition du Ni, du Fe et du Fe-Ni. Ils ont montré que dans la présence de H_3BO_3, les ions Ni^{+2} se déposaient difficilement sur le substrat par rapport aux ions Fe^{+2}.

V. C. Kieling [54] ont montré que la présence d'hydroxyde à la surface du substrat, pourrait permettre à la fois la réduction des ions du Fer et d'empêcher le mouvement des ions du Nickel. Ghorbani et al [55] ont étudié l'électrodéposition du Fe-Ni dans le chlorure. Ils ont trouvé qu'à la présence d'additifs organiques (citrate de sodium et l'acide glycolique), la codéposition anormale était minimisée.

Hu et Bai [56] ont effectué une étude vaste sur les dépôts binaires du groupe du Fer, et compris les alliages Fe-Co, Fe-Zn, Fe-Ni,Ni-Co, et les alliages Ni-Zn. Ils ont trouvé que l'adsorption à la cathode d'une couche de monohydroxyde entrainait l'inhibition de la codéposition anormale des alliages du groupe Fer.

Andricacos et al. [31] ont expliqué le rôle de l'hydrodynamique pendant l'électrodéposition d'alliage Ni-Fe, en faisant varier la vitesse de rotation d'une électrode en disque. Ils ont constaté que la vitesse de rotation du disque empêchait le dépôt du Ni, et que le dépôt du Fer était contrôlé par le transport de masse pour des potentiels cathodiques élevés.

1.6. Conclusion

Nous avons présenté dans ce premier chapitre, des généralités sur les alliages métalliques de type Fe-Ni. D'après la recherche bibliographique établie, il apparait que le système Fe-Ni a des propriétés physiques importantes selon les valeurs de concentration en Fer et en Nickel. Nous avons aussi abordé quelques notions de base de l'électrodéposition, en particulier le processus de nucléation et de croissance selon le modèle de Scharifker-Hills et celui de Palomar Pardavé.

Références

1. G. Béranger, F. Duffault, J. Morlet, J. F. Tiers, “Les alliages de Fer et de Nickel. Cent ans après le découverte de l’Invar...”, Edition, Paris, 1996
2. L. J. Swartzendruber, V. P. Itkin, and C. B. Alcock,, J. Phase Equilibria, vol. 12, pp. 288–312, 1991
3. O. Messal, these de doctorat (Layon I),2013
4. G. Couderchon, Techniques de l’ingénieur, d2130
5. L. Lacourcelle, Techniques de l’ingénieur, M- 1591
6. B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28, 879, 1983
7. B. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem, 177, 13, 1984
8. G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Thompson, Electrochim. Acta, 19, 657, 1974
9. L. Heeman, A. Tarallo, J. Electroanal Chem.,470, 70,1984
10. Scharifker, B. R.; Mostany; J.; Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry,177, 13, 1984
11. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo,Electrochimica Acta, 50, pp 4736–4745, 2005
12. J. Zhang, K-S. Teng &T.J. O’Keefe, Surf. Coat. Tech, 89, 225, 1997
13. D. Grujicic, B. Pesic, Electrochim. Acta, 47, 2901, 2002
14. M. Avrami, J. Chem. Phys 1939, 7, 1103; 1940, 8, 212 ; 1941, 9, 177
15. M.Y. Abyaneh, M. Fleischmann, Electrochim. Acta, 1982, 27, 1513
16. T. M. Harris, G. M. Withney. I. Crol. The electrochemical Society Proceeding, Series Penningham, 94, 1994
17. Brenner, A. Electrodeposition of Alloys, Academic Press, New York, Vol 1, pp.77, 1962
18. Landolt, D., Journal of the Electrochemical Society, 149, pp. S9-S20, 2002
19. Liu, X. and G. Zangari, IEEE Transactions on Magnetics, 37, pp. 1764-1766, 2001
20. Sasaki, K. Y. and J. B. Talbot, Journal of the Electrochemical Society, 142, pp. 775-782, 1995
21. Zech, N. E. J. Podlaha, and D. Landolt, Journal of Applied Electrochemistry, 28,pp. 1251-1260,1998
22. Zech, N., E. J. Podlaha, and D. Landolt, Journal of the Electrochemical Society, 146, pp. 2886-2891, 1999

23. Zech, N., E.J. Podlaha and D. Landolt, Journal of the Electrochemical Society, 146, pp.2892-2900, 1999

24. Sasaki, K. Y., and J. B. Talbot, Journal of the Electrochemical Society, 147, pp. 189-197, 2000

25. Golodnitsky, D., N. V. Gudin and G. A. Volyanuk, Journal of the Electrochemical Society, 147, pp. 4156-4162, 2000

26. Fan, C., and D. L. Piron, Electrochemical Acta, 41, pp. 1713-1719, 1996

27. Abd El-Halim. A. M., Surface and Coatings Technology, 23, pp. 207-213. 1984

28. Giuliani, L. and M. Lazzari, Electrochimica Metallorum, 3, pp. 397-402, 1968

29. Akiyama, T., and H. Fukushima, ISIJ International, 32, pp. 787-798,1992

30. Bajorek, C. H., S. Krongelb, and L. T. Romankiw, *A Permalloy Current Sensor*, IEEE Transactions on Magnetics, 12, pp. 813-815, 1976

31. Andricacos, P. C., C. Arana, J. Tabib, J. Dukovic and L. T. Romankiw, Journal of the Electrochemical Society, 136, pp. 1336-1340, 1989

32. Hessami, S. and C.W. Tobias, Journal of the Electrochemical Society, 136, pp. 3611-3616, 1989

33. Schultz, H., and M. Pritzker, Journal of the Electrochemical Society, 145, pp. 2033-2042, 1998

34. Sanaty-Zadeh, A., K. Raeissi, and A. Saidi, Journal of Alloys and Compounds, 485, pp. 402-407, 2009

35. Gangasingh, D. and J. B. Talbot, Journal of the Electrochemical Society, 138, pp. 3605-3611, 1991

36. Grande, W. C. and J. B. Talbot, Journal of the Electrochemical Society, 140, pp. 669-674, 1993

37. Grande, W.C. and J.B. Talbot, Journal of the Electrochemical Society, 140, pp. 675-681, 1993

38. Matlosz, M., Journal of the Electrochemical Society, 140, pp. 2272-2279, 1993

39. Grimmett, D. L., M. Schwartz, and K. Nobe, Journal of the Electrochemical Society, 140, pp. 973-978,1993

40. Baker, B.C., and A.C. West, Journal of the Electrochemical Society, 144, pp. 164-169, 1997

41. McCrea, J. L., G. Palumbo, G. D. Hibbard and U. Erb, Review on Advanced Materials Science, 5, pp. 252-258, 2003

42. Bouhouch, L. M. Fadel, and E. Hilali, Physica Status Solidi (c), 3, pp. 3253-3256, 2006

43. Tabakovic, I., V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, Electrochimica Acta, 55,pp. 6749-6754, 2010

44. Tabakovic, I., S. Riemer, N. Jayaraju, V. Venkatasamy, and J. Gong, Electrochimica Acta, 58, pp. 25-32, 2011

45. Liu, Y. L. Liu, Z. Wu, J. Li, B. Shen, and W. Hu, Scripta Materialia, 63, pp. 359-362, 2010

46. Krause, T., L. Arulnayagam and M. pritzker, Journal of the Electrochemical Society, 144, pp. 960-969, 1997

47. Liu, X. and G. Zangari, IEEE Transactions on Magnetics, 37, pp. 1764-1766, 2001

48. Romankiw, L. T., Electrochimical Acta, 42, pp. 2985-3005, 1997

49. Kim, Ha Na,*Chemical Engineering Dissertations.* Paper 14, 2012

50. Dahms, H., and I. M. Croll, Journal of the Electrochemical Society, 112, pp. 771-775, 1965

51. Frederic, M., Landau, U., Romankiw, L.T., Herman, the electrochemical society, NJ, 437, 1990

52. Nakano, H., M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi, and H. Fukushima, Materials Transactions, The Japan Institute of Metals, 45, pp. 3130- 3135, 2004

53. Yin, K.-M., Lin, B.-T. Surface and Coatings Technology, 78 (1-3), pp. 205-210, 1996

54. V. C. Kieling, Surface and Coatings Technology, 96, pp.135-139, 1997

55. Ghorbani et al, Russian journal of electrochemistry vol.38, No.11, 2002

56. Chi-Chang Hu, Allen Bai. Journal of The Electrochemical Society, 149(11):C615-C622, 2002

Chapitre 2 : Techniques Expérimentales

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques expérimentales d'élaboration et ceux de caractérisation utilisées. Ce qui concerne l'élaboration des couches de type Fe-Ni sur un substrat de cuivre, nous avons utilisé deux techniques électrochimiques : la voltamétrie cyclique pour étudier la cinétique de l'alliage Fe-Ni et la chronoampérométrie pour la réalisation des films. Ce qui concerne la caractérisation des couches obtenues, nous avons utilisé :la diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la le microscope électronique à balayage (MEB) couplée par EDX (Energy Dispersive Spectroscopy) et la microscopie à force atomique (AFM) pour l'étude morphologique.

Dans ce qui suit, on décrira ces techniques et les conditions expérimentales permettant l'élaboration des couches Fe-Ni.

2.2. Techniques d'élaboration par voie électrochimique des alliages électrodéposés de Fe-Ni

2.2.1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique consiste à mesurer la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel (i= f(E)), en faisant un balayage linéaire aller-retour du potentiel, afin d'étudier l'oxydo-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. Ensuite, on procède à l'application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est à dire le potentiel vari linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_1, et de façon inverse après t_1 jusqu'à revenir à E_i (Figure 2.1.a).

En même temps, on enregistre la réponse du système schématisée par la courbe caractéristique intensité-potentiel (*i =f (E))* de l'espèce électroactive (figure 2.1.b).

Cette courbe permet de déterminer les potentiels d'oxydations (E_{pa}) et de réductions (E_{pc}), ainsi que les pics d'intensité du courant (i_{pc}et i_{pa}) de l'espèce étudiée (Figure 2.2).

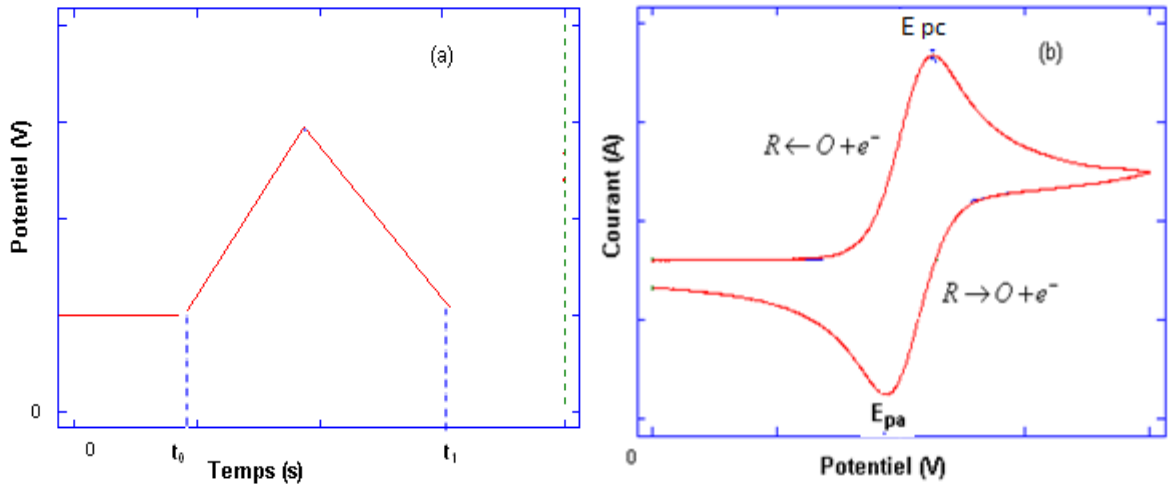


Figure 2.1 *: (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple rédox[2]*

Au début, le courant appliqué est faible puisqu'il n'y a pas de réaction rédox. Lorsqu'on augmente le potentiel, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode s'oxydent avec le transfert des électrons à l'électrode de travail, entraînant ainsi la diffusion des espèces réduites vers l'électrode.

Au fur et à mesure que le potentiel appliqué augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide, provoquant ainsi une augmentation de l'intensité du courant, qui atteindra son seuil maximal (E_{pa}).Après ce seuil, le courant diminue progressivement due à l'appauvrissement progressif en réactif dans la solution au voisinage de la cathode, en conséquence le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limiter.

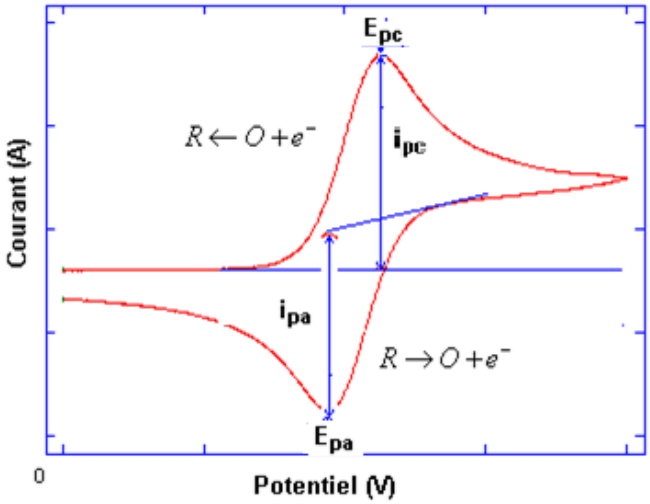


Figure 2.2 : *voltamogramme cyclique d'un couple redox*

Par la détermination des courants i_{pc}et i_{pa}, on peut accéder aux coefficients de diffusion par l'équation de Randles – Sevcik [1] :

$$i_P = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_O^* \quad \textbf{(2-1)}$$

Où :i_P : est le potentiel de pic ;

n : est le nombre d'électrons ;

A : est l'aire de l'électrode en [cm^2] ;

D : est le coefficient de diffusion en [$cm^2.s^{-1}$] ;

v = est la vitesse de balayage en [$V.s^{-1}$] ;

C_O^* : est la concentration en espèces électroactives dans la solution en [$mol.cm^{-3}$].

Cette technique nous a permis de vérifier que le comportement du système est de type diffusif.

2.2.2. Chronoampérometrie

La Chronoampérometrie [3] commence à partir d'un potentiel initial *(E_i)* où aucune réaction ne peut se produire (figure 2.3). Cette technique se distingue par l'application instantanée d'un échelon de potentiel d'une valeur finale E_f afin que l'oxydation du réducteur soit considérée comme immédiate et que sa concentration à l'électrode tende vers zéro. E_i sera la région limite de transfert de matière où le courant sera limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode.

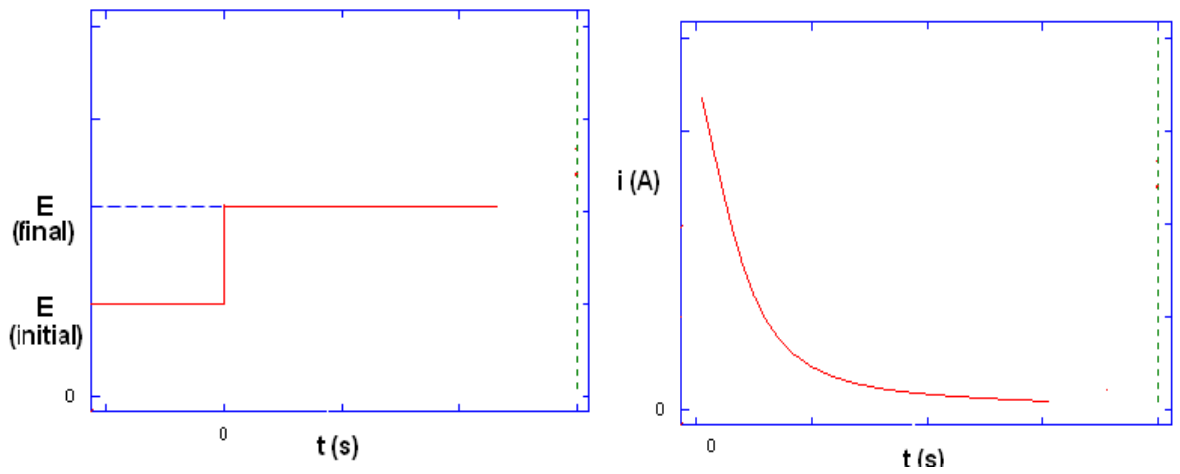


Figure 2.3 : *chronoampérogramme pour un saut de potentiel de E_i à E_f* [2]

Lors de l'application du potentiel E_i la consommation de l'espèce réduite continue provoquant un élargissement de la zone appauvrie. Il en résulte une diminution de la pente du profil de concentration à la surface de l'électrode en fonction du temps, par conséquent le courant diminue. Lorsque la surtension η est suffisamment élevée, le coefficient de diffusion apparent est directement calculé à partir de l'équation de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAD_O C_O^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \qquad \textbf{(2-2)}$$

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

Une fois la zone de diffusion pure est localisée, en trace la courbe $i = f(t^{-1/2})$ et on obtient ainsi une droite passant par l'origine (figure 2.4). La valeur de la pente permet d'accéder directement à D_O, à condition que tous les autres paramètres soient connus.

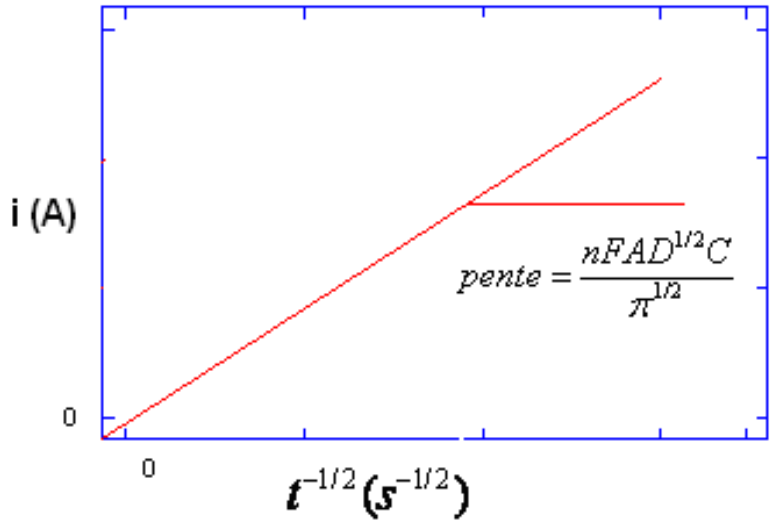


Figure 2.4 : *Allure d'un courant de chronoampérométrie en zone de diffusion pour* $\boldsymbol{i = f(t^{-1/2})}$

La figure 2.5 illustre un chronoampérogramme d'un alliage de Fe-Ni déposé sur un substrat de cuivre.

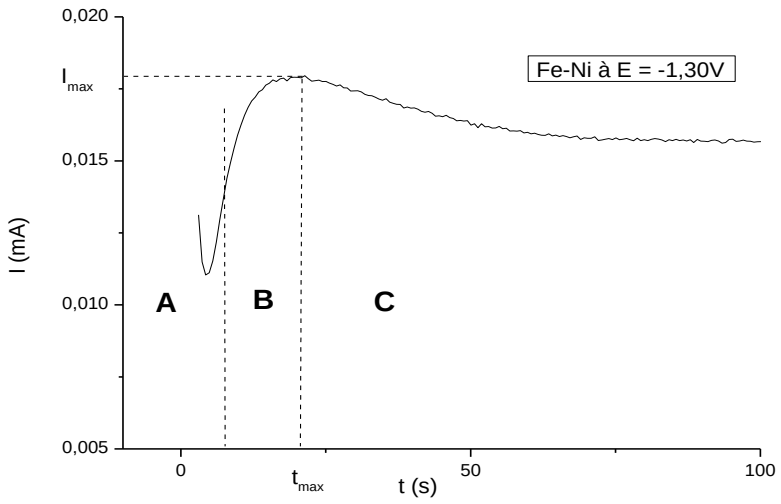


Figure 2.5 :*chronoampérogramme d'un alliage de Fe-Ni sur Cu pour un potentiel de -1.30V*

On peut distinguer trois zones distinctes :

- Zone **A** : qui correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes ;
- Zone **B** : qui correspond à la croissance des germes traduite par une augmentation de courant jusqu'à la valeur maximale.
- Zone **C** : qui correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction (équation de Cottrell).

2.2.3. Conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages de Fe-Ni

Dans la littérature, on trouve une variété de type d'électrolytes permettant l'élaboration des alliages de FeNi. En s'inspirant des solutions électrolytiques utilisées dans la littérature [4,5], on a pu identifier le dispositif expérimental approprié et la composition du bain à utiliser

2.2.3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans notre cas pour l'élaboration des alliages électrochimiques de FeNi est représenté sur la figure (2.6).

Le montage utilisé est composé des éléments suivants :

a)Un potentiostat / galvanostat de type PARSTAT 2253 ;

b)Le logiciel Power SUITE qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie installé sur un microordinateur ;

c) Une cellule d'électrolyte contenant entre 100 et 200 ml de solution, dans laquelle on trempe deux électrodes parallèles : la première électrode est une lame de Nickel considérée comme une anode connectée à un fil de couleur vert (ET). La deuxième est une lame de cuivre considérée comme une cathode connectée à un fil de couleur rouge (EA ou CE).

d) Un Phmètre et un thermomètre sont utilisés afin d'évaluer le Ph ainsi que la température de la solution à chaque instant, puisqu'il a été montré que l'appauvrissement de la solution en ions métalliques pendant l'électrodéposition induit une variation du Ph au cours temps, et que le passage du courant électrique provoque une modification de la température. Donc, il est indispensable de déterminer la variation de ces deux facteurs en fonction du temps.

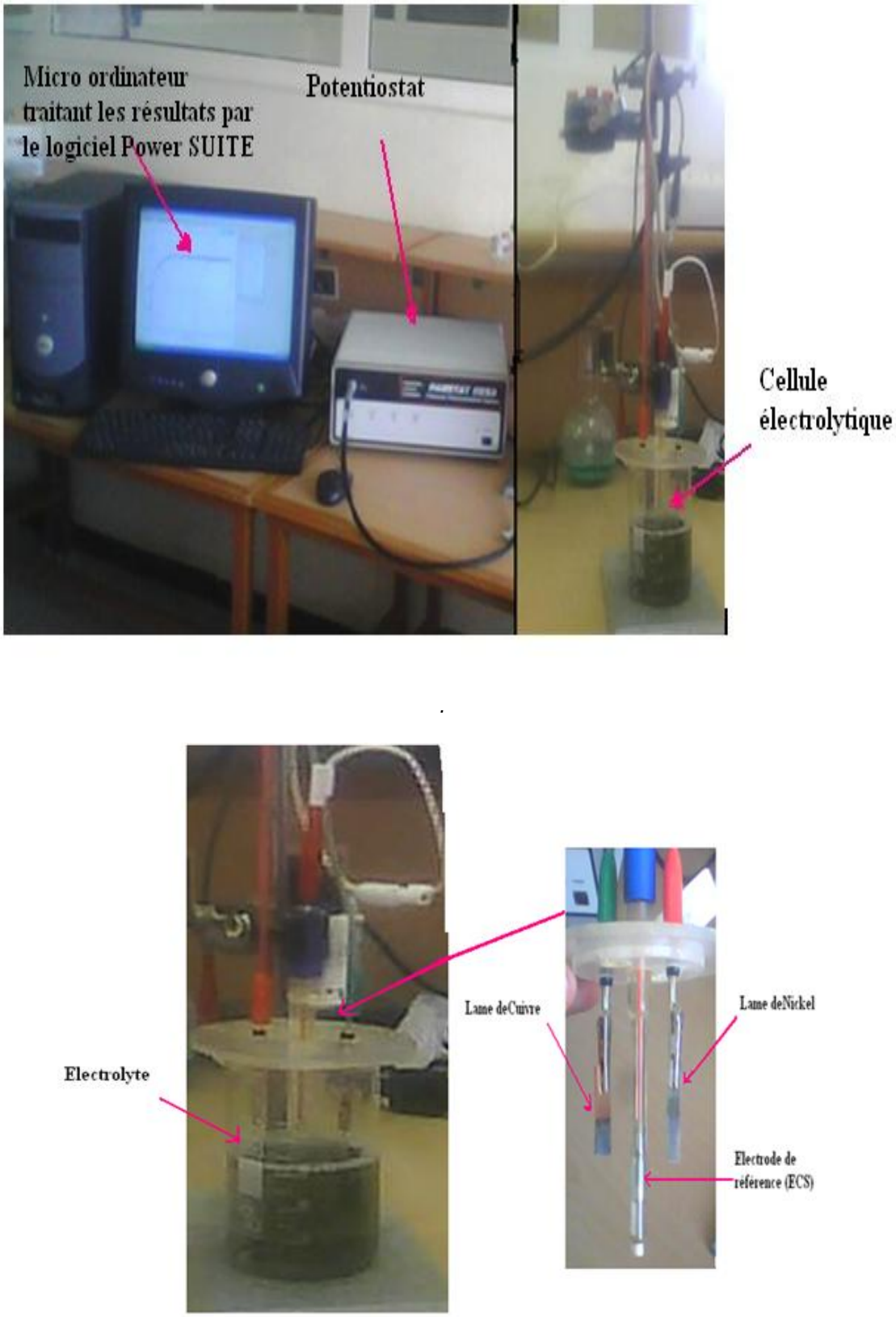


Figure 2.6 : *Photographies des dispositifs expérimentals*

2.2.3.2. Préparation de l'électrolyte et des électrodes

Comme il a été mentionné auparavant, une manipulation d'électrochimie nécessite la préparation de la solution électrolyte et d'un traitement particulier appliqué aux électrodes. Pour élaborer des couches minces de Fe-Ni, nous nous sommes basés sur des travaux déjà publiés afin de faire une comparaison.

a) Composition du bain électrolytique

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

- Le Nickel (II) sulfate hexahydraté ($NiSO_4,6H_2O$), (Biochem).
- L'Ammonium-Fer (II) Sulfate hexahydraté ($(NH_4)_2Fe\ (SO_4)_2,6H_2O$), R.P. Prolab.
- Le Chlorure de Sodium (NaCl), (R.P, Fluka).
- L'acide Borique (ou orthoborique), (H_3BO_3), (R.P. Prolab).
- La saccharine ($C_7H_5NO_3S$), (Fluka).
- Le Sodium Lauryl-Sulfate ou le Sodium Dodécyle Sulfate ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$),(rectapur).

- **Définition**

Une solution électrolytique est en général caractérisée, par le pourcentage ionique d'ions Ni^{2+} défini par la formule suivante :

$$\tau\% = 100\frac{[Ni^{2+}]}{[M^{+}]} \qquad \textbf{(2-3)}$$

Avec :

$[Ni^{2+}]$: est la concentration des ions Ni^{2+} en $[mol.l^{-1}]$;

$[M^{+}] = [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$: est la concentration totale des ions métalliques.

b) Composition de la solution électrolyte génératrice des alliages $Fe_{1-x}Ni_x$

La solution électrolyte génératrice des alliages $Fe_{1-x}Ni_x$ se compose principalement des sels qui sont les sources des ions métalliques correspondantes : le $NiSO_4$, 6H2O qui génère les ions de Ni^{2+} et le $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O$ qui génère les ions Fe^{2+}. Ce dernier connu sous l'appellation de sel de Mohr est couramment utilisé à la place du sulfate ferreux ($FeSO_4$) puisqu'il est plus résistant à l'oxydation par l'air que le $FeSO_4$.

On a aussi ajouté les additifs suivants :

- ✓ Le Chlorure de Sodium afin d'augmenter la conductivité électrique dans la solution ;
- ✓ L'acide Borique pour maintenir le Ph constant et permet aussi de travailler dans des milieux à faibles acidités ;
- ✓ La Saccharine afin d'obtenir des dépôts compactes, lisses avec un aspect brillant présentant une bonne adhérence au substrat [8] (une étude est menée dans notre laboratoire sur l'effet de la saccarine sur l'électrodeposition du Fe-Ni) ;
- ✓ Le Sodium Lauryl-Sulfate qu'est un agent tensio-actif ayant comme rôle d'abaisser la tension de la surface d'électrolyte.

Les différentes concentrations utilisées sont résumées dans les tableaux (2.1) et (2.2).

Tableau 2.1 : ***Composition du bain électrolyte utilisé***

T % ionique de Ni^{2+}		**50%**
$[NiSO_4,6H_2O]$	(g/l)	4,93
$[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O]$	(g/l)	7,375
$[Ni^{2+}]$	(mol/l)	0,0375
$[Fe^{2+}]$	(mol/l)	0,0375
$[M^+] = [Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	(mol/l)	0,0750

Tableau 2.2 : *Composition optimale de l'électrolyte support*

Composé	**Concentration (g/l)**
NaCl	5
H_3BO_3	12,5
Saccharine	0,5

Sodium Lauryl-Sulfate	0,4

Finalement, nous avons ajoutés 500 ml d'eau distillée à ses composants, et ainsi notre solution électrolytique génératrice d'alliage désordonné $Ni_{1-x}Fe_x$ était prête.

c) Préparation des électrodes

- **L'anode**

Nous avons utilisé comme anode, des lames de Nickel commercial (99,9%). Ces dernières joueront le rôle d'anode soluble qui permettra d'enrichir la solution en ions Ni^{2+}.

Avant de procéder au dépôt, nous fîmes subir successivement à l'anode en Nickel ; de dimension (2.4x 0.8) cm^2 ; les traitements suivants :

- Une trempe dans l'acétone pendant un quart d'heure ;
- Une trempe dans l'alcool éthylique pendant quelques minutes ;
- Rinçage abondent à l'eau courante puis à l'eau distillée ;
- et finalement, le séchage.

Ces différentes opérations avaient comme objectives de purifier l'anode avant l'utilisation.

- **La cathode**

Le métal constituant la cathode présente le substrat de dépôt, il doit être propre avec un bon état de surface.

Pour les premiers dépôts, nous avons utilisé comme substrat des lames en cuivre. Ces dernières avaient subi un polissage mécanique afin d'améliorer leur état de surface. Elles avaient ensuite été rincées, successivement à l'eau courante, à l'alcool éthylique, et à l'eau distillée. À la fin ils avaient été séchés.

2.3. Techniques de caractérisation morphologique et structurale des alliages électrodéposés

2.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale. Étant donné que sa longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, elle a été

considérée comme étant un outil très puissant pour la caractérisation structurale "ex-situ" des couches minces. Lorsque l'angle θ varie, les pics de diffraction apparaissent, suivant la loi de Bragg [6] :

$$\boldsymbol{2d_{hkl}sin\theta = n\lambda} \qquad \textbf{(2-4)}$$

Avec :

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

θ : L'angle entre le faisceau de rayon X incident et la normale des plans (hkl),

n : L'ordre de la réflexion,

λ: La longueur d'onde utilisée.

On peut déduire la nature de la structure (cristalline ou amorphe) à partir des spectres des Rayons X obtenus. Dans le cas où la couche est cristallisée et l'aide de fiches de références ASTM (American Society of Testing Materials), on peut calculer la taille des cristallites, et savoir le type de la structure.

En général la taille des cristallites est calculée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction, selon la relation de Scherrer [7] :

$$\mathrm{D} = \frac{0{,}9\,\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(2-5)}$$

Avec :

- D : La taille moyenne des cristallites (nm) ;
- $0{,}9$: La constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites ;
- λ : La longueur d'onde ;
- β : La largeur à mi-hauteur du pic ;
- θ : L'angle de diffraction.

2.3.2. Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé par EDX

La microscopie électronique à balayage MEB (Scanning Electron Microscopy-SEM) est une technique qui utilise le principe d'interaction électron- matière pour produire des images de haute résolution. Le principe du MEB est basé sur un balayage d'un faisceau *d'*électrons sur la surface de l'échantillon. Cette surface doit être conductrice afin d'éviter les phénomènes de charges dues aux électrons. Pour certain type

d'échantillons faiblement conducteurs ou diélectriques, on fait appelle à la métallisation afin d'augmenter la conductivité. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des *électrons secondaires*, de basse énergie qui sont accélérés vers un *détecteur d'électrons secondaires* qui amplifie le signal (Figure 2.7). À chaque point d'impact correspond un signal électrique, qui dépend à la fois de la nature de l'échantillon analysé au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la *topographie* de l'échantillon au point considéré.

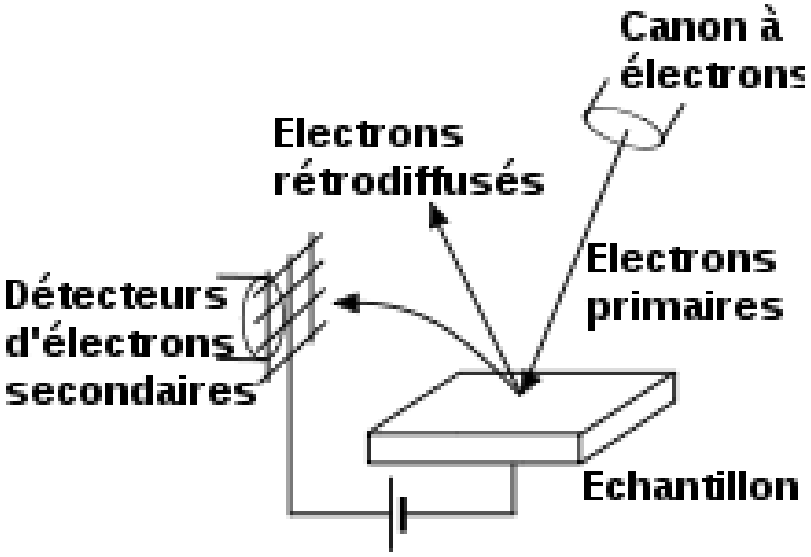


Figure 2.7 : *Principe d'un microscopie électronique à balayage*

Dans notre cas, nous avons utilisé un microscope électronique de type JEOL JSM-7001F couplé à un microanalyseur X (voir la figure 2.8), qui permet de faire une analyse quantitative de nos couches Fe-Ni : Ce mode appelé EDX (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS-) établit une carte de distribution des éléments chimiques constituant la couche.

Figure 2.8 : *Le microscope électronique à balayage MEB couplée par EDX*

2.3.3. Le microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (atomic force microscopy- AFM) est un microscope à sonde locale qui permet de visualiser la morphologie de la surface d'un échantillon. (fig. 2.9).Par cet appareil, on peut réaliser une cartographie tridimensionnelle et caractériser les propriétés physiques d'un matériau jusqu'à l'échelle nanométrique. Son principe repose sur la détection des forces atomiques s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe (la sonde) de quelques micromètres de hauteur.

Cette technique peut s'appliquer dans différents atmosphères : sous vide, à l'air ambiant et dans les liquides (eau et solvants).

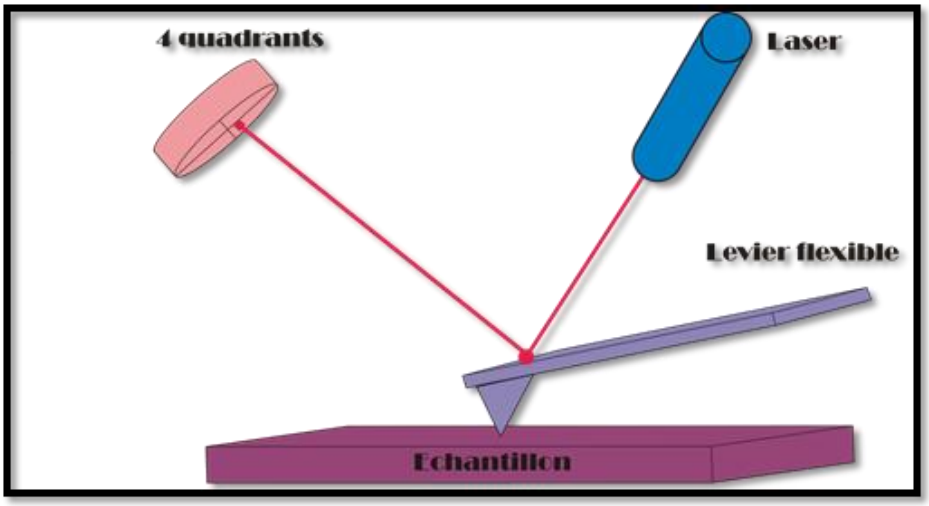


Figure 2.9 : *la microscopie à force atomique AFM*

References

1. Joseph WANG, *analytical electrochemistry*, Second Edition. Wiley-VCH; 2000
2. Logiciel PowerSuite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; 2003
3. Allen J. BARD, Lary R. FAULKNER, électrochimie ; principes, méthodes et applications ; MASSON ; 1983
4. L. BOUHOUCHE, Thèse de doctorat (Nancy); 1988
5. J. Jostan, United states patent office, (3.594.290), Patented July 20, 1971
6. Jean P. Mercier, Gerald Zambelli, Wilfried Kurz, Traité des matériaux « Introduction à la science des matériaux », Presses polytechniques et universitaires romandes,lausanne, 2002
7. Jean-Jacques Rousseau,A. Gibaud, Cristallographie géométrique et radiocristallographie. Dunod, Paris, 2007
8. E.R. Spada, L.S. de Oliveira, A.S. da Rocha, A.A. Pasa, G. Zangari, M.L. Sartorelli, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, 2004

Chapitre 3 : Nucléation et Croissance des alliages électrodéposés

3.1. Introduction

Dans notre travail, nous avons élaboré des alliages électrolytiques de type $Fe_{1-x}Ni_x$ par une méthode électrochimique dite la chronoampérométrie. Dans la préparation de notre solution electrolyte, on s'est basé sur la littérature [1-4]. Le procédé est commandé par le logiciel Power *Suite* installé sur un microordinateur.

Après avoir précisé les conditions d'élaboration de nos couches minces de l'alliage Fe-Ni, nous étudierons dans ce chapitre les effets suivants :

- Le potentiel des dépôts sur le processus de nucléation et de croissance au moyen du modèle mathématique de Scharifker-Hills ;
- La vitesse de balayage en voltamétrie cyclique ;
- Le rapport des concentrations des ions actifs dans la solution.

3.2. Conditions expérimentales d'élaboration des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$

3.2.1. Composition du bain

L'électrolyte utilisé pour la réalisation des dépôts d'alliage $Fe_{64}Ni_{36}$ est composé de :

Tableau 3.1 : *Composition du bain utilisé pour $Fe_{64}Ni_{36}$*

Concentration (Mol/L)		**0.05**	**0.075**	**0.1**
$[Ni^{2+}]$	(mol/l)	0.018	0.027	0.036
$[Fe^{2+}]$	(mol/l)	0.032	0.048	0.064
$NiSO_4,6H_2O$	(g/l)	4.73	7.09	9.46
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O$	(g/l)	12.55	18.82	25.09

Tableau 3.2 : *Composition optimale de l'électrolyte support*

Composé	**Concentration (g/l)**
NaCl	5
H_3BO_3	12,5
Saccharine	0,5
Sodium Lauryl-Sulfate	0,4

Finalement, nous ajouterons 1L d'eau distillée à ses différents composants, et ainsi notre solution électrolytique génératrice d'alliage $Fe_{64}Ni_{36}$ est prête à utiliser.

Nous avons choisi de travailler à un pH constant (pH=3) et à la température ambiante.

3.3. Caractérisation par voltamétrie cyclique

L'étude de la cinétique de dépôt est très importante pour chaque élément constituant l'alliage de Ni-Fe, pour cela on fait appel à la technique de voltametrie cyclique [5-8]. En effet le but de cette étude est de déterminer le potentiel de réduction en solution aqueuse des espèces électroactives à déposer : le Fer et le Nickel dans notre étude.

Dans le bain sulfaté contenant les ions Ni^{+2} et Fe^{+2} et (Ni^{+2} plus Fe^{+2}), on plonge notre cathode (le substrat de Cu). Les voltamogrammes correspondants sont illustrés par les figures 3.1, 3.2 et 3.3.

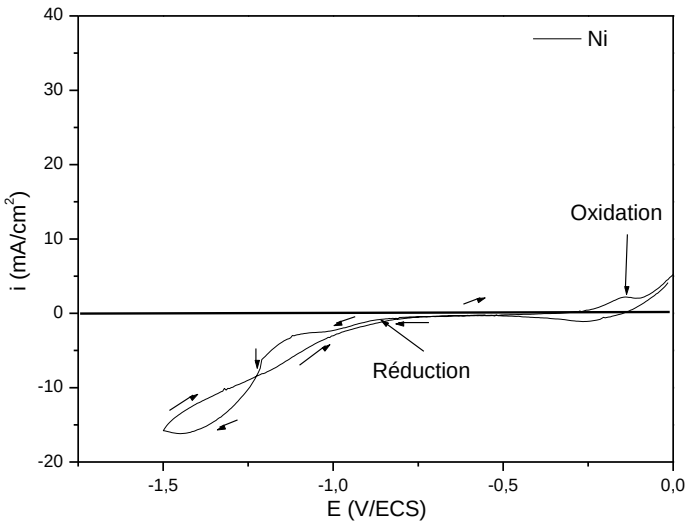


Figure 3.1: *Voltamétrie cyclique de Ni (0.036M), pH=3 et v=10 mV/s*

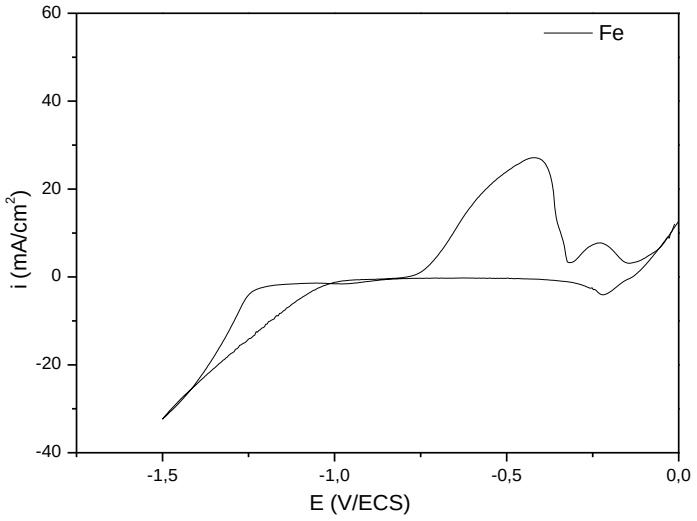


Figure 3.2 : *Voltamétrie cyclique de Fe (0.064M), pH=3 et v=10 mV/s*

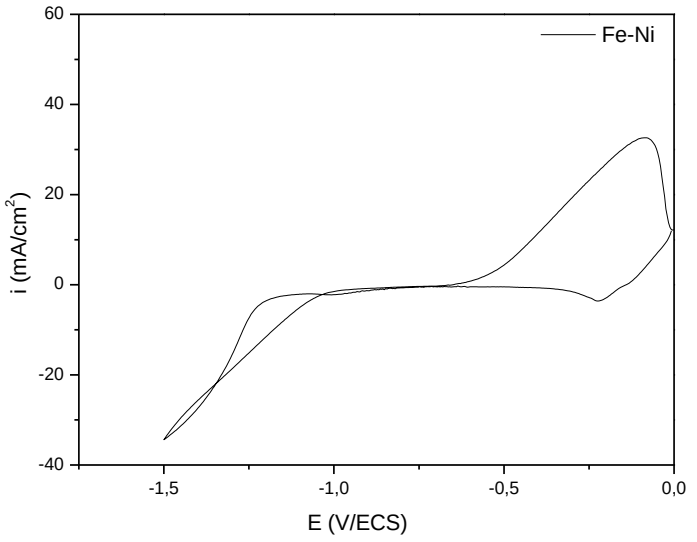


Figure 3.3 : *Voltamétrie cyclique de Fe-Ni (0.1M), pH=3 et v=10 mV/s*

La courbe de la figure 3.1 est obtenue dans les conditions suivantes :une vitesse de balayage correspondante à 10 mV/s, domaine de balayage entre0.5 et-1.5 V, une solution de concentration 0.1 mol/L de Ni^{2+}. On a observé lors du balayage aller un courant cathodique apparaissant à un potentiel d'environ -0.79 V, correspond à une densité de courant égale à-0.7 mA/cm^2. Ce pic est caractéristique d'un dépôt de Nickel. Puis on a observé la décharge des protons (dégagement d'hydrogène) au potentiel d'environ -1.07 V. Au balayage retour, un courant anodique apparait à un potentiel

d'environ -0.14 V correspond à une densité de courant de 2.2 mA/cm^2. Ce pic est associé d'une part à la dissolution de la couche de Nickel déposée précédemment, et d'autre part au processus d'oxydation qui devient difficile. La faible intensité de ce pic est attribuée probablement à la passivation de la surface de Nickel [**9-11**].

La figure 3.2 représente un voltamogramme cyclique obtenue dans les conditions suivantes : une vitesse de balayage de 10 mV/s, un domaine de balayage de 0.5 à -1.5 V, une solution contenant 0.1 mol/L des ions Fe^{2+}. Un courant cathodique apparait à un potentiel d'environ – 0.83 V correspondant à une densité du courant de - 0.5mA/cm^2. Ce pic est caractéristique du dépôt du Fer. On remarque aussi un dégagement d'hydrogène au potentiel -1.08 V. Au balayage retour un courant anodique important apparait au potentiel -0.41 V. Ce pic avec l'autre qui apparait à -0.22 V sont caractéristique d'une dissolution de la couche du Fer. On note que la position de ces pics anodiques dépend de plusieurs facteurs tels que la limite du potentiel cathodique et la vitesse de balayage [**12**].

La courbe 3.3 représente un voltamogramme cyclique d'une solution contenant les ions de Fe^{2+} et Ni^{2+}pour une vitesse de balayage de 20 mV/s. Un seul pic cathodique apparait au potentiel d'environ -0.79 V, ce qui indique la formation de la couche Fe-Ni sur le substrat (Cu). Aussi, un seul pic anodique important est observé au potentiel -0.08 V, indiquant la dissolution de la couche Fe-Ni déposée précédemment.

3.4. Caractérisation par chronoampérométrie

En général, la méthode électrochimique utilisée pour l'élaboration de couches minces est la chronoampérométrie, puisqu'elle permet d'étudier avec plus de précision les différents processus impliqués dans la croissance des germes : comme la nucléation et la diffusion. Cette technique doit être précédée par une expérience de voltamétrie cyclique qui a pour objectif d'une part de déterminer du potentiel de réduction en milieu liquide et d'autre part obtenir des informations concernant l'apparition du phénomène de nucléation.

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

Pour cette technique, nous avons choisi six valeurs du potentiel indépendant : -1.0V, -1.10V,-1.15V,-1.20V,-1.30V et -1.35V.

Toutes les expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées en voltamétrie cyclique. La durée des dépôts est fixée à 10 minutes pour chaque expérience. La figure 3.4 représente les réponses en courant-temps enregistrées.

On a observé sur l'ensemble des chronoampérogrammes que le courant débutait par une valeur cathodique très intense (un pic de courant capacitif) qui correspondait à la charge de la double couche électrique et à la formation des premiers germes, puis il croissait atteignant son maximum. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du nombre des germes ainsi que la croissance individuelle de chaque germe.

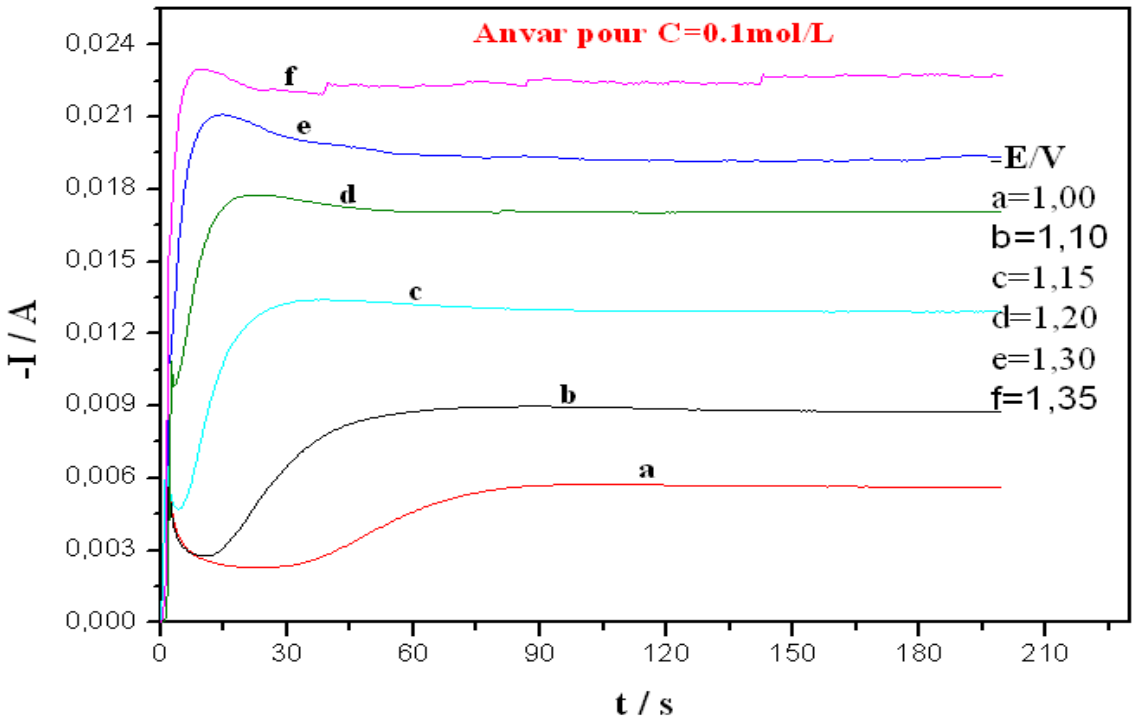


Figure 3.4 : *courbes de chronoampérométrie d'une solution de 0.1 M d'alliage Fe64Ni36 pour différents potentiels*

Ensuite, on a remarqué une diminution de l'intensité du courant durant quelques secondes qui se stabilise par la suite. Cela est expliqué par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance de la couche formée. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell. Il est à noter que le saut de courant vers les valeurs maximales est un signe de la formation d'une nouvelle phase.

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.

Par comparaison entre les réponses des courants transitoires, on peut dire d'une manière générale que les chronoampérogrammes sont similaires. L'allure de ces courbes est une réponse typique du courant transitoire d'un phénomène de nucléation et de croissance sous contrôle diffusionnel.

Les résultats obtenus montraient que l'élaboration des alliages de $Fe_{64}Ni_{36}$ dépendait essentiellement des conditions expérimentales exercées. Pour les faibles potentiels appliqués, on a observé que la germination du$Fe_{64}Ni_{36}$ sur la surface du substrat était difficile. Autrement dit, le courant maximal relié à la nucléation et à la croissance augmentait avec l'augmentation des potentiels appliqués. Donc, le temps maximal diminuait avec l'augmentation des potentiels appliqués.

3.4.1. Approche théorique des résultats expérimentaux par le modèle Scharifker-Hills

Dans le but d'identifier le mécanisme de la nucléation pour les différents potentiels appliqués à l'électrode, nous avons utilisé le modèle de Scharifker-Hills [13], afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques.

Pour une nucléation instantanée, on a :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}}\left\{1 - 1.2564\left(\frac{t}{t_{max}}\right)\right\}^2 \qquad \textbf{(3-1)}$$

Et pour une nucléation progressive, on a :

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}}\left\{1 - 2.3367\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2\right\}^2 \qquad \textbf{(3-2)}$$

Les figures ci-dessous montrent la normalisation des courbes expérimentales du courant transitoire pour les différents potentiels appliqués, et les courbes théoriques du modèle mathématique correspondant aux nucléations progressives et instantanées.

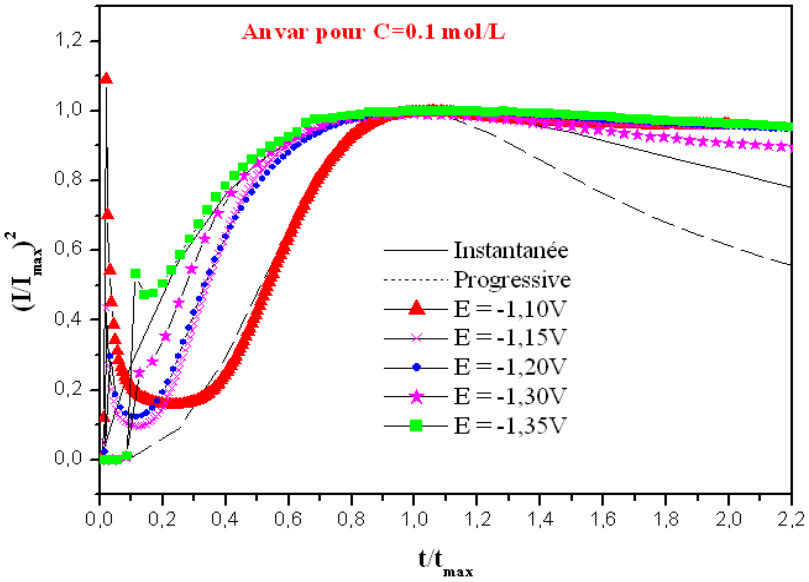


Figure 3.5 *: Transitoires du courant normalisés $(i/imax)^2$ en fonction de (t/tmax) sur un substrat de Cu lors de la déposition du $Fe_{64}Ni_{36}$ pour C=0.1mol/L*[14]

La comparaison entre les courbes tracées dans la gamme des potentiels appliqués

(-1.1 ≤ E ≤ -1.35 V) pour différentes concentrations et le modèle de Scharifker – Hills montre que la nucléation de $Fe_{64}Ni_{36}$ se fait par des germes tridimensionnels (3D) [**14**], suivant un mécanisme de nucléation instantanée pour la majorité des potentiels appliqués, sauf pour le potentiel qui correspond à E= -1.10 V où la nucléation est progressive.

Les courbes représentant (t/t_{max}) divergent à des valeurs supérieures à l'unité pour les nucléations instantanées, ceci est fortement liée à l'existence de la réaction concurrente de l'hydrogène sur la surface de l'électrode [**15,19**].

D'après les résultats expérimentaux, on peut dire que le passage d'une nucléation de type progressive à une nucléation de type instantanée s'effectue lorsque la surtension cathodique augmente, autrement dit ; le modèle s'adapte bien aux potentiels plus cathodique, ceci nous fait dire que plus les potentiels imposés sont élevés plus que la réduction des ions est prépondérante.

L'étude d'Afshar et al. [**17**] a démontré que le processus d'électrodepostion du Nickel, du Fer et du Ni-Fe était sous control diffusionel avec un mécanisme de croissance tridimensionnel (3D) et une nucléation instantanée. Fàbio et Mascaro [**15**] ont fait une étude électrochimique sur l'electrodeposition de l'alliage Fe-Ni au milieu chlorure en jouant sur le rapport des ions Fe^{2+}/Ni^{2+} dans l'électrolyte, ils ont pu aussi démontrer

que le mécanisme de l'electrodépostion de l'alliage était sous control diffusionnel avec une nucléation instantanée.

Pour vérifier que le mode de nucléation était de type instantané, tridimensionnel 3D et sous contrôle diffusionnel, nous avons représenté sur les figures 3.6 et 3.7 les courbes qui correspondent à la relation reliant la densité de courant à $t^{1/2}$pour la nucléation instantanée :

$$i(t) = \frac{8nFM^2c^3D^{3/2}}{\rho^2\pi^{1/2}} N_\circ t^{1/2} \qquad \textbf{(3-3)}$$

Et la densité de courant à $t^{3/2}$pour la nucléation progressive :

$$i(t) = \frac{16nFM^2c^3D^{3/2}}{3\rho^2\pi^{1/2}} AN_\circ t^{3/2} \qquad \textbf{(3-4)}$$

Les courbes 3.6 et 3.7 tracées pour les régimes surpotentiels étudiés (-1.10 < E ≤ -1.35 V), et notamment pour les premiers stades de nucléation montrent une parfaite linéarité de i (t)= f ($t^{1/2}$) dans l'intervalle (-1.15 ≤E ≤ -1.35 V) par rapport à i (t)= f ($t^{3/2}$) lors de l'électrodéposition du $Fe_{64}Ni_{36}$. Par contre dans l'intervalle (-1.1 ≤ E ≤ -1.15 V), la courbe tendance s'inverse. Ce comportement constitue une preuve pour dire que le mode de nucléation est instantané pour les potentiels plus cathodiques (-1.15 ≤ E ≤ -1.35 V) et progressive pour E ≤ -1.15V.

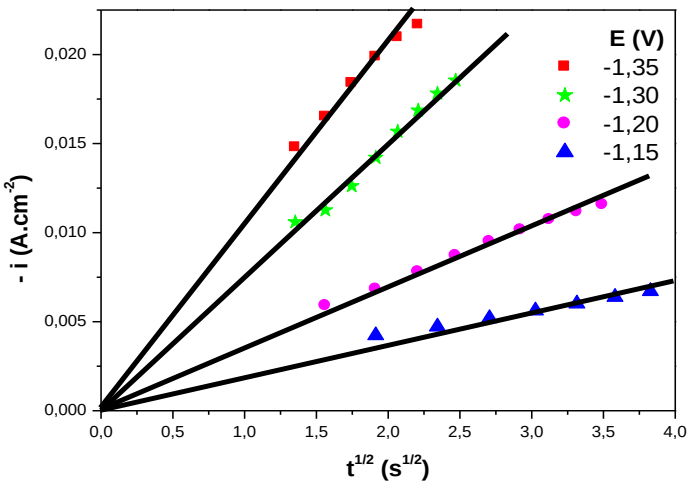


Figure 3.6 : *Courbes transitoires de i (t)= f ($t^{1/2}$) lors de l'électrodéposition de $Fe_{64}Ni_{36}$ pour C=0.1M*

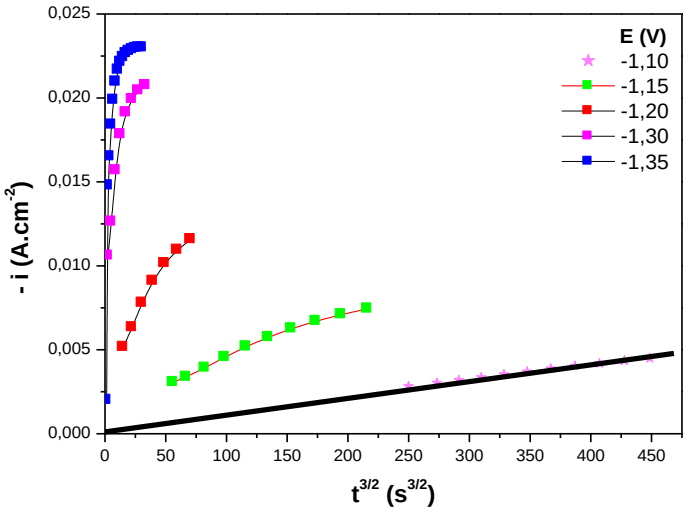


Figure 3.7 : *Courbes transitoires de i (t)= f ($t^{3/2}$) lors de l'électrodéposition de $Fe_{64}Ni_{36}$ pour C=0.1M*

3.5. Effet de concentration sur la nucléation et croissance des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$

Afin d'identifier l'effet de la concentration en ions Ni^{+2} et Fe^{+2} dans l'électrolyte sur la nucléation, différentes expérimentations ont également été réalisées avec des concentrations 0.1, 0.075 et 0.05 mol/L

Les chronoampérogrammes correspondantes pour les concentrations 0.075 et 0.05 sont représentées par les figures 3.8 et 3.9 respectivement.

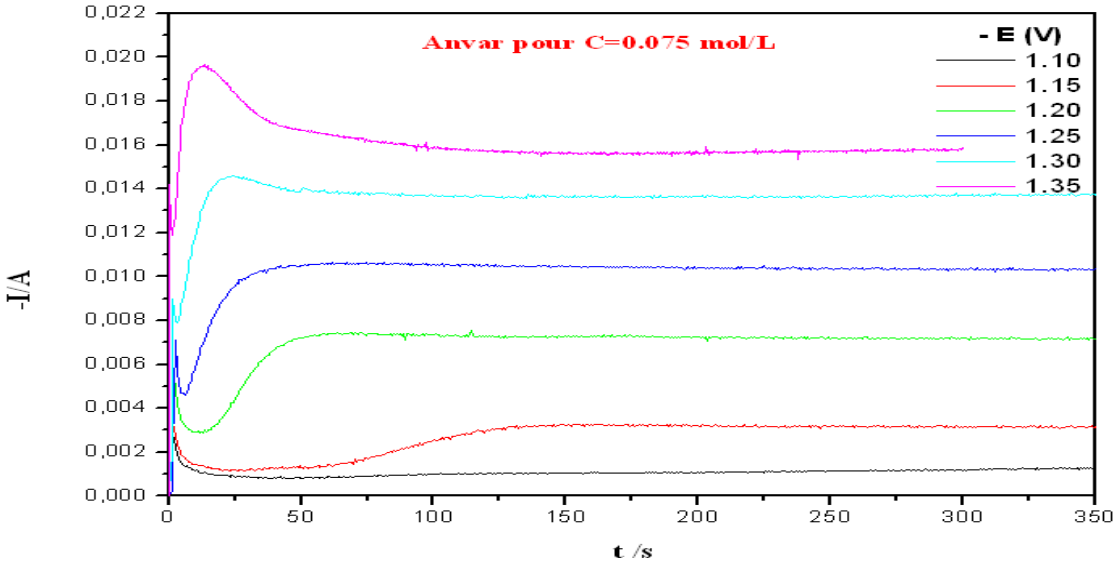


Figure 3.8 : *courbes de chronoampérométrie d'une solution de 0.075 M d'alliage $Fe_{64}Ni_{36}$ pour différents potentiels*

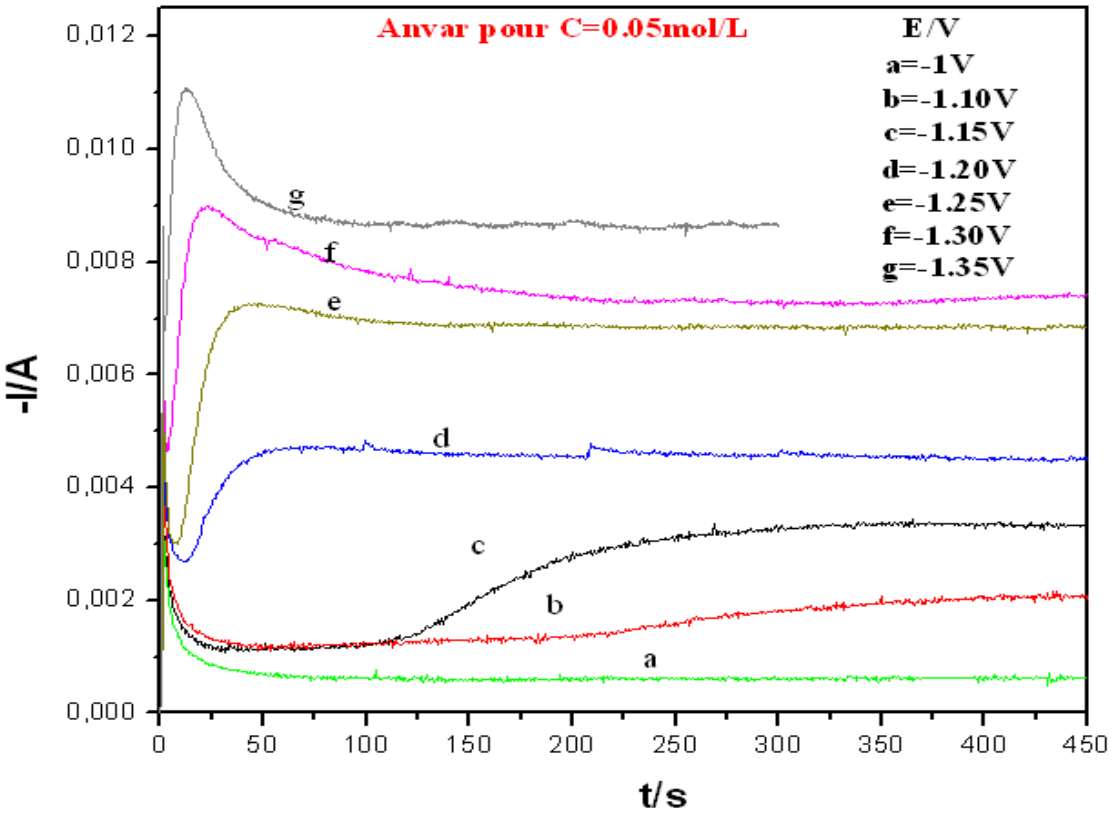


Figure 3.9 : *courbes de chronoampérométrie d'une solution de 0.05 M d'alliage $Fe_{64}Ni_{36}$ pour différents potentiels*

la comparaison des courbes expérimentales représentant le courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) pour chaque concentration à un potentiel fixe de -1.35 V (Figure 3.10) montre des variations distinctes suivant la concentration utilisée. En effet, les courbes expérimentales de nucléation se superposent presque au départ avec le modèle de nucléation instantanée. Au dela de la valeur de (t/t_{max}), les courbes se détachent les unes par rapport aux autres mais suivent toujours la même allure du modèle instantané. Ce détachement n'est pas due à des systèmes électrochimiques différents [18], mais probablement due à la réaction de l'hydrogène qui accompagne fortement dans ces conditions le processus du dépôt de Fe-Ni.

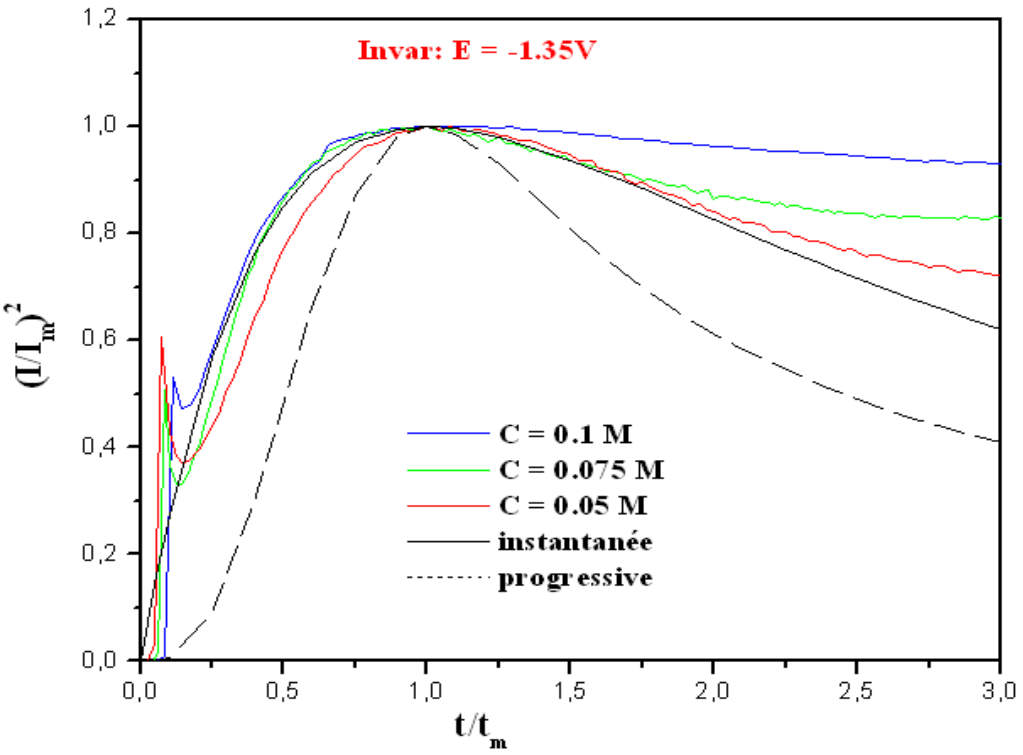


Figure 3.10 : *Transitoires du courant normalisés $(i/i_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) lors de la déposition du Ni-Fe à différentes concentrations pour E=-1.35V*

3.6. Effet de la vitesse de balayage sur la cinétique des alliages Fe-Ni

L'analyse cinétique de la réaction principale du dépôt Fe-Ni a été réalisée par la voltamétrie cyclique. La variation de la vitesse de balayage permet l'étude de la nature de la réaction, des limitations cinétiques comme le transfert de masse et des charges [20]. Les pics de courant dans le cas d'un régime de diffusion naturelle pure sont déterminés par l'équation de Rendles-Sevcik (équation : (2.1)).

Nous avons réalisé une étude voltampérométrique à différentes vitesses de balayage, pour étudier la cinétique des alliages de type Fe-Ni. La figure 3.11 montre un voltamogramme cyclique aux vitesses de balayage : 5, 10, 20, 30, 40 et 50 mV/s. Dans l'ensemble des courbes illustrées dans la figure 3.11, nous avons distingués la présence des pics cathodiques dans la branche aller, et des pics anodiques dans celle du retour. On a remarqué que les courants anodiques correspondant approximativement au potentiel -1.0V diminuaient lorsque la vitesse de balayage augmentait, avec un léger déplacement vers les potentiels les plus cathodiques. Il apparait aussi qu'un nœud de croisement (appelé potentiel de croisement) entre la

branche allé et la branche retour est constaté [20], caractérisant ainsi la région de la nucléation.

La figure 3.12, illustre les courants des pics de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, confirmant ainsi la limitation du processus par la diffusion.

La valeur de coefficient de diffusion calculé par l'équation de Rendles-Sevcikest D = 8.07 x10^{-5} cm^2/s. Ce résultat est en concordance avec celui obtenu par Afsher et al [17].

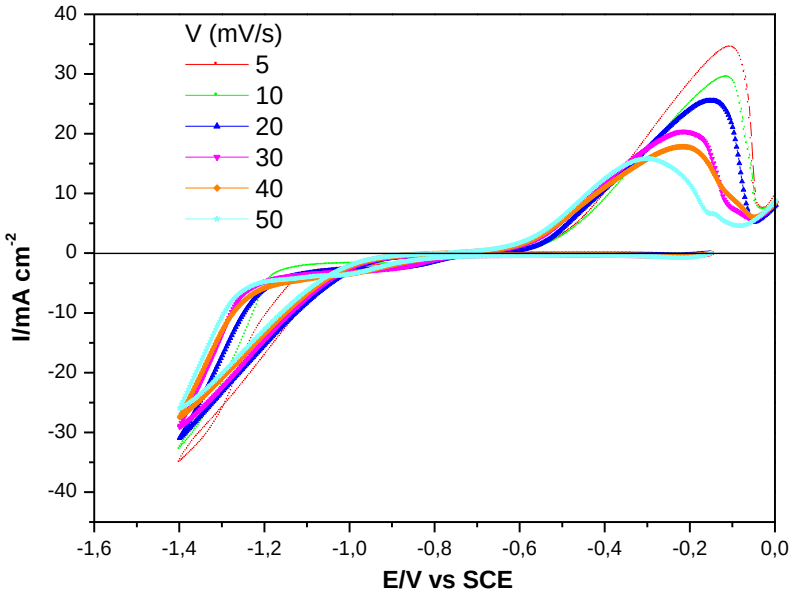


Figure 3.11: *Voltamogrammes cyclique de l'électrode de Cu dans une bain de Fe-Ni36 (0.1M), pH=3 et avec différentes vitesse de balayage.*

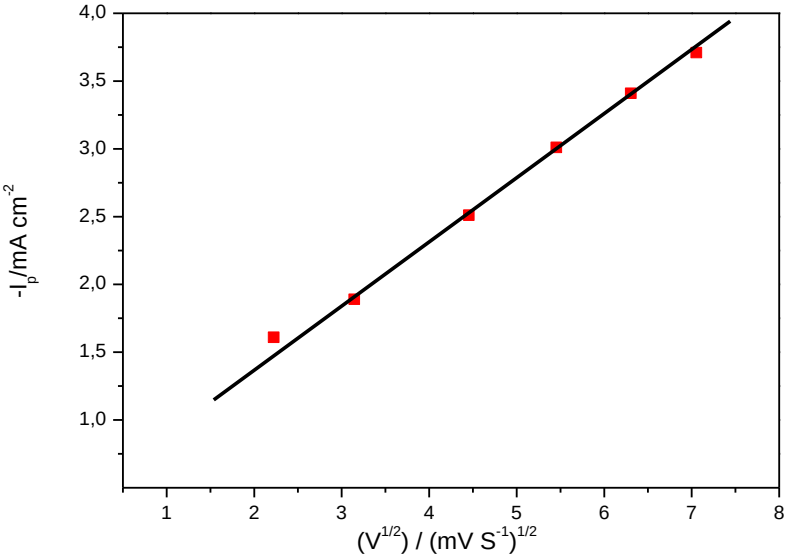


Figure 3.12 : *La racine de vitesse de balyage en fonction du temps dans une bain de Fe-Ni36 (0.1M), pH=3*

3.7. Détermination de quelques paramètres cinétiques

Nous allons utiliser les résultats obtenus à partir du modèle de Scharifker-Hills afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et la densité de nucléation sur la surface du substrat dans les deux modes de nucléation : instantané et progressif.

Le produit ($i^2_{max} \times t_{max}$) associé à la nucléation nous permet d'estimer le coefficient de diffusion D, la densité N_0 et la vitesse de nucléation AN_0. En utilisant le modèle de Scharifker-Hills :

Pour une nucléation instantanée :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(nFC)^2} \qquad \textbf{(3-5)}$$

$$N_0 = 0.065\left(\frac{8\pi CM}{\rho}\right)^{-1/2}\left(\frac{nFC}{i_{max} t_{max}}\right)^2 \qquad \textbf{(3-6)}$$

Pour une nucléation progressive :

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.2598(nFC)^2} \quad \textbf{(3-7)}$$

$$AN_0 = 0.2898\left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{i^2{}_{max}\, t^3{}_{max}} \quad \textbf{(3-8)}$$

Avec M_{Ni} *=58.69 (g/mol),* M_{Fe} *=55.84 (g/mol),* ρ_{Ni} *=8.9 (g/l),* ρ_{Fe} *=7.86 (g/l), z =n=2, F=964853 [C mol*$^{-1}$*].*

Les résultats obtenus sont rapportés dans les tableaux *3.3* et *3.4*.D'après ces résultats, il est évident qu'avec un potentiel plus cathodique appliqué, le courant maximal i_{max} augmente et le temps maximal t_{max} diminue. Ce comportement est typique à la nucléation et la croissance électrochimique 3D. La valeur du coefficient de diffusion en moyenne est de l'ordre de 10^{-5}.

Pour la nucléation instantanée, le nombre des nucléons augmente avec le potentiel appliqué, et il est plus important pour l'électrolyte le plus concentré. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [**13, 15,17**].

Pour la nucléation progressive, la vitesse de nucléation augmente avec le potentiel appliqué, et elle est plus importante pour l'électrolyte le plus concentré.

Tableau 3.3 : *Coefficient de diffusion et le nombre des sites de nucléation instantanée pendant l'alliage de Fe64Ni36 à différentes concentrations*

C (mol/l)	-E (V)	i_{max}(mA/cm)	t_{max}(s)	$D10^{-5}$(cm^2/ s)	$N_0 10^3$(cm^{-2})
0.050	1.35	11.0	13.4	10.7	0.94
	1.30	08.9	22.0	11.5	0.54
	1.25	07.2	39.3	13.4	0.26
	1.20	04.6	99.0	14.2	0.10
0.075	1.35	19.5	13.4	14.9	1.70
	1.30	14.4	15.5	09.4	2.40
	1.25	10.6	53.0	17.4	0.38
	1.20	07.5	63.0	10.4	0.53
0.1	1.35	23.0	09.2	08.0	4.12
	1.30	21.2	14.6	10.8	1.93
	1.20	13.4	37.0	10.9	0.75
	1.15	09.0	85.0	11.3	0.32

Tableau 3.4 : *Le coefficient de diffusion et le nombre des sites de nucléation progressive de l'alliage Fe64Ni36 à différentes concentrations*

Concentration (mol/l)	**-E (V)**	i_{max}**(mA/cm)**	t_{max}**(s)**	$D10^{-5}$**(cm^2/ s)**	$AN_0 10^3$**(cm^{-2})**
0.05	1.15	3.1	264.8	10.5	0.002
	1.10	2.0	372.8	6.2	0.004
0.075	1.15	19.5	13.4	9.4	0.6
	1.10	14.4	15.5	5.9	0.7
0.1	1.10	5.7	100	3.4	0.2

3.8. Conclusion

La caractérisation par la voltamétrie cyclique, nous a permis de déduire la gamme des potentiels applicables pour une élaboration électrochimique des couches de type $Fe_{1-x}Ni_x$. Nous avons utilisé la technique chronampérométrique pour faire l'alliage des couches Fe-Ni à différents potentiels appliqués. L'approche théorique de ces chronoampérogrammes par le modèle mathématique de Scharifker-Hills, a montré pour toute la gamme des potentiels appliqués, le processus de nucléation et de croissance se faisait par des germes tridimensionnels (3D) suivant un mécanisme de nucléation instantanée, sauf pour le potentiel E≤ -1.15 où la nucléation était progressive.

L'utilisation de solutions moins concentrées, nous a permis de minimiser la divergence de nos courbes chronoampérométriques normalisées par rapport au modèle Scharifker-Hills. Les différents paramètres cinétiques calculés étaient en accord a ceux se trouvant dans la littérature.

L'étude par le modèle Palomar-Pardavé a montré que lors d'un dépôt d'alliage Fe_xNi_{1-x}, la réaction de réduction des ions métalliques est accompagnée avec une réduction des ions H^+.

Références

1. A. I. Vagramayan and Zhamagorsyants, Adsorptsya Nauka, Moscou, 1969

2. Josef Joston, United States Patent Office, “3,594,290”, Patented July 20, 1971

3. N. Srimathi and S. M. Mayanna Met. Finish., 83, 45, 1985

4. S. Messaadi, H. Medouer and A J Tosser, The 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE, S4-P86, 27 Aug. to 1 Sept., 2006 Edinburgh, UK.

5. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, “*Instrumental Methods in Electrochemistry*”, Ellis Horwood, Chchester, p. 283, 1985

6. S. Fletcher, Electrochim. Acta. 28, 917, 1983

7. R. Sonnenfeld, J. Schneier, P. K. Hansma, in: R. E. White, J. O’M. Bockris, B. E. Conway (Eds.), “*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 21, Plenium, New York, 1990

8. Ibro tabakovic, Venkateswara inturi, Jeremy Thurn, Mark Kief, Electrochem. Ata 55, 6749,2010

9. Chang-wei Su, Feng-jiao He, Hui Ju, Yu-bin Zhang, Er-liWang Electrochimica Acta, 54, pp. 6257–6263, 2009

10. A. N. Correia, S. A. S. Machado, J. Appl. Eletrochem. 33, 367, 2003

11. G. Jarjoura, G.J. Kipouros, J. Appl. Electrochem,36, pp 691-701, 2006

12. R. Orinakova, A. Turonova, D. Kladekova, M Galova, R. M. Smith, J. Appl. Electrochem. 36, 957, 2006

13. B. Scharifker, G. Hills, Electrochem. Ata 28, 879, 1983

14. Messaadi, S., Daamouche, M., Guittoum, A., Medouer, H., Fenineche, N., Zidani, I. *Sensor Letters* 11 (8), pp. 1472-1477,2013

15. Fàbio R. Bento, Lucia H. Mascaro. Surface &Coating Technology 201, , 1752-1756, 2006

16. Y. D. Yu, G. Y. Wei, J. W. Lou, L. X. Sun, L. Jiang and H. L. Ge, Surface Engineering VOL28No1, 2012

17. A. Afshar, A G Dolati, M. Ghorbani, Mat. Chem. Phys. 77, 352, 2002

18. V. Richoux, thèse de l'Universite PAUL VERLAINE – METZ, 2008

19. Palomar. M, Scharifker. B, Arce. E. M, Romero-Romo. M, Electrochem. Ata 50, 2005

20. R. Greef, R. Peat, D. Pletecher, Instrumental Methodes in Electrochemistry, New York, 1985

Chapitre 4 : Résultats Expérimentaux

4.1. Introduction

Après l'étude de la nucléation et la croissance des alliages Fe-Ni élaborés par la chronoampérométrie. Nous avons procédé à la caractérisation des couches Fe-Ni par la diffraction des rayons X ((DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé par EDX, et le microscope à force atomique (AFM).

Ces caractérisations sont indispensables afin d'optimiser les conditions expérimentales permettant l'élaboration de ce type de couches, et de contrôler l'ensemble de la composition atomique du Fer et de Nickel constituant les films élaborés. Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants : le potentiel appliqué, le rapport des concentration $[Fe^{2+}]/[Ni^{2+}]$ et le temps de déposition sur la structure, la morphologie et la composition atomique du Fer et du Nickel.

4.2. Caractérisation structurale des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$

Nous avons utilisé un diffractomètre de type PHILIPS Xpert MPD appartenant à université de M'sila. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre CuK_{α} (λ=1.54056 Å). Les échantillons sont élaborés sur un substrat de Cu par la chronoampérométrie à une concentration de 0.1 mol/L et à différents potentiels allant de – 1.1 à – 1.5 V pendant 10 minutes afin de suivre la structure et la morphologie des couches déposées. Le choix de cet intervalle du potentiel appliqué est volontaire, car au-delà de celui-ci le dégagement d'hydrogène devient perceptible et altère la qualité d'alliage causant le craquement des dépôts.

Avant de commencer l'élaboration des couches, nous avons caractérisé le substrat de cuivre par la diffraction des rayons X. La figure 4.1 montre 4 pics caractéristiques d'une structure polycristalline du cuivre. Cette étape nous permettra d'identifier plus facilement les pics propres aux couches déposées.

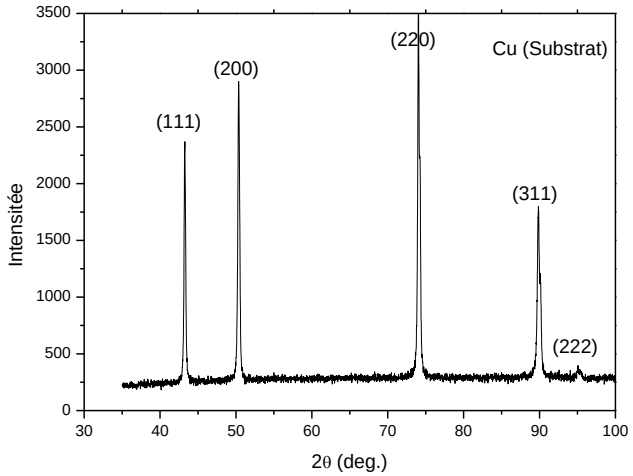


Figure 4.1 : *Spectres de diffraction X de substrat de cuivre*

En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer (voir chapitre II).

Les paramètres de maille a, b et c sont donnés par l'équation suivante [1] :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \qquad \textbf{(4-1)}$$

Où : *d* :est la distance interréticulaire,

(h, k, l) : sont les plans interréticulaires,

a, b, c : sont les arêtes du cube.

Nous avons déterminé le paramètre de maille (*a)* (tableau 4.1) du substrat de cuivre utilisé. Le fichier ASTM (JCPDS N 04-0836) de l'élément cuivre montre que notre substrat est de nature cubique à face centré (CFC) avec un paramètre de maille *a*= 3.62 Å.

Tableau 4.1*: détermination du paramètre de la maille de substrat cuivre*

2θ	**h k l**	***a* (Å)**
43,42	111	3,61
50,34	200	3.62
74,03	220	3,62
89.87	311	3.62
95.23	222	3,62

Tableau 4.2*: Plan hkl de Cu (JCPDS N 04-0836). (Standard Data)*

2θ	Int	hkl
43,295	100	111
50,431	46	200
74,127	20	220
89,926	17	311
95,135	5	222
116,911	3	400

4.2.1. Effet du potentiel sur la structurale des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$

La figure 4.2 montre les spectres DRX obtenus des couches $Fe_{64}Ni_{36}$ à différents potentiels de déposition. A partir de ceux-ci, nous avons pu calculer la taille des cristallites *D* et le paramètre de maille *a* des différents dépôts élaborés.

Pour l'échantillon déposé à un potentiel de -1.10V, le spectre DRX montre uniquement les pics caractérisant substrat Cu et aucun pic caractéristique l'alliage du Fer-Nickel n'apparait. Nous pensons que l'épaisseur de cet échantillon était très faible due à la faible quantité de matière déposée. Pour les potentiels -1.15 à -1.40 V, trois pics d'orientation (110), (200) et (211) se distinguent clairement correspondant respectivement aux positions 2θ = 44,64°, 2θ = 65,16° et 2θ = 82,52°. Ces pics correspondent à la structure cubique centré (CC) du Fe-Ni, et un paramètre de maille (*a*) égale à 2.86 Å (voir tableau 4.3). Les raies identifiées occupent des positions angulaires très proches aux celles identifiées par les fichiers JCPDS N 37-0474 (voir tableau 4.4).Un pic très intense présentant l'orientation (110) est observé sur le diffractogramme, donc la structure présente une orientation préférentielle suivant cette direction.

Tableau 4.3 *: détermination du paramètre de la maille cubique centrée (CC) de Fe64Ni36*

2θ	h k l	*a* (Å)
44,64	110	2,86
65,16	200	2,86
82,52	211	2,86

Tableau 4.4: *Plan hkl de Fe, Ni (JCPDS N 37-0474). (Standard Data)*

2θ	Int	hkl
44.645	100	110
64.980	12	200
82.281	18	211
98.879	5	220

Très récemment, Xinghua Su et Chengwen Qiang [2] ont montré que dans le cas des couches $Fe_{1-x}Ni_x$ obtenues par électrodéposition, la structure était Cubique Centré, et que celle-ci dépendait fortement des concentrations en Ni^{2+} et Fe^{2+} dans l'électrolyte. Ce résultat a été aussi rapporté par I.Tabakovic et al [3] dans le cas des couches $Fe_{64}Ni_{36}$ obtenues par électrodéposition. Cependant, C. W.Suet al [4] ont signalé la présence de deux phases (CC et CFC) pour leurs échantillons $Fe_{64}Ni_{36}$ électrodéposés.

La comparaison de ces spectres de diffraction révèle une augmentation de l'intensité des pics de $Fe_{64}Ni_{36}$ avec les potentiels appliqués. Nous soulignons la même structure cristalline de la phase CC de $Fe_{64}Ni_{36}$ était présente dans tous les difractogrammes des potentiels appliqués.

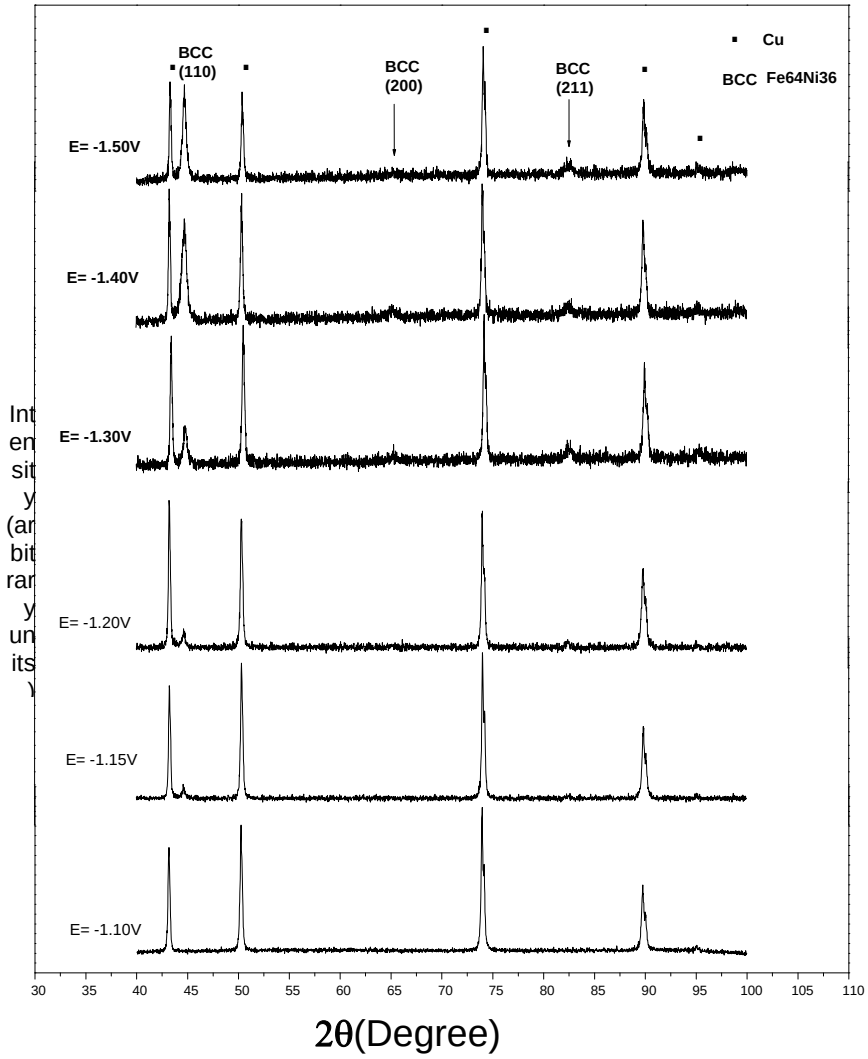


Figure 4.2 : *Spectres de diffraction X des couches de Fer- Nickel élaborées par chronoampérométrie à différents potentiels appliqués pour un temps de dépôt de 10 mn [5]*

Le tableau 4.5 montre une variation dans les valeurs de la taille des cristallites suivant l'augmentation du potentiel appliqué. Cela indique que la taille des cristallites dépend fortement des conditions d'élaboration. On a remarqué aussi que la taille des cristallites est relativement faible.

Tableau 4.5*: Calcul de la taille des cristallites des couches Fe64Ni36 pour différents potentiels*

Potentiel(V)	2 theta	mi-hauteur	Taille*D*(nm)
-1.50	44,69	0,38	22
-1.40	44,73	0,47	18
-1.30	44,83	0,34	26
-1.20	44,67	0,23	30

4.2.2. Effet de la concentration des ions Ni^{2+} et Fe^{2+}sur la structure des alliages $Fe_{64}Ni_{36}$

On gardant la même concentration (0.1 M), nous avons varié la concentration de Ni^{2+} et Fe^{2+}dans la solution afin de voir l'effet de la composition du Ni et du Fe sur la structure cristalline et la morphologie des couches déposées.

Les figures (4.3) et (4.4) montrent respectivement les spectres de diffraction X des couches$Fe_{64}Ni_{36}$ pour les potentiels appliqués -1.40 V et -1.50 V. On distingue l'apparition d'un pic à la position 2θ = 43.8°, qui représente la structure cristalline cubique à face centré (CFC) du FeNi, ainsi qu'une orientation préférentielle suivant la direction (111), présentant un paramètre de maille égale à 3.61 Å (voir le tableau 4.4). La raie identifiée occupe une position angulaire très proche à celle fournie par le fichier JCPDSN 47-1405 (Tableau 4.5). En faisant une comparaison avec les résultats de diffraction X obtenus précédemment (paragraphe 4.2.1), on a remarqué que pour les potentiel plus cathodique E= -1.40V et E = -1.50V, la position du premier pic a légèrement déplacée de la position 2θ = 44,64°vers la position 2θ = 43.8°, ce qui s'explique par une transition de la phase CC vers la phase CFC.

Puisque le pic d'orientation (111) de la couche déposée est le plus intense, on déduit que la croissance se fait suivant cette direction préférentielle. Hope et al. [6] ont montré que leurs couches épitaxiales de Nickel déposées sur le cuivre avaient subi une dilatation, puisque leurs paramètre de maille (3.62 Å) était égale à celui du cuivre (3.62 Å) et que le spectre de diffraction X ne montrait aucune raie représentant le Nickel. Dans notre cas, on a observé la même chose concernant l'absence des raies de $Fe_{64}Ni_{36}$ dans les directions (200) et (220) pour 2θ = 50.7° et 2θ = 74.7° respectivement, due probablement à la dilatation citée précédemment, puisque le paramètre de maille de cuivre (substrat) est identique à celui de la couche déposée.

Tableau 4.6*: détermination du paramètre de la maille et la distance réticulai de Fe-Ni*

2θ	h k l	*a* (Å)
43,89	111	3,61
74,30	220	3,62
90,05	311	3,62

Tableau 4.7 *: Plan hkl de Fe0.64Ni0.36 (JCPDS N 47-1405)*

2θ	Int	h	k	l
43,604	100	1	1	1
50,794	49	2	0	0
74,677	25	2	2	0
90,630	20	3	1	1
95,904	7	2	2	2

D'après D. L. Grimmelt et al. [7] la transition de phase entre CC et CFC dans l'électrodeposition du Fe-Ni se produit dans le cas où la composition du Ni dans la couche de Fe-Ni est de 30 à 50 %, et que cette transition varie en fonction des conditions expérimentales. S.-H Kim et al. [8] ont montré que la variation de la concentration de la saccharine dans la solution produit une transition de phase du CC à CFC. J.L McCrea et al. [9] ont montré que la diffraction X du Fe-Ni électrodéposée présentait un changement de phase pour une quantité de Ni comprise entre 0 et 100%. Pour une faible concentration de Ni, la structure cristalline était CC, et pour une concentration élevée, la structure était CFC. En plus, une structure mixte (CC et CFC) a été observé si le pourcentage atomique du Ni était entre ±10 et ±40 %.

B. Koo et al. [10] ont aussi étudié la structure des couches Fe-Ni électrodéposées. Ils ont montré qu'il existe une transition de phase CC, CFC et mixte en une phase CC et CFC lorsque la concentration de Ni variée dans l'électrolyte.

En conclusion, nous dirons que la structure cristalline du Fe-Ni élaborée par électrodéposition dépend fortement des conditions expérimentales exercées.

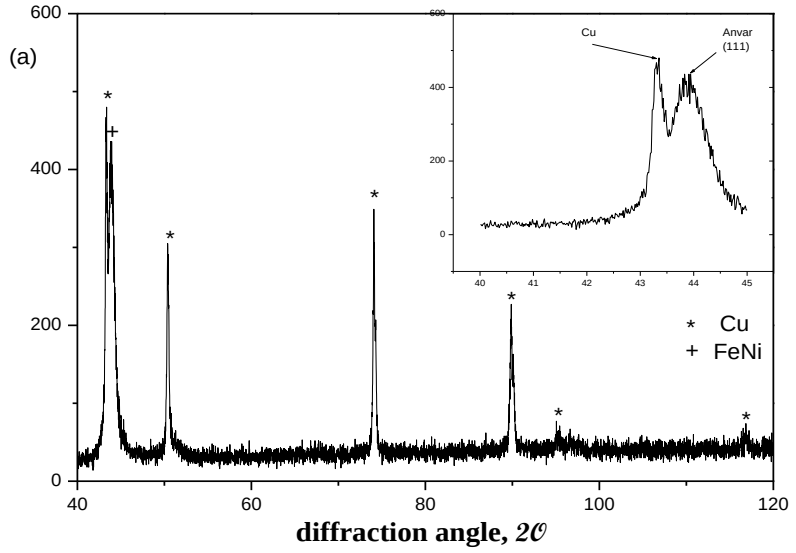
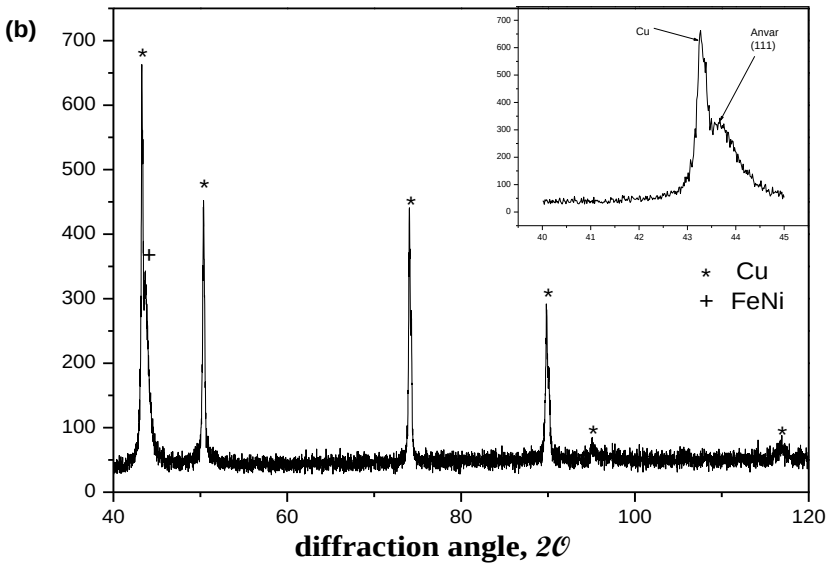


Figure 4.3 : *Spectres de diffraction par rayon X des couches de Fe64Ni36 élaborées par chronoampérométrie à potentiels de 1.5V et pour un temps de dépôt de 10mn*



.

Figure 4.4 : *Spectres de diffraction par rayon X des couches de Fe64Ni36 élaborées par chronoampérométrie à potentiels de 1.4V et pour un temps de dépôt de 10mn*

4.3. La morphologie des alliages Fe_xNi_{100-x}

La caractérisation morphologique des alliages électrodéposés de type Fe_xNi_{100-x} ont été effectué par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX). Il a été mentionné dans la littérature que la taille des

grains était étroitement liée :à la composition du bain électrolytique, au potentiel appliqué à l'électrode de travail, au temps de la déposition, aux additives et à d'autres paramètres [11-12]. On va étudier dans ce qui suit l'effet de trois paramètres sur la morphologie de Fe_xNi_{100-x} : le potentiel applique, le temps de dépôt et la concentration électrolytique enFe^{2+} et enNi^{2+}.

4.3.1. Effet du potentiel sur la morphologie et la composition de Fe_xNi_{100-x}

Les figure 4.5 et 4.6 représentent les images obtenues par MEB de la surface du dépôt de $Fe_{64}Ni_{36}$ réalisé respectivement à – 1.20V et -1.35V. Ces images montrent que la surface du dépôt est homogène et continue, constituée principalement par des grains de taille moyenne entre 200 et 300 nm pour ceux de la figure 4.5, et d'environ 1 µm pour ceux de la figure 4.6. On a observé un changement de la forme des grains de la forme arrondi pour le potentiel -1.20V (fig.4.5) à celle allongée pour le potentiel -1.35V (fig 4.6). On a observé aussi que le nombre des grains sur la surface analysée diminuait lorsque le potentiel imposé augmentait. On peut déduire que le changement du potentiel appliqué agit directement sur la forme et la taille des grains de la couche.

Aussi, les images de MEB obtenues révèlent un aspect morphologique tridimensionnel pour les différents potentiels appliqués. Cela confirme notre étude précédente concernant le processus de nucléation et de croissance par le modèle Scharifker-Hills.

La composition chimique des couches élaborées a été effectuée par EDX. Pour les potentiels -1.20V et – 1.35V, on avait respectivement la composition suivante : $Fe_{86.8}Ni_{13.2}$ et $Fe_{74.7}Ni_{25.3}$. On a remarqué que la teneur en Fe diminuait lorsque le potentiel imposé augmentait. Ces résultats ont été aussi rapportés par H. Kockar et al. [13], qui ont étudié l'effet de potentiel sur la morphologie et la structure de Fe-Ni électrodéposé sur un substrat de cuivre.

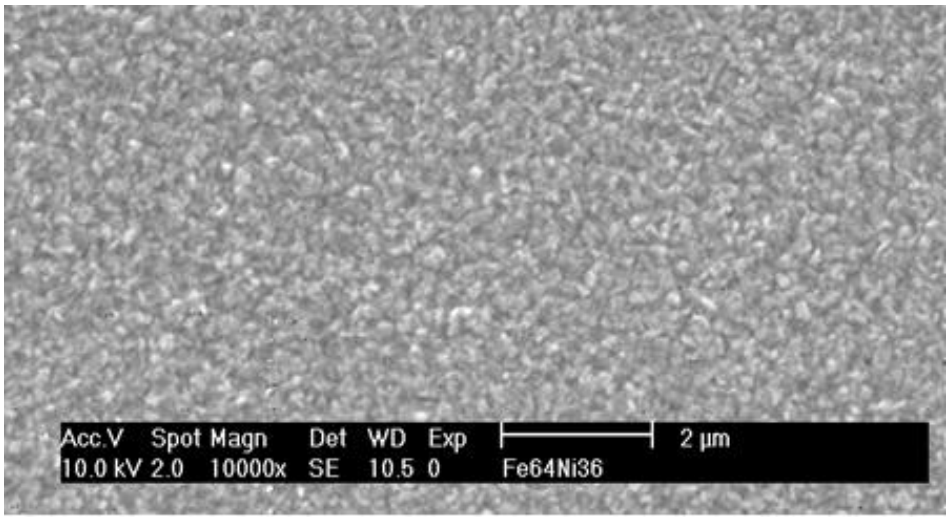


Figure 4.5 : *image morphologique de Fe86.8Ni13.2 réalisé par chronoampérométrie à -1.20 V et t = 10 mn*

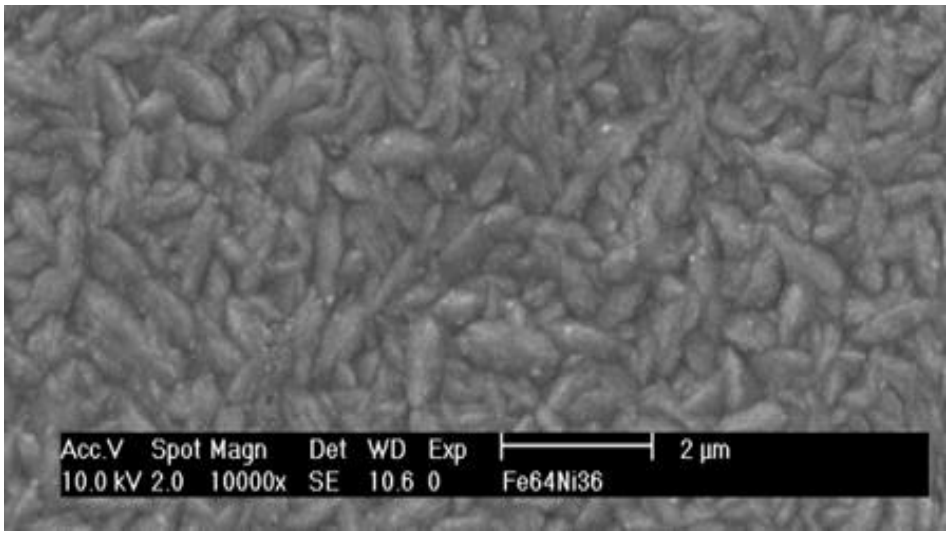


Figure 4.6 : *image morphologique de Fe74.7Ni25.3 réalisé par chronoampérométrie à -1.35 V et t = 10 mn*

4.3.2. Effet de rapport Ni^{2+}/Fe^{2+} de concentration sur la morphologie de Fe_xNi_{100-x}

Nous avons utilisé une composition optimale on basant sur les travaux de Messaadi. S et al. [14] pour élaborer par chronoampérométrie les couches de type Fe_xNi_{100-x}. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8: *composition optimale pour 1 litre d'eau distillé*

Composition du bain	**Potentiels appliqués**		
	-1.20V	-1.35V	-1.20V
[M+] = [Ni2+] + [Fe2+] (mol/l)	0.1	0.1	0.01
[Ni2+]	0.05	0.064	0.002
[Fe2+]	0.05	0.036	0.008
$NiSO_4$, $6H_2O$ (g/l)	13.14	16.82	0.53
$(NH_4)_2Fe\ (SO_4)_2,6H_2O$ (g/l)	19.61	14.12	3.14
NaCl	10 (g/l)		
H_3BO_3	25 (g/l)		
$C_7H_5NO_3S$	1 (g/l)		
$C_{12}H_{25}NaO_4S$	0.4 (g/l)		

Les résultats de l'analyse de la composition par EDX des couches élaborées sont illustrés par le tableau 4.9. Il apparait que pour la concentration 0.1M l'alliage Fe-Ni est riche en Fer, ce qui montre la presence de la codeposition anormale[19], c'est-à-dire que le métal moin noble (Fer) se dépose préférentiellement par rapport au noble (Nickel). Récemment, Matlosz et al. [20] ont proposé un modèle qui décrive le mécanisme d'alliage Fe-Ni par électrodéposition, et qui a été confirmé par Baker et West [21,22].Ils ont montré que la formation de $FeOH^+$ lors de l'électrodeposition joue le rôle d'inhibiteur de la réduction du Nickel sur la surface de l'électrode.

La figure 4.7 montre l'effet du rapport de concentration $[Ni^{2+}]$ / $[Fe^{2+}]$ sur la composition des dépots de Fe-Ni.On remarque que l'allure de la quantité de Fer (en pourcentage atomique) par rapport au rapport Ni/Fe n'est pas linéaire. Il a été rapporté dans certains travaux [15-16,23-25] que la teneur en Nickel des dépôts d'alliage Ni-Fe augmentait avec le rapport de Ni^{2+}/Fe^{2+}dans la solution.

Tableau 4.9 *: Résultat obtenu par EDX des couche Fe-Ni électrodeposés à E = -1.20V*

La concentration de Fe		
électrolyte	Dépôt	
	0.01M	0.1M
20	16,17	28.1
36	31,91	64.7
50	44,61	74.8
64	38,72	86.8
80	**65,10**	89,2

En revanche la Figure.4.7 confirme la concordance de nos résultats par rapport à ceux obtenus par Ghorbaniet al. [15].et GSJianget al. [16].

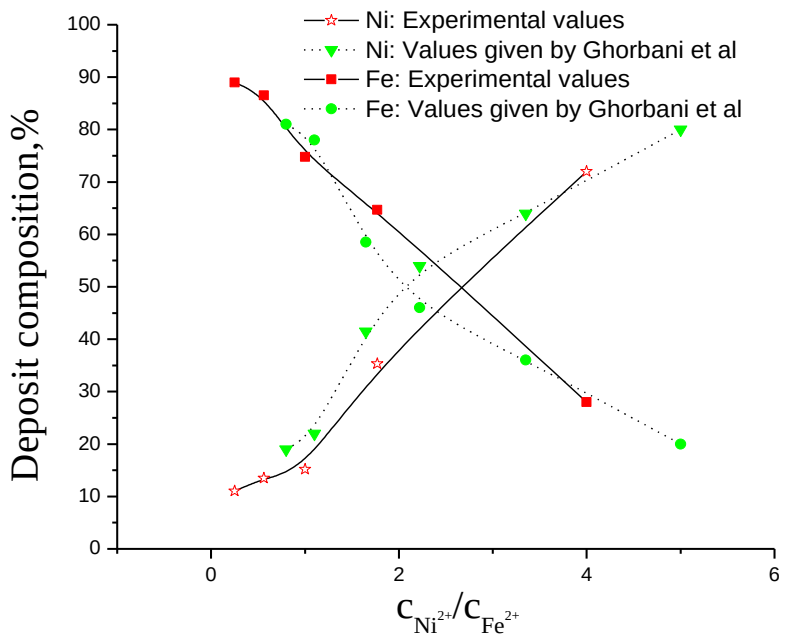
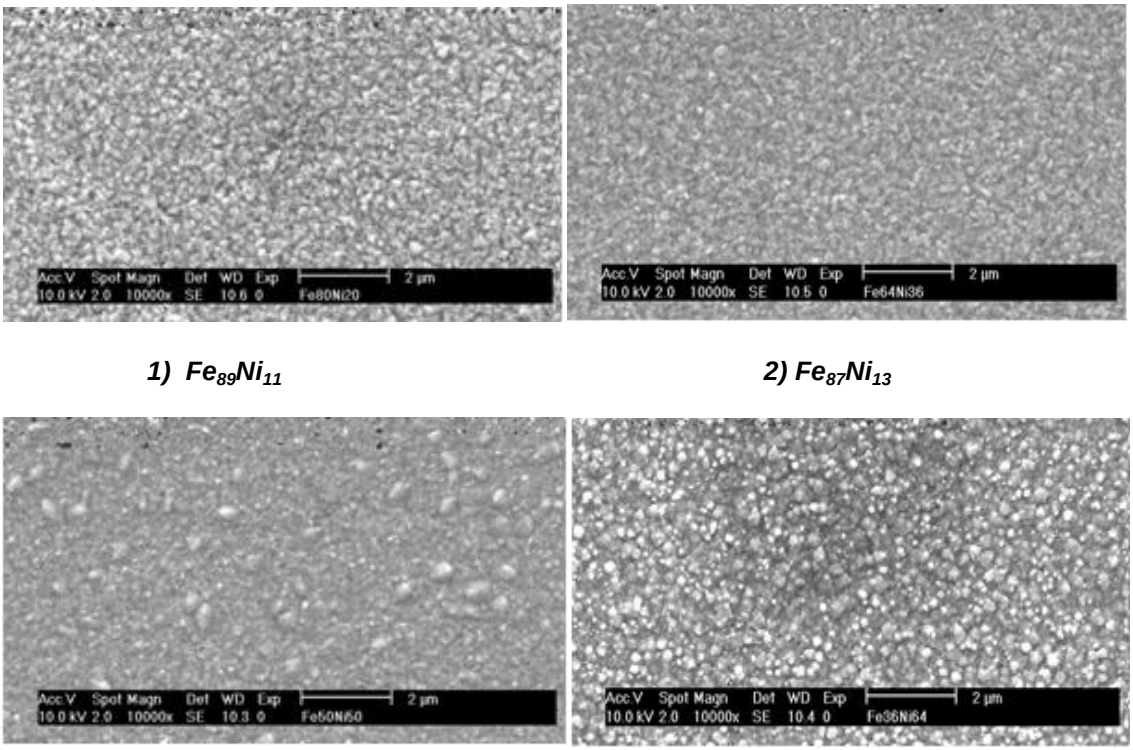


Figure 4.7 : *Effet de rapport de concentration Ni^{2+}/Fe^{2+} sur la stœchiométrie des alliages électrolytique de Fe_xNi_{1-x} élaboré par chronoampérométrie à -1.20 V et à t = 10 mn*

Les images MEB représentées dans la figure 4.8, montrent que les surfaces des dépôts sont homogènes, continues et aucune fissuration n'a été observée. Nakamura et al. [17] ont trouvé que la composition de d'alliage Ni-Fe électrodéposé en milieu sulfaté était très dépendante des paramètres de dépôt, ainsi que le changement du rapport de concentration des ions Fe^{2+} et Ni^{2+}dans la solution conduisant ; une fois bien optimisé ; à des films avec des surfaces lisses et non fissurées. Cheung et al. [18] ont examiné la relation entre le rapport de Ni/Fe en solution et la quantité de Fer dans l'alliage Fe-Ni

électrodéposé. Ils ont conclu que les dépôts montraient une structure homogène et que la taille des grains augmentaient lorsque la quantité de Fe diminuait dans les films déposés.



1) $Fe_{89}Ni_{11}$ ***2) $Fe_{87}Ni_{13}$***

2) $Fe_{75}Ni_{25}$ ***2) $Fe_{65}Ni_{36}$***

Figure 4.8 : *images morphologiques, 1) Fe89Ni11, 2) Fe87Ni13, 3) Fe75Ni25 et 4) Fe65Ni36 réalisé par chronoampérométrie à -1.20 V, t = 10 mn et C = 0.1M*

Dans la figure 4.9 montre une comparaison entre la quantité du Fer dans la solution avant le dépôt et celle dans les couches déposées, pour les concentrations C = 0.1M et C = 0.01M en appliquant le potentiel E = -1.20V. Les résultats obtenus par EDS montrent que la teneur en Fe est riche dans tous les films Fe-Ni puisqu'elle était entre 28 à 89 en % atomique pour la concentration 0.1M. Cela est attribué à la présence du phénomène de codéposition anormale. Pour la concentration 0.01M, la quantité en Fe dans les couches Fe-Ni était entre 16 et 64 en % atomique. Donc, la quantité en Fe diminue si le bain est moins concentré. Par cette étude nous avons pu réduire la présence de phénomène de la codeposition anormale.

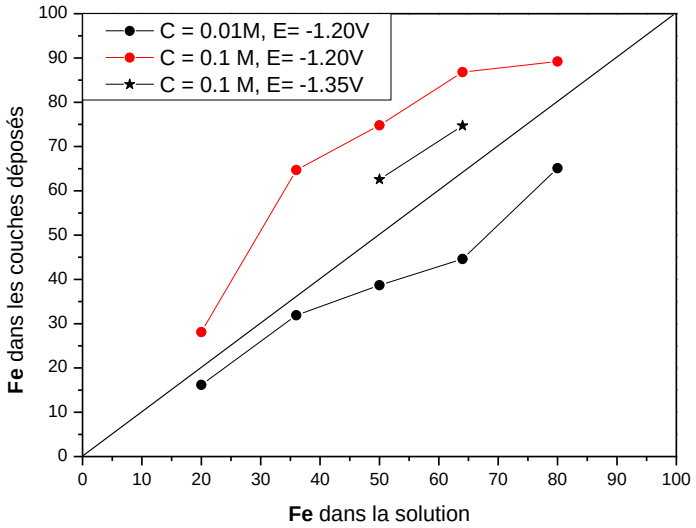


Figure 4.9 : *Fe^{2+} dans le bain en fonction de Fe dans les couches FexNi1-x pour C = 0.1M et C = 0.01M*

4.3.3. Effet de temps déposition sur la morphologie et la composition de $Fe_{64}Ni_{36}$

Maintenant, nous allons étudier l'effet du temps de déposition sur la morphologie et la composition des éléments Fe et Ni.

Toutes les expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions : un potentiel appliqué de -1,20 V et une concentration totale de 0.1M. Nous allons faire cette étude pour les temps de dépositions suivants : 10, 20, 25 et 30 minutes.

La figure 4.10 représente les images MEB obtenues pour les différents temps de dépositions. Dans la plupart des images, les films déposés possèdent une structure homogène, contenue, lisse et non fissurée. On a remarqué que la taille des grains augmentait avec l'augmentation du temps de déposition (la taille des grains est estimée par une mesure directe sur l'image MEB).

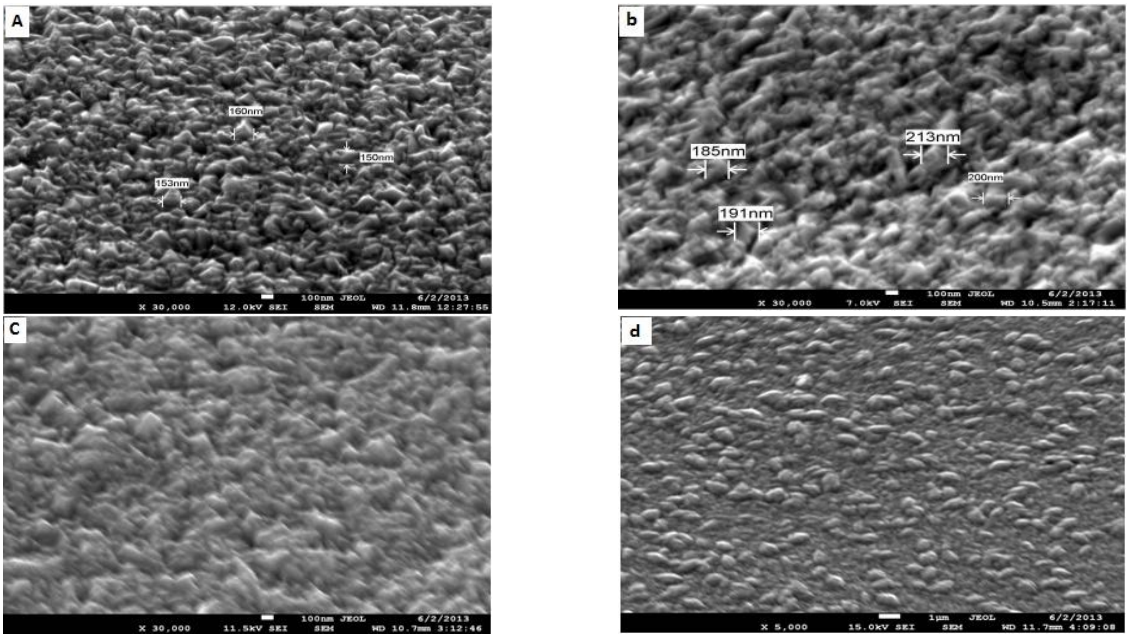


Figure 4.10 : *Image MEB de Fe64Ni36 à – 1.20 V : a) t = 10 mn, b) t = 20 mn, c) t = 25 mn, d) t = 30 mn.*

La figure4.11 représente la variation de la taille des grains en fonction du temps de dépôt. Cette figure montre que la taille des grains croit lentement d'une façon presque linéaire jusqu'au temps de déposition 25 minutes, après cela la croissance devient plus importante.

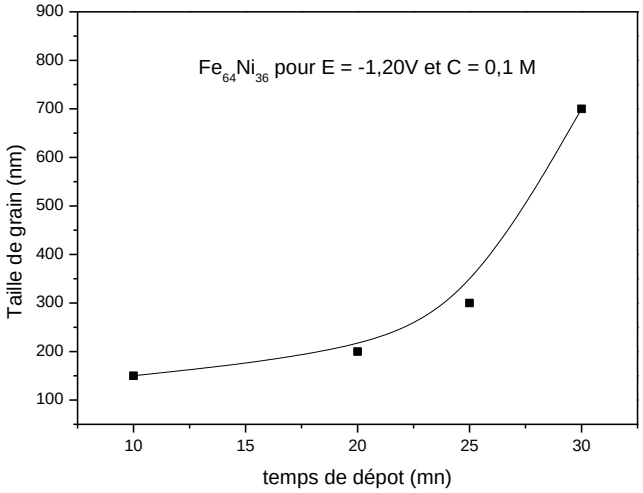


Figure 4.11 : *Effet du temps de déposition de couche Fe64Ni36 sur la taille du grain, pour E = -1.20V et C = 0.1M (taille de grain approximative obtenu par l'image de MEB)*

Dans le tableau 4.10, on trouve les résultats d'analyse des couches $Fe_{64}Ni_{36}$ par EDX. La composition atomique en Fe obtenue est en moyenne égale à 87%, durant presque tous les temps de déposition.

Tableau 4.10 *: résume des résultats EDX pour E = -1.20V et C = 0.1M pour des temps variables, 10 , 20, 25 et 30 minutes.*

Temps de dépôt (mn)	10	20	25	30
Fe % (dans le bain électrolytique)	64	64	64	64
Fe % (mesuré expérimentalement)	89 ± 2.2	87 ± 1.4	87 ± 1.8	85 ± 1.7

On peut conclure que durant l'électrodeposition du Fe-Ni, la variation du temps de déposition ne change pas la composition des couches déposées (figure 4.12), mais agit directement sur la taille des grains et sur l'épaisseur des films. Spada et al. [26] ont élaboré des couches de Fe_xNi_{1-x} sur un substrat de Si. La composition du Ni (en % atomique) était constante pour une densité de courant fixe et à différents temps de déposition. Les films obtenus avaient des épaisseurs entre 0.5 à 3 µm. Beltowska-Lehman et al. [27] ont utilisé un bain sulfaté pour élaborer des couches Fe-Ni sur des substrats de cuivre polycristallin, l'analyse par EDX montrait une certaine stabilité de la composition en Fe (en % atomique) pour une densité de courant fixe à partir d'une épaisseur de 0.4 µm.

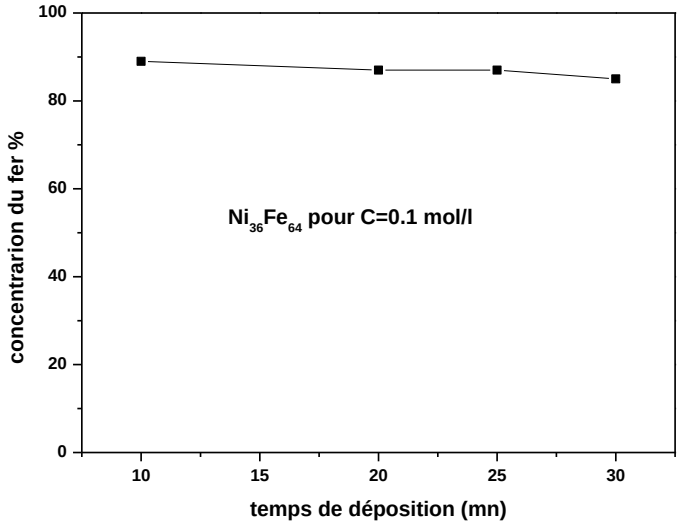


Figure 4.12 : *Effet du temps de déposition de couche Fe64Ni36 sur la composition, pour E = -1.20V et E = -1.20 V*

4.4. Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM)

La caractérisation par AFM donne des informations sur la topographie et la rugosité de surface à analyser. Les figures 4.13 et 4.14 sont respectivement les images en 2D et 3D des couches Fe-Ni élaborés par chronoampérométrie pour la concentration 0.1 M aux potentiels -1.40V et -1.30V. Les figures montrent une nette différence entre la surface du substrat de cuivre avant et après le dépôt des couches Fe-Ni. La surface des dépôts est formée de grains compacts, organisés sous forme d'îlots. Ceci confirme l'existence du mode de nucléation instantanée, qui suggère l'uniformité des tailles de grains. Ce résultat vient consolider notre utilisation du modèle de Scharifker-Hills pour étudier le mécanisme de nucléation et de croissance. On a aussi constaté que la rugosité de surface a été influencée significativement par la variation du potentiel applique, les valeurs de RMS (Root Mean Square) calculer sont 53.9 et 296.1 nm correspond aux potentiels appliqués -1.3 et -1.4 V respectivement.

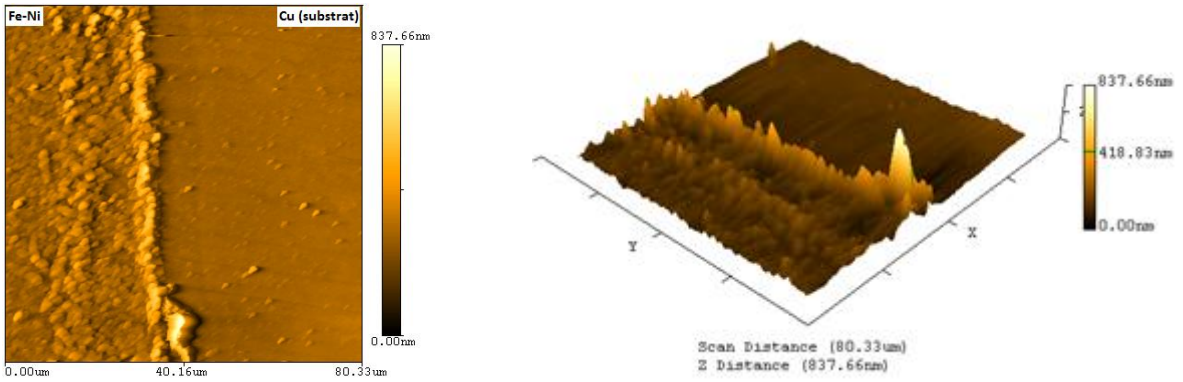


Figure 4.13 : *Image AFM (2D et 3D) de Fe64Ni36 électrodéposé à E = -1.40V et t=10mn*

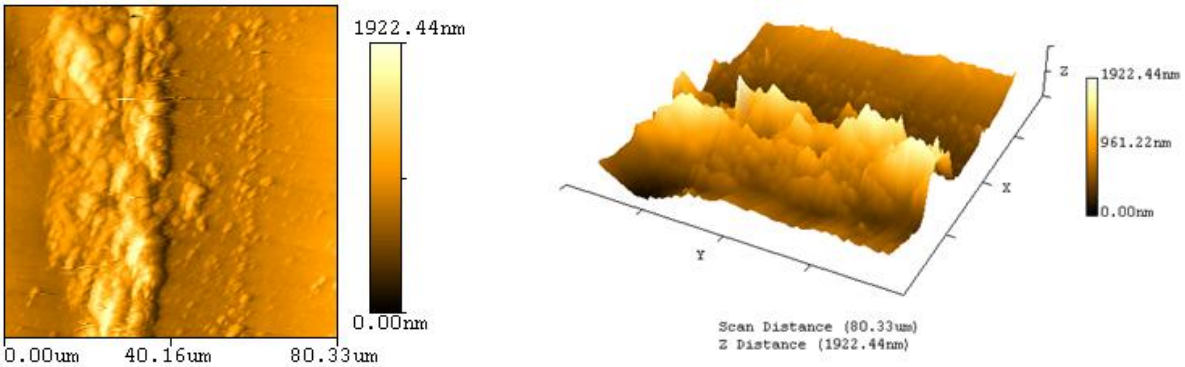


Figure 4.14: *Image AFM (2D et 3D) de Fe64Ni36 électrodéposé à E = -1.30V et t=10mn*

4.5. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, on a étudié les différentes caractéristiques structurales des couches de Fe-Ni élaborées par voie électrolytique.

Nous avons montré l'influence du potentiel appliqué sur la structure et la morphologie de nos couches réalisé par la chronoampérométrie. La caractérisation par la diffraction des rayons X a révèlé une structure cristalline de la phase CC pour toute presque tous les potentiels appliqués. Les images obtenues par le MEB et le AFM ont relevéesl'aspect morphologique tridimentionnel, qui confirmait notre étude précedente concernantle mécanisme de nucléation et croissance par le modèle de Scharifker-Hills.

D'autre part, nous avons étudier l'effet du rapport de concentration Ni^{2+}/Fe^{2+} sur la structure et la morphologie des films réalisés. La variation de ce rapporta provoqué un

changement de la structure cristalline de la phase CC vers la phase CFC, et qui correspondait aussi a la dimunition de la quantité de Fe (en % atomique) dans les films déposés.

Dans la majorité des couches élaborées, les films étaient homogènes, lisses, brillants et compacts.

Reférances

1. R. Ouahes, elements de radiocristallographie, Office des publications universitairs, 2eme edition, alger, 1995
2. Xinghua Su, Chengwen Qiang, Bull. Mater. Sci., Vol. 35, No. 2, , pp. 183–189,April 2012
3. Ibro tabakovic, Venkateswara inturi, Jeremy Thurn, Mark Kief, Electrochem. Ata 55 (6749), 2010
4. Chang-wei Su, Feng-jiao He, Hui Ju, Yu-bin Zhang, Er-Li Wang, Electrochimica Acta 54(6257), 2009
5. Saci Messaadi, Mosbah Daamouche, Abderrahim Guittoum, Hadria Medouer, NoureddineFenineche, Ibtissem Zidani, Key Engineering Materials, 495 (pp1-4), 2012
6. S.Hope, et al., *Phys. Rev*., B 55 (11422)1997
7. D. L. Grimmelt, M. Schartz, K. Nobe , J. Electrochim. Soc. 140(973)1993
8. S.-H Kim et al, Surface and Coatings Technology 199(43-48) 2005
9. J.L McCrea et al, Rev.Adv.Met.Sci.5 (252-258), 2003
10. B. Koo, B. Yoo / Surface & Coatings Technology 205 (740–744), 2010
11. .Albata, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Vallés, J. Appl. Electrochem. 21(709), 1991
12. E. Gomez, R. Pollina, E. Vallé, *J. Electroanal. Chem*. 397(111), 1995
13. H. Kockar, M. Alper, H. Topcu, *Eur. Phys*. J. B 42 (4) 97–501, 2004
14. S. Messaadi, H. Medouer and A J Tosser, *The 57th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, ISE*, S4-P86, Edinburgh, UK.27 Aug. to 1 Sept., 2006
15. M. Ghorbani, A. G. Dolati and A. A. Afshar, Rus. *J. Electrochem*. 38 (1173)2002
16. Geng Shu-Jiang, Li Yan-Dong,Xiang Dong and Zhou Shi-Gang, *trans. Nonferrous Met. Soc.China*, 20 (s226) 2009
17. K.Nakamura,M.Umetaniand T. Hayashi, *Surface Technology*, 25(111), 1985

18. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, and G. Palumbo, *Nanostructured Materials*, Vol. 5 No. 5, pp. 513-23.1995

19. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys,* Academic Press, New York, Vol 1, pp.77, 1962

20. M. Matlosz, J Electrochem Soc, 140:2272-2279, 1993

21. B.C. Baker, A.C. West, J. Electrochem. Soc. 144 (1) (164). 1997

22. B.C. Baker, A.C. West, J. Electrochem. Soc. 144 (1) (169). 1997

23. R. Abdel-karim, Y.Reda, M. Muhammed, S. El-Raghy, M. Shoib, H. Ahmed, J.Nanomaterials, ID 519274, 2011

24. A. Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, A. Saidi, J.Alloys and Compounds, 485(402-407), 2009

25. XINGHUA SU and CHENGWEN QIANG, Buul. Mater. Sci, 35(183-189), 2012

26. E.R. Spada, L.S. de Oliveira, A.S. da Rocha, A.A. Pasa, G. Zangari, M.L. Sartorelli, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 272-276, 2004

27. E. Beltowska-Lehman and A. Riesenkampf, Thin Solid Films, 71(129-132), 1980

Conclusion générale

Le travail représenté par ce manuscrit consiste dans l'élaboration par voie électrochimique et la caractérisation des alliages Fe_xNi_{1-X} . Ceci est une suite du travail réalisé auparavant dans le cadre de la thèse de magister. Nous avons utilisé la technique d'électrodéposition (*premier sujet traité par cette technique au laboratoire d'étude physico-chimique des matériaux métalliques (LEPCM), proposé par Pr. Messaadi. S*) pour élaborer ce type de couches sur des substrats de cuivre dans un bain sulfaté.

Après l'étude cinétique par la voltamétrie cyclique, nous avons déduit la gamme des potentiels applicables pour une élaboration électrochimique des couches de type Fe_xNi_{1-X}. cette étape était indispensable pour la réussite de notre expérience. Ensuite, nous avons utilisé la technique chronoampérométrique pour la réalisation des films Fe-Ni à différents potentiels appliqués. L'approche théorique de ces chronoampérogrammes par le modèle mathématique de Scharifker-Hills, a montré que le processus de nucléation et de croissance se faisait par des germes tridimensionnels (3D) et qui était limité par la diffusion, suivant un mécanisme de nucléation instantanée pour presque tous les potentiels appliqués. Cette étude nous a permis aussi de calculer le coefficient de diffusion et le nombre des sites actifs.L'utilisation des solutions moins concentrées, nous a permis de minimiser la divergence de nos courbes chronoampérométrique normalisées par rapport au modèle Scharifker-Hills. En effet, pour tous les potentiels appliqués le mode de nucléation était instantané. L'étude par le modèle Palomar-Pardavé a montré que lors d'un dépôt d'alliage Fe_xNi_{1-x}, la réaction de réduction des ions métalliques est accompagnée avec une réduction des ions H^+.

En plus, nous avons étudié l'influence du potentiel appliqué sur la structure et la morphologie des films déposés. La caractérisation par la diffraction des rayons X a révèlé la phase CC de notre structure cristalline, et l'orientation préferencielle suivant la direction du plan (110) et cela pour tous les potentiels appliqué dans le bain de 0.1 M. Les images obtenues par le MEB ont montré que les surfaces des dépôts étaient compactes, homogène, non fissurées, présentant un aspect morphologique tridimentionnel. Ceci confirmait notre étude par l'approche théorique du modèle de Scharifker-Hills, concernant le mécanisme de nucléation et de croissance. L'analyse par EDS a montré que les dépots étaient riches en Fer.

D'autre part, nous avons étudier l'effet du rapport de concentration Ni^{2+}/Fe^{2+} sur la structure et la morphologie des films déposés. La variation de ce rapport provoquait un

changement de la structure cristalline de la phase CC vers la phase CFC, ce qui correspondait aussi à la dimunition de la quantité du Fer(en % atomique) dans les films déposés, donnant ainsi naissance à la composition souhaitée qu'est l'Invar ($Fe_{64}Ni_{36}$). Il est important de souligner que l'utilisation des bains moins concentrés(solution diluée),minimisait la codéposition anormale des alliages Fe-Ni. L'effet du temps des dépots par la chronoampérométrie du $Fe_{64}Ni_{36}$, a montré que la teneur en Fer dans les couches élabrées était presque stable (87% de Fe) pendant tous les temps utilisés, et que l'augmentation de celui-ci provoquait une augmentation considérable de la taille des grains. Dans la plupart des échantillons réalisées, les films étaient homogènes, lisses, brillants et compacts.

En perspectives, nous comptons compléter ce travail par une étude des effets magnétiques, par la réalisation des cycles d'hystérésis, car la non disponibilité de l'appreil au niveau du territoire nationale a rendue cette étude inaccessible. aussi, nous essayerons d'exploiter les connaissances acquies à la réalisation des couches minces par voie électrolytique, afin de trouver le lien entre les caractéristiques structurales du Fe-Ni et leurs comportement magnétique, et cela afin de proposer cet alliage comme étant un matériau magnétique pour des applications industrielles.Nous comptons aussi étudier l'effet des additifs (Mo, , saccarine,..) et des substrats(Si, ITO, ..) afin d'améliorer la structure et les performances de ces couches.

LEPCM