

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

TEBANI HANA

***ELABORATION ET CARACTERISATION
D'ALLIAGES Ni-Fe PAR ELECTRODEPOSITION***

Sous la Direction de :

Dr. MAIZI RAFIK

Juin 2019

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire de master 2 de physique de la matière condensée a été initié aux laboratoires LAIGM de l'université de Guelma, Algérie et de LISM de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, France. A travers ces quelques phrases, je voudrais évoquer tous ceux qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de ce mémoire.

*Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail, également je remercie infiniment **mes parents**, qui m'ont encouragé et aidé à arriver à ce stade de ma travail*

*J'adresse mes sincères remerciements à mon encadreur **Dr. Rafik MAIZI** pour m'avoir encadré durant ces travaux de mémoire et pour la confiance qu'il m'a accordé. Ses précieux conseils et ses compétences mais également ses qualités humaines et son soutien m'ont permis de mener à bien ce travail.*

Je tiens à remercier les membres de jury de mémoire pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier les membres de jury de mémoire pour avoir accepté d'examiner ce travail

*Enfin je tiens ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent également à **Monsieur Mohamed Lyamine CHALAGHMIA**, Docteur à l'université de Guelma pour sa disponibilité, son aide précieuse et pour le soutien qu'il m'a apporté dans les moments difficiles.*

Dédicace

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de mes chers parents qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux vous protègent et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

Mon mari

Mon frère, mes sœurs et leur famille

Tous mes amis, mes collègues et tous ceux qui m'estiment.

Résumé

Nous avons utilisé l'électrodéposition pour le dépôt des couches minces Ni-Fe sur le substrat en cuivre. Pour cela, nous avons conçu et réalisé des dispositifs au sein des laboratoires LAIGM de l'université de Guelma. Les dépôts ont été réalisés en milieu acide en tenant compte de la température du bain électrolytique, de sa composition, ainsi que des additifs. Les échantillons sont effectués par chronoampérométrie ou par chronopotentiométrie en variant l'intensité du courant ou le potentiel de dépôt. Nous avons traité et analysé les dépôts obtenus par différentes techniques, la composition chimique des couches minces électrodéposées a été mesurée par EDX, la structure atomique par DRX et la microstructure par MEB au sein de laboratoire LISM de l'université de Reims, France. L'étude a montré que les couches minces sont de phase Ni₃Fe.

Mots -clés: Electrodéposition, Liquides ioniques, Voltampérométrie cyclique, Alliages Ni-Fe, DRX, EDX and MEB.

Abstract

We used electroplating for the deposition of Ni-Fe thin layers on the copper substrate. For this, we have designed and implemented devices in LAIGM laboratories of the university of Guelma. The deposits were made in acidic media, considering the temperature of the electrolytic bath, its composition, and the additives. The samples are carried out by chronoamperometry or chronopotentiometry by varying the intensity of the current or the deposition potential. We processed and analyzed the deposits obtained by different techniques; the chemical composition of the electrodeposited thin layers was measured by EDX, the atomic structure by XRD and the microstructure by SEM in LISM of the university of Reims, France. The study showed that the thin layers are the Ni₃Fe phase .

Key words: Electrodeposition, Ionic Liquids, Cyclic voltammetry, Ni-Fe alloys XRD, EDX and SEM.

ملخص :

إن الهدف من الدراسة الحالية للأطروحة هو تحضير سبائك Ni-Fe على طبقة النحاس باستخدام طريقة طلاء الكهربي الكيمائي بواسطة جهاز / Potentiostat بدلالة السرعات المختلفة للمسح، اعتمادا على إضافات مواد ابتدائية وثنائية. لهذا الغرض، صمنا وأنجزنا العديد من الأجهزة داخل المختبر LAIGM بجامعة قلمة لقمنا بتحضير سبائك في الأوساط الحمضية أخدمين بالاعتبار تأثير درجة الحرارة الحوض ، مختلف الأحواض التحليل الكهربي المتميزة بعدة مكونات و كذلك الشوائب. هذه العينات أنجزت بطريقة تغير التيار الكهربي بدلالة الزمن أو تغير فرق الكمون بدلالة الزمن. قمنا بمعالجة وتحليل السبائك التي حصلنا عليها بتقنيات مختلفة حيث أن تركيبية بنية الميائية للطبقات الرقيقة المنجزة بالطلاء الكهربي قد قيست بـ EDX و البنية المجهرية باستعمال الجهاز المسح الالكتروني المجهر MEB بالمختبر LISM بجامعة ريمس، فرنسا (France, Reims).

و قد بينت دراستنا باستعمال حيود الأشعة السينية DRX أن الطبقات الرقيقة تتميز بطور Ni_3Fe .

الكلمات الرئيسية: الطلاء الكهربي الكيمائي، السبائك NiFe، السوائل الأيونية، دورة الكمون الكهربي، حيود الأشعة السينية DRX و الجهاز المسح الالكتروني MEB.

Table de matières

| | |
|--|----|
| Introduction générale | 01 |
| <u>Chapitre I : Alliages binaires Fe-Ni</u> | |
| Introduction | 03 |
| I.1 Structure cristalline des alliages Fer-Nickel | 04 |
| I.2. Propriétés générale d'alliage Fe-Ni | 04 |
| I.2.1. Propriétés électriques et magnétiques | 04 |
| I.2.2. Anisotropie magnéto cristalline et magnétostriction | 05 |
| I.2.3. Température de curie | 06 |
| I.2.4. Perméabilité | 06 |
| I.2.5. Résistivité électrique | 07 |
| <u>Chapitre II : Différentes méthodes d'élaboration de couches minces</u> | |
| II.1. Couches minces | 08 |
| II.1.1. Intérêt et caractéristiques des couches minces | 08 |
| II.1.2. Applications des couches minces | 08 |
| II.1.3. Mesure de l'épaisseur des couches minces | 09 |
| II.2. Etapes de déposer d'une couche mince | 10 |
| II. 3. Méthodes expérimentales d'élaboration de la couche mince | 12 |
| II. 3.1. Méthodes physiques | 12 |
| II.3.2. Méthodes chimiques | 14 |
| <u>Chapitre III : Méthode d'électrodéposition</u> | |
| III.1. Notions d'électrochimie | 17 |
| III.1.2. Electrolyse | 18 |
| III.1.2 Electrolyte | 18 |
| III.1.3. Réactions chimiques (red/ox) | 19 |
| III.2. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction | 19 |
| III.2. Mécanismes d'électrodéposition | 20 |
| III.2.1. Transfert de masse | 20 |
| III.2.2. Cristallisation (formation de dépôt) | 21 |
| III.3. Facteurs de processus d'électrodéposition | 21 |
| III.4. Equipement expérimental | 22 |
| III.4.1. Dépôt d'électrodéposition par deux électrodes | 23 |
| III.4.2. Dépôt d'électrodéposition par trois électrodes | 23 |
| III. 4.2.1. Electrodes | 24 |
| III.4.2.2. Montage et appareillage | 24 |
| III.5. Techniques de caractérisation | 25 |
| III.5.1. Techniques électrochimiques | 25 |
| III.5.1.1. Voltampérométrie cyclique | 25 |
| III.5.1.2. Chronoampérometrie | 27 |
| III.5.1.3. Chronopotentiométrie | 28 |
| III.5.2. Caractérisations physiques | 29 |
| III.5.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) | 29 |

Table de matières

| | |
|--|----|
| III.5.2.2. Caractérisation morphologique par Microscopie électronique à balayage | 31 |
| <u>Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation des alliages Ni-Fe</u> | |
| IV.1. Produits chimiques utilisés | 33 |
| IV.2. Préparation des substrats ou revêtement de substrat de cuivre | 34 |
| IV.2.1. Traitement mécanique et chimique | 34 |
| IV.2.2. Revêtement de substrat de cuivre (non pur) | 35 |
| IV.2.2.1. Préparation des solutions | 35 |
| IV.2.2.2. Protocole expérimental | 36 |
| IV.3. Techniques de Nickelage | 36 |
| IV.3.1. Bains de nickelage brillant | 37 |
| IV.3.2. Conditions d'élaboration du Nickel | 38 |
| IV.3.3. Préparation des solutions | 38 |
| IV.3.4. Montage électrique | 39 |
| IV.3.5. Paramètres de l'électrodéposition selon la loi de Faraday | 39 |
| IV.3.6. Calculs obtenus | 40 |
| IV.3.7. Voltampérogrammes cyclique de Nickel par potentiostat-galvanostat | 40 |
| IV.3.8. Morphologie de Nickel par MEB | 41 |
| IV.4. Elaboration d'alliages Ni-Fe | 42 |
| IV.4.1. Préparation différents bains | 42 |
| IV.4.2. Electrodes | 43 |
| IV.4.3. Dispositif expérimental | 43 |
| IV.4.4. Résultats calculés | 45 |
| IV.4.5. Propriétés électrochimiques | 45 |
| IV.4.5.1. Voltampérométrie cyclique | 45 |
| IV.4.5.2. Chronopotentiométrie | 47 |
| IV.4.5.3. Chronoampérométrie | 48 |
| IV.4.6. Propriétés physiques | 48 |
| IV.4.6.1. Morphologie de la surface par MEB | 48 |
| IV.4.6.2. Analyse quantitatives par EDXS | 49 |
| IV.4.6.3. Analyse structurale par DRX | 52 |
| IV.5. Discussion des résultats | 55 |
| Conclusion générale | 58 |
| Références | 59 |

Liste des figures

Liste des figures

| | Pages |
|---|-------|
| <u>Chapitre I : Alliages binaires Fe-Ni</u> | |
| Figure I.1 : Diagramme de phase des alliages binaire Fe-Ni. | 04 |
| Figure I.2 : Constante d'anisotropie magnéto-cristalline K1 des alliages binaires Fe-Ni en fonction de la teneur en Ni (%) et des traitements thermiques | 06 |
| <u>Chapitre II : Différentes méthodes d'élaboration de couches minces</u> | |
| Figure II.1 : Méthodes générales de mesures d'épaisseur | 10 |
| Figure II.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces | 11 |
| Figure II.3 : Schéma du principe de la pulvérisation | 13 |
| Figure II.4 : Schéma descriptif d'un système d'évaporation thermique | 13 |
| Figure II.5: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser | 14 |
| Figure II.6: Procédé de l'épitaxie par jet moléculaire | 14 |
| Figure II.7: Schéma du principe de la CVD | 15 |
| Figure II.8: Procédé de Sol-Gel | 15 |
| Figure II.9: Montage expérimentale d'Electrodéposition | 16 |
| <u>Chapitre III : Méthode d'électrodéposition</u> | |
| Figure III.1 : Montage expérimentale d'électrodéposition (deux électrodes) | 23 |
| Figure III.2 : Cellule électrochimique à 3 électrodes | 25 |
| Figure III.3 : Techniques d'électrodéposition | 25 |
| Figure III.4 : Voltampérogramme cyclique d'un couple red/ox | 26 |
| Figure III.5 : Courbe courant-temps | 28 |
| Figure III.6 : Chronopotentiogramme à courant constant. | 28 |
| Figure III.7 : Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X | 29 |
| Figure III.8 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre | 30 |
| Figure.III.9 : Appareillage de la Diffractomètre DRX | 31 |
| Figure III.10 : Microscopie électronique à balayage | 32 |

Liste des figures

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation des alliages Ni-Fe

| | |
|---|----|
| Figure IV.1 : Solutions utilisées | 34 |
| Figure IV.2 : Diagrammes voltampérométrie cyclique pour les différentes solutions préparées avec deux vitesses de balayage | 34 |
| Figure IV.3 : Solution de sulfate de cuivre | 36 |
| Figure IV.4 : Substrats obtenus par revêtement de cuivre | 36 |
| Figure IV.5 : Solution de Sulfate de nickel dans une fiole | 38 |
| Figure IV.6 : Procédé d'électrodéposition de Nickel | 39 |
| Figure IV.7 : Dépôts de nickel pour deux valeurs de pH | 39 |
| Figure IV.8 : Voltampérogramme cyclique de NiSO ₄ enregistré avec la vitesse de balayage | 41 |
| Figure IV.9 : Morphologies de surface de Ni obtenues par MEB de U.Constantine | 41 |
| Figure IV.10 : Bain principal de Ni-Fe | 42 |
| Figure IV.11: Photo du Potentiostat-Galvanostat model PAR 273A | 43 |
| Figure IV.12: Schéma du Potentiostat /Galvanostat A273 | 44 |
| Figure IV.13: Cellule d'électrodéposition pilotée par l'ordinateur | 44 |
| Figure IV.14: Dépôts de l'alliage Ni-Fe, a) dépôt de NiFe, b) Dépôts de NiFe avec Mouillant DSS et c) Dépôt de NiFe avec Mouillant DSS et additif primaire Glycérol | 45 |
| Figure IV.15: Voltampérogrammes cycliques de trois bains: a) bain 1 de NiFe, b) bain 2 de NiFe avec Mouillant DSS et c) NiFe avec Mouillant DSS et additif primaire Glycérol | 46 |
| Figure IV.16 : Voltampérogrammes réalisés dans des solutions différentes | 47 |
| Figure IV.17 : Chronopotentiogramme à courant constant | 47 |
| Figure IV.18 : Morphologies de surface des couches de dépôts Ni-Fe par MEB | 48 |
| Figure IV.19 : Morphologies de surface des couches de dépôts NiFe avec additif DSS | 48 |
| Figure IV.20: Morphologies de surface des dépôts NiFe avec les additifs DSS et Glycérol | 49 |
| Figure IV.21: Composition chimique de Ni et Fe pour Ni-Fe en fonction de la température | 50 |
| Figure IV.22: Composition chimique de Ni et Fe pour Ni-Fe avec DSS en fonction de la température | 51 |
| Figure IV.23: Composition de Ni et Fe avec les additifs en fonction de la température | 52 |
| Figure IV.24: Histogramme de Ni et de Fe sans et avec les additifs | 53 |
| Figure IV.25 : Diffractogrammes des échantillons, a)NiFe, b)NiFe avec DSS et c)NiFe avec DSS et Glycérol | 54 |
| Figure IV.26 : Indexation de spectre de rayon-x de NiFe | 55 |
| Figure IV.27 : Comparaison entre les trois diffractogrammes | 55 |

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | Pages |
|---|-------|
| <u>Chapitre I : Alliages binaires Fe-Ni</u> | |
| Tableau I.1 : Propriétés du Fer et du nickel | 03 |
| Tableau I.2 : Ordre de grandeur de perméabilité de quelque alliage Fe-Ni | 07 |
| | |
| <u>Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe</u> | |
| Tableau IV.1 : Produits chimiques ont été utilisés aux laboratoires LAIGM | 33 |
| Tableau IV.2 : Composition du bain du sulfure de cuivre | 35 |
| Tableau IV.3 : Bain de Nickelage | 37 |
| Tableau IV.4 : Correspondance entre le potentiel appliquée et la densité de courant | 38 |
| Tableau IV.5 : Composition du bain du sulfure de nickel | 38 |
| Tableau IV.6 : Calcul de la masse théorique | 40 |
| Tableau IV.7 : Calcul de la masse déposée et rendement avec leur l'aspect | 40 |
| Tableau IV.8 : Composition du bain principal de Ni-Fe pour volume de 50 ml. | 42 |
| Tableau IV.9 : Différents bains de Ni-Fe avec les concentrations d'additifs | 42 |
| Tableau IV.10: Calcul de la masse déposée | 45 |
| Tableau IV.11: Données expérimentales utilisées | 47 |
| Tableau IV.12: Pourcentage de Nickel et de Fer pour le dépôt NiFe | 49 |
| Tableau IV.13: Pourcentage de Nickel et de Fer pour le dépôt NiFe avec l'additif DSS | 50 |
| Tableau IV.14: Pourcentage de Nickel et de Fer pour le dépôt NiFe avec les additifs DSS et Glycérol. | 51 |
| Tableau IV.15: Pourcentage de Nickel et de Fer pour les dépôts NiFe sans et avec aditifs | 52 |
| Tableau IV.16 : Calcul (hkl), d_{hkl} et a de l'alliage NiFe | 56 |
| Tableau IV.17 : Calcul (hkl), d_{hkl} de l'alliage NiFe par CaRIne | 56 |

Introduction Générale

Les nanomatériaux sont élaborés principalement par des méthodes physiques telles l'épitanie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide, qui sont des méthodes reconnues et élégantes. L'emploi de nanomatériaux à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économiquement intéressant. Pour cela, nous allons retenir une voie électrochimique, en particulier l'électrodéposition pour réaliser de nickel et ses alliages binaires Ni-Fe.

L'électrodéposition possède plusieurs avantages : possibilité de géométries complexes de déposition, gamme de températures, de vitesses de synthèses souple et ne nécessite pas de matériels onéreux, et présente donc des facilités pour des transferts industriels. Elle peut être mise en œuvre par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intentiostatique en mode pulsé ou continu pour différents milieux sont envisageables aqueux, organique et sel fondu. L'électrolyte est le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire qui est basée de plongée une électrode métallique dans un bain de sel.

Ce mémoire intitulé « Elaboration et caractérisation d'alliages Ni-Fe par électrodéposition ». Ce travail a pour but de rappeler quelques notions physique et chimique utiles à une bonne compréhension de l'électrochimie et son objectif principal consiste la connaissance les conditions adéquats d'élaboration des couches minces, en particulier par d'électrodéposition et caractérisations par RX, MEB et MET, ce qui implique de connaître la disposition et la qualité des atomes (molécules) à la surface ou intérieur du matériau préparé.

Aujourd'hui, la technologie dépend des matériaux qui possèdent des propriétés miracles et aimable de l'environnement ou chimie verte et notre humanité, pour cela la préparation des échantillons de ces types sont dispensables. A cause de ça, on a conçu et élaboré des dépôts par différents techniques.

Ce mémoire comporte trois parties :

Nous allons exposer dans la 1^{ère} partie, en premier chapitre, différentes techniques physique et chimie d'élaboration des couches minces.

Dans le deuxième chapitre, nous allons étudier la méthode d'électrodéposition qui sera consacré à la description de la méthode électrochimique d'élaboration des matériaux et des outils expérimentaux. Nous allons déterminer dans un premier temps les différents électrolytes permettant d'envisager l'électrodéposition. Puis, après avoir établi les conditions d'influences expérimentales d'élaboration.

Introduction Générale

Pour le reste de cette partie en troisième chapitre, nous allons indiquer les généralités sur les caractérisations. Autrement dit, nous allons décrire les principes et les points forts des techniques retenus.

Dans la deuxième partie expérimentale, nous allons traiter le mode opératoire de toutes techniques avec leurs résultats. Ainsi, de limiter d'une technique expérimentale permettant l'élaboration par voie électrochimique des alliages de Ni-Fe. Les alliages $Ni_{100-x}Fe_x$, étudiés dans notre cas, ont des propriétés magnétiques très intéressantes. Mais, il est important de penser aux projections futures de notre travail où, il serait intéressant d'examiner la possibilité de l'existence d'une corrélation entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques. Selon le type de matériau et la méthode d'élaboration, les couches minces métalliques peuvent être considérées comme étant continuées à partir de certaines épaisseurs allant de l'ordre de quelques nanomètres ^[1].

Pour chaque manipulation on fait les traitements suivants : mécanique, chimique pour obtenir des substrats polis comme mémoire. Ensuite, on a préparé des solutions différentes par des sels de Ni, Fe Ni-Fe dans l'acide borique. On lance PGP potentiostat / Galvanostat pour tracer les courbes de voltamétrie cyclique, alors, en appliquant les techniques chronoampérométrie pour réaliser les couches minces au sein de laboratoire AIGM à l'université de Guelma et de laboratoire. Cette étude représente l'influence de vitesse de balayage V_b , pH et additifs. Tous les échantillons sélectionnés ont été caractérisés par EDX, MEB et DRX au laboratoire LISM.

En fin, ce travail est terminé par une conclusion.

Chapitre I

Alliages binaires Fe-Ni

I. Alliages binaires Fe-Ni

Introduction

Le but du travail à effectuer dans ce mémoire est limité juste à la mise au point d'une technique expérimentale permettant l'élaboration par voie électrochimique des alliages de Ni-Fe. Les alliages $Ni_{100-x}Fe_x$, étudiés dans notre cas, ont des propriétés magnétiques très intéressantes ; nous ne nous intéressons pas dans ce paragraphe et encore moins dans ce mémoire, au cas particulier des propriétés électriques et/ou magnétiques ce type de couches minces. Mais, il est important de penser aux projections futures de notre travail où, il serait intéressant d'examiner la possibilité de l'existence d'une corrélation entre les propriétés électriques et les propriétés magnétiques. Selon le type de matériau et la méthode d'élaboration, les couches minces métalliques peuvent être considérées comme étant continuées à partir de certaine épaisseur allant de l'ordre de quelques nanomètres [1].

L'association au fer de différents éléments a donné naissance à de nombreux alliages aux propriétés variées parmi lesquels les aciers. La plupart de ces alliages associent au fer des éléments souvent chimiquement très différents, ce qui n'est pas le cas de l'association fer-nickel.

En effet, il s'agit d'une association de deux éléments très proches l'un de l'autre Puisqu'ils présentent une structure électronique quasiment identique. De manière inattendue, le comportement de l'alliage n'est pas banal car d'une part le fer et le nickel sont deux métaux de transition et d'autre part, les alliages de Fe-Ni sont ferromagnétiques comme les constituants.

Les principales propriétés du fer et nickel résumées dans le tableau I.1.

| | Fe | Ni |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Structure électronique | [Ar] 3d64s2 | [Ar] 3d84s2 |
| Rayon α | 1,27 | 1,24 |
| Température de fusion | 1535 | 1453 |
| Dilatation à 20°C | 12 | 13 |
| Résistivité à 20°C | 10 | 7,8 |
| Etat paramagnétique | Ferromagnétique | Ferromagnétique |

Tableau I.1 : Propriétés du Fer et du nickel [2,3]

Les alliages Fe-Ni industriels qui mélangent au moins deux éléments de transition ferromagnétiques avec des additions complémentaires présentent des propriétés complexes et originales qu'il est parfois difficile de justifier qualitativement [2,3]

I.1. Structure cristalline des alliages Fer-Nickel

La figure I-1 montre le diagramme de phase des alliages Fe-Ni fréquemment admis en pratique. Nous avons mélangé deux éléments de transition à structure électronique voisine et de taille très proche [2, 3]

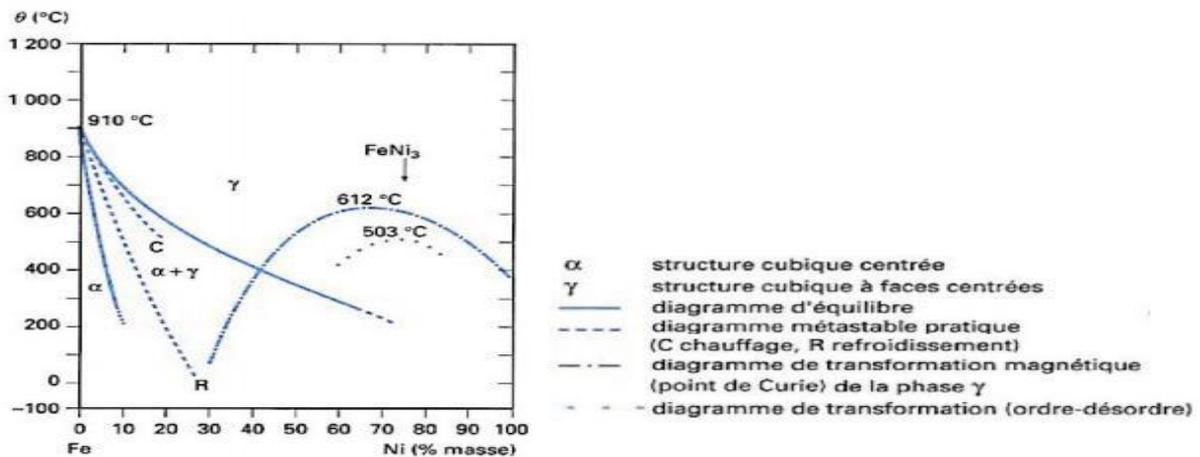


Figure I.1 : Diagramme de phase des alliages binaire Fe-Ni [2]

Les alliages riches en Fe (0 à 30 % de Ni) cristallisent dans le réseau cubique centré α (cas des ferrites), les alliages riches en Ni cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées γ (austénite) [4].

Cette structure cubique à faces centrées dans toute la zone à $Ni > 30\%$ présente de grands avantages :

- Elle permet des laminages jusqu'à de très faibles épaisseurs
- Elle ne présente aucune fragilité aux basses températures
- Elle réserve la possibilité de traitement thermique à toutes températures sans changement de phase ; des traitements très utiles pour développer des textures de recristallisation ou des propriétés magnétiques exceptionnelles [2].

Les alliages Fe-Ni ne sont donc utilisés pour leurs propriétés magnétiques que pour des teneurs en Ni supérieures ou égales à 30%. Ceux contenant plus de 80% de Ni ne présentent également pas d'intérêt d'un point de vue magnétiques [4].

Les alliages Fe-Ni ayant une concentration de nickel entre 35 et 38% présentent donc une structure cubique à face centrée γ stable.

I.2. Propriétés générale d'alliage Fe-Ni

I.2.1. Propriétés électriques et magnétiques

- Lors de l'étude des propriétés électriques et magnétiques les effets dimensionnels restent très importants.

- couche mince possède des propriétés de transport évolué non seulement en fonction de sa structure, mais aussi en fonction de son épaisseur.

- Les principales propriétés de transport (résistivité, coefficient de température de la résistivité, pouvoir thermoélectrique, effet Hall, magnétorésistance) résultent du déplacement des électrons sous l'effet d'un champ électrique, thermique ou magnétique et de la perturbation de ce déplacement par suite de nombreux chocs soit avec d'autres électrons, soit avec les ions du réseau, elles dépendent de :

- Effets dimensionnels
- Effets des surfaces externes
- Rugosité de la surface [1].
- Effets des joints de grains : les effets des joints de grains perpendiculaires au champ électrique, Mayadas et Shatzkes, ont utilisé des outils mathématiques qui servent à décrire l'effet des lignes de dislocations dans les semi-conducteurs. Ils admettent ainsi que les joints de grains perpendiculaires au champ électrique peuvent être représentés par des lignes de dislocations qui s'étendent à travers les couches élémentaires [5]

- L'étude des propriétés électriques dans les couches minces métalliques est complètement différente de celle dans le métal massif [6].

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

- Systèmes de dimension nanométriques : appelés agrégats ou nanoparticules
- Systèmes de dimension macroscopiques, mais constitués de cristallites de dimension nanométriques : appelés matériaux nanostructures [1].

- le magnétisme dans la matière en général, qui peut se distinguer par trois grandeurs essentielles, savoir :

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

I.2.2. Anisotropie magnéto cristalline et magnétostriction

Les alliages Fe-Ni ont la particularité d'avoir une anisotropie magnéto-cristalline très faible. Elle dépend à la fois de la composition mais aussi de l'ordre établi par les traitements thermiques successifs.

Les variations de la constante d'anisotropie (K_1) en fonction de la teneur en Ni dans les alliages binaires Fe-Ni selon le traitement thermique est donnée dans la Figure I.2. Nous pouvons observer la diminution de l'anisotropie avec l'augmentation de la teneur en Ni pour s'annuler ensuite vers les Ni~75% (en état ordonné). K_1 , comme nous l'avons déjà souligné, dépend grandement de la composition et de l'ordre après les traitements thermiques successifs [3].

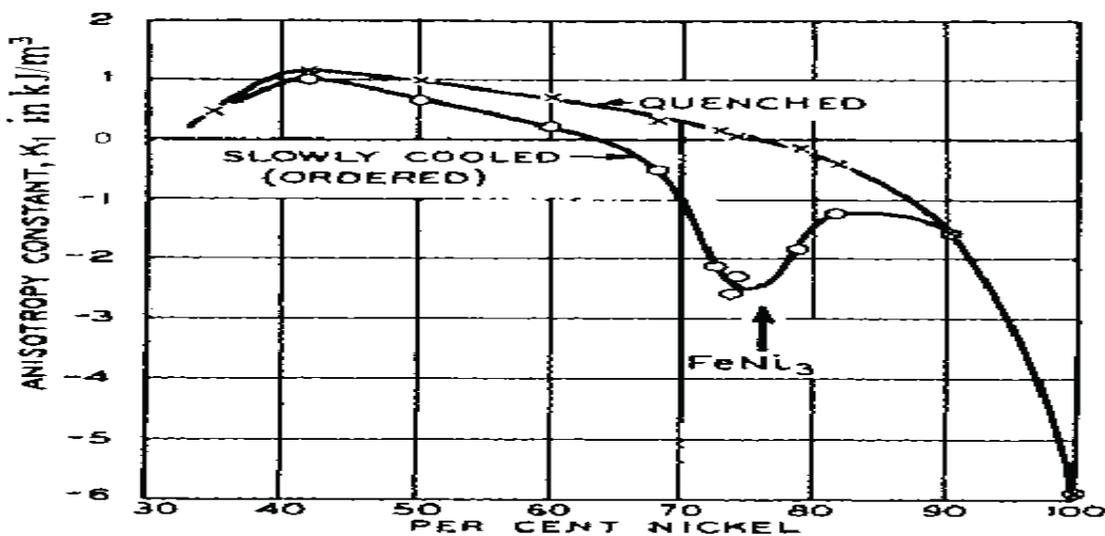


Figure I.2 : Constante d'anisotropie magnéto-cristalline K_1 des alliages binaires Fe-Ni en fonction de la teneur en Ni (%) et des traitements thermiques.

I.2.3. Température de curie

Dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie, ou point de Curie, est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée. Elle constitue la limite de transition ferromagnétique / paramagnétique, c'est-à-dire la limite d'aimantation du matériau. La température de Curie se situe à 280 °C pour l'alliage à 36 % de nickel. L'alliage nickel-fer à 50 % de nickel présente une température de Curie de 565 °C, ce seuil évoluant avec la teneur en nickel. Au-delà de 600 °C [3].

I.2.4. Perméabilité

La variation de perméabilité maximale pour les alliages binaires Fe-Ni. Les alliages vers 80% de Ni réalisent un très bon compromis entre une anisotropie cristalline nulle et une magnétostriction quasiment nulle, c'est pour cette raison qu'il existe un maximum de perméabilité pour cette composition[4].

Le tableau I.2 renseigne ordre de grandeur de la perméabilité de quelque alliage Fe-Ni.

| Matériau, alliage | Perméabilité maximale |
|-------------------|-----------------------|
| 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 |

Tableau I.2 : Ordre de grandeur de perméabilité de quelque alliage Fe-Ni.

I.2.5. Résistivité électrique

La résistivité des alliages Fe-Ni décroît avec la concentration de Nickel. De même, la résistivité électrique augmente avec la température selon la formule [4] :

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

- ρ : résistivité à la température T
- ρ_0 : résistivité à la température T_0
- α : coefficient de température
- ΔT : $(T - T_0)$

Chapitre II

Différentes méthodes d'élaboration de couches minces

II. Différentes méthodes d'élaboration de couches minces

II.1. Couches minces

Une couche mince est une quantité d'un matériau déposé sur un autre matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques " μm ". Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [7,8], comme la réflexion optique, l'absorption et la conductivité électrique. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [8].

II.1.1. Intérêt et caractéristiques des couches minces

De point vue économique des matériaux, en rapportant les propriétés physiques et la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces sous forme métaux, alliages (binaires, ternaires, quaternaires), composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La couche mince déposée est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite.

En conséquence, il est impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement sur les propriétés structurales de la couche qui y est déposée. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium.

En effet, une couche mince est anisotrope par construction [8].

II.1.2. Applications des couches minces

Le substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur et du matériau de surface. L'aspect d'un substrat apporte une ou plusieurs propriétés physicochimiques supplémentaires à ce matériau élaboré (résistance à la corrosion, isolation électrique...). L'utilisation d'un substrat à faible valeur ajoutée permet de déduire les coûts de fabrication tout en ayant les propriétés physico-chimiques de surface requises.

Les modifications de surface avaient un but esthétique comme peinture, plaquage d'or, émaillage, tandis que des applications plus techniques concernaient la métallurgie (cémentation, nitruration...) [9,10].

Les applications plus pointues se sont diversifiées dans les domaines suivants [11,12] :

- ❖ **Microélectronique** : grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes, on peut les trouver sous types de couche passivant (contact électronique), jonction PN, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- ❖ **Optique** : tout en conservant les applications esthétiques qui permis de développer des capteurs de rayonnements plus efficaces, comme les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guide optiques (contrôles d'énergie , architecture, véhicules et conversion d'énergie).
- ❖ **Mécanique** : revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistance à l'usure, l'érosion et l'abrasion barrières de diffusion).
- ❖ **Chimie** : les revêtements de surface sont orientés vers une meilleure tenue à la corrosion, revêtements catalytiques, couches protectrices, Si non par la création d'un film étanche.
- ❖ **Thermique** : l'utilisation d'une couche barrière thermique diminue la température de surface du métal des ailettes des réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs.
- ❖ **Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles...
- ❖ **Micro et nanotechnologies** : capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, actionneurs, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- ❖ **Magnétique**: stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteurs...
- ❖ **Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison.

II.1.3. Mesure de l'épaisseur des couches minces

Quelques méthodes de mesure d'épaisseur est cité par la figure I.1. La propriété essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, mais sa détermination est passée par la pesée qui donne l'épaisseur e en fonction de la masse déposée m selon la relation :

$$e = \frac{m}{S\rho} \tag{II.1}$$

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

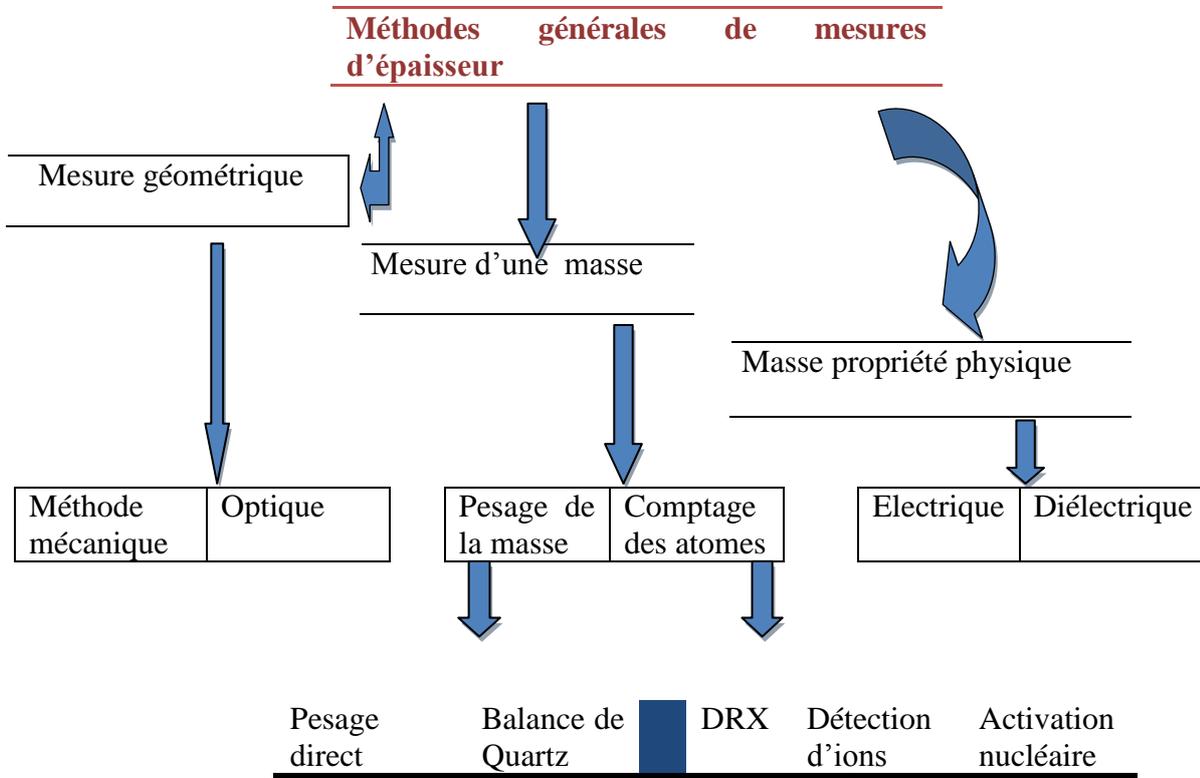


Figure II.1 : Méthodes générales de mesures d'épaisseur

La notion d'épaisseur peut être considérée sous deux aspects différents et l'on privilégiera l'un ou l'autre selon les applications. Pour le type optique, l'épaisseur sera le critère retenu mais pour le type électrique, on utilisera la notion d'épaisseur équivalente en masse; c'est à dire l'épaisseur calculé en mesurant la masse de la couche en considérant que sa densité est celle du matériau massif, autrement dit, en omettant l'ensemble des défauts structurels[1].

II.2. Etapes de déposer d'une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives. La figure II.2 présente le diagramme du procédé de fabrication de couches minces.

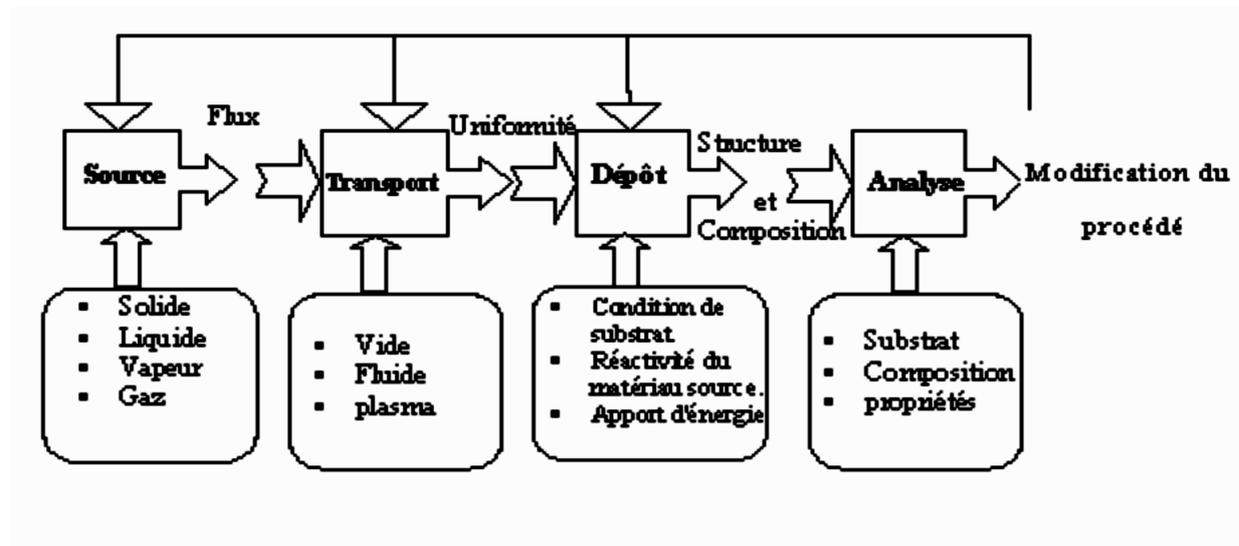


Figure II.2 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [13]

➤ **Source** : constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classée sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition). La source solide peut être occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur CVD.

➤ **Transport** : l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide. Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Ensuite, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents. Les procédés utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. Ces procédés utilisent un milieu

plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches.

➤ **Dépôt** : mettre une couche sur la surface du substrat, cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les conditions de la surface du substrat comme rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique, la réactivité du matériau arrivant sur cette surface, coefficient de collage, l'énergie déposée sur la surface et la température de substrat.

➤ **Analyse** : le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [13].

II.3. Méthodes expérimentales d'élaboration de la couche mince

On distingue deux grandes catégories de méthodes d'élaboration de couches minces :

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

Les méthodes physiques sont en général utilisées en recherche scientifique, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement la vitesse de la croissance de dépôt. La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique à plusieurs centaines de micromètres. Leurs propriétés physiques électriques, magnétiques et optiques dépendent de leur microstructure qui est étroitement liée à la méthode de dépôt.

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

II.3.1. Méthodes physiques

➤ **Dépôt physique en phase vapeur (PVD)** : consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier mettant dans un creuset sous vide, il est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [14].

➤ **Pulvérisation cathodique** : elle est basée de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode voir figure II.3. Les

principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat [15].

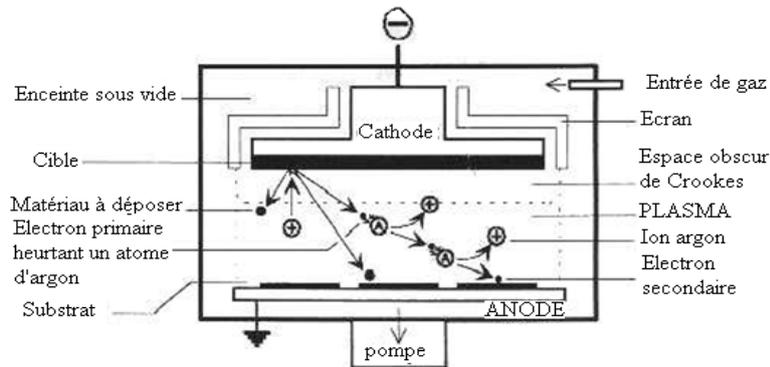


Figure II.3:Schéma du principe de la pulvérisation [16]

➤ **Evaporation thermique** : la plus ancienne technique est l'évaporation par résistance. Nous faisons passer un fort courant dans un filament métallique réfractaire ou un creuset. Le matériau évaporé contenu dans la nacelle ou déposé sur le filament va alors recouvrir la pièce qui est généralement positionnée dans la partie haute de l'enceinte sous vide. Afin d'évaporer le matériau à un point de fusion plus élevé, un bombardement d'électrons est généré et focalisé sur un échantillon de ce matériau voir figure II.4 [17].

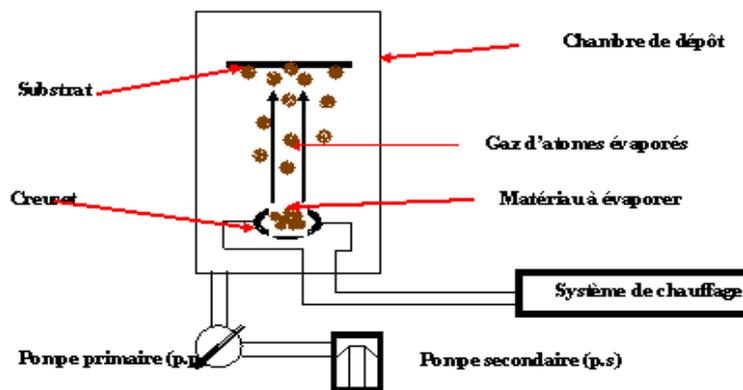


Figure II.4:Schéma descriptif d'un système d'évaporation thermique

➤ **Ablation laser** : un laser pulsé vient bombarder le matériau cible constitué du matériau à déposer voir figure II.5, lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière est éjectée de la cible, perpendiculairement à sa surface, et elle va se déposer sur un substrat chauffé placé en face [18].

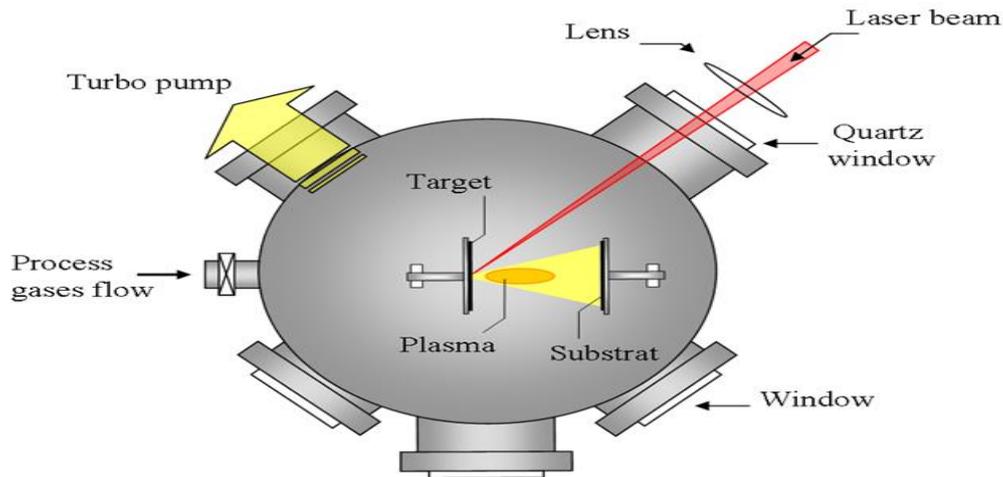


Figure II.5: Schéma conventionnel d'un système d'ablation laser [19]

➤ **Épitaxie par jet moléculaire (MBE, Molecular Beam Epitaxy)** : c'est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Le principe consiste à évaporer une source sous vide [14]. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructures de plusieurs cm^2 à une vitesse d'environ 1nm par minute voir figure II.6

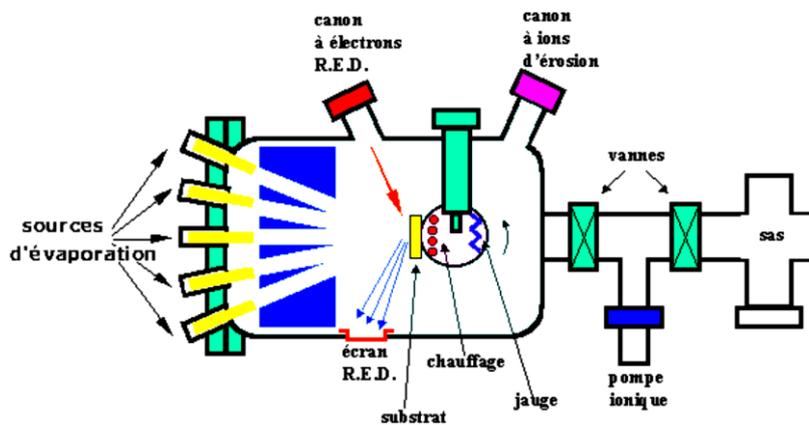


Figure II.6: Procédé de l'épitaxie par jet moléculaire [20]

II.3.2. Méthodes chimiques

➤ **Dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition)** : elle consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés voir

figure II.7. La réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat réalisé soit par effet joule, soit par induction ou radiation thermique ou laser [20].

Plusieurs types de techniques CVD sont distingués selon l'état thermique du substrat :

- chauffé à très haute température (High Temperature Chemical Vapour Deposition , HTCVD)
- à basse température comme la température ambiante par exemple (Low Temperature Chemical Vapour Deposition : LTCVD).
- selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition : PECVD) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques (MOCVD) [17].

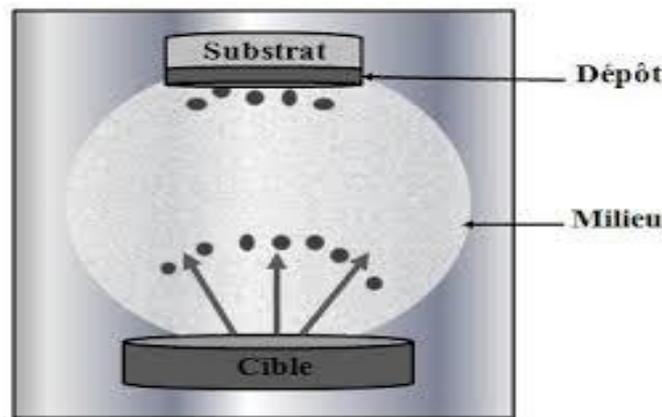


Figure II.7: Schéma du principe de la CVD [21]

➤ **sol-gel** : ce procédé est consisté d'élaborer des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Son principe est de préparer une solution à base de précurseurs en phase liquide qui se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante voir figure II.8. Parmi les techniques les plus connues et les plus utilisés sont de spin-coating et de dip-coating[22,23].

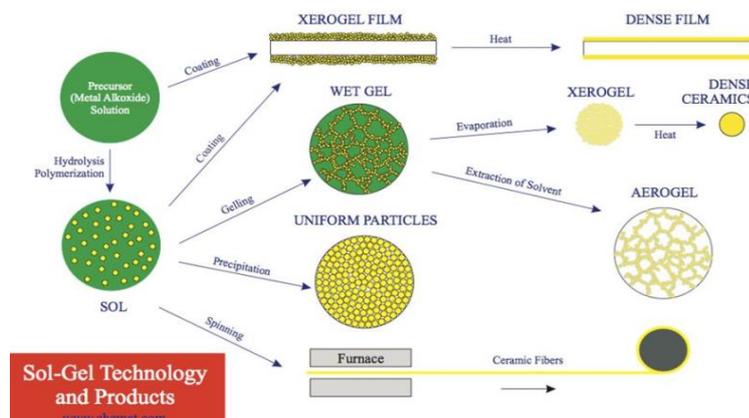


Figure II.8: Procédé de Sol-Gel [24]

➤ **Electrodéposition:** Un courant électrique est établi à travers une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer entre une électrode métallique et le substrat. Le dépôt va seulement s'effectuer sur les parties du substrat recouvertes de cette couche métallique initiale voir figure II.9. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques μm à plusieurs centaines de μm .

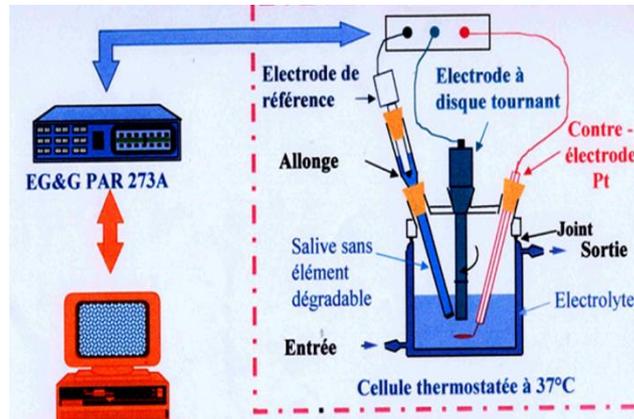


Figure II.9: Montage expérimentale d'Electrodéposition [24]

Chapitre III

Méthode d'électrodéposition

III. Méthode d'électrodéposition

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes technologies et techniques issues de ses travaux scientifiques, comme l'électrolyse, la corrosion, les piles, les piles à combustibles, les accumulateurs et l'électrodéposition [26].

Actuellement, l'électrochimie a pris une place de plus en plus importante aussi bien sur le plan fondamental qu'industriel. Ceci est dû à son bas coût et à la facilité de sa mise en œuvre. L'électrodéposition offre la possibilité d'obtenir des dépôts épais à des durées d'opération record comparativement aux techniques physiques.

III.1. Notions d'électrochimie

L'électrodéposition peut être réalisée par différentes techniques de polarisation d'une électrode : potentiostatique, intensiostatique en mode pulsé ou continu. Pour différents types de milieux aqueux, organique et sel fondu, mais de manière courante il s'agit d'environnements aqueux. L'électrolyte est un milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire.

Cette technique est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. Elle est une réaction d'oxydoréduction qui déclenché par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode ou l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Où : M^{n+} sont les ions métalliques à déposer, n : le nombre d'électrons provenant de l'électrode conductrice.

L'électrode prend un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans l'électrolyte [27, 28].

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

Avec:

E_0 : le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode à hydrogène (V)

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

T : la température absolue (K)

n:le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction

F : la constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$a_{\text{Mn}^{+}}$: L'activité de l'ion Mn^{+}

Quand l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_I différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (III.1) se déplace soit dans le sens de la réduction, soit dans le sens de l'oxydation. On obtient ainsi une surtension d'électrode η :

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

Du point vu expérimental, nous mesurons une surtension d'électrode ($\eta_{\text{mesurée}}$) qui diffère de cette valeur propre η par un terme de chute ohmique IR_s selon l'équation :

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

Avec :

R_s : la résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence.

I : le courant d'électrolyse.

III.1.1. Electrolyse

L'électrolyse est la transformation chimique d'une substance par le passage d'un courant électrique. Au cours d'une électrolyse, il se produit une migration des espèces ioniques vers les électrodes en direction d'électrolyte et par la suite une réaction électrochimique se produit. L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique dont l'intensité peut être mesurée [29].

III.1.2. Electrolyte

Un électrolyte est obtenu par dissolution ou fusion d'un sel, d'un acide ou d'une base. Il est constitué d'un solvant polaire (eau ou solvant organique) et d'un soluté (sel, acide, base). Le solvant polaire, par phénomène de solvatation des ions par une ou plusieurs molécules de ce solvant, assure à la fois la dissolution du soluté et sa dissociation ionique en anions chargés négativement et en cations chargés positivement. La solution électrolytique étant électriquement neutre [1].

III.1.3. Réactions chimiques (red/ox)

Une réaction d'oxydoréduction est une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement d'électrons. C'est une réaction chimique qui s'accompagne d'un courant électrique et se décompose en deux sous étapes : une oxydation et une réduction [1].

- Oxydation : réducteur (1) \rightarrow oxydant (1) + ne-
- Réduction : oxydant (2) + ne- \rightarrow réducteur (2).
- Oxydoréduction : réducteur (1) + oxydant (2) \rightarrow oxydant (1) + réducteur (2).

III.1.4. Loi de Faraday et rendement faradique d'une réaction

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité. L'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'une déposition permet de calculer par intégration la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt

$$q = \int_0^t I dt \quad (\text{III.5})$$

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

$$q = nNF \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho S e}{M} \quad (\text{II.7})$$

La combinaison des équations (III.5), (III.6) et (III.7) donne :

$$m = M \cdot I \cdot \frac{t}{n \cdot F} \quad (\text{III.8})$$

Et les équations (III.6) et (III.7) donne:

$$q = \frac{n \rho S e F}{M} \quad (\text{III.9})$$

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

$$e = \frac{qM}{n \rho s F} \quad (\text{III.10})$$

Avec :

N : nombre de moles réduites au cours de la réaction.

n : nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée (Valence du métal).

F : Constante de Faraday (96500 C/mole).

m: masse déposée (g)

ρ : masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

V : volume déposé (cm^3)

M : Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

I : Courant d'électrolyse (A).

t : Temps d'électrolyse (s).

S : surface de déposition (cm^2).

e: épaisseur du dépôt (cm).

III.2. Mécanismes d'électrodéposition

L'électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro-cristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les étapes suivantes :

III.2.1. Transfert de masse

Durant de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent d'un point à un autre. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

- ❖ **Migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode d'un gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- ❖ **Diffusion** : les ions se déplacent en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- ❖ **Convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique... [30].

III.2.2. Cristallisation (formation de dépôt)

Elle dépend des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...) et nécessite un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité.

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

III.3. Facteurs de processus d'électrodéposition

Les facteurs influents sur les propriétés des couches élaborées par voie électrochimique sont :

- ❖ **Température** : Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croît aussi accélère le processus de microcristallisation. A ce moment-là, les surtensions diminuent et cela favorise la croissance des grains. En effet, la température augmente la mobilité latérale des atomes métalliques dans la couche de croissance et les atomes peuvent atteindre plus facilement les centres actifs de croissance, ils favorisent une croissance de petits cristaux [29].

Elle permet aussi la préparation des solutions plus concentrées en augmentant la solubilité des sels [31].

- ❖ **pH du bain**: Un pH trop grand donne un dépôt mat. Pour éviter ces inconvénients, les solutions d'électrolytes sont maintenues à un pH constant par addition d'une substance tampons [29].

Le choix du pH se fait avec précision et pour s'attendre à des dépôts avec des propriétés physiques et mécaniques optimales [32].

- ❖ **Agitation (conditions hydrodynamiques)** : Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue, il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, facilitant la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épaississement de la couche de diffusion [29,32].

- ❖ **Densité de courant** ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) : Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début de la vitesse de formation des germes augmente sans aucune modification

au niveau de la croissance. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. Cependant, si la densité de courant devient trop grande, la croissance des cristaux est irrégulière. On obtient des dépôts poreux et spongieux, souvent peu adhérents à la cathode [29].

- ❖ **Nature du substrat et son état de surface** : Le traitement de surface à recouvrir est extrêmement important, il faut donc éviter toute interposition de substance étrangère comme graisse, dépôt d'impureté, salissure et des oxydes. Il est indispensable de choisir judicieusement les conditions opératoires, afin de favoriser au maximum le contact direct entre les atomes du réseau du substrat et ceux du métal à déposer.
Les propriétés de la couche dépendent beaucoup de celles de la surface métallique qui doit être très propre et parfaitement polie [31].
- ❖ **Concentration de l'électrolyte** : Une augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.
En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt des grains fins [39].
- ❖ **Additifs organiques ou minéraux** : L'addition d'électrolytes indifférents, c'est-à-dire qui ne prennent pas part au processus électrolytique mais permettant de diminuer la résistance de l'électrolyte, est souvent intéressante.
- ❖ **Tension d'électrolyse** : On appelle tension de décomposition de l'électrolyte la tension à laquelle en observant un courant appréciable. L'élévation de la tension, fait augmenter la densité du courant, par conséquent la vitesse de la réaction électrochimique augmente et favorise des dépôts fins [33].

III.4. Equipement expérimental

Nous allons commencer par présenter notre dispositif expérimental consacré à la réalisation des couches qui est constitué de : potentiostat-galvanostat, la cellule électrochimique, les électrodes et le montage électrochimique. Alors que, nous allons donner un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation de nos échantillons comme la technique électrochimique, structurale et morphologique.

III.4.1. Dépôt d'électrodéposition par deux électrodes

Le substrat en cuivre non pur à recouvrir par électrodéposition est placé dans un bain contenant une solution d'un sel métallique. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par le métal à déposer voir la figure III.1. Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une pellicule métallique. Les métaux les plus fréquemment utilisés pour l'électrodéposition sont l'étain, le cadmium, le chrome, le cuivre, l'argent, le plomb, le nickel, l'or et le zinc.

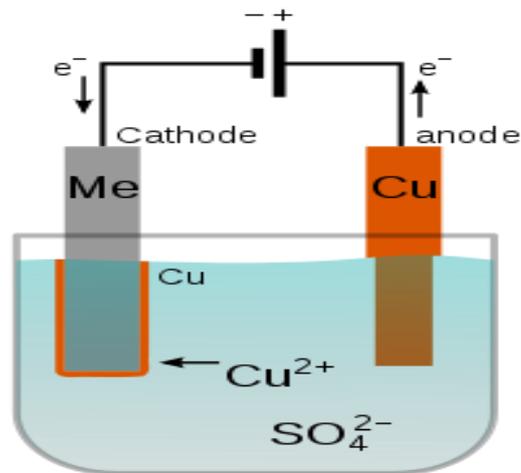


Figure III.1: Montage expérimentale d'électrodéposition (deux électrodes) [34]

III.4.2. Dépôt d'électrodéposition par trois électrodes

C'est une technique de dépôt qui peut être faite à partir d'un seul ou de deux bains.

L'avantage de la technique à un seul bain est qu'elle peut être pilotée plus facilement par ordinateur, de ce fait, le temps de dépôt et le potentiel appliqué peuvent être bien contrôlés alors que celle à deux bains se fait plutôt par trempe et dans ce cas plusieurs nouveaux paramètres peuvent intervenir par exemple l'oxydation de la couche lorsqu'on la sort d'un bain pour la plonger dans l'autre.

L'électrodéposition est une technique peu coûteuse. Les dépôts peuvent être faits à température ambiante ce qui est très important quand l'inter-diffusion n'est pas recherchée et le matériel utilisé est simple comparé à celui utilisé pour la pulvérisation cathodique. Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale qui donne des résultats intéressants. Cette technique nécessite un potentiostat, trois électrodes (une électrode de travail, une de référence et une contre électrode), des bains chimiques, des substrats à surface conductrice et un ordinateur pour piloter la manipulation voir la figure II.2.

Le logiciel dont nous disposons permet de fixer le potentiel appliqué entre deux bornes constituées par la contre électrode de travail, le temps de dépôt et le nombre de couches. Nous contrôlons à l'aide d'un pH-mètre le pH de notre bain. Les paramètres de dépôt sont très nombreux (température, qualité des bains, dosages nature de substrat, temps de dépôt...etc). Parfois de faibles fluctuations de l'un des paramètres peut introduire des écarts importants au niveau de la qualité des multicouches et par conséquent de leurs propriétés, ce qui peut poser des problèmes.

III.4.2.1. Electrodes

- **Electrode de travail (ET) :** C'est le siège des réactions électrochimiques et le support de substrat. En effet, lorsqu'il s'agit d'un processus d'électrodéposition de métaux ou d'alliages métalliques, elle porte couramment le nom de la cathode.
- **Contre électrode (CE):** L'électrode auxiliaire est considérée comme anode lors du dépôt sur la cathode. ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques d'une aire de 0.25 cm². L'électrode est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Cette position permet d'avoir des dépôts plus uniformes.
- **Electrode de référence (ER) :** C'est généralement constitué d'une électrode idéalement non polarisable : elle est caractérisée par un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse. Le rôle de cette électrode est de servir de référence aux potentiels mesurés. L'électrode de référence est placée très près de l'électrode de travail afin de diminuer les erreurs de mesure [35].

III.4.2.2. Montage et appareillage

Les électrodes de travail, de référence et auxiliaire sont reliées à un potentiostat-galvanostat piloté par un microordinateur doté d'un logiciel « Volta Master », prédestiné pour commander le potentiostat. Ce potentiostat est un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa voir la figure (III.2) [36].

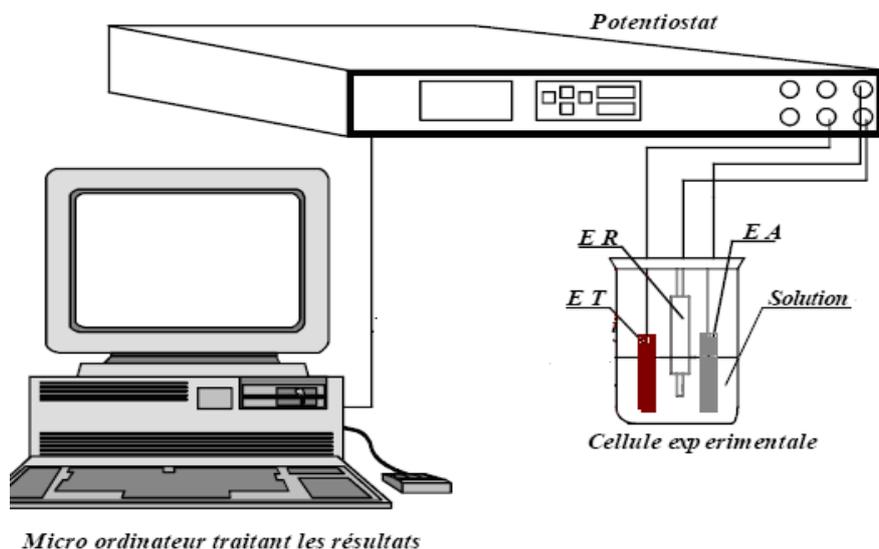


Figure III.2: Cellule électrochimique à 3 électrodes.

III.5. Techniques de caractérisation

III.5.1. Techniques électrochimiques

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques est schématisée par la figure III.3 pour l'étude des mécanismes réactionnels comme : Voltamétrie cyclique, Chronoampérométrie et Chronopotentiométrie.

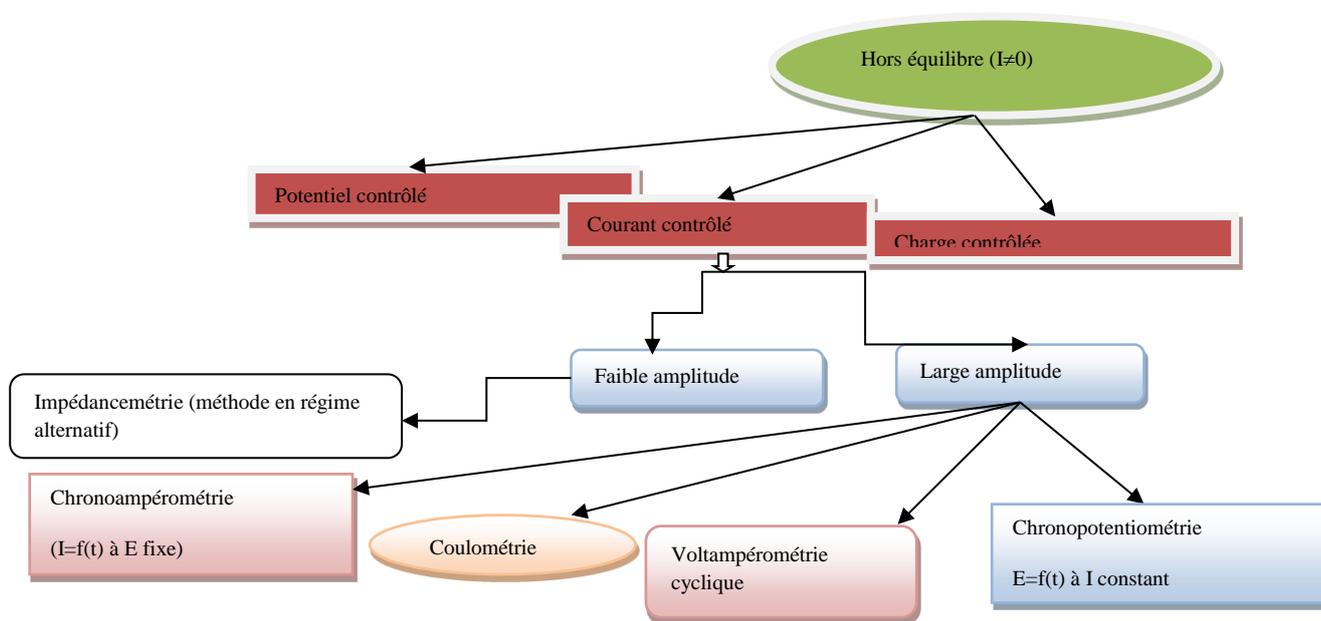


Figure III.3 : Techniques d'électrodéposition

III.5.1.1. Voltampérométrie cyclique

La voltamétrie cyclique (CV : cyclic voltammetry) est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent

à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques [30]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé. Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure [37].

Principe de fonctionnement : Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail mais le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ensuite, ces données sont tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les qui peuvent réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction par conséquent, l'information sur le potentiel redox et proportions de composés obtenu alors de la réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure III.4 [38].

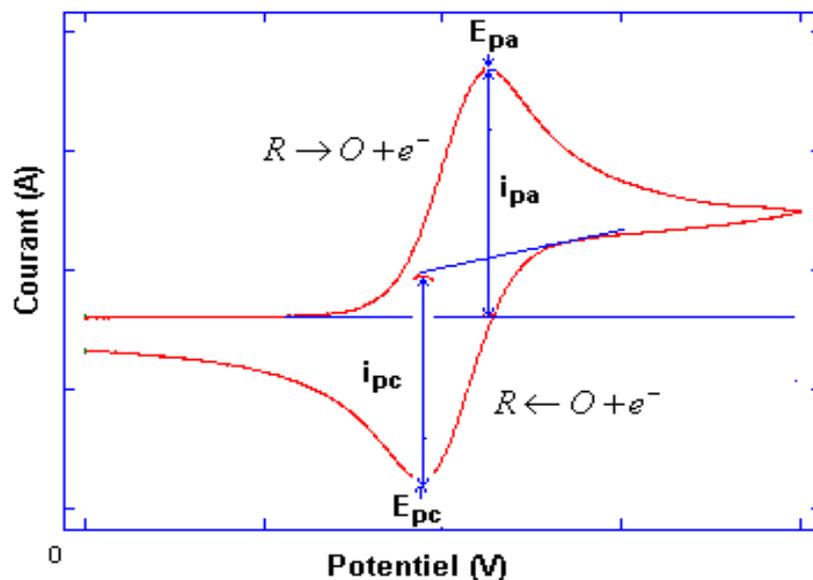


Figure III.4 : Voltampérogramme cyclique d'un couple red/ox

Où :

- i_{pa} , i_{pc} : courant de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique.

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction réd/ox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (Epa) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant [1].

III.5.1.2. Chronoampérométrie

C'est une méthode qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps avec formation d'une phase nouvelle, des phénomènes (transitoires) de nucléation et de la croissance cristalline [39]. Pour le cas d'un système contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrel:

$$i(t) = n \cdot F \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (\text{III.11})$$

Avec :

- i : densité du courant.
- t : temps.
- n : nombre d'électrons échangés.
- F : constante de Faraday.
- D : coefficient de diffusion.
- C : concentration.
- t : temps.

La figure III.5 présente la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- ❖ **Zone I** : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.
- ❖ **Zone II** : Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- ❖ **Zone III** : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé

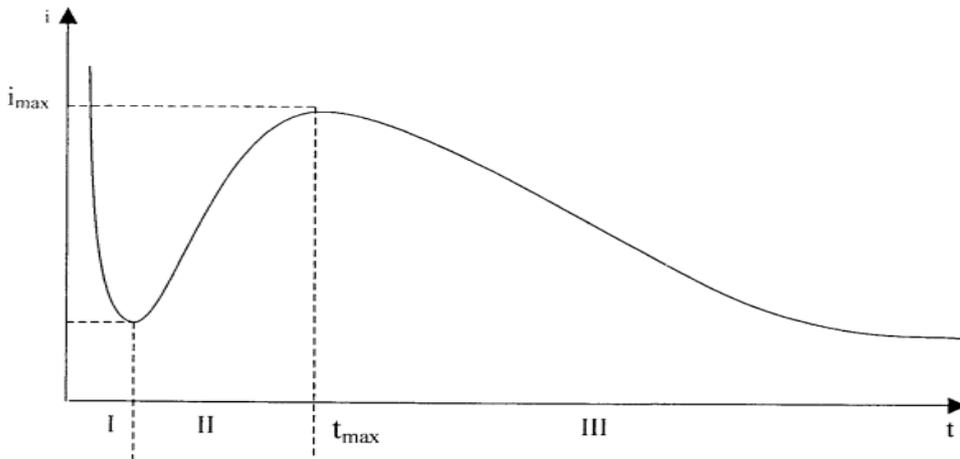


Figure III.5 : Courbe courant-temps

III.5.1.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une méthode d'étude des systèmes électrochimiques qui consiste à imposer un courant constant i et à mesurer l'évolution temporelle du potentiel $E = f(t)$ d'une électrode est schématisée par la figure III .6[40].

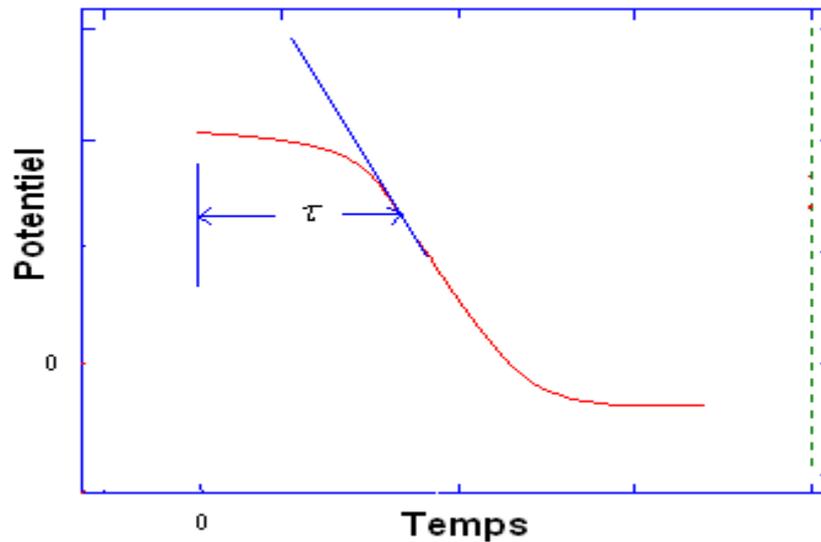


Figure III.6 : Chronopotentiogramme à courant constant [41]

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

dans lequel les concentrations des espèces dissoutes sont maintenues à une valeur constante et en conséquence, le potentiel devient indépendant du temps.

III.5.2. Caractérisations physiques

III.5.2.1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux cristallisés (mono ou poly cristallins) pour l'analyse non destructive. Cette étude a pour but de préciser la structure des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte des dépôts, permettant d'apporter des renseignements sur la structure cristalline de couches minces déposées et les phases présentes et d'identifier les nouveaux composés de se former sur le substrat. Son principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistré l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon est représenté par la figure III.7.

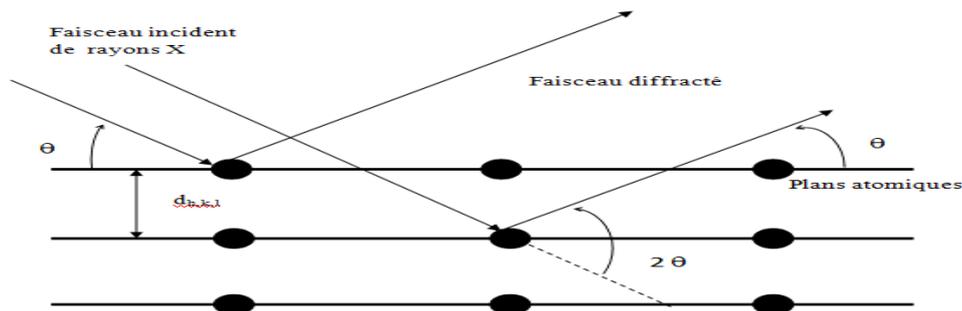


Figure III.7 : Principe de diffraction d'un faisceau des rayons X

Les rayons réfléchis, sont en phase et donnent lieu à un pic sur la diffractométrie enregistré par les figures III.8 et III.9. Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance des plans, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction θ [42].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.12})$$

Où :

θ : l'angle entre le faisceau incident (ou faisceau réfléchi) et les plans des atomes.

d_{hkl} : distance entre les plans

λ : Longueur d'onde des rayons X incident

n: Nombre entier positif (égal à 1).

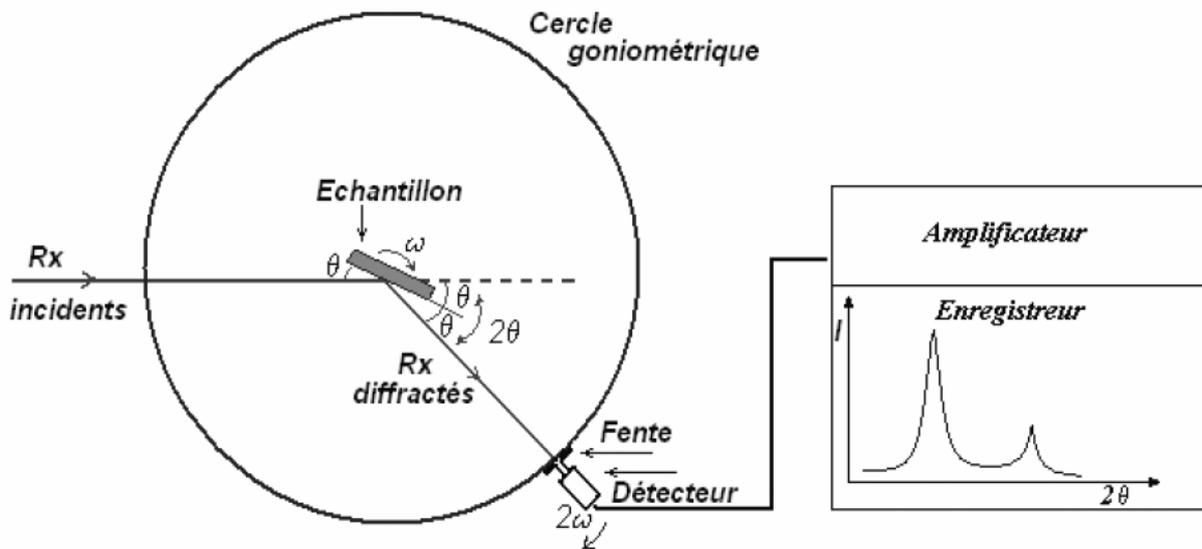


Figure III.8 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre

A partir des spectres des rayons X, on peut tirer des informations sur la cristallographie de l'échantillon, déterminer la composition chimique, connaître l'état de contrainte, le taux de cristallinité et la taille des cristallites (ou la taille des grains). La taille des cristallites est estimée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [43].

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.13})$$

Avec :

D: Diamètre moyen des cristallites(nm).

λ :longueur d'onde des rayons X.

β :largeur à mi-hauteur du pic de diffraction considéré.

θ :position angulaire (angle de Bragg).

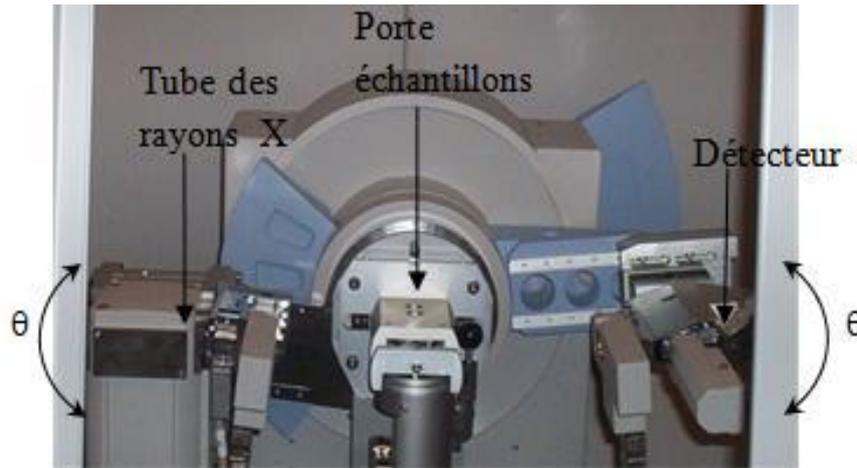


Figure III.9 : Appareillage de la Diffractomètre DRX.

III.5.2.2. Caractérisation morphologique par Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM : Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [44]. Le principe de balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon morphologique par lignes successives et transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement avec celui du faisceau incident [45].

Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point de la surface de l'électrode une source émet un faisceau d'électrons, qui sera focalisé (dans le vide) en une sonde fine qui va venir interagir avec un échantillon, de distinguer détails de l'ordre du centième à nanomètre, grâce à la profondeur de champ. Les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident, émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant de l'ionisation des atomes de l'échantillon, et émission d'électrons Auger et de rayons X caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur du MEB récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. Les électrons secondaires permettent de distinguer les détails de la topographie de surface de l'échantillon voir la figure III.10. A l'aide des électrons rétrodiffusés permettent d'en observer le contraste chimique [46].

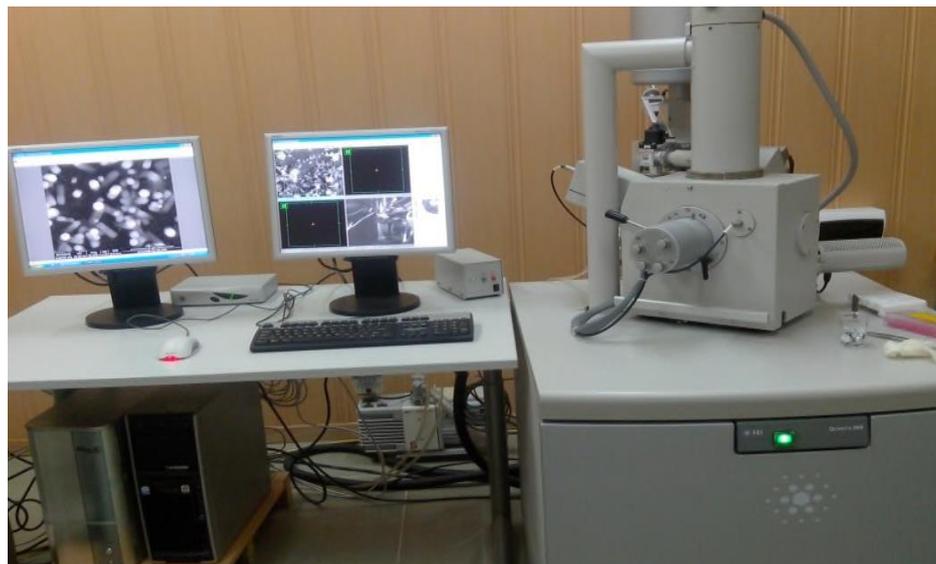


Figure III.10: Microscopie électronique à balayage

Chapitre IV

Elaboration et Caractérisation des alliages Ni-Fe

IV. Elaboration et Caractérisation des alliages Ni-Fe

Dans ce chapitre, nous avons traité et analysé les dépôts obtenus par différentes techniques. Cette partie est consacrée aux dépôts de l'alliage NiFe déposés sur le substrat en cuivre dans les bains de sulfate qui sont préparés au laboratoire LAIGM (U. Guelma), en variant les additifs, la température et le pH puis, en imposant différentes valeurs de potentiel ou en imposant différentes valeurs de l'intensité du courant. Les cellules électrochimiques à trois électrodes ont été utilisées pour l'étude de la voltampérométrie cyclique et l'électrodéposition en fonction de potentiel.

IV.1. Produits chimiques utilisés

Le Tableau IV-1 présente les produits chimiques utilisés au laboratoire LAIGM. Il montre le nom du produit, sa formule chimique brute et son effet sur le dépôt.

| Nom du produit chimique | Formule chimique brute | Effet sur le dépôt |
|--|------------------------|---|
| Glycérol ou glycérine | $C_3H_8O_3$ | Brillance du dépôt |
| Sulfate de cuivre | $CuSO_4, 5H_2O$ | Pour le cuivrage |
| Acide sulfurique | H_2SO_4 | Pour ajuster le pH |
| Agent mouillant DSS "Laurylsulfate de sodium » ou « Dodécylsulfate de sodium » | $C_{12}H_{25}NaO_4S$ | Diminue la co-décharge d'hydrogène qui apparaît sous forme de bulles qui augmentent en volume. Diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode et facilite l'évacuation de l'hydrogène Détergent et tensioactif ionique |
| Sulfate de nickel | $NiSO_4, 6H_2O$ | Pour le nickelage |
| Acide borique | H_3BO_3 | Pour dissoudre les sels |
| Sulfate de fer | $FeSO_4, 5H_2O$ | Pour le dépôt de Fer |

Tableau IV.1 : Produits chimiques ont été utilisés aux laboratoires LAIGM

La figure IV.1 présente différentes solutions utilisées pour réaliser les diagrammes de voltampérométrie cycliques enregistrés avec deux vitesses de balayage $V_b = 20$ mV/s et 50 mV/s voir figure IV.2.



Figure IV.1 : Solutions utilisées

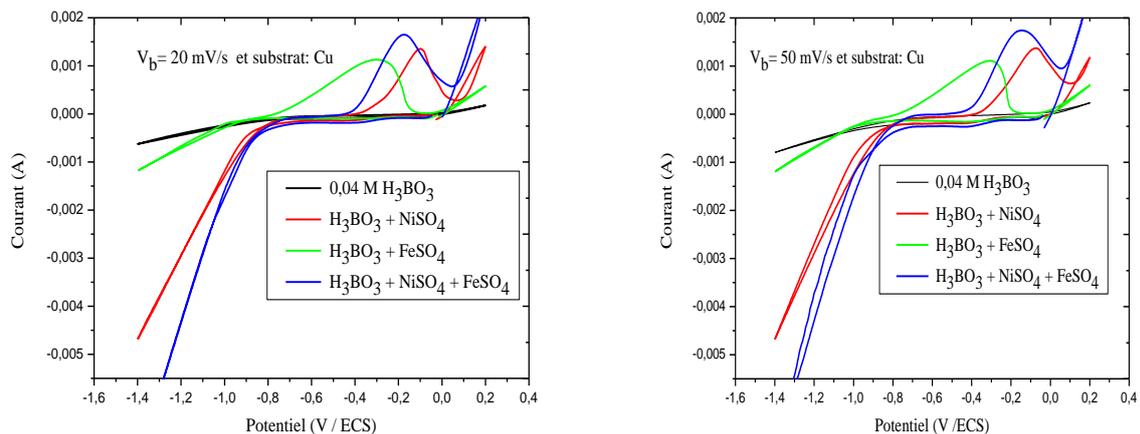


Figure IV.2 : Diagrammes voltampérométrie cyclique pour les différentes solutions préparées avec deux vitesses de balayage $V_b = 20$ mV/s et 50 mV/s.

IV.2. Préparation des substrats ou revêtement de substrat de cuivre

IV.2.1. Traitement mécanique et chimique

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. Leurs nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollage des couches déposées à cause de ça, il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière, vérifier l'état de la surface du substrat qui ne doit comporter aucune rayure [47].

Pour déposer les couches minces, nous avons utilisé des substrats en cuivre pur. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage car leurs caractérisations sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

On coupe la tôle du cuivre sous forme des plaquettes de dimensions 0,5 cm de longueur et 2 cm de largeur ($S=1\text{cm}^2$).

Le nettoyage de la surface du substrat se fait comme suit :

- ❖ Brossage et rinçage à l'eau
- ❖ On applique un traitement mécanique comme polissage, poli avec différents papiers abrasifs P220, P1000 et P15000
- ❖ On les lave par l'eau et on les sèche par papier absorbant
- ❖ On applique un traitement chimique (dégraissage), on les introduit dans un bécher contenant l'éthanol. Après quelques minutes, on les rince avec l'eau déminéralisée
- ❖ On les sèche dans l'étuve chauffée à 105°C pendant 20 min et on les pèse précisément.

IV.2.2. Revêtement de substrat de cuivre (non pur)

IV.2.2.1. Préparation des solutions

Le tableau VI.2 donne la composition de la solution utilisée pour préparer le bain du sulfure de cuivre de volume 50 ml voir figure IV.3

| | |
|--|-----------------------------|
| Sulfate de Cuivre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) | 9 g/l |
| Acide sulfurique H_2SO_4 | 1.35ml |
| pH | 3,5 à 4,5 |
| Temps de dépôt | 1 min = 60 s |
| Température | Ambiante 20°C |
| Densité du courant | 0.01 A, $\Delta V=0.5$ V |
| Surface du substrat immergé | $S=1\text{cm}^2$ |

Tableau IV.2 : Composition du bain du sulfure de cuivre



Figure IV.3 : Solution de sulfate de cuivre

IV.2.2.2. Protocole expérimental

- Nous fixons la plaque de cuivre avec une pince crocodile utilisée comme cathode. Nous ajustons la hauteur de l'électrode le plus précisément possible afin, que juste la moitié de la plaque soit immergée dans la solution. L'électrode de cuivre ou de platine est utilisée comme anode.
- Nous utilisons l'agitateur magnétique pour mélanger et homogénéité de la solution.
- Branche les électrodes à la source d'alimentation et on applique un courant constant de 0.01 A pendant 20 min.
- Nous rinçons la plaque de cuivre avec l'eau déminéralisée, et on sèche dans l'étuve chauffée à 105°C pendant 20 min, on laisse refroidir et on la pèse, en notant l'apparition visuelle de la couche métallique. Les dépôts de cuivre élaborés sont représentés par la figure IV.4.

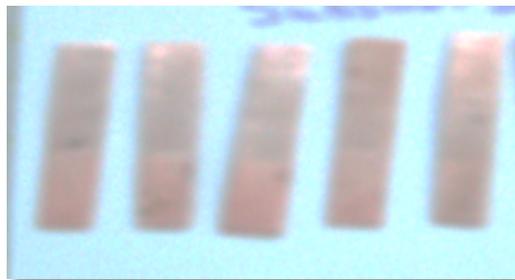


Figure IV.4 : Substrats obtenus par revêtement de cuivre

IV.3. Techniques de Nickelage

Les sels simples de nickel (sulfate, chlorure) sont entièrement dissociés, durant de l'électrolyse, des réactions symétriques se développent aux électrodes :

- ❖ A l'anode, le nickel se dissout suivant la réaction : $Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^-$
- ❖ A la cathode, le nickel se dépose suivant la réaction : $Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni$

Selon la loi de Faraday, la masse de nickel déposée à la cathode en grammes s'exprime par la formule suivante :

$$m_{\text{déposée}} = \frac{1}{96500} \frac{M}{n} It \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

I : intensité du courant en ampères.

t : temps de dépôt en secondes.

M : masse atomique (58,69 pour le nickel).

n : valence (2 pour le Nickel).

En pratique, le rendement de bain de nickelage dans les conditions habituelles de mise en œuvre n'est pas de 100% mais de l'ordre 97%. L'écart de rendement correspond au dégagement d'hydrogène qui s'effectue suivant la réaction : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Ce dégagement est le facteur de formation des hydroaérosols de sels de nickel qui sont responsables de la pollution de l'atmosphère des ateliers de nickelage. L'émission de nickel dépend de l'intensité du courant et du temps, le temps correspond à l'activité du bain, et le rendement du bain dépend lui-même de sa composition chimique, la température, la densité du courant et l'agitation du bain au voisinage de la cathode.

Les caractéristiques de bain de nickelage sont présentées dans le tableau IV.3.

| | |
|--|--------------------------------|
| Sulfate de nickel (NiSO₄, 6H₂O) | (150-400) g/l |
| Acide borique H₃BO₃ | (15-60) g/l |
| pH | 3 à 5 |
| Température | 25 à 65°C |
| Densité du courant cathodique | 2 à 10 A/dm² |

Tableau IV.3 : Bain de Nickelage

La source principale d'ions Ni⁺² est constituée par le sulfate de nickel, ce sel est soluble, ce qui permet de travailler avec une bonne conductivité et une haute densité du courant. Mais l'acide borique est faiblement ionisé, agit comme agent tampon.

IV.3.1. Bains de nickelage brillant

Ces bains contiennent des additifs de deux types :

- ❖ Brillanteurs primaires : qui maintiennent la brillance sur des substrats polis et lisse.
- ❖ Brillanteurs secondaires : qui produisent des dépôts partiellement lisses mais dans ce cas les tensions sont importantes et la couche de nickel est fragile. Pour cette raison, on limite le plus possible la teneur en brillanteur dans les bains. Il existe une grande variété de brillanteurs secondaires.

IV.3.2. Conditions d'élaboration du Nickel

Les couches de nickel ont été élaborées avec agitation magnétique du bain d'électrodéposition. Le pH est maintenu entre 3 et 4 par la présence d'acide borique qui stabilise la concentration en hydrogène. Les dépôts sont réalisés par chronoampérométrie en mode potentiostatique dans le but de suivre l'évolution de la topographie et de la morphologie des couches de nickel sur un même substrat de dépôt. Le choix des potentiels de dépôt pour l'élaboration de nickel par chronoampérométrie s'est fait à partir d'expériences de voltampérométrie cyclique avec les substrats comme électrodes de travail. A pH constant, cette gamme de potentiels va de -1.1V à -1.2 V/ECS (ECS : électrode au calomel saturé) car, au-delà, le dégagement d'hydrogène gazeux devient perceptible et conduit à des dépôts pulvérulents [48, 49]. Ainsi, nous avons choisi des valeurs de potentiels de dépôt en mode potentiostatique dans la zone la plus cathodique par rapport au pic de changement de pente de la courbe de voltampérométrie cyclique. Le tableau IV.4 montre la correspondance entre le potentiel de dépôt fixé pour l'élaboration de nickel et la densité de courant sur les substrats.

| Dépôt | Potentiel appliqué (mV/ECS) | J (mA/cm ²) |
|-------|-----------------------------|-------------------------|
| Ni/Cu | -1100 | 9 |
| | -1200 | 11 |

Tableau IV.4: Correspondance entre le potentiel appliquée et la densité de courant

IV.3.3. Préparation des solutions

La solution de la figure IV.5 est préparée suivant le tableau VI.5 qui regroupe la composition de bain du sulfure de nickel (NiSO₄, 6H₂O) pour volume 200 ml.



Figure IV.5: Solution de Sulfate de nickel dans une fiole

| | |
|--|--------------------|
| Sulfure de nickel (NiSO₄, 6H₂O) | 150 g/l |
| Acide borique (H₃BO₃) | 15 g / L |
| pH | 2 à 5 |
| Temps de dépôt | 2 min = 120 s |
| Température | 25°C |
| Intensité du courant | 0.01 A, ΔV=0.5 V |
| Surface du substrat immergé | S=1cm ² |

Tableau IV.5 : Composition du bain du sulfure de nickel

IV.3.4. Montage électrique

La plaque de cuivre est émergée dans une cellule électrochimique contenant la solution du sulfure de nickel. Elle est connectée au pôle négatif d'une source d'électricité, tandis que l'autre pôle est relié à une électrode constituée par une pièce en platine (figure IV.6). Sous l'action du courant électrique, les ions métalliques se déposent sur l'objet et forment une quantité métallique de nickel.

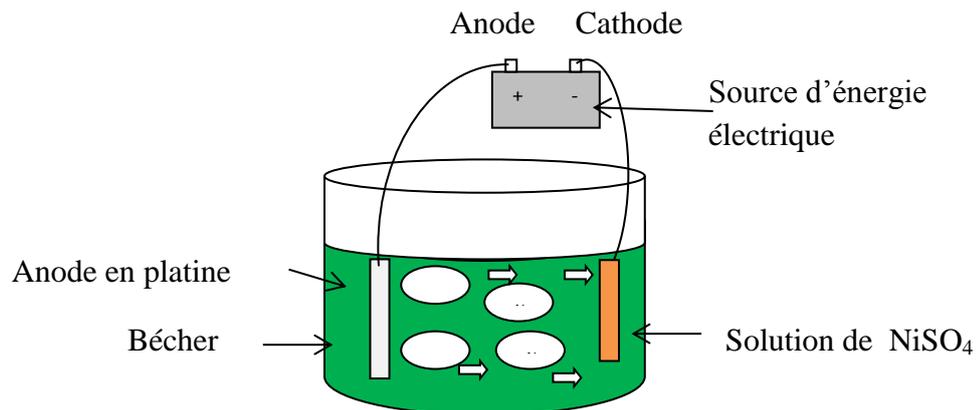
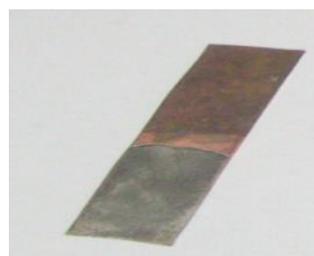


Figure IV.6: Procédé d'électrodéposition de Nickel

Les aspects des échantillons de Ni sont présentés par la figure IV.7.



a) pH=3.5



b) pH=4

Figure IV.7: Dépôts de nickel pour deux valeurs de Ph

IV.3.5. Paramètres de l'électrodéposition selon la loi de Faraday

❖ Masse théorique de Ni :
$$m_{th} = \frac{ITM}{2F} \quad (IV-2)$$

Avec : I (A): intensité de courant, T(s) : temps, M : masse molaire de Ni

F : constante de Faraday

❖ Rendement de l'électrodéposition de Ni :
$$r = \frac{m}{m_{th}} \quad (IV-3)$$

Avec : m (g): masse réelle

❖ Epaisseur de la couche :
$$e = \frac{m}{\rho s} \quad (IV-4)$$

Avec : ρ (g/cm³) : masse volumique du Ni et s : surface de la couche déposée

IV.3.6. Calculs obtenus

♦ Calcul de la masse théorique

Le tableau IV.6 donne le calcul de la masse théorique.

| T (s) | I (A) | F(C/mol) | M de Ni (g/mol) | m_{th} (g) |
|-------|-------|----------|-----------------|--------------|
| 1200 | 0.01 | 96485 | 58.7 | 0.18 |

Tableau IV.6: Calcul de la masse théorique

♦ Calcul la masse déposée, épaisseur et le rendement.

Le tableau IV.7 donne le calcul de la masse déposée et rendement avec leur l'aspect correspondant avec la masse volumique de Ni vaut 8.9 (g/cm³).

| N° | Masse initiale (g) | Masse finale (g) | Masse déposée Δm (g) | Acide borique H_3BO_3 | pH | Rend % | Aspect |
|----|--------------------|------------------|------------------------------|-------------------------|----|--------|----------------------|
| 1 | 14.00 | 14.08 | 0.08 | non | 2 | 43.8 | Brillant, irrégulier |
| 2 | 12.79 | 12.90 | 0.11 | oui | 5 | 60.3 | mat, régulier |

Tableau IV.7 : Calcul de la masse déposée et rendement avec leur l'aspect

Nous remarquons que la déposition de nickel en présence de l'acide borique est de bonne qualité et régulier.

IV.3.7. Voltampérogrammes cyclique de Nickel par potentiostat-galvanostat

La figure IV.8 donne une idée sur le voltampérogramme cyclique de la solution de $NiSO_4$ obtenu avec une vitesse de balayage $V_b = 20$ mV/s.

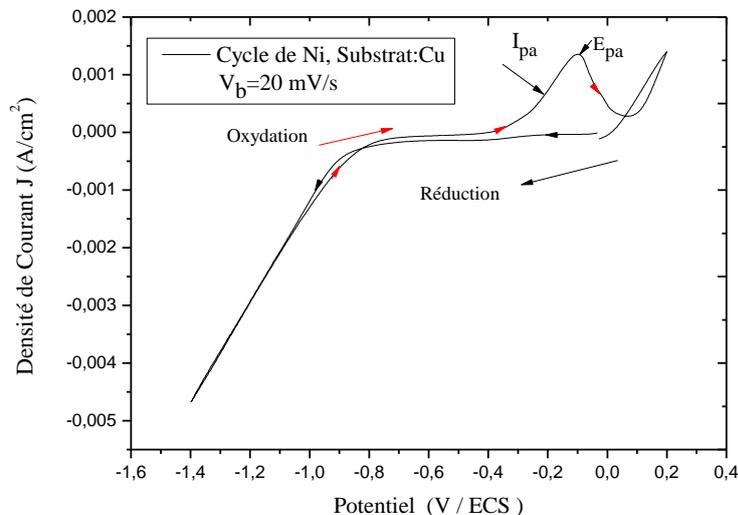


Figure IV.8 : Voltampérogramme cyclique de $NiSO_4$ enregistré avec la vitesse de balayage $V_b = 20$ mV/s

Cette courbe de polarisation anodique est traduit la densité de courant anodique en fonction du potentiel et elle donne une idée sur les réactions qui se produisent à l'interface solution-métal. L'oxydation montre un pic à une valeur du potentiel égale $-0,1V$; ce pic correspond à un courant anodique maximum dû aux charges négatives cumulées au niveau de l'anode qui caractérise la dissolution de Ni et la réduction est appelée cathode. Ce graphe est tracé sur

l'intervalle de potentiel de 0 à -1.4 V en balayage « aller » et de -1.4 V à 0.2 V en balayage « retour » avec la réaction d'oxydation est associée par : $Ni \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2e$.

IV.3.8. Morphologie de Nickel par MEB

La figure IV.9 présente la morphologie de surface de nickel obtenue par la microscopie électronique à balayage de l'université de Constantine avec différents grandissements (20 et 10) μm .

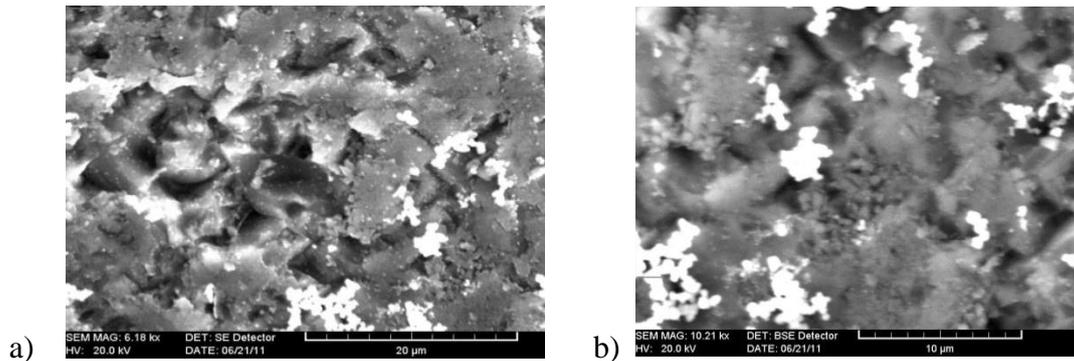


Figure IV.9: Morphologies de surface de Ni obtenues par MEB de U.Constantine

IV.4. Elaboration d'alliages Ni-Fe

IV.4.1. Préparation différents bains

a) Bain 1 : Bain principale de Ni-Fe

Les produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions électrolytiques de bain principal Ni-Fe sont présentés par le tableau IV.8 et sa solution est présentée par la figure IV.10.

| | |
|--|--------------------|
| Sulfate de fer ($\text{FeSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) | 0,115g ou 0,0083 M |
| Sulfure de nickel ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) | 0,6565g ou 0,05 M |
| Acide borique (H_3BO_3) | 0,1235g ou 0,04 M |
| Température | 25°C |
| pH | 4 |

Tableau IV.8: Composition du bain principal de Ni-Fe pour volume de 50 ml

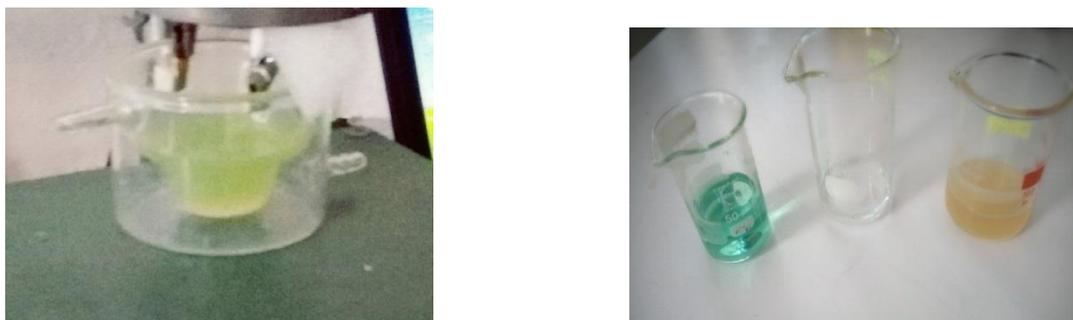


Figure IV.10 : Bain principal de Ni-Fe

b) Bain 2 : Bain principal de Ni-Fe avec Mouillant Dodécylsulfate de sodium

Pour la concentration 5 ml, en ajoutant 0.072 g de Mouillant DSS voir le tableau IV.9.

c) Bain 3 : Bain principal de Ni-Fe avec Mouillant DSS et additif primaire Glycérol

Pour la concentration 5 ml, en ajoutant 0,25ml de la concentration de Glycérol voir le tableau IV.9.

| N° du bain | Types d'additifs | Masse (g) ou volume (ml) | Concentration C |
|------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|
| Bain 2 | Mouillant DSS | 0.072 g | 5 ml |
| Bain 3 | Additif primaire Glycérol | 0.25 ml | 5 ml |

Tableau IV.9: Différents bains de Ni-Fe avec les concentrations d'additifs

IV.4.2. Electrodes

- **Electrode de référence** : est de type calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$: $E_{\text{ref}} = 0.24 \text{ V}/\text{ENH}$ électrode normale à hydrogène).
- **Electrode auxiliaire (anode ou contre électrode)** : est une plaque de platine (Pt) pure à 99.99% utilisée en raison de la formation d'oxyde sur la surface du matériau et elle est inerte dans les bains de nickelage.
- **Electrode de travail** : Une plaque de cuivre pur à 99.99 %, de surface totale égale à 1 cm^2 est crochée par le porte échantillon.

IV.4.3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des alliages Ni-Fe est composé des éléments suivants :

- Potentiostat-Galvanostat que nous avons utilisé au laboratoire LAIGM de l'université de Guelma est de type Princeton Applied Research, model PAR 273A voir les figures IV.11 et IV.12

- la manipulation est pilotée par microordinateur à l'aide d'un logiciel Power SUITE qui permet le contrôle des données en fonction du type de la technique choisie.
- Une cellule électrochimique, contient de 50 ml de solution.
- une lame de Platine considérée comme anode branché au fil vert (ET).
- une lame de cuivre considérée comme cathode branché au fil rouge (EA ou CE).
- l'électrode de référence (Electrode au calomel saturée "ECS")
- Un pH mètre et un thermomètre permettant l'évolution du pH et de la température de la solution.

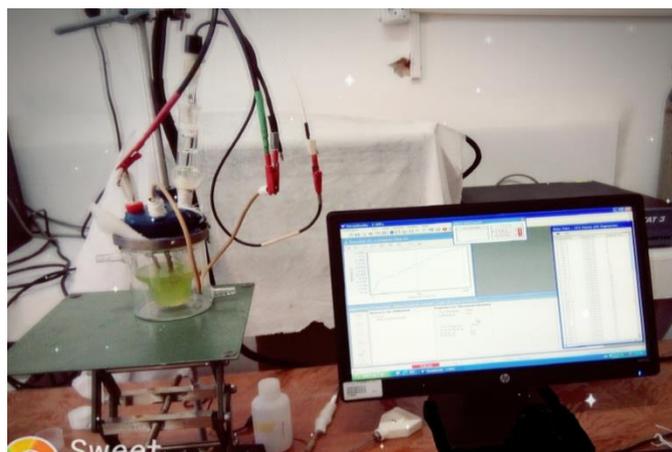


Figure IV.11: Photo du Potentiostat-Galvanostat model PAR 273A

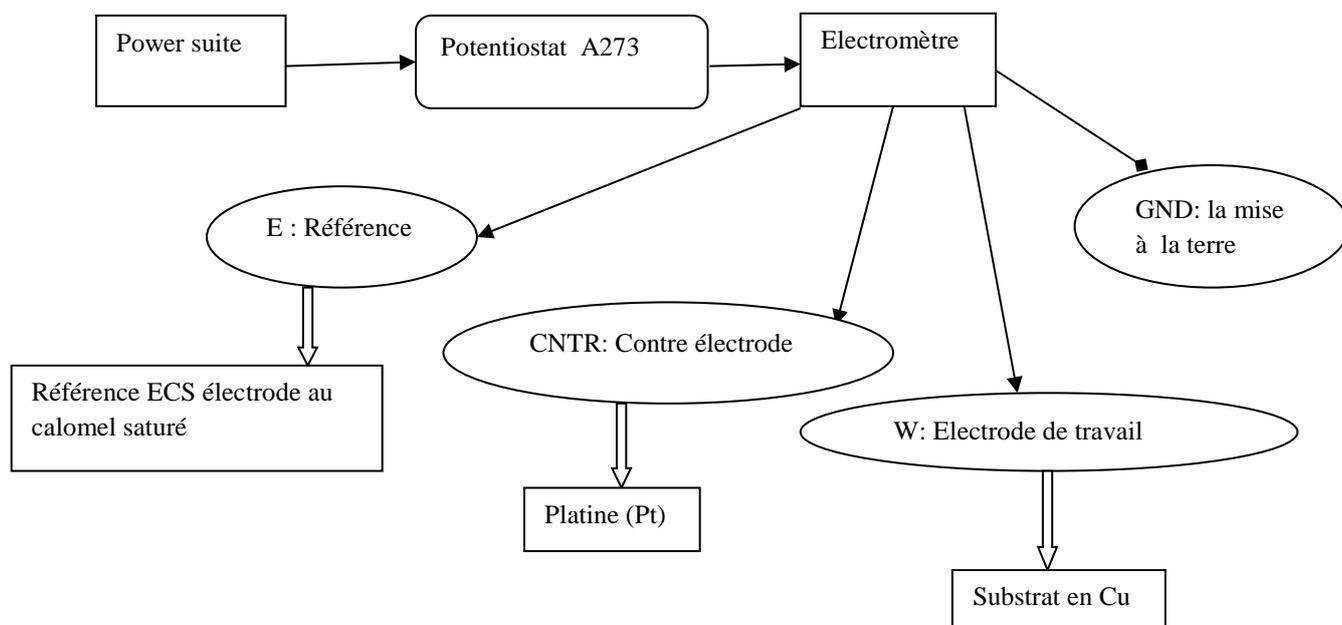


Figure IV.12: Schéma du Potentiostat /Galvanostat A273

Après la préparation des solutions, on passe à l'électrodéposition des alliages Ni-Fe par l'électrolyse voir la figure IV.13.



Figure IV.13: Cellule d'électrodéposition pilotée par l'ordinateur

La figure IV.14 présente les dépôts de l'alliage de Ni-Fe obtenus pour température 25°C:



Figure IV.14: Dépôts de l'alliage Ni-Fe, a) dépôt de NiFe, b) Dépôts de NiFe avec Mouillant DSS et c) Dépôt de NiFe avec Mouillant DSS et additif primaire Glycérol

IV.4.4. Résultats calculés

Le tableau IV.10 donne le calcul de la masse déposée avec aspect de la couche.

| Masse du substrat (g) | Masse NiFe (g) | Δm (g) | pH | T(°C) | Observation |
|--------------------------|-------------------|----------------|-----|-------|----------------|
| 0.2474 | 0.2477 | 0.0003 | 3.5 | 25 | Dépôt brillant |

Tableau IV.10: Calcul de la masse déposée

IV.4.5. Propriétés électrochimiques

IV.4.5.1. Voltampérométrie cyclique

Pour décrire un voltampérogramme, nous effectuons alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux). La voltampérométrie cyclique faite sur une électrode de cuivre immergée dans le bain avec et sans additifs provoque l'apparition de différents pics d'oxydation et de réduction.

Les voltampérogrammes sans et avec additifs avec le $\text{pH} = 4$, en fixant la vitesse de balayage $V_b = 20 \text{ mV/s}$ et l'électrode du travail en cuivre sont représentées sur la figure IV.15.

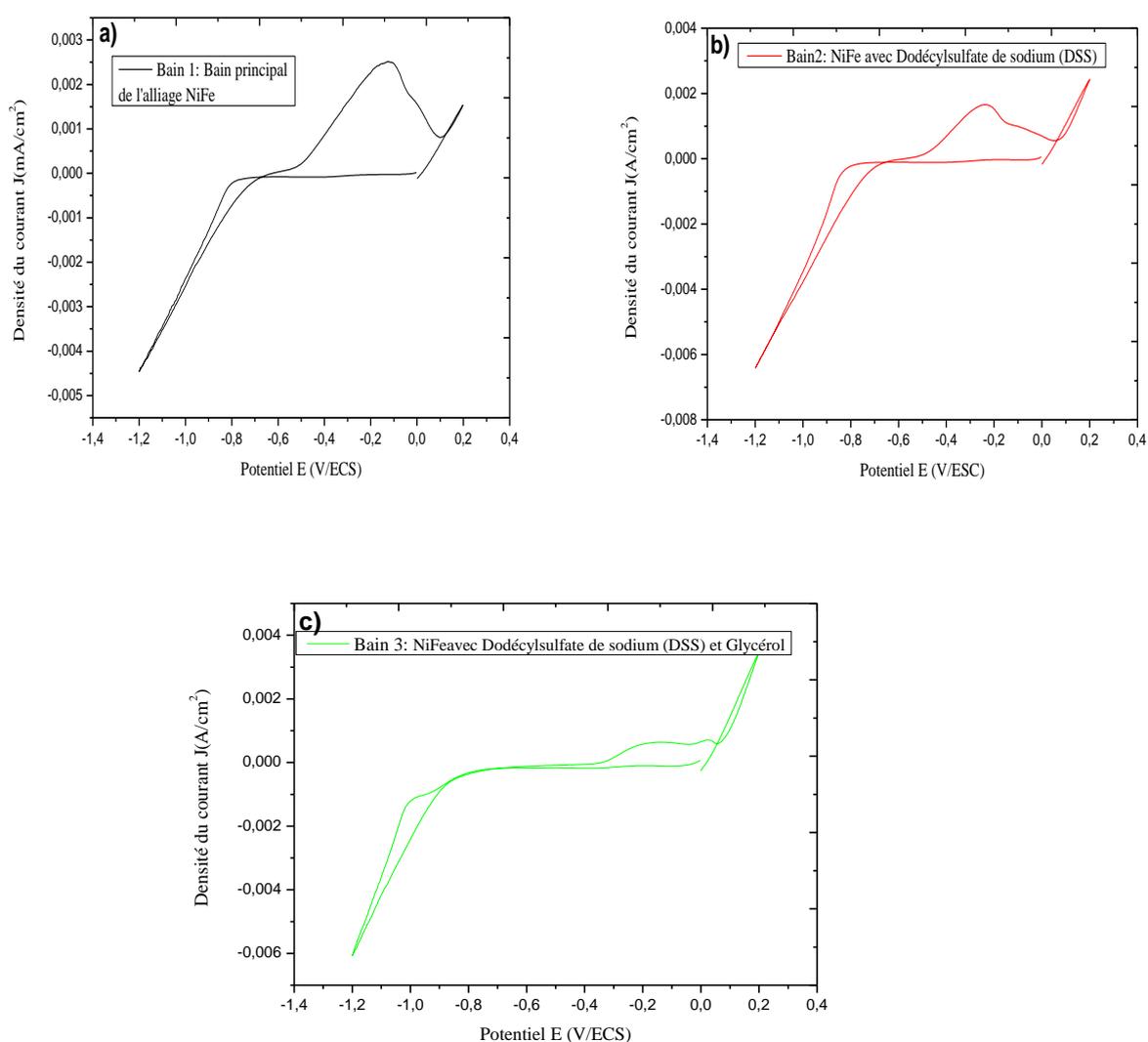


Figure IV.15: Voltampérométrie cyclique de trois bains: a) bain 1 de NiFe, b) bain 2 de NiFe avec Mouillant DSS et c) NiFe avec Mouillant DSS et additif primaire Glycérol

Pour faciliter la tâche de la comparaison, nous allons regrouper les trois courbes sur la figure IV.16 pour $\text{pH} = 4$, $V_b = 20 \text{ mV/s}$ avec l'électrode de travail en cuivre.

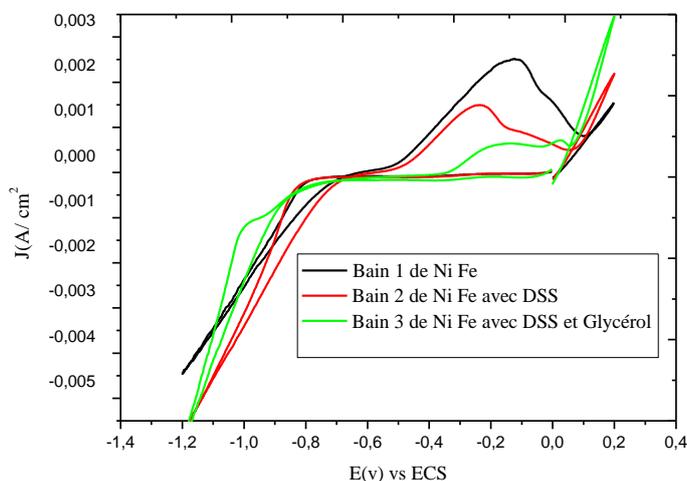


Figure IV.16 : Voltampérogrammes réalisés dans des solutions différentes

IV.4.5.2. Chronopotentiométrie

Les conditions expérimentales de cette technique sont reportées sur le tableau IV.11.

| | |
|-------------------------|-------------------|
| Surface immergée | 1 cm^2 |
| Courant imposé | -7.2 mA |
| Temps de dépôt | 300 S |

Tableau IV.11: Données expérimentales utilisées

Puis, l'évolution de la différence de potentiel dans le bain en fonction du temps est représentée par la figure IV.17 pour $I = -7.2 \text{ mA}$

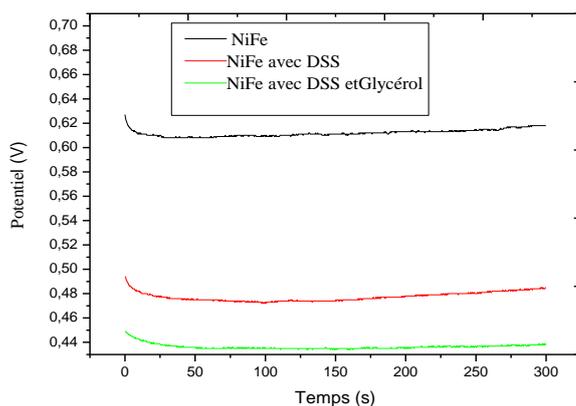


Figure IV.17 : Chronopotentiogramme à courant constant

IV.4.5.3. Chronoampérométrie

Nous allons faire le même travail que précédent, mais maintenant en imposant la valeur de potentiel à $E_p = -1.2V$.

IV.4.6. Propriétés physiques

IV.4.6.1. Morphologie de la surface par MEB

La microscopie électronique à balayage JEOL 6460 LV équipé d'une sonde EDS du laboratoire de LISM Reims, France a été utilisée pour l'étude de la morphologie de surface de l'alliage Ni-Fe pour la valeur du potentiel $E = -1.2V$ à $T = 25^\circ C$ est présenté dans la figure IV.18. Les micrographies par MEB montrent que les grains de NiFe ont la forme sphérique.

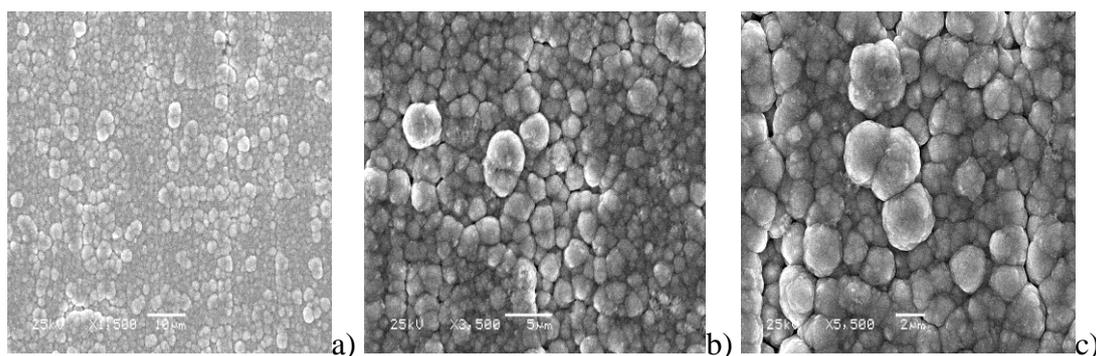


Figure IV.18 : Morphologies de surface des couches de dépôts Ni-Fe par MEB

Ensuite, la morphologie de surface de l'alliage Ni-Fe avec l'additif DSS pour la valeur du potentiel $E = -1.2V$ à $T = 25^\circ C$ est présenté dans la figure IV.19. La présence de microfissures est probablement due à la croissance de contraintes internes lors du processus d'électrodéposition.

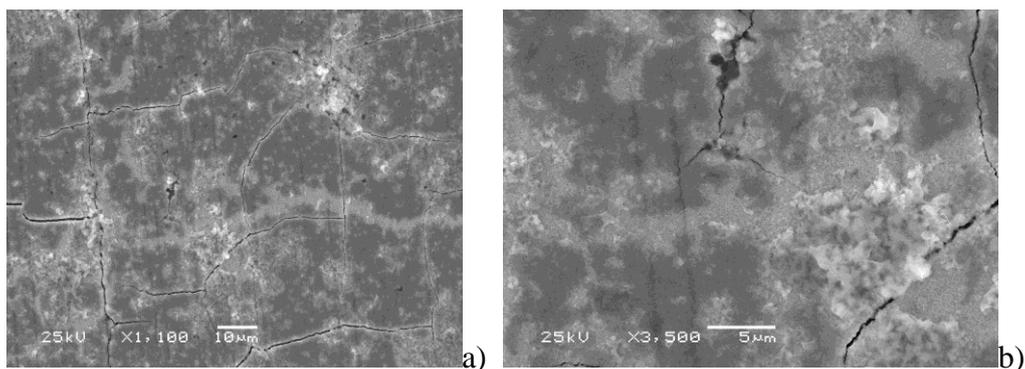


Figure IV.19 : Morphologies de surface des couches de dépôts NiFe avec additif DSS

En fin, la morphologie de surface de l'alliage Ni-Fe avec les additifs DSS et Glycérol pour la valeur du potentiel $E=-1.2V$ à $T=25^{\circ}C$ est présenté dans la figure IV.20. Les micrographies par MEB montrent que les grains de NiFe ont la forme de fleurs ouvertes.

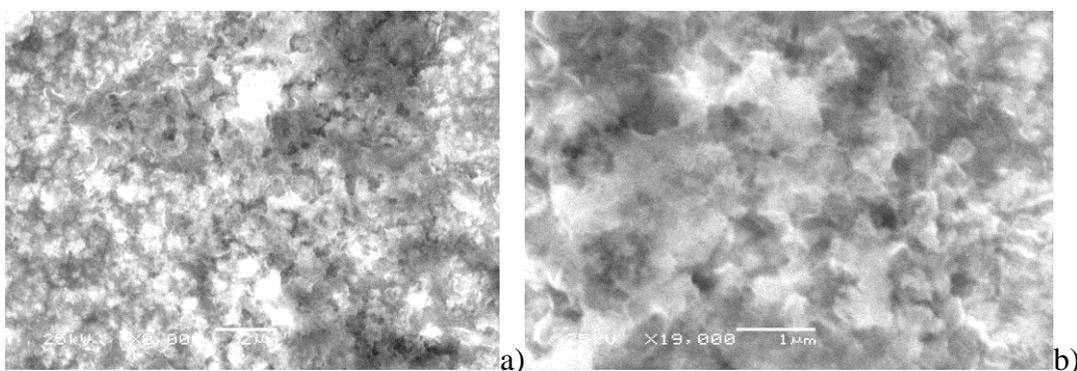


Figure IV.20: Morphologies de surface des dépôts NiFe avec les additifs DSS et Glycérol

IV.4.6.2. Analyse quantitatives par EDXS

Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie a été utilisé pour l'analyse élémentaire de trois échantillons.

a) Caractérisation de dépôt de NiFe

Le tableau IV.12 illustre le pourcentage de Nickel et de Fer dans l'alliage Ni-Fe élaborés pour la valeur $I=-7,2$ mA, $pH =4$ et pour différentes valeurs de températures.

| N° de dépôt | Température | Ni% | Ni _{moy} (wt%) | Fe% | Fe _{moy} (wt%) |
|-------------|-------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| 1 | T=25°C | 83,37 | 84,3 | 16,63 | 15,6 |
| | | 85,23 | | 14,57 | |
| 2 | T=35°C | 83,19 | 83,38 | 16,81 | 16,2 |
| | | 83,57 | | 16,43 | |
| 3 | T=45°C | 82,12 | 82,51 | 17,88 | 17,49 |
| | | 82,90 | | 17,10 | |

Tableau IV.12: Pourcentage de Nickel et de Fer pour le dépôt NiFe

La figure IV.21 montre la variation de la quantité de Ni et de Fe en fonction de la température. Selon l'intervalle de la température, nous remarquons l'augmentation de Fer par rapport de Nickel.

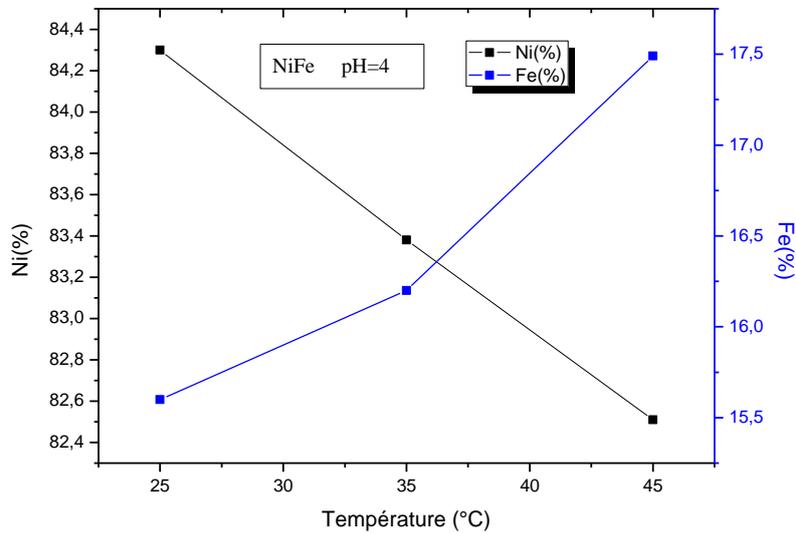


Figure IV.21: Composition chimique de Ni et Fe pour Ni-Fe en fonction de la température

b) Caractérisation de dépôt de NiFe avec un agent mouillant DSS

Le tableau IV.13 illustre le pourcentage de Nickel et de Fer dans l'alliage Ni-Fe avec l'agent mouillant DSS élaborés pour la valeur I=-7,2 mA, pH =4 et pour différentes valeurs de températures.

| N° de dépôt | Température | Ni% | Ni _{moy} (wt%) | Fe% | Fe _{moy} (wt%) |
|-------------|-------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| 4 | T=25°C | 84,72 | 84,875 | 15,28 | 15,125 |
| | | 85,03 | | 14,97 | |
| 5 | T=35°C | 83,36 | 83,795 | 16,64 | 16,205 |
| | | 84,23 | | 15,77 | |
| 6 | 45°C | 86,07 | 84,32 | 13,93 | 15,68 |
| | | 83,76 | | 16,27 | |
| | | 83,14 | | 16,86 | |

Tableau IV.13: Pourcentage de Nickel et de Fer pour le dépôt NiFe avec l'additif DSS

La figure IV.22 montre la variation de la quantité de Ni et de Fe pour l'alliage Ni-Fe avec DSS en fonction de la température. Selon l'intervalle de la température, nous remarquons que l'influence de température sur le pourcentage de Fer par rapport de Nickel est faible.

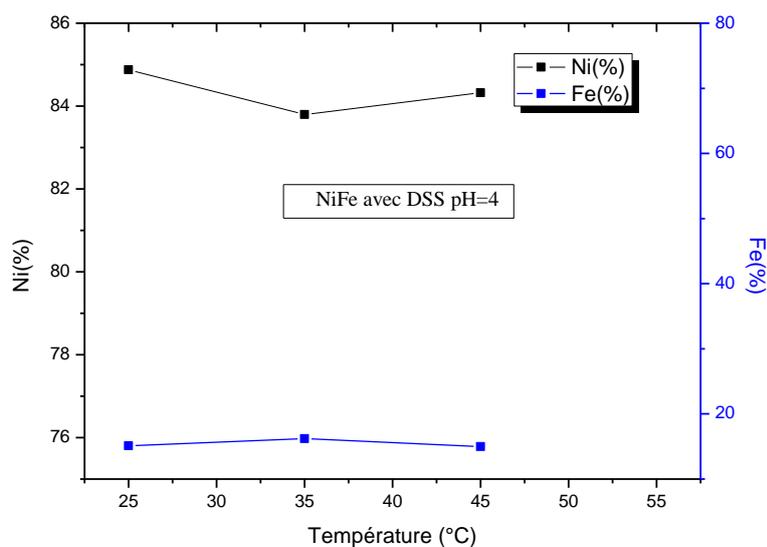


Figure IV.22: Composition chimique de Ni et Fe pour Ni-Fe avec DSS en fonction de la température

c) Caractérisation de dépôt de NiFe avec un agent mouillant DSS et additif Glycérol

Le tableau IV.14 illustre le pourcentage de Nickel et de Fer dans l'alliage Ni-Fe avec l'agent mouillant DSS et additif Glycérol élaborés pour la valeur $I=-7,2$ mA, $pH=4$ et pour différentes valeurs de températures.

| N° de dépôt | Température | Ni% | Ni _{moy} (wt%) | Fe% | Fe _{moy} (wt%) |
|-------------|-------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|
| 7 | T=25°C | 83,96 | 84,305 | 16,04 | 15,695 |
| | | 84,65 | | 15,35 | |
| 8 | T=30°C | 82,23 | 82,015 | 17,77 | 17,985 |
| | | 81,80 | | 18,20 | |
| 9 | T=45°C | 79,86 | 79,99 | 20,14 | 20,01 |
| | | 80,12 | | 19,88 | |

Tableau IV.14: Pourcentage de Nickel et de Fer pour le dépôt NiFe avec les additifs DSS et Glycérol.

Par contre, la figure IV.23 montre la variation de la quantité de Ni et de Fe pour l'alliage Ni-Fe avec les additifs DSS et Glycérol en fonction de la température. D'après le facteur de la température, nous remarquons que le taux de Fer est proportionnelle avec la température par contre, le taux de Nickel est inversement proportionnelle avec la température.

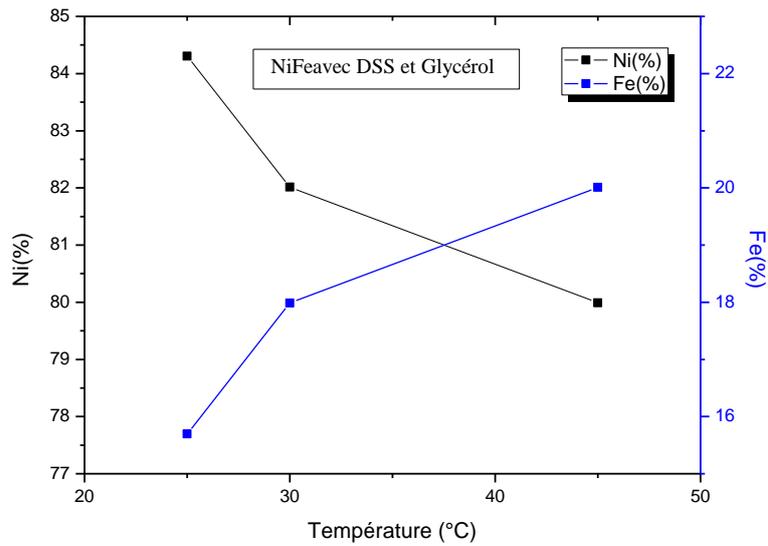


Figure IV.23: Composition de Ni et Fe avec les additifs en fonction de la température

Nous allons faire le même travail que précédent pour analyser les trois échantillons élaborés par Chronoampérométrie pour la valeur du potentiel $E = -1.2\text{V}/\text{ECS}$ réalisés à la température ambiante est exposé dans le tableau IV.15.

| N° de dépôt | Echantillons | Ni _{moy} (wt%) | Fe _{moy} (wt%) |
|-------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 10 | Ni-Fe | 82,79 | 17,21 |
| 11 | Ni-Fe avec DSS | 79,96 | 20,04 |
| 12 | Ni-Fe avec DSS et Glycérol | 79,67 | 20,33 |

Tableau IV.15: Pourcentage de Nickel et de Fer pour les dépôts NiFe sans et avec aditifs

- D’après les données précédentes d’EDXS, on peut élaborer le permalloy $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ pour les échantillons suivants : 3, 5, 9, 11 et 12.
- Tous les dépôts contiennent de Ni entre 3 ou 5 fois que le fer. D’où les dépôts sont riches en Nickel

La figure IV.24 montre l’histogramme de la quantité de Ni et de Fe pour l’alliage Ni-Fe sans et avec les additifs DSS et Glycérol. Elle facilite de comprendre visiblement le rapport entre le Nickel et le Fer.

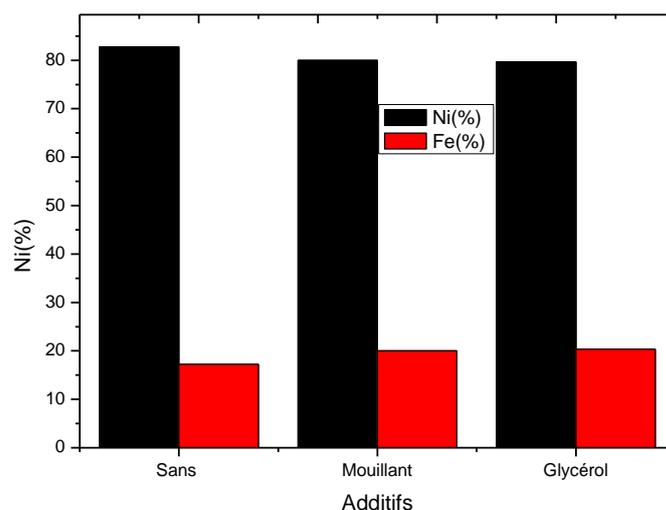


Figure IV.24: Histogramme de Ni et de Fe sans et avec les additifs

IV.4.6.3. Analyse structurale par DRX

Les échantillons ont été examinés en utilisant un diffractomètre des rayons X, Bruker D8 Advanced est caractérisé par la tension 40 kV, l'intensité 40 mA et $\lambda=1.5\text{\AA}$ en appliquant la méthode de Bragg –Brentano (θ - 2θ) dans la gamme de 2θ ($40 - 100^\circ$) pour 1 heure de temps d'acquisition $I=f(2\theta)$.

Les trois échantillons ont également été analysés par diffraction des rayons X qui sont enregistrés à la figure IV.25.

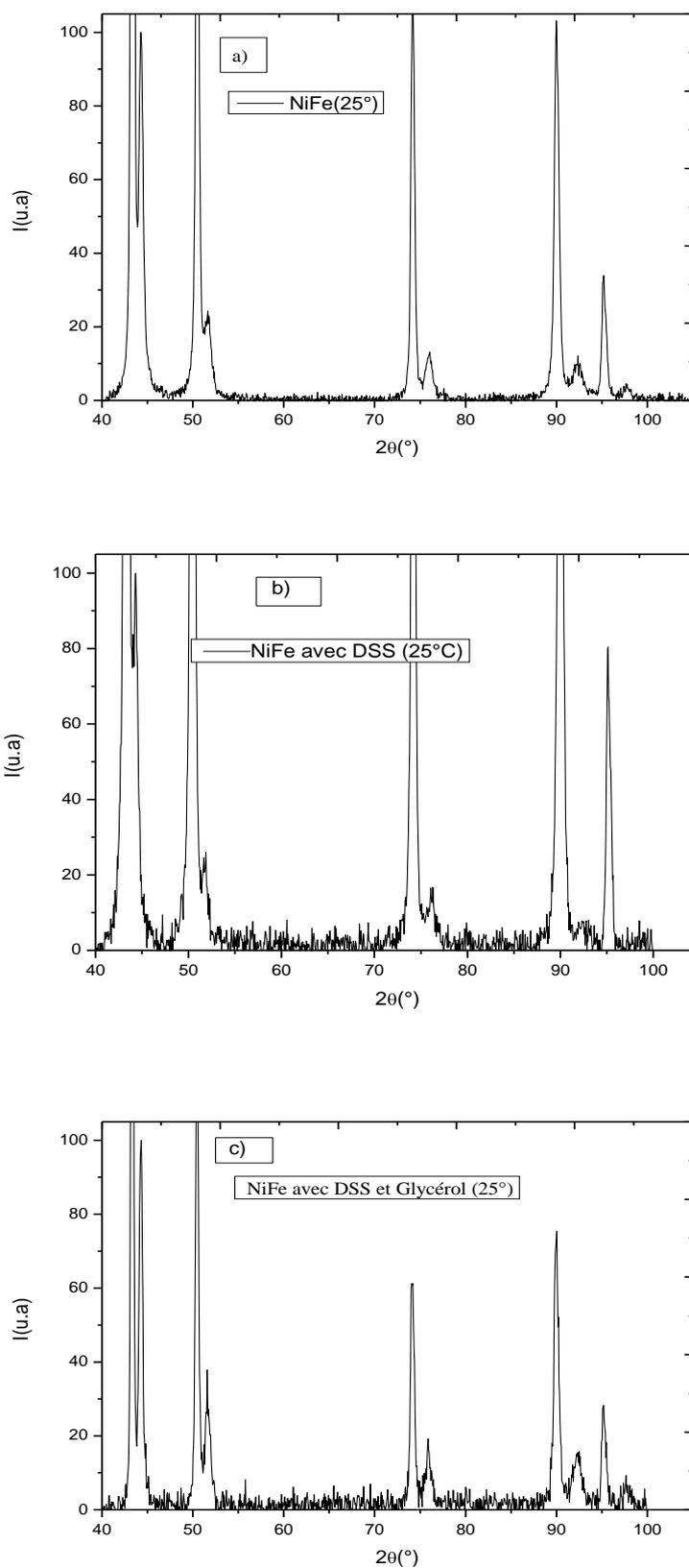


Figure IV.25 : Diffractogrammes des échantillons, a)NiFe, b)NiFe avec DSS et c)NiFe avec DSS et Glycérol

L'indexation de spectre de la figure IV.26 montre deux pics correspondant au Cu (111) et au Cu (200) du substrat respectivement à $43,3^\circ$ et $50,4^\circ$, en revanche, nous observons les pics de l'angle $2\theta=44.3^\circ, 2\theta=51.58^\circ, 2\theta=75.7^\circ, 2\theta=92.44^\circ$ et $2\theta=97.24^\circ$ correspondant à la phase Ni_3Fe selon la fiche ASTM (038-0419) « American Society for Testing and Materials ». Des résultats similaires ont été obtenus par Zhu et al [50].

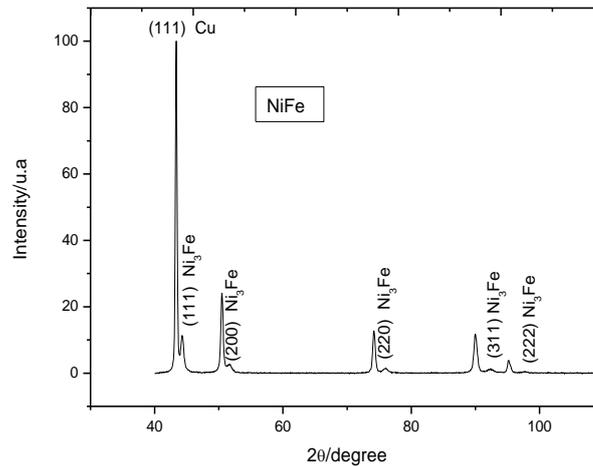


Figure IV.26 : Indexation de spectre de rayon-x de NiFe

Les trois spectres de rayons x présentent des pics de diffraction équivalente aux réflexions de la phase Ni_3Fe . Il existe des pics non identifiés en raison de la présence des phases parasite voir la figure IV.27.

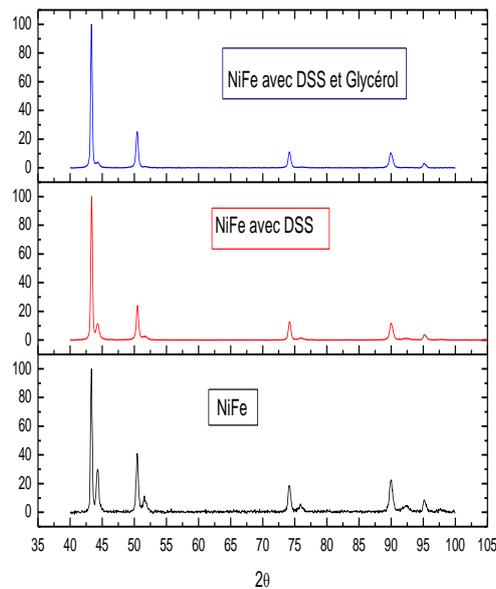


Figure IV.27 : Comparaison entre les trois diffractogrammes

a) *Résultats obtenus*

❖ *Calcul (hkl), d_{hkl} et a de l'alliage NiFe*

En appliquant loi de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ pour tirer d_{hkl} . Dans le cas d'un réseau cubique, Nous calculons le paramètre **a** comme suit : $a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ calculé est reporté dans le tableau IV.16.

| $\theta(^{\circ})$ | (hkl) | d_{hkl} NiFe | $a_{calculé}(A^{\circ})$ | a calculé par le logiciel |
|--------------------|-------|----------------|--------------------------|---------------------------|
| 22.146 | (111) | 2.042 | 3,536 | |
| 25.715 | (200) | 1.774 | 3,548 | |
| 37,871 | (220) | 1.254 | 3.546 | |
| 37.871 | (311) | 1.067 | 3.538 | |
| 48.968 | (222) | 1.02 | 3.533 | |
| | | | 3.540 | 3,5432 |

Tableau IV.16 : Calcul (hkl), d_{hkl} et a de l'alliage NiFe

❖ *Calcul les données et la structure de NiFe par CaRIne*

Pour un système cubique à face centré cfc de l'échantillon NiFe, le calcul par logiciel CaRIne est illustré dans le tableau IV.17.

| | (hkl) | 2theta | intensity | d_{hkl} |
|------------------------------|---------|--------|-----------|-----------|
| Lambda : 1.540562 | (1 1 1) | 44.37 | 1464.8 | 2.040 |
| | (2 0 0) | 51.70 | 776.6 | 1.767 |
| Max. value : 2253.390 | (2 2 0) | 76.14 | 678.2 | 1.249 |
| | (3 1 1) | 92.62 | 1065.5 | 1.065 |
| Number of peaks : 7 | (2 2 2) | 98.09 | 349.2 | 1.020 |
| | (4 0 0) | 121.40 | 327.9 | 0.883 |
| | (3 3 1) | 143.72 | 2253.4 | 0.811 |

Tableau IV.17 : Calcul (hkl), d_{hkl} de l'alliage NiFe par CaRIne

IV.5. Discussion des résultats

Nous avons exposé des méthodes de dépôts de Ni, Fe et ses alliages Ni-Fe sur des plaques de cuivre pur et dense en milieu sels fondus aux températures différentes.

➤ Les propriétés du dépôt : épaisseur, morphologie et adhérence de couches déposées dépendent des paramètres suivant :

- Le potentiel appliqué et la durée d'électrolyse
- La composition des bains et le pH de la solution

- La concentration du Ni et Fe en solution
 - Les dépôts de Ni déposés en milieu sels fondus à pH=4 sont d'autant plus homogènes et adhérents que le potentiel d'électrolyse imposé est proche de -1.2V/ECS.
 - La qualité des dépôts électrodéposés est très bonne et les propriétés des analyses montrent que l'alliage NiFe formé est amorphe.
 - Nos alliages Ni_{100-x}Fe_x ont des propriétés physiques intéressantes, ils ont été préparés par les nouvelles techniques électrolytiques. L'influence sur la composition et la nature des couches d'alliages, de certains facteurs physico-chimiques est étudiée.
 - L'emploi de ces matériaux requière l'utilisation de procédé d'électrochimie, facilement accessible d'un point de vue technologie, et qui permet d'obtenir de fortes épaisseurs comparé à d'autres procédés comme l'évaporation ou la pulvérisation. L'électrochimie sera donc plus adaptée aux dimensions de nos structures appliquées à la puissance.
 - Les paramètres de dépôt sont très nombreux (température, qualité des bains, dosages nature de substrat, temps de dépôt...etc). Parfois de faibles fluctuations de l'un des paramètres peut introduire des écarts importants au niveau de la qualité des multicouches et de leurs propriétés.
 - L'alliage de nickel dépend de l'intensité du courant et du temps. Ce temps correspond à l'activité du bain. Le rendement du bain dépend lui-même de sa composition chimique, la température, la densité du courant et l'agitation du bain au voisinage de la cathode.
 - Nos bains favorisent le dépôt de Ni que de Fe. Autrement dit, nos échantillons sont riches en nickel.

Conclusion générale

Parmi les méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyse, la méthode électrochimique occupe une place particulière car ses applications peuvent être variées dans les domaines de l'analyse minérale et l'analyse organique en utilisant les électrodes à films métalliques.

La méthode électrochimique est adaptée à la détermination quantitative des traces des composés (cations, anions). Elle offre des avantages comme une haute sensibilité, une bonne reproductibilité, un coût peu onéreux et possible d'effectuer simultanément des mesures de concentration de plusieurs métaux à partir de la même solution.

Cette méthode est rapide et simple, elle réduit le risque de contamination lors de l'analyse. Il est possible de réaliser un matériel d'électrodes stables qui présentant de bonnes propriétés de détection de traces de cations métalliques en milieu aqueux. En effet, cette technique d'analyse est considérée comme une méthode alternative des méthodes coûteuses.

Ce travail a montré son efficacité à fournir des données quantitatives et qualitatives sur le processus d'élaboration des alliages Ni-Fe.

Nous avons élaboré des dépôts de Ni et l'alliage Ni-Fe sur des plaques de cuivre pur et dense en milieu sels fondus.

Nous avons réussi à dissoudre et à déposer l'alliage Ni-Fe sur le substrat en cuivre. Les propriétés du dépôt : épaisseur, morphologie et adhérence des couches déposées dépendent des paramètres expérimentaux, le potentiel appliqué, la durée d'électrolyse, la composition des bains, la concentration des sels et le pH de la solution.

Nous avons rencontré des difficultés majeures pour déposer les dépôts de Ni, de Fe et de l'alliage Ni-Fe sur la surface du substrat en cuivre. L'une de ces difficultés se manifeste par la réaction de dégagement d'hydrogène qui se déroule concurremment avec la réaction de dépôt dans le bain sulfates. En milieu sulfate, nous avons remarqué que l'intensité du pic anodique est proportionnelle à la vitesse de balayage.

Dans toutes les conditions de dépôts que nous avons suivies, la quantité du Nickel est déterminée par EDX dans les différents échantillons électrodeposés était autour de 80%.

La qualité des dépôts électrodeposés est très bonne d'après le MEB et les propriétés des analyses à l'aide des rayons-x montrent que l'alliage NiFe élaboré est de phase Ni₃Fe.

Références

- [1] : Mosbah DAAMOUCHE, mise au point d'une technique d'élaboration des couches mince métallique par vois électrochimique, université El hadj Lakhdar Batna, 24 -01-2009
- [2] : G. Béranger, F. Duffaut, J. Morlet and J.-F. Tiers, " Les alliages de fer et de nickel : 100 ans après la découverte de l'INVAR," p. 508, 1996.
- [3] : KoumgangMbiandji, Franklin ,Mise en œuvre d'un alliage "invar" Fe-Ni par Laser BeamMelting,Université de Liège - Faculté des Sciences Appliquées/2015-2016 .
- [4] :OualidMESSAL, Caractérisation et modélisation du comportement thermomagnétique d'alliages FeNi pour le prototypage virtuel ,L'université Claude Bernard Lyon ,09/12/2013.
- [5]: A. F. Mayadas and M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1 (1970)1382-1383
- [6] : M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, Les Nanosciences : 2. Nanomatériaux et nanochimie, ed. Belin; 2006
- [7] :PereRocaiCabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [8] :http://fr.wikipedia.org/wiki/couche_mince.
- [9] : http://www.unilim.fr/thee/2003/sciences/2003limo0056/these_front.html.
- [10] :<http://www.cilas.com/cilas/defense-securite.gif>.
- [11] :http://www.upsud.fr/fr/les_ formations/les_ formations_ par_ diplome/ liscences / science_ technologies_ sante/ liscences. mht.
- [12] :http://www.perso.wanadoo.fr/michel.hubin/physique/couche/chap_cm5.htm.#intro
- [13] :N.Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a-Si : Thèses de Doctorat.
- [14] :Chelouche Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF ,19 / 12 / 2012
- [15] : Laloucine BOUHOUCHE, Thèse de doctorat (Nancy); 1988
- [16] : <http://www.ecampus.uvsq.fr/claroline/backends/download.php?url=L0NvdXJzX1RFQ0hOSVFVRVNfREVfREVQT1QucGRm&cidReset=true&cidReq=MATEC>
- [17] : Isabelle ROCH, Thèse de doctorat : Potentialité d'intégration des alliages à mémoire de forme en film mince dans les microsystèmes (Lille I); 2001
- [18] : S. LIE BUS, Thèse de doctorat (Limoges); 2003
- [19] : http://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=217

Références

- [20] :BenelmadjatHannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine (2007).
- [21] :<https://www.google.com/search?q=principe+d%C3%A9pot+cvd&client=firefox-b-d&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiK7vPQ->
- [22]: G. K. Wehner, Phys. Rev. (1971) pp.690.
- [23]: L. Baghriche, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc Obtenues [Par Pulvérisation Réactive et Spray Ultrasonique, Université de Constantine (2006).
- [24]: <https://www.google.com/search?q=SOL+GEL&client=firefox-b-d&source>
- [25]: <https://www.google.com/search?q=%C3%A9lectrod%C3%A9position&client=firefox-b>
- [26]:<https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrochimie>
- [27]: W. Plieth, « Electrochemistry for Materials Science », Elsevier Linacre house, Jordan Hill, Oxford (2008) 71-193
- [28]: G. Hodes, « Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films», Marcel Dekker, Inc. New York (2002) 88
- [29]: A. Mekkaoui,Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique, Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2013.
- [30]: DERBAL Sabrina/Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn/Université Ferhat ABBAS- Setif1/10 / 11 /2014.
- [31]: L.Lacourcelle technique de l'ingénieur.Du nord, (1979)
- [32]: N. Ikhlef, S.Messrouf .Mémoire de fin de cycle .Bejaia, Algérie. (2009).
- [33]: D.Hammiche,A/K.Sayad .de fin de cycle. Bejaia,Algérie (2000).
- [34]:https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c7/Copper_electroplating_principle_%28multilingual%29.svg/langfr-220px-
- [35]: Lamrani sabrina , Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de Permalloy élaborées par évaporation sous vide et électrodéposition ,UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI OUZOU,2015/2016
- [36]: F. Hafaidia, Electrodeposition d'Alliages Zn-Ni en Milieu Alcalin et leur Propriété Electro-Catalique, Mémoire Magistère, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2010.
- [37]: Joseph WANG, analytical electrochemistry, Second Edition. Wiley-VCH; 2000.
- [38]: CheurfaAhmed ;BellahcèneFatma. Electrodeposition des couches minces de ZnO : Application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique. Université A.MIRA – Bejaia. 2015-2016

Références

- [39]: B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993)
- [40]: Allen J. BARD, Lary R. FAULKNER, électrochimie ; principes, méthodes et applications; MASSON; 1983
- [41]: Logiciel PowerSuite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; 2003
- [42]: P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill. Chimie des Solutions, Québec (1985)
- [43]: B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA,(1978)
- [44]: D. Samake, Thèse de doctorat, Université de Bamako, (2009).
- [45]: N. Labjar, Université Mohammed V-Agdal-Rabat, Maroc, (2010)
- [46]: S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [47]: Mohamed Cherif Benachour, "élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs", thèse magister, Constantine (2011)
- [48]: M.I. Jimidar, W. Van Ael, P. Van Nyen, M. Peeters, D. Redlich, M. De met, Electrophoresis 25, 2772, 2004.
- [49]: Quang Anh Nguyen, Thèse de doctorat de L'École Polytechnique, Contribution à l'étude de la diffusion et du transfert de spin à une interface ferromagnétique-normal mesurés sur des nanofils électrodéposés, Palaiseau, France, mai 2009.
- [50]: J. T. P. Wier and F. H. Hurley in *Vol.* US Patent 4,446,349, 1948