

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité : Chimie industrielle



Par

M^{elle} Fatima Zohra BOUZIT

SYNTHESE PAR VOIE ELECTROLYTIQUE ET CARACTERISATION
DES COUCHES MINCES Co-Ni NANOSTRUCTUREES

Soutenue devant le jury composé de :

Med El Hocine BENHAMZA	Professeur	U. Guelma	Président
Abderrafik NEMAMCHA	Professeur	U. Guelma	Rapporteur
Hayet MOUMENI	Professeur	U. Guelma	Co-Rapporteur
Jean Luc REHSPRINGER	Directeur de Recherche	IPCMS- CNRS Strasbourg France	Examineur
Chérifa AZIZI	Professeur	U. Oum el Bouaghi	Examinatrice
Mohammed CHETTIBI	Professeur	U. Annaba	Examineur

2018

REMERCIEMENTS

Louange à ALLAH le tout puissant de m'avoir accordé autant de patience, courage et force pour mener à terme ce travail qui a été réalisé au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma et au département de chimie des matériaux inorganiques à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) de Strasbourg. Mes remerciements vont donc aux responsables de ces deux structures de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse.

Je ne remercierai jamais assez mon directeur de thèse M. le Professeur Abderrafik NEMAMCHA de m'avoir confié le thème de recherche que j'ai trouvé prestigieux et passionnant, de m'avoir conseillé, encouragé et soutenu dans les moments difficiles sur le plan scientifique et morale. Vos qualités humaines, professionnelles, votre aide, votre serviabilité et votre enthousiasme m'ont beaucoup aidé à surmonter toutes les difficultés et par conséquent, je suis fière d'avoir été l'une de vos thésards. Trouvez ici, cher Professeur, le témoignage de toute ma gratitude.

C'est avec une grande émotion que je m'adresse aussi à mon co-encadreur Dr. Hayet MOUMENI, Professeur à l'Université de Guelma pour lui présenter mes remerciements les plus distingués du fond du cœur du fait qu'elle n'a jamais cessé de suivre l'avancement de ce travail de très près durant toute la période de sa réalisation par ses discussions fructueuses, sa constante disponibilité, sa qualité d'écoute, le transfert de son expérience, ses orientations pour mener à bien les objectifs fixés, sa patience devant mes questions, son aspiration et son énergie pour le travail et son aide dans la correction du manuscrit et de la publication. Vos qualités humaines et professionnelles, chère Madame, sont devenues pour moi un exemple de conduite. Encore une fois, un grand MERCI !

M. Jean-Luc REHSPRINGER, Directeur de recherche au CNRS (DCMI-IPCMS), Strasbourg, France, m'a honoré par sa collaboration, son accueil extrêmement chaleureux dans son laboratoire, sa disponibilité durant mon séjour à Strasbourg, par l'effort consacré au jugement de ce travail et aussi pour sa participation au jury de soutenance.

M. Mohamed El Hocine BENHAMZA, Professeur à l'Université de Guelma et directeur du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), m'a beaucoup encouragé dans ce travail et a montré à mon égard d'énormes qualités humaines et scientifiques

et m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, je lui présente ici mes vifs remerciements et ma sincère gratitude.

Je m'adresse également à M^{me} Chérifa AZIZI, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi et M. Mohammed CHETTIBI, Professeur à l'Université de Annaba, pour leur exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements d'avoir pris la peine de juger ce travail et d'y participer en tant que membres de jury de soutenance.

Mes remerciements vont aussi aux différentes personnes qui ont contribué à ce travail et particulièrement ceux du CRD (Boumerdès) pour la DRX, ANRH (Constantine) pour l'ICP-OES et IPCMS (Strasbourg) pour les DRX, MEB et EDX.

Une tendre pensée pour mes parents pour tout ce qu'ils m'ont donné : amour, liberté et confiance. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde affection. Cette thèse n'aurait jamais vu le jour sans leur présence quotidienne à mes côtés. MERCI d'être mes parents !

Mes remerciements les plus vifs vont également à toute ma famille, mes amies, mes collègues de travail et doctorants et à toutes les personnes qui ont participé à l'aboutissement de ce travail par l'aide, l'encouragement, le conseil ou simplement par un sourire.

MERCI, à tous !

RESUME

Le présent travail de thèse porte sur l'étude des couches minces Co, Ni et Co-Ni préparées par électrodéposition sur un substrat en Cu, à partir d'un bain chlorure-sulfate contenant la thiourée.

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'influence de la densité de courant sur les propriétés des couches minces Co-Ni élaborées avec une teneur en Co dans le bain fixée à 80 %. Les résultats de l'analyse chimique, par EDX, indiquent que le phénomène de codéposition de ces couches présente un comportement légèrement anormal. L'étude morphologique, par MEB, montre que les dépôts sont adhérents avec une morphologie de type chou-fleur et une surface compacte qui change d'un aspect rugueux à un aspect lisse avec l'augmentation de la densité de courant. Les résultats de l'analyse, par la méthode de Rietveld à l'aide du programme MAUD, des digrammes de diffraction des rayons X des différentes couches minces élaborées montrent la formation de la phase Co (HCP) et des solutions solides (SS) : Co(Ni) (CFC), Co(Ni) et Co(S) HCP. Le mécanisme de formation des SS (HCP) est décrit par la diffusion des atomes de Ni et de S le long de l'axe *c* du réseau cristallin du Co (HCP). L'augmentation de la densité de courant provoque une distorsion des réseaux cristallins révélée par l'augmentation des paramètres cristallins des différentes SS. Les couches minces sont nanocristallines avec de faibles valeurs des tailles des cristallites. Les valeurs des taux de microdéformations sont faibles et augmentent légèrement pour toutes les structures cristallines formées. L'analyse des proportions des phases indique la prédominance des structures HCP avec une valeur de l'ordre de 97 % pour une densité de courant de 4 A/dm².

La seconde partie a été dévouée à l'étude de l'effet de la teneur en Co dans le bain. Les résultats de l'analyse chimique par ICP-OES montrent la présence du Co et du Ni dans tous les dépôts élaborés avec des teneurs en Co dans les dépôts supérieures à celles dans le bain. Ce résultat est caractéristique du phénomène de la codéposition anormale dont le degré diminue avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain. L'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, des couches de Co, Ni et Co-Ni, montre la coexistence des structures CFC et HCP avec des tailles des cristallites nanométriques et de très faibles valeurs des taux de microdéformations. Les paramètres cristallins et les proportions des différentes phases et SS dépendent de la teneur en Co dans le bain. L'analyse par DSC des couches minces de Co, Ni et Co-Ni a montré la présence des pics exothermiques relatifs à la relaxation structurale et au grossissement des grains. Une température maximale de pic (Tp) des différentes couches Co-Ni a été observée dans le domaine (275 °C - 286 °C). L'échantillon le plus stable est celui élaboré avec une teneur de 70 % Co.

Mots clés : Revêtements nanostructurés, Co-Ni, électrodéposition, caractérisation structurale, morphologie, analyse Rietveld, analyse thermique.

ABSTRACT

The present work concerns the synthesis of Co, Ni and Co-Ni thin films by electrodeposition on a Cu substrate, from a chloride-sulfate bath containing thiourea. The first part was dedicated to the study of the influence of the current density on the Co-Ni thin films prepared with a fixed Co content in the bath (80 %). The chemical analysis results obtained by EDX indicate that the codeposition phenomenon can be illustrated as a slightly anomalous electrodepositing behaviour. The SEM micrographs show that the deposits are well adherent and exhibit a compact surface with a cauliflower-like appearance and changes from rough to smooth surface with the rise of current density. The structural investigation is performed through the Rietveld refinement of XRD patterns using MAUD program. The results reveal the formation of both HCP Co phase, FCC Co(Ni), HCP Co(Ni) and HCP Co(S) solid solutions (SS). The HCP SS formation mechanism is described by the diffusion of Ni and S atoms along *c* axis of HCP Co crystal lattice. The increase of current density causes a lattice distortion revealed by an increase of the lattice parameters of different SS. The coatings are nanocrystalline with small crystallite sizes and the internal strains are lower and increase slightly for all the structures. The phase proportions analysis indicates the predominance of HCP structures with 97 % at 4 A/dm².

The second part was devoted to the investigation of the effect of the Co content in the bath. The results of chemical analysis using ICP-OES confirm the formation of the Co-Ni thin films according to an anomalous codeposition phenomenon. The anomalous codeposition degree decreases with the increase of Co content in the bath. Structural analysis, deduced from the X-ray diffraction patterns refinement, shows that the electrodeposition method allows the formation of coatings (Co, Ni and Co-Ni) with different crystalline structures FCC and HCP, nanometric crystallite sizes and low values of microstrain of for all the obtained structures. The lattice parameters and the phase proportions of the different Co-Ni thin films are Co content dependent. The DSC analyses of the Co, Ni and Co-Ni thin films show the presence of exothermic peaks, related to the structural relaxation and grain growth. A peak temperature (Tp) of different Co-Ni thin films was revealed in the temperature range (275 - 286 °C). The sample prepared with 70 % Co in the bath is the more thermally stable.

Key words: Nanostructured coatings, Co-Ni, electrodeposition, structural characterization, morphology, Rietveld analysis, thermal analysis.

ملخص

يتمثل العمل المقدم في هذه الأطروحة في إعداد طبقات رقيقة من الكوبالت (Co)، النيكل (Ni) و الكوبالت-نيكل (Co-Ni) بواسطة تقنية الترسيب الكهربائي فوق مسند من النحاس (Cu) باستعمال محلول كلوريد-كبريتات يحتوي على ثيوريا كمادة مضافة.

خصص الجزء الأول من الأطروحة لدراسة تأثير الكثافة الكهربائية على الطبقات الرقيقة (Co-Ni) المصنعة بمحتوى ثابت من الكوبالت في المحلول (80 %). تشير نتائج التحليل الكيميائي (EDX) الى أن ظاهرة الترسيب المشترك تتميز بسلوك غير طبيعي طفيف. تبرز صور المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) أن الرقائق ملتصقة بشكل جيد وتمثل سطحاً متماسكاً يتغير من المظهر الخشن الى المظهر الأملس، مع زيادة الكثافة الكهربائية ومماثلاً لشكل القرنيبيط. يبين تحليل بيانات انعراج الأشعة السينية (DRX) بطريقة ريتفالد باستخدام برنامج MAUD تشكل البنية الخاصة بعنصر الكوبالت (HCP) و Co (HCP) و المحاليل الصلبة (CFC) Co(Ni) (HCP) و Co(S) (HCP)، حيث يمكن وصف آلية تشكل المحاليل الصلبة HCP بانتشار ذرات النيكل (Ni) و الكبريت (S) على طول المحور (c) من الشبكة البلورية HCP. تسببت زيادة الكثافة الكهربائية في تشويه الشبكة التي كشف عنها الارتفاع في قيمة ثوابت الشبكة الخاصة بمختلف المحاليل الصلبة وتميز الطبقات بكونها نانو بلورية مع تسجيل أحجام بلورية منخفضة ونسب قليلة لقيم التشوهات البلورية. تشير نتائج تحليل نسب الاطوار الى غلبة البنية HCP بنسبة 97 % من أجل 4 A/dm^2 .

خصص الجزء الثاني من هذا العمل لدراسة تأثير نسبة الكوبالت (Co) في المحلول. أظهرت نتائج التحليل الكيميائي بواسطة مطياف الانبعاث الضوئي المزدوج بالبلازما الحثي (ICP-OES) وجود الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) في الرقائق المصنوعة (Co-Ni) مع تواجد نسب عالية من الكوبالت في الرقائق مقارنة بنسب تواجده في المحلول، مما يوضح ظاهرة الترسيب المشترك غير الطبيعية. كما تشير نتائج التحليل الكيميائي أيضاً الى التناسب العكسي بين درجة الترسيب المشترك غير الطبيعية و نسبة الكوبالت في المحلول. تظهر نتائج تحليل بيانات انعراج الأشعة السينية (DRX) بطريقة ريتفالد أن طريقة التحضير بالترسيب الكهربائي تسمح بتشكيل طبقات رقيقة نانو بنيوية بمعدل تشوه ضئيل مع تسجيل تأثير محتوى الكوبالت في المحلول على ثوابت الشبكة وعلى نسبة الاطوار لكل بنية. تشير نتائج التحليل الحراري (DSC) المتعلقة بالطبقات الرقيقة كوبالت (Co)، نيكل (Ni) و كوبالت-نيكل (Co-Ni)، عموماً الى استرخاء البنية وتضخم الحبيبات. كما تشير النتائج أيضاً الى تواجد درجة حرارة الذروة في المجال $275-286 \text{ }^\circ\text{C}$ بالنسبة لكل الرقائق (Co-Ni). الطبقة الأكثر استقراراً هي التي حضرت بنسبة 70 % من الكوبالت.

كلمات مفتاحية: الطلاءات النانوية، الترسيب الكهربائي، التوصيف الهيكلي، موغولوجيا، الطبقات الرقيقة Co-Ni، تحليل ريتفالد، التحليل الحراري.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
Introduction	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	3
1.1. Nanomatériaux	3
1.1.1. Composition des nanomatériaux	4
1.1.2. Propriétés des nanomatériaux	5
1.1.3. Classes des nanomatériaux	6
1.1.3.1. Classification de Siegel	6
1.1.3.2. Classification de Gleiter	7
1.1.3.3. Classification de Niihara	8
1.2. Couches minces	8
1.2.1. Techniques de synthèse des couches minces	9
1.2.1.1. Techniques physiques	9
1.2.1.2. Techniques chimiques et électrochimiques	10
1.2.2. Domaines d'applications des couches minces	11
1.3. Systèmes étudiés	11
1.3.1. Eléments purs	11
1.3.1.1. Le cobalt (Co)	11
1.3.1.2. Le nickel (Ni)	14
1.3.2. Diagramme de phase du système binaire Co-Ni	17
1.3.3. Diagramme de phase du système binaire Co-S	19
1.3.4. Diagramme de phase du système binaire Ni-S	21
1.3.5. Travaux antérieurs	22
1.4. Conclusion et objectifs du travail	25

Chapitre 2 : Méthode de synthèse et techniques de caractérisation des couches minces	26
2.1. Méthode de synthèse : l'électrodéposition	26
2.1.1. Mécanismes de formation d'un dépôt électrolytique	28
2.1.1.1. <i>Nucléation</i>	30
2.1.1.2. <i>Croissance cristalline</i>	31
2.1.2. Codéposition	31
2.1.2.1. <i>Principe de la codéposition</i>	31
2.1.2.2. <i>Différents types de la codéposition</i>	32
2.1.3. Variables affectant un dépôt métallique par voie électrolytique	33
2.1.3.1. <i>Composition de l'électrolyte</i>	33
2.1.3.2. <i>Densité de courant</i>	33
2.1.3.3. <i>Nature du substrat</i>	33
2.1.3.4. <i>Additifs</i>	34
2.1.3.5. <i>Conductibilité de l'électrolyte</i>	34
2.1.3.6. <i>Température</i>	35
2.1.3.7. <i>Agitation</i>	35
2.1.3.8. <i>pH du bain</i>	36
2.2. Techniques de caractérisation des couches	36
2.2.1. Spectromètre d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif (ICP OES)	36
2.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	37
2.2.3. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX)	38
2.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)	39
2.2.4.1. <i>Affinement des diffractogrammes X par la méthode de Rietveld</i>	40
2.2.4.2. <i>Aspects mathématiques de la méthode de Rietveld</i>	41
2.2.4.3. <i>Profil des raies de diffraction</i>	44
2.2.4.4. <i>Facteurs de fiabilité</i>	48
2.2.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	49
2.3. Conclusion	50
Chapitre 3 : Etude de l'effet de la densité de courant sur les couches minces Co-Ni	51
3.1. Procédure expérimentale	51
3.1.1. Cellule électrochimique	51
3.1.1.1. <i>Cathode</i>	52
3.1.1.1. <i>Anode</i>	52
3.1.2. Préparation de l'état de surface des électrodes	52

3.1.3. Electrolyte	53
3.2. Caractérisation des échantillons	54
3.2.1. Composition chimique	54
3.2.2. Analyse morphologique	58
3.3. Etude par diffraction des rayons X	61
3.3.1. Evolution des diffractogrammes	61
3.3.2. Paramètres structuraux.....	66
3.3.3. Paramètres microstructuraux	71
3.3.4. Proportions des phases	74
3.4. Conclusion	75
Chapitre 4 : Etude de l'effet de la teneur en cobalt dans le bain sur les couches minces Co-Ni	76
4.1. Procédure expérimentale	76
4.1.1. Electrolytes	76
4.2. Caractérisation des échantillons	77
4.2.1. Composition chimique	77
4.3. Etude par diffraction des rayons X	79
4.3.1. Substrat en Cu et couches minces de Co et de Ni	79
4.3.2. Evolution structurale des couches minces Co-Ni	82
4.3.2.1. Paramètres structuraux	86
4.3.2.2. Paramètres microstructuraux	89
4.3.2.3. Proportion des phases	93
4.4. Analyse thermique par DSC des couches minces	94
4.4.1. Analyse thermique des couches de Co et de Ni purs.....	94
4.4.2. Analyse thermique des couches minces Co-Ni	97
4.5. Conclusion	101
Conclusion générale et perspectives	102
Références bibliographiques	105
Annexe	115

LISTE DES ABREVIATIONS

M_s	<i>Aimantation à saturation</i>
<i>Sol-Gel</i>	<i>Solution-Gélification</i>
T_c	<i>Température de Curie</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<i>APCVD</i>	<i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
<i>PECVD</i>	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<i>MOCVD</i>	<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>
<i>CFC</i>	<i>Cubique à faces centrés</i>
<i>HCP</i>	<i>Hexagonale compact</i>
E	<i>Potentiel appliqué</i>
E_{eq}	<i>Potentiel d'équilibre</i>
η	<i>Surtension</i>
Q	<i>Quantité d'électricité</i>
F	<i>Constante de Faraday</i>
n_e	<i>Nombre de mole d'électrons échangés</i>
I	<i>Courant imposé</i>
t	<i>Temps du dépôt</i>
z	<i>Nombre d'électrons échangés lors de la réaction redox</i>
ν	<i>Conductibilité spécifique</i>
ρ	<i>Inverse de la résistivité</i>
L	<i>Distance entre électrodes</i>
S	<i>Section du conducteur électrolytique</i>
R_s	<i>Résistance de la solution</i>
<i>ICP-OES</i>	<i>Spectromètre d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif (Inductively Coupled plasma – Optical Emission Spectrometry)</i>
<i>MEB</i>	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
<i>EDX</i>	<i>Spectrométrie d'Émission X Dispersive en Énergie (X-rays Energy Dispersive Spectroscopy)</i>
θ_{hkl}	<i>Position angulaire</i>

λ	<i>Longueur d'onde du rayonnement incident</i>
d_{hkl}	<i>Distances inter-réticulaires</i>
y_i	<i>Intensité mesurée au point i</i>
y_{ci}	<i>Intensité calculée au point i</i>
w_i	<i>Poids associé à l'intensité y_i</i>
K	<i>Indices de Miller h, k, l</i>
$ FK ^2$	<i>Module du facteur de structure</i>
s	<i>Facteur d'échelle</i>
L_K	<i>Facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité</i>
Φ	<i>Fonction de profil</i>
P_K	<i>Orientation préférentielle</i>
A	<i>Facteur d'absorption</i>
F_K	<i>Facteur de structure pour la réflexion de Bragg K</i>
y_{bi}	<i>Bruit de fond au point i</i>
θ_i	<i>Angle d'incidence au point i</i>
θ_K	<i>Angle de Bragg pour le plan hkl</i>
A	<i>Facteur d'absorption</i>
x_j, y_j, z_j	<i>Coordonnées atomiques des atomes j de la maille</i>
B_j	<i>Paramètre de déplacement isotrope</i>
N_j	<i>Taux d'occupation du site</i>
$h(x)$	<i>Fonction de profil expérimental</i>
$f(x)$	<i>Fonction instrumentale</i>
$g(x)$	<i>Profil lié à la microstructure de l'échantillon</i>
H	<i>Largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ</i>
erf	<i>Fonction d'erreur complexe</i>
β_L et β_G	<i>Largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne</i>
$\Omega(2\theta)$	<i>Fonction appelée Pseudo-Voigt</i>
η	<i>Proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne</i>
B	<i>Largeur intégrale</i>
E	<i>Déformation du réseau cristallin</i>
R_p	<i>Facteur de profil</i>
R_{wp}	<i>Facteur de profil pondéré</i>
R_{exp}	<i>Facteur d'erreur statistique</i>
N	<i>Nombre de points du diagramme</i>

P	<i>Nombre de paramètres affinés</i>
C	<i>Nombre de contraintes appliqués sur les paramètres affinés</i>
χ^2	<i>Le résidu « goodness of fit »</i>
DSC	<i>Analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry)</i>
DRX	<i>Diffraction des rayons X</i>
a, c	<i>Paramètres cristallins</i>
c/a	<i>Rapport axial</i>
SS	<i>Solution solide</i>
$\langle L \rangle$	<i>Taille des cristallites</i>
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	<i>Taux des microdéformations</i>
d	<i>Densité de courant</i>
$\Delta a, \Delta c$	<i>Variation relative des paramètres cristallins a et c</i>
$at.\%$	<i>Pourcentage molaire</i>
$wt.\%$	<i>Pourcentage massique</i>
T_p	<i>Température maximale du pic</i>

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure 1.1	Composition des nanomatériaux.	4
Figure 1.2	Types de configurations des atomes dans les joints des grains : (a) Structure désordonnée, (b) Structure localisée.	5
Figure 1.3	Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.	7
Figure 1.4	Classification des nanomatériaux selon Niihara.	8
Figure 1.5	Diagramme de Pourbaix (E-pH) du cobalt.	13
Figure 1.6	Diagramme de phase Température-Pression du cobalt pur.	14
Figure 1.7	Diagramme de Pourbaix du système nickel/eau. Les flèches brisées correspondent aux espèces qui précipitent : oxydes et hydroxydes formant ainsi une couche étanche protégeant le métal en profondeur.	16
Figure 1.8	Diagramme d'équilibre du système binaire Co-Ni.	17
Figure 1.9	Température de début de transformation martensitique du Co-Ni par refroidissement (Ms) et chauffage (As).	18
Figure 1.10	(a) Variation du paramètre cristallin de la solution solide CFC (α -Co, Ni) en fonction de la composition. (b) Variation du paramètre cristallin de la solution solide CFC (α -Co, Ni) en fonction de la température des compositions indiqués.	19
Figure 1.11	Diagramme de phase du système binaire Co-S.	20
Figure 1.12	Diagramme de phase du système binaire Ni-S.	21
Figure 1.13	Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage binaire Co-Ni en fonction de la teneur en Co: (a) 0 at. %, (b) 20 at. %, (c) 50 at. %, (d) 70 at. %, (e) 80 at. % et (f) 100 at. %	23
Figure 1.14	Evolution en fonction de la teneur en cobalt. (a) La taille des cristallites des dépôts Ni-Co, (b) Les diffractogrammes des dépôts Ni-Co	24
Figure 1.15	Morphologie des dépôts Ni-Co élaborés à partir d'un électrolyte avec un rapport de concentration $Ni^{2+} : Co^{2+} = 1:1$ à différents densités de courant : (a) 65, (b) 220 et (c) 400 mA cm ⁻² .	25
Figure 2.1	Schéma du montage d'une cellule électrochimique à deux électrodes.	27
Figure 2.2	Stades initiaux intervenant lors de l'électrocristallisation.	29
Figure 2.3	Processus de nucléation/croissance et coalescence des grains.	30
Figure 2.4	Schéma d'un système ICP.	37
Figure 2.5	Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.	38
Figure 2.6	Principe du phénomène de diffraction des rayons X (Loi de Bragg).	40
Figure 2.7	Exemple d'un affinement Rietveld par le logiciel MAUD. (Points : diagramme expérimental, ligne : profil calculé ; $(y_i - y_{ic})$: courbe différence).	42
Figure 2.8	Comparaison des profils gaussien et lorentzien.	45

Figure 2.9	L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle à balayage utilisé (DSC SETARAM LABSYS evo).	50
Figure 3.1	Montage expérimental de la cellule électrochimique utilisée.	52
Figure 3.2	Analyse chimique EDX des couches minces Co-Ni préparées à différentes densités de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$.	56
Figure 3.3	Evolution de la composition chimique des couches électrodéposées en fonction de la densité de courant appliquée.	57
Figure 3.4	Morphologie des couches minces Co-Ni déposées à différentes densités de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$.	59
Figure 3.5	Micrographies en coupe transversale des couches Co-Ni déposées à différentes densités de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$.	61
Figure 3.6	Evolution des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ni en fonction de la densité de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$ (inset : évolution du pic le plus intense).	62
Figure 3.7	Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince Co-Ni obtenue à $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (Points : diagramme expérimental ; ligne : profil calculé et (y _i -y _{ic}): courbe différence).	63
Figure 3.8	Affinement Rietveld des diagrammes DRX des couches minces Co-Ni obtenues à différentes densités de courant (a) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 4 \text{ A/dm}^2$, (Points : diagramme expérimental; ligne: profil calculé et (y _i -y _{ic}): courbe différence).	65
Figure 3.9	Evolution du paramètre cristallin de la SS Co(Ni) (CFC) en fonction de la densité de courant.	67
Figure 3.10	Evolution des paramètres cristallins de la phase Co (HCP) en fonction de la densité de courant.	67
Figure 3.11	Evolution des paramètres cristallins en fonction de la densité de courant : (a) SS Co(Ni) HCP, (b) SS Co(S) HCP.	68
Figure 3.12	Représentation schématique de la structure hexagonale compacte.	69
Figure 3.13	Evolution du rapport axial (c/a) des SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP) en fonction de la densité de courant.	70
Figure 3.14	Evolution de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant.	72
Figure 3.15	Evolution du taux de microdéformations en fonction de la densité de courant.	73
Figure 3.16	Evolution de la proportion des phases des structures HCP et CFC en fonction de la densité de courant.	74
Figure 4.1	Effet du rapport molaire Ni ²⁺ /Co ²⁺ sur la composition chimique des couches minces Co-Ni déposées et le degré de la codéposition.	78
Figure 4.2	Affinement Rietveld du diagramme de DRX du substrat, de la couche mince du Co pur, et de la couche mince du Ni pur (Points : exp ; ligne : profil calculé).	81

Figure 4.3	Evolution des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ni en fonction de la teneur en Co dans le bain, (a) 30 % Co, (b) 50 % Co, (c) 70 % Co et (d) 90 % Co (inset : évolution du pic le plus intense).	84
Figure 4.4	Affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces Co-Ni pour des teneurs en Co dans le bain, (a) 30 % Co (b) 50 % Co, (c) 70 % Co, (d) 90 % Co. (Points : exp. ; ligne : calculé et (y _i -y _i) : différence).	85
Figure 4.5	Evolution du paramètre cristallin en fonction de la teneur en Co dans le bain: (a) SS Co(Ni) (CFC), (b) Co (HCP), (c) SS Co(Ni) (HCP), (d) SS Co(S) (HCP).	87
Figure 4.6	Evolution du rapport axial (c/a) des SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP) en fonction de la teneur en Co dans le bain.	89
Figure 4.7	Evolution de la taille moyenne des cristallites des structures HCP en fonction de la teneur en Co dans le bain.	90
Figure 4.8	Evolution du taux de microdéformations des structures HCP en fonction de de la teneur en Co dans le bain.	92
Figure 4.9	Evolution de la proportion des phases des structures HCP et CFC en fonction de de la teneur en Co dans le bain.	93
Figure 4.10	Thermogramme de la couche mince de Co.	96
Figure 4.11	Thermogramme de la couche mince de Ni.	96
Figure 4.12	Thermogramme de la couche Co-Ni obtenue à (a) 30 % de Co, (b) 50 % de Co.	98
Figure 4.13	Thermogramme de la couche Co-Ni obtenue à (a) 70 % de Co, (b) 90 % de Co.	99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau 1.1	<i>Principales caractéristiques physico-chimiques du Co.</i>	12
Tableau 1.2	<i>Principales caractéristiques physico-chimiques du Ni.</i>	15
Tableau 1.3	<i>Structures cristallines des phases intermédiaires du système binaire Co-S.</i>	20
Tableau 1.4	<i>Structures cristallines des phases intermédiaires du système binaire Ni-S.</i>	22
Tableau 2.1	<i>Liste des paramètres qui peuvent être affinés.</i>	44
Tableau 2.2	<i>Expressions mathématiques de quelques fonctions de profil.</i>	46
Tableau 3.1	<i>Réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces Co-Ni et leurs rôles.</i>	53
Tableau 3.2	<i>Conditions d'élaboration des couches minces Co-Ni.</i>	54
Tableau 4.1	<i>Conditions opératoires et la teneur (%) en Ni et en Co dans le bain avec les rapports molaires correspondants.</i>	77
Tableau 4.2	<i>Composition chimique des couches Co-Ni et le degré de la codéposition.</i>	77
Tableau 4.3	<i>Paramètres cristallins des structures présentes dans les couches de Co et de Ni.</i>	80
Tableau 4.4	<i>Analyse calorimétrique des couches minces Co-Ni.</i>	100

INTRODUCTION

Dans notre conquête du nanomonde, la nanotechnologie se définit, de manière symbolique et résumée, comme une nouvelle approche liée à la compréhension et à la maîtrise des propriétés de la matière à l'échelle nanométrique. C'est un domaine de recherche potentiellement révolutionnaire qui s'impose en apportant des solutions à toute une série de problèmes actuels par le biais de matériaux, composants et systèmes plus petits, plus légers, plus rapides et plus efficaces. La nanotechnologie porte sur l'enveloppe de l'atome et c'est à cette échelle que la matière présente des propriétés différentes, uniques et souvent insensées où les frontières entre les disciplines scientifiques et techniques s'estompent ouvrant la voie à des applications dans toutes les sphères de l'activité humaine.

L'électrodéposition est une technique autorisant l'élaboration et la mise en forme, de manière aisée, de couches minces nanostructurées aux propriétés souvent exaltées. Malgré la relative simplicité de l'électrodéposition et la précision de ses définitions, le contrôle et l'optimisation de la structure et des propriétés des couches déposées présentent plusieurs difficultés liées à la complexité des phénomènes mis en jeu en relation avec les conditions opératoires utilisées. On y recense les conditions liées au procédé (substrat, potentiel de déposition, densité du courant, temps de déposition, température de déposition) et les conditions de l'électrolyte (composition, pH) [Fenineche et al. 1991, Panday et al. 2011, Tian et al. 2011, Shahri et al. 2013, Pérez-Alonso et al. 2015].

Plusieurs familles de matériaux ont été élaborées sous des conditions opératoires judicieusement choisies. En particulier, les couches minces (Co-Ni) sont des matériaux fonctionnels très importants présentant des potentialités d'application dues à leurs propriétés magnétiques, mécaniques et thermiques intéressantes [Myung et al. 2001, Golodnitsky et al. 2002, Wang et al. 2005, Ergeneman et al. 2011, Panday et al. 2011, Pérez-Alonso et al. 2015]. Les effets de la nature du bain et de sa composition sur la microstructure, la morphologie et la composition chimique des dépôts de Co-Ni ont été étudiés [Park et al. 2006, Rafailovic et al. 2010, Ergeneman et al. 2011, Lupi et al. 2011, Karpuz et al. 2012]. La présence des additifs dans le bain a un effet significatif sur la morphologie, la composition, la structure cristalline et le mécanisme de croissance des dépôts [Golodnitsky et al. 2002, Rafailovic et al. 2010, Lupi et al. 2011, Lokhande et al. 2014]. Selon la nature des additifs, différents atomes (C, S, Cl, B, etc.)

ou leurs composés ont été détectés dans les dépôts affectant la structure cristalline et les propriétés magnétiques des dépôts [Nayana *et al.* 2013]. La densité de courant appliquée présente également un effet important sur la composition, la microstructure, la morphologie et les propriétés physiques des couches minces Co-Ni [Rafailovic *et al.* 2009, Sarac *et al.* 2015].

Les propriétés des nano-objets liées à leurs surfaces et interfaces, sont strictement dépendantes des caractéristiques structurales (structure à l'échelle atomique, composition, taille, forme et arrangement spatial), en relation avec les conditions d'élaboration. Ainsi, l'objectif de notre travail est d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de formation des couches minces Co-Ni et de mettre l'accent sur leur comportements morphologique, structural, microstructural et thermique. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'élaboration, par électrodéposition des couches minces Co-Ni sur un substrat en Cu, en variant la teneur en Co dans le bain puis la densité du courant appliquée. Une étude minutieuse, basée sur une analyse par la méthode de Rietveld, nous a permis de suivre l'évolution de plusieurs paramètres (paramètre cristallin, taille des cristallites, microdéformation et proportions des phases) en fonction de la teneur en cobalt dans le bain et de la densité du courant. En outre, les effets concomitants de la thiourée, de la teneur en cobalt dans le bain et de la densité de courant appliquée sur la composition, la morphologie des revêtements ainsi que l'analyse thermique seront présentés en détail.

La thèse est composée de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous passons en revue les notions générales sur les nanomatériaux, les couches minces, les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des éléments purs (Co, Ni) et de l'alliage Co-Ni ainsi que les travaux antérieurs réalisés sur le système Co-Ni. Le second chapitre est consacré à une présentation détaillée de la méthode d'élaboration des couches minces Co-Ni, les effets des différents paramètres de synthèse et les aspects fondamentaux des différentes techniques de caractérisation utilisées. Dans le troisième chapitre, des couches minces Co-Ni sont préparées par électrodéposition en faisant varier la densité du courant appliquée. Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB, l'analyse chimique par EDX et les changements de la structure et de la microstructure sont discutés. Le quatrième chapitre, fait l'objet de l'étude de l'effet de la variation de la teneur en cobalt dans le bain et la discussion des différents résultats de l'analyse chimique déterminés par ICP-OES, de l'étude structurale et microstructurale des dépôts obtenus à travers l'analyse approfondie des profils des pics de DRX en utilisant le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld et de l'analyse thermique suivie par DSC. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus dans cette étude.

Chapitre 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est constitué de trois grandes parties. La première concerne les nanomatériaux : la définition, la composition, les propriétés et les classifications. La seconde partie est consacrée aux couches minces en évoquant les techniques de leur élaboration et les domaines de leurs applications. Dans la troisième partie, nous rappelons les propriétés physico-chimiques, électrochimiques et la structure cristalline des éléments purs (Co et Ni) et de l'alliage binaire Co-Ni. Une synthèse bibliographique des travaux antérieurs réalisés sur le système Co-Ni sera également présentée.

1.1. Nanomatériaux

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux sont des matériaux constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille caractéristique est de l'ordre de 1 à 100 nm [Siegel 1993]. Suivant la dimensionnalité du caractère nanostructuré, les nanomatériaux peuvent se présenter sous plusieurs formes différentes : nanoparticules, films minces, poudres nanostructurées, alliages nanocristallins etc. Ils peuvent être des métaux, des céramiques ou des composites constitués de phases cristallines, quasicristallines ou amorphes.

Les nanomatériaux représentent une nouvelle classe de matériaux ayant des propriétés totalement différentes des matériaux massifs correspondants. A titre d'exemple :

- Sur le plan mécanique, la nanostructuration permet d'améliorer la résistance des matériaux sans compromettre leur ductilité car la taille des nanoparticules limite les concentrations des contraintes [Fongang 2009].
- La conductivité électrique des matériaux isolants peut être drastiquement modifiée par l'introduction des nanoparticules ou de nanotubes. Les nanoparticules ayant de plus, des dimensions inférieures aux longueurs d'onde de la lumière, présentent des propriétés optiques souvent améliorés [Anses 2010].
- Dans le domaine du transfert thermique, l'utilisation des nanoparticules permet aussi d'améliorer certaines propriétés même pour de faibles fractions volumiques. En effet, un ajout

de 0.2 % en fraction volumique de nanoparticules de fer se traduit par une augmentation de plus de 10 % de la conductivité thermique du fer massif [Goser et al. 2004].

1.1.1. Composition des nanomatériaux

On peut considérer que la composition cristalline d'un nanomatériau constitue une inclusion représentée par le cœur du grain, une matrice considérée souvent comme amorphe représentée par le joint de grain et les lignes triples incluses (Figure 1.1).

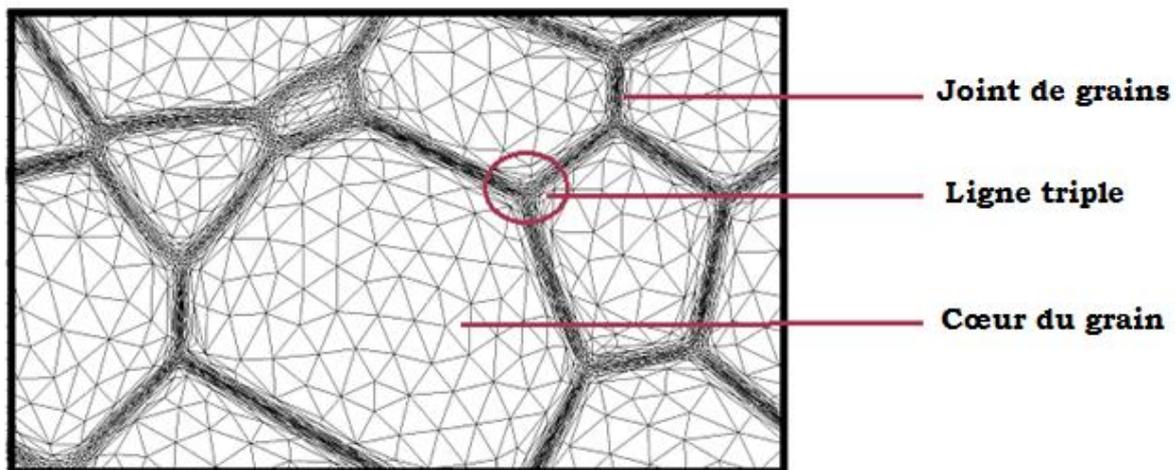


Figure 1.1 : Composition des nanomatériaux.

Le cœur du grain est composé d'un cristal dont la configuration géométrique dépend des atomes qui constituent le matériau. Ces cristaux sont orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Le joint de grains est la région qui sépare deux grains, l'une des caractéristiques essentielles des nanomatériaux est liée au nombre important d'atomes qui se trouvent dans les joints de grains. D'après *Gleiter*, les atomes des joints de grains peuvent être localisés selon deux cas, ils sont soit dans une structure complètement désordonnée (figure 1.2-a) ou une structure localisée sur les sites du réseau cristallin (Figure 1.2-b). Les lignes triples pourraient avoir un rôle important dans la déformation des matériaux à grains ultrafins [*Gleiter 2000, Ranganathan et al. 2001*].

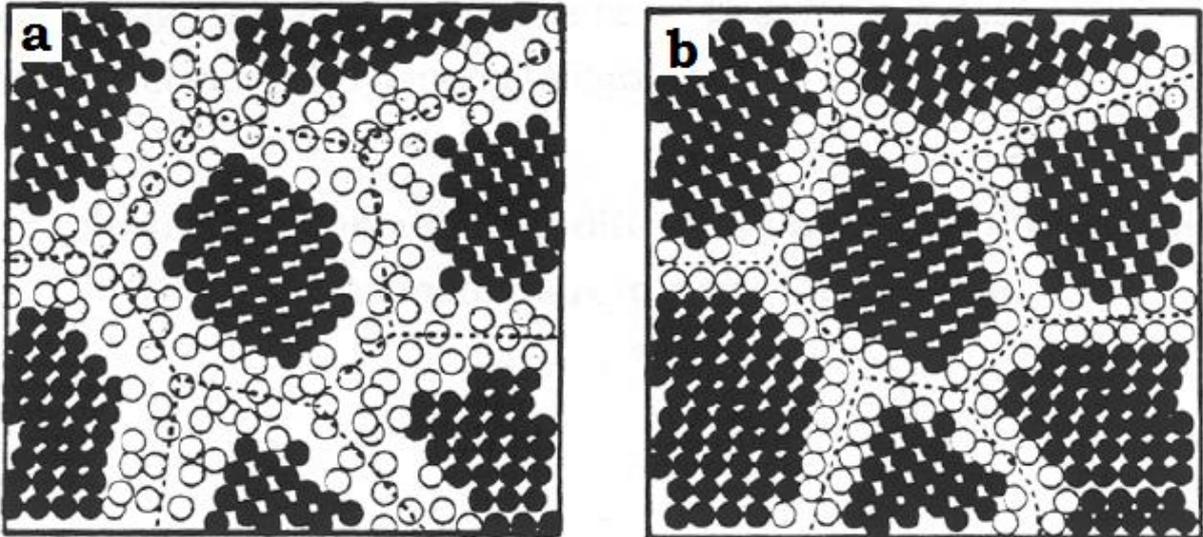


Figure 1.2 : Types de configurations des atomes dans les joints de grains : (a) Structure désordonnée, (b) Structure localisée [Gleiter 2000].

1.1.2. Propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux possèdent des propriétés physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières modifiés par rapport à celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique [Lu 1996].

La réduction de la taille des grains à des dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains, rend possible la compréhension et la maîtrise des phénomènes inexplicables à une échelle conventionnelle. La présence d'une importante proportion d'atomes dans les interfaces modifie la structure des matériaux nanocristallins et par conséquent, l'ensemble de leurs propriétés physiques [Gherib 2013]. Par exemple, le coefficient d'expansion thermique des matériaux nanocristallins est plus grand que celui des matériaux à grains micrométriques à cause du grand volume interfacial présent dans les nanomatériaux. La valeur du coefficient thermique du cuivre nanocristallin dont la taille des grains est de l'ordre de 8 nm, élaboré par condensation sous gaz inerte, est de l'ordre de $31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ qui est le double de celle du cuivre monocristallin [Suryanarayana 1995].

Les métaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelle. Ainsi, la forte fraction des atomes dans les joints de grains se traduit par l'amélioration de plusieurs propriétés telles que la dureté, l'élongation, la superélasticité et la résistance à l'usure. Par exemple, il a été montré qu'un matériau de cuivre

nanocristallin élaboré par laminage à froid peut avoir un allongement extrêmement important (de plus de 5000 %) [Barbara *et al.* 1988, Lu *et al.* 2000]. De même, une augmentation de la dureté d'un facteur de 2 à 5 fois pour le cuivre et le palladium nanocristallin, obtenus par condensation, dont les tailles des grains varient entre 3 et 50 nm a été trouvée [Nieman *et al.* 1991].

Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par plusieurs paramètres tels que la composition chimique, les paramètres cristallographiques et la morphologie des grains [Stoner 1934, Berkowitz *et al.* 1969, Bozorth 1978]. Ainsi, l'aimantation à saturation, M_s , et la température de transition ferromagnétique diminuent considérablement avec la diminution de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique. En effet, dans le cas du fer pur nanocristallin de taille de cristallites de 6 nm, une diminution de l'aimantation à saturation de l'ordre 130 emu/g par rapport au fer microcristallin qui est de l'ordre de 220 emu/g a été trouvée [Birringer *et al.* 1986].

1.1.3. Classes des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés selon différents critères : la dimensionnalité (classification de Siegel), la composition chimique (classification de Gleiter) et la structure (classification de Niihara).

1.1.3.1. Classification de Siegel

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leur dimensionnalité (Figure 1.3) :

- **Nanomatériaux de dimension 0** : Ils sont constitués de grains nanométriques dispersés de façon aléatoire ou organisée dans une matrice. On les retrouve par exemple dans les cristaux colloïdaux utilisés en optique et dans les fluides magnétiques.

- **Nanomatériaux de dimension 1** : Ils sont constitués d'un empilement de couches nanocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique. Dans ce domaine, il convient de considérer les nanotubes et les nanofils.

- **Nanomatériaux de dimension 2** : Ces matériaux sont sous forme de couches minces, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou par voie électrochimique.
- **Nanomatériaux de dimension 3** : Ces matériaux sont sous forme compacte comme dans les céramiques, caractérisés par l'existence d'une zone interfaciale (joints de grains) qui sépare les grains nanométriques.

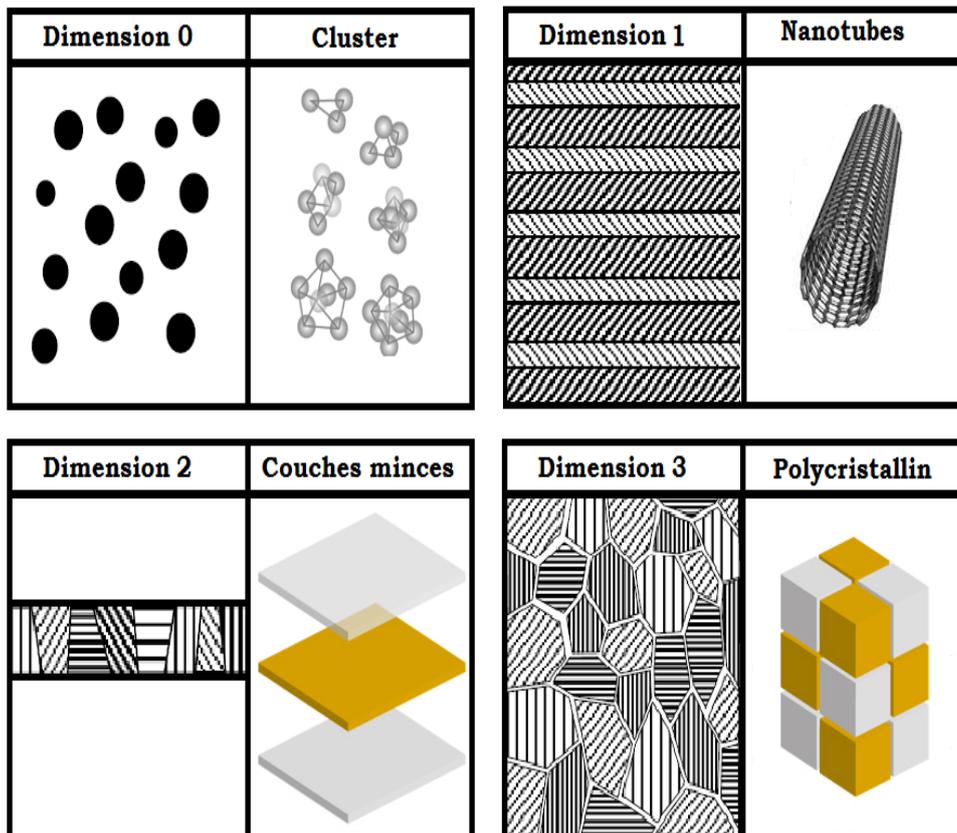


Figure 1.3 : Classification des nanostructures selon leur dimensionnalité.

1.1.3.2. Classification de Gleiter

Les nanomatériaux peuvent être classifiés, selon leurs compositions chimiques et la dimension des cristallites, en quatre familles. Dans la première famille, la composition chimique des grains et des joints de grains est identique. Dans la deuxième famille, les cristallites ont une composition chimique différente. Quand la composition chimique des cristallites et des joints de grains est différente, le nanomatériau est classé dans la troisième famille, dans ce cas, un des atomes tend à ségréger préférentiellement dans la région intergranulaire. La quatrième famille est formée par des cristallites nanométriques (couches, baguettes et cristallites équiaxées) dispersées dans une matrice de composition chimique différente.

1.1.3.3. Classification de Niihara

La classification de Niihara est basée sur la structure des nanocomposites [Niihara 1991] et il suggère qu'ils se répartissent en quatre sous-classes (Figure 1.4). La matrice n'est pas généralement à l'échelle nanométrique, mais elle contient des particules nanométriques à l'intérieur des grains, le composite est dit alors de type intragranulaire. Si au contraire ces particules nanométriques se situent dans la zone des joints de grains, les composites sont de type intergranulaire. Il y a aussi les composites mixtes qui contiennent à la fois des particules intra et intergranulaires. Dans ces trois cas on se réfère à la distribution d'une phase nanométrique minoritaire vis-à-vis d'une phase majoritaire micrométrique.

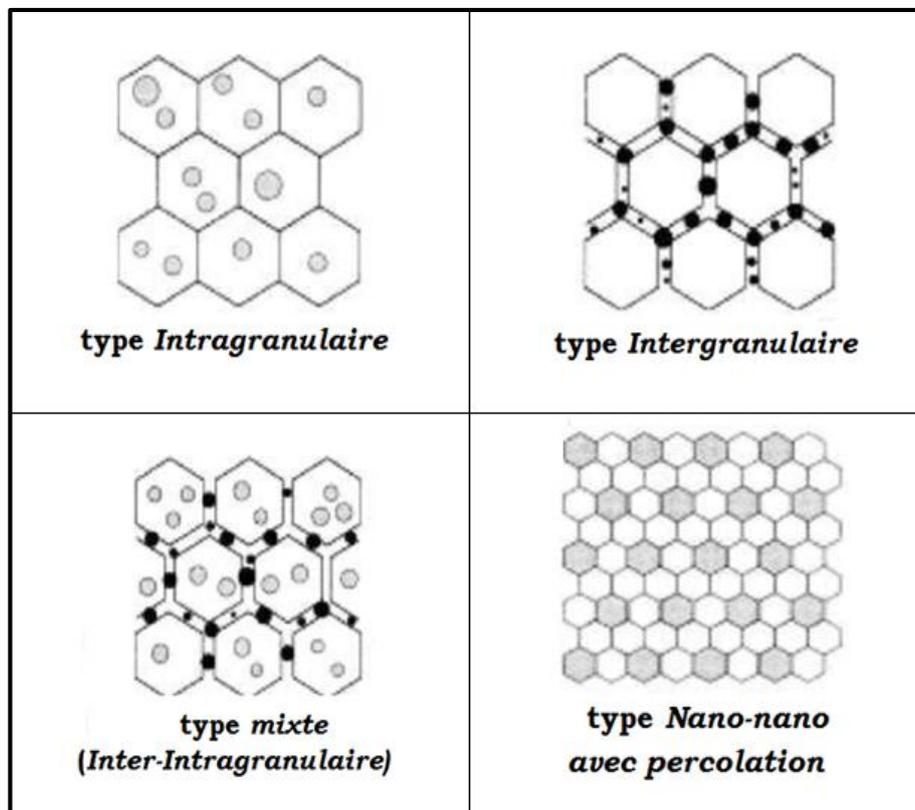


Figure 1.4 : Classification des nanomatériaux selon Niihara [Niihara 1991].

1.2. Couches minces

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau que l'on appelle substrat. Comme celui-ci possède des caractéristiques physico-chimiques spécifiques, les propriétés finales de la couche mince seront fortement influencées par la nature du substrat et la méthode de dépôt. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, pour une même épaisseur, pourrait avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle

a été déposée sur un substrat, isolant et amorphe (verre), ou sur un substrat monocristallin [Ziani 2009]. L'une des dimensions des couches minces, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions [Holland 1966].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces ou interfaces qui peuvent être prépondérants [Ziani 2009].

1.2.1. Techniques de synthèse des couches minces

Diverses techniques existent pour apporter de la matière sur une surface permettant ainsi l'obtention des couches minces. Ces techniques se divisent en deux grandes catégories :

- Les techniques d'élaboration physiques,
- Les techniques d'élaboration chimiques et électrochimiques.

1.2.1.1. Techniques physiques

Parmi les méthodes physiques utilisées pour l'élaboration des couches minces, on peut citer :

a- Pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur l'accélération d'un plasma de gaz lourd sur le matériau cible qui doit être déposé sur le substrat. Le plasma est créé par l'application d'une tension électrique (supérieure à une tension critique) entre une cathode (la cible qui fournit les atomes à déposer) et une anode (le substrat sur lequel les atomes vont venir se déposer). Il est possible, avec cette méthode, de déposer la plupart des métaux mais aussi des matériaux isolants [Fourcade 2013].

b- Evaporation thermique

Quand le dépôt se fait par évaporation sous vide, le matériau de base peut être métallique ou non et avec quelques précautions prévenant l'échauffement du support dû au rayonnement, des matériaux comme les plastiques, le papier ou les textiles, peuvent être recouverts sans aucun dommage du matériau de base.

Pour des pressions très basses, l'évaporation est beaucoup plus rapide et permet des revêtements uniformes. Il est ainsi possible d'évaporer un très grand nombre de métaux et de composés (halogénures, sulfures) dans un vide assez poussé permettant d'éviter les problèmes de contamination dus essentiellement à l'oxygène [Kerbage 1981].

1.2.1.2. Techniques chimiques et électrochimiques

Les méthodes chimiques et électrochimiques sont industriellement utilisées, à cause de leur meilleur rendement (grande vitesse de dépôt), parmi ces méthodes on peut citer :

a- Dépôt par C.V.D.

La plupart des dépôts sont réalisés en faisant intervenir les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour « Chemical Vapor Deposition »). Les atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où se produit une réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes de précurseurs tels que les organométalliques (MOCVD) ou encore le plasma (PECVD). Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à la pression atmosphérique (APCVD) [Bachelet 2006].

b- Dépôt par voie Sol-Gel

La technique de Solution-Gélification (Sol-Gel), désigne un procédé d'élaboration des matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires. Plus précisément, on appelle procédé Sol-Gel, tout procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un sol ou bien un gel dans l'étape intermédiaire. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations tels que les films minces. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [Boilot et al. 1998, Darracq et al. 1998], l'électronique [Wolf et al. 2002] et les biomatériaux [Livage et al. 1988].

c- Dépôt électrolytique

Le dépôt électrolytique est un procédé à voie humide qui repose sur le principe d'oxydoréduction. L'application d'un courant électrique qui est utilisé comme force motrice, circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), permet de déposer sur un support métallique,

en général, de faibles couches de revêtements métalliques aux propriétés particulières (résistance à la corrosion, dureté, conductibilité, aspect décoratif, etc.) [Allemand 2011].

1.2.2. Domaines d'applications des couches minces

Les domaines d'application des couches minces sont nombreux et très variés. En effet, les couches minces sont exploitées pour la réalisation de capteurs physiques ou chimiques et utilisées comme couches réfléchissantes [Serge Etienne 2009] ou antireflet en optique [Tala-Ighil et al. 2005]. Dans le domaine de l'électronique, elles se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce [Kikuchi et al. 2002]. Elles sont aussi employées pour la réalisation de dispositifs techniques tels que les têtes de lecture des disques durs des ordinateurs [Petereit et al. 2003]. Elles peuvent aussi être employées, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique (couches anti-corrosion) [Jain et al. 2003] et utilisées aussi dans le domaine de transfert de chaleur [Ali et al. 2017], la biologie [Choi et al. 2016, Fernandez et al. 2016] et la décoration [Veiko et al. 2017].

1.3. Systèmes étudiés

1.3.1. Eléments purs

1.3.1.1. Le cobalt (Co)

Le Co est un métal magnétique gris argenté que l'on trouve à l'état naturel et dont les propriétés sont semblables à celles du Fe et du Ni. Il est présent en faibles quantités dans la plupart des roches et des sols, dans l'eau et dans la plupart des organismes vivants. Il est généralement combiné à l'oxygène, au soufre ou à l'arsenic.

a- Caractéristiques physico-chimiques

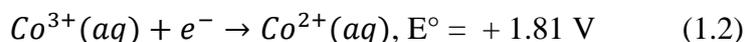
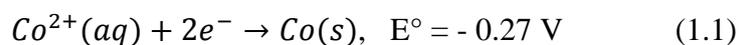
C'est un métal de transition de la famille du fer (groupe VIII B de la classification périodique : Fe, Co, Ni) de symbole, Co, malléable, ductile et inaltérable à l'air à la température ambiante. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Co sont représentées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Co.

Cobalt, symbole Co	
<i>Aspect</i>	Gris argenté, reflet gris bleu
<i>Configuration électronique</i>	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
<i>Numéro atomique</i>	27
<i>Masse atomique</i>	58.9332 g.mol ⁻¹
<i>Point de fusion</i>	1495 °C
<i>Point d'ébullition</i>	2900 °C
<i>Rayon atomique (Å)</i>	1.26
<i>Structure cristalline</i>	CFC, HCP

b- Propriétés électrochimiques

Les potentiels standards des couples Co²⁺/Co et Co³⁺/Co²⁺ à 25 °C, correspondent aux réactions suivantes :



Le Co donne des composés correspondants aux degrés d'oxydation II+, III+. Le degré IV+ existe également dans certains sels.

D'après le diagramme de Pourbaix (E-pH), représenté sur la figure 1.5 tracé pour une concentration atomique totale en Co égale à 0.01 mol.l⁻¹, l'ion Co²⁺ existe en milieu acide et neutre et précipite sous forme d'hydroxyde cobalteux Co(OH)₂ (s) vers pH = 7.5. Les ions cobaltiques (III+), non complexés, sont des oxydants forts peu stables dans l'eau. L'ion Co³⁺ n'existe sous cette forme qu'en milieu très acide, il précipite vers pH = 0 [Mendoza Blanco 2005].

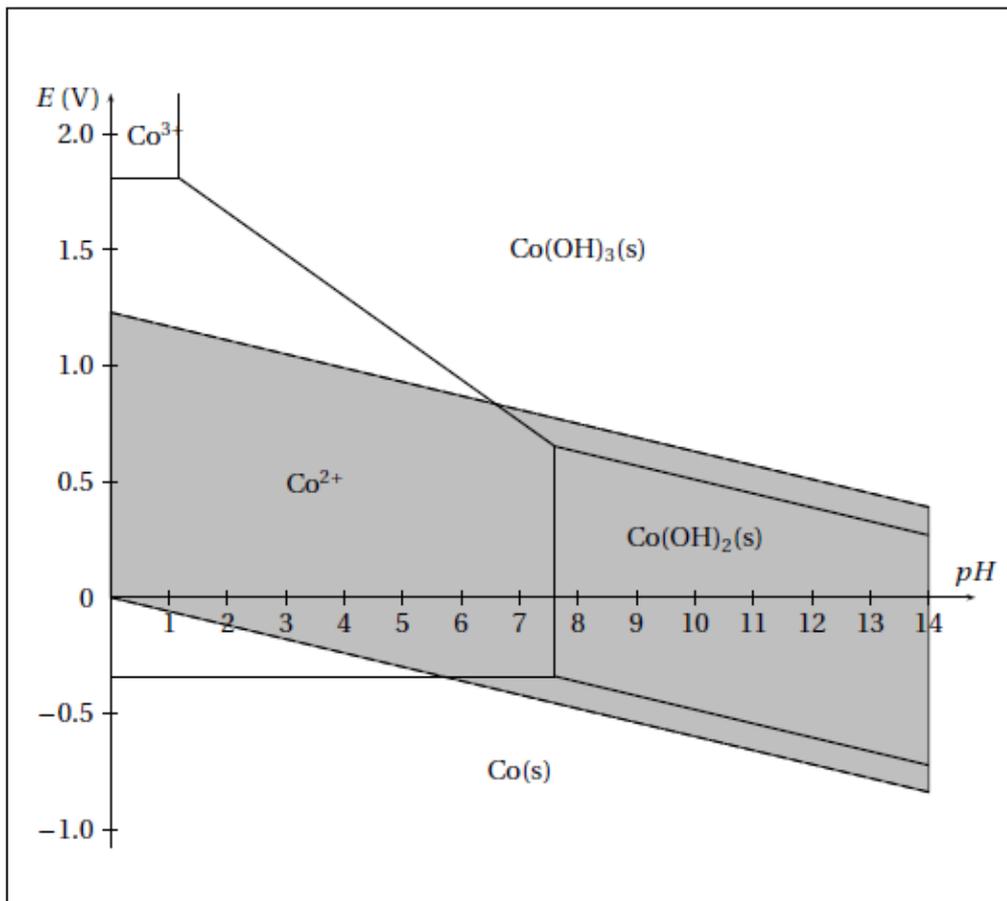


Figure 1.5 : Diagramme de Pourbaix (E-pH) du cobalt.

c- Structure cristalline

D'après le diagramme d'équilibre température-pression (Figure 1.6), le Co cristallise dans une structure hexagonale compacte, Co- ϵ , ferromagnétique stable à basses températures jusqu'à 420 °C et de paramètres cristallins $a = 0.2507$ nm et $c = 0.407$ nm. Entre 420 °C et 1495 °C, le Co présente une transformation allotropique et adopte une structure cubique à faces centrées (Co- γ) de paramètre cristallin $a = 0.3544$ nm. La phase CFC qui est ferromagnétique, devient paramagnétique à la pression atmosphérique et aux températures supérieures à la température de Curie ($T_c = 1130$ °C).

Fisher a mentionné, d'après des études de la croissance des couches minces de Co préparées par électrodéposition sur des substrats CFC, qu'il y a des phases mixtes de structures CFC et HCP avec une prédominance de la structure CFC dans les premiers stades de croissance [Fisher 1973]. Munford *et al.* ont préparé des films minces de Co sur un substrat de Si, ils ont obtenu des dépôts d'une épaisseur uniforme allant de 10 à 700 nm, une faible rugosité de surface et un aspect compact et métallique [Munford *et al.* 2001]. D'autres travaux expérimentaux sur

les couches minces de Co préparées par voie électrolytique ont fait l'objet d'une série d'études afin de contrôler la structure et la morphologie de ces couches qui dépendent des paramètres électrolytiques du bain [Manhabosco et al. 2006, Yu et al.2015, Banbur-Pawlowska et al. 2016].

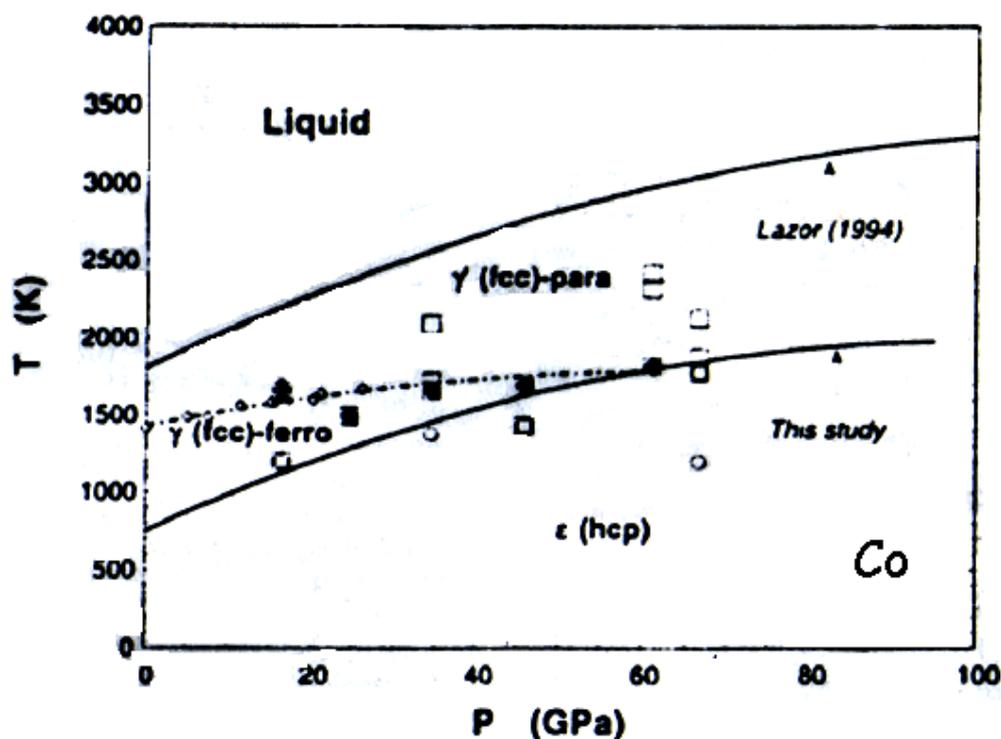


Figure 1.6 : Diagramme de phase Température-Pression du cobalt pur [Yoo et al.1998].

1.3.1.2. Le nickel (Ni)

Le Ni est un métal d'un blanc légèrement jaunâtre, présent partout et même dans l'alimentation (en très faible quantité), essentiel à notre quotidien. Son utilisation est très ancienne, or il est avant tout un métal fait pour les alliages. Résistant à l'oxydation et à la corrosion, cette qualité lui a permis d'être utilisé dans une vaste gamme d'alliages.

a- Caractéristiques physico-chimiques

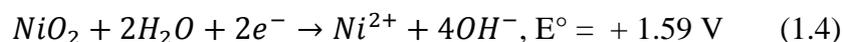
Le Ni occupe le huitième groupe de transition avec le Fe et le Co, de symbole, Ni, dur, malléable et ductile. Il s'oxyde difficilement à l'air, car il est protégé par une mince couche d'oxyde et il résiste bien à la corrosion par l'eau. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Ni sont regroupées dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Ni.

<i>Nickel, symbole Ni</i>	
<i>Aspect</i>	Gris-blanc avec un aspect de brillance
<i>Configuration électronique</i>	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
<i>Numéro atomique</i>	28
<i>Masse atomique</i>	58.6934 g.mol ⁻¹
<i>Point de fusion</i>	1450 °C
<i>Point d'ébullition</i>	2730 °C
<i>Rayon atomique (Å)</i>	1.21
<i>Structure cristalline</i>	CFC

b- Propriétés électrochimiques

Les potentiels standards des couples Ni²⁺/Ni et NiO₂/Ni²⁺, correspondent aux réactions suivantes :



Le Ni est un matériau réducteur, une couche d'oxyde peut apparaître à sa surface en solution aqueuse par attaque oxydante (O₂ et OH⁻ de l'eau). Cette couche d'oxyde forme un film passif. Ce film ralentit une des étapes clés du processus de corrosion, soit le transport de matière jusqu'à l'interface métallique, soit le transfert d'électrons nécessaire relatif à l'oxydation parce que le film est peu conducteur.

La figure 1.7 montre le diagramme de Pourbaix (E-pH) du Ni dans un milieu exempt de chlorure. Les segments tracés sont les frontières E° = f (pH) limitant les domaines de prédominance des espèces indiquées (pour des concentrations de 1 mol.l⁻¹). Les limites de stabilité de l'eau sont également portées sur la figure (pour des pressions d'O₂ et H₂ de 1 bar) [Ayoub 2011].

On observe sur cette figure que :

- Le Ni est oxydable par O₂ à tout pH : cependant pour 7 < pH < 13, l'espèce oxydée est très peu soluble (oxyde ou hydroxyde). Le solide formé se dépose en couche compacte et étanche à

la surface du métal qui se trouve ainsi protégé de l'attaque ultérieure par O_2 . En conséquence, le Ni exposé à de l'eau acidifiée ($pH < 7$) ou très basique ($pH > 13$) peut se dissoudre totalement (corrosion) tandis qu'en milieu modérément basique il sera d'abord attaqué puis protégé : c'est ce qu'on appelle la passivation.

- En absence d'air, le Ni n'est pas corrodable par l'eau tant que le $pH > 6$ (immunité). Il est cependant légèrement corrodable en milieu acide [Delcourt et al. 2001].

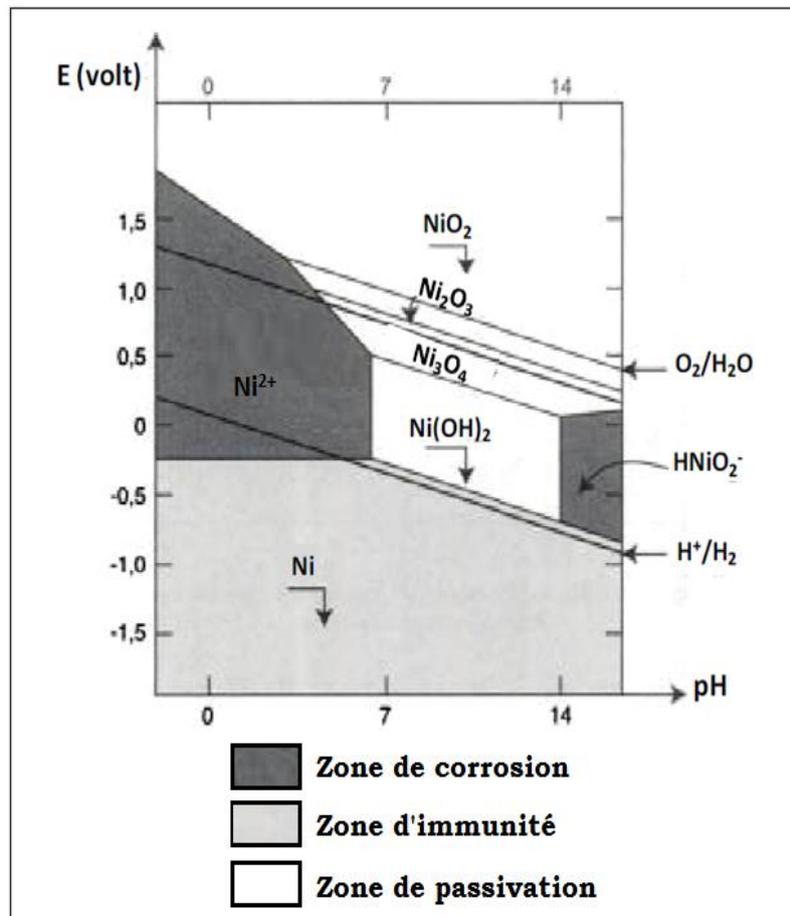


Figure 1.7 : Diagramme de Pourbaix du système nickel/eau. Les flèches brisées correspondent aux espèces qui précipitent : oxydes et hydroxydes formant ainsi une couche étanche protégeant le métal en profondeur.

c- Structure cristalline

Le Ni cristallise dans la structure cubique à faces centrées (CFC) de paramètre cristallin $a = 0.352$ nm, stable jusqu'à la température de fusion $T_f = 1450$ °C, cette phase est ferromagnétique à température ambiante et devient paramagnétique au-dessus de la température de Curie $T_c = 368$ °C. Il peut cristalliser aussi sous la forme hexagonale compacte (HCP) de paramètres de maille $a = 0.2622$ nm et $c = 0.4321$ nm. Cette phase n'existe pas dans la nature et apparaît à une température qui varie entre 220 et 440 °C selon la vitesse de chauffage.

1.3.2. Diagramme de phase du système binaire Co-Ni

Guertler et al. (1904) ont été les premiers qui ont effectué les premières déterminations des équilibres solide-liquide du système Co-Ni, tandis que d'autres chercheurs [*Ruer et al. 1912, Kasé 1927, Hashimoto 1937*] ont utilisé l'analyse thermique. Plus tard, plusieurs autres publications sur des équilibres de phase dans ce système sont apparues et elles ont été discutées de manière critique par *Hansen et al. (1958)*, *Elliott (1965)* et enfin par *Nishizawa et al. (1983)*. A partir de là, les informations ont été prises pour dessiner le diagramme de phase Co-Ni représenté sur la figure 1.8.

Le Co et le Ni sont des éléments très semblables et solubles en toutes proportions. En effet le Co (CFC) et le Ni (CFC) ont des paramètres cristallins très proches et forment, par conséquent, des solutions solides de substitution sur tout le domaine de concentration. Selon les calculs thermodynamiques, il convient de mentionner que l'intervalle de solidification n'est que quelques degrés et la différence maximale entre le liquidus et la température du solidus semble être de l'ordre de $0,3 \text{ }^\circ\text{K}$ [*Hayes et al. 1970, Kaufman et al. 1973, Kaufman et al. 1978, Tomiska et al. 1979, Hasebe et al. 1982*], si bien que le liquidus et le solidus semblent confondus sur le diagramme. Aussi, *Nishizawa et al. (1983)* ont indiqué qu'il n'y a aucune réaction d'ordre-désordre dans le domaine de la solution solide (α -Co, Ni).

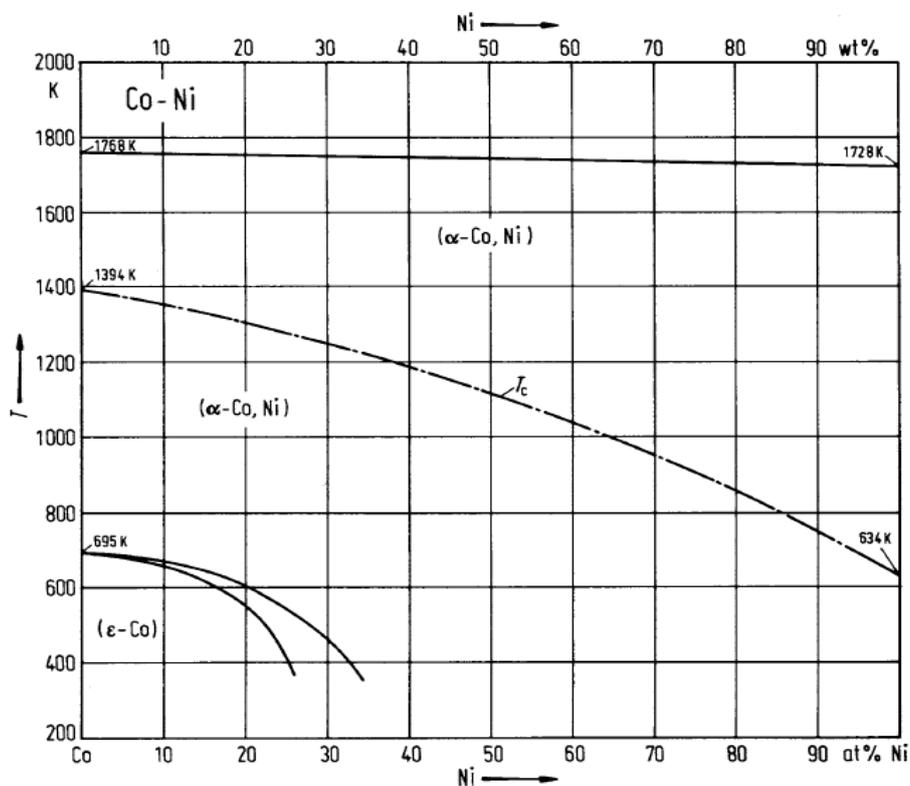


Figure 1.8 : Diagramme d'équilibre du système binaire Co-Ni.

a- Structure cristalline du Co-Ni

La transformation martensitique du (Co- α) en (Co- ϵ) a été étudiée dans la région riche en Co [Sacchetti *et al.* 1978, Nishizawa *et al.* 1983]. Les variations des températures M_s et A_s relatives au début de la transformation martensitique au cours du refroidissement et du chauffage respectivement, en fonction de la concentration en Ni sont données dans la figure 1.9.

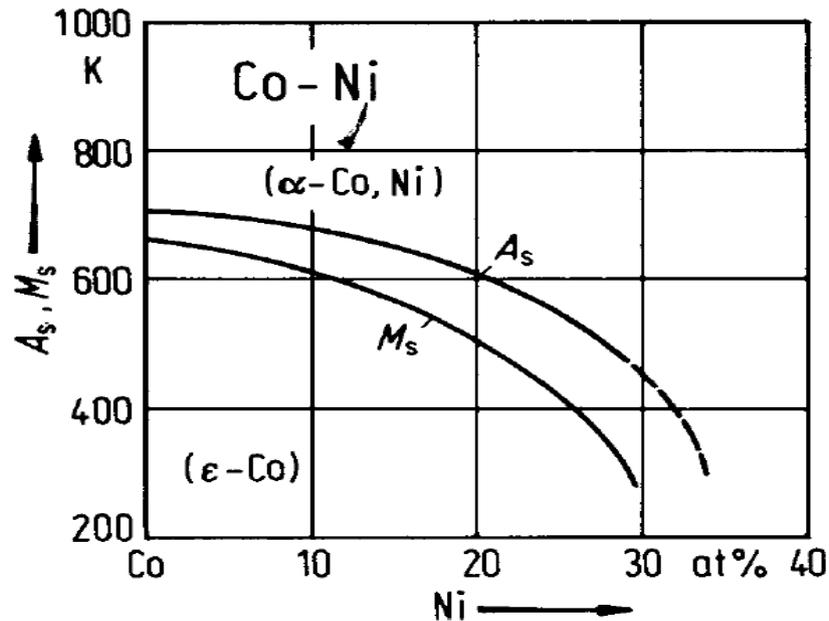


Figure 1.9 : Température de début de transformation martensitique du Co-Ni par refroidissement (M_s) et chauffage (A_s).

Les paramètres cristallins de la solution solide (Co- α , Ni) obéissent, dans les limites des erreurs expérimentales, à la loi de Vegard, comme il est indiqué sur la figure 1.10-a. La dépendance des paramètres cristallins à une température inférieure à 300 K est illustrée sur la figure (1.10-b).

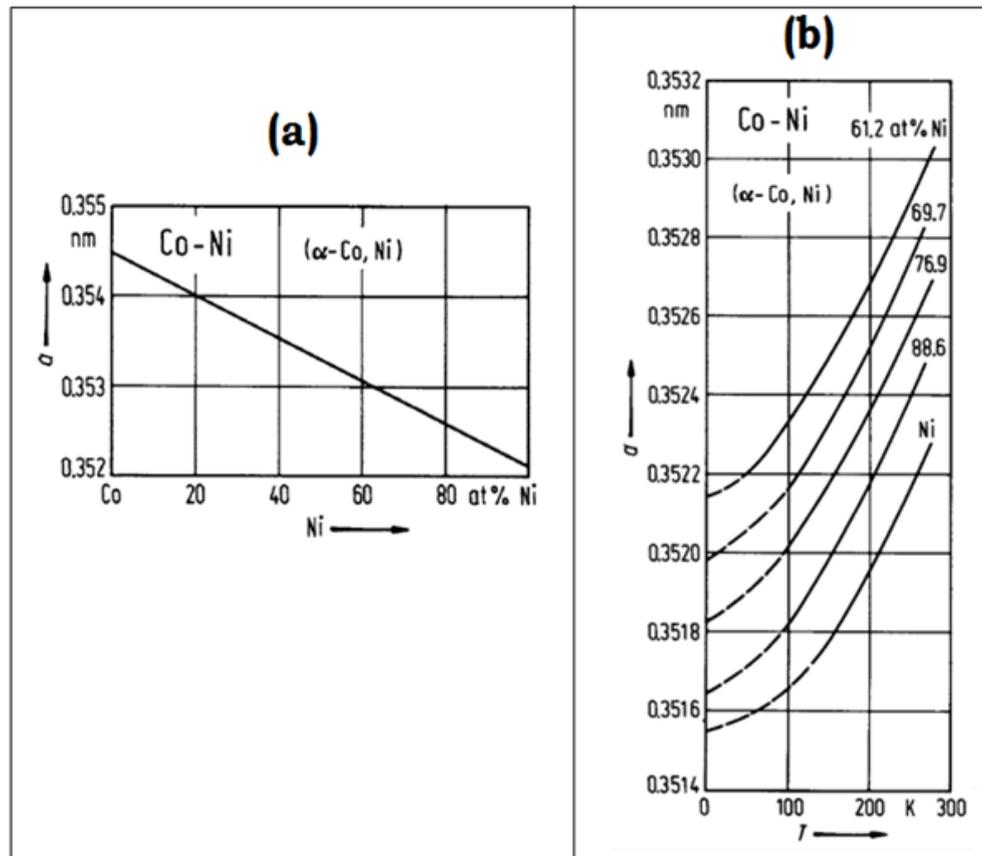


Figure 1.10 : (a) Variation du paramètre cristallin de la solution solide CFC (α -Co, Ni) en fonction de la composition [Nishizawa et al. 1983].
 (b) Variation du paramètre cristallin de la solution solide CFC (α -Co, Ni) en fonction de la température des compositions indiquées [Bandyopadhyay et al. 1977].

1.3.3. Diagramme de phase du système binaire Co-S

Par une analyse thermique, *Friedrich (1908)* a déterminé les équilibres de phase de la partie du système Co-S riche en Co [Friedrich 1908]. Ensuite, *Hülsmann et al.* ont pu confirmer les différents résultats trouvés [Hülsmann et al. 1935]. Les résultats de ces travaux ainsi que ceux de *Biltz (1908)*, *Hülsmann et al. (1935)*, *Vogel et al. (1953)* ont été utilisés par *Hansen al. (1958)* pour dessiner le diagramme de phase Co-S. Plus tard, *Chen et al.* ont réexaminé les équilibres de phase sur la base des mesures de la pression de vapeur [Chen et al. 1978]. Enfin, *Sharma et al.* ont calculé le diagramme de phase en utilisant un modèle associé pour les alliages liquides et en se basant sur d'autres modèles et résultats expérimentaux [Sharma et al. (1979)]. Ces derniers résultats sont en bon accord avec des données expérimentales fiables et par conséquent, ils ont été utilisés pour dessiner le diagramme de phase Co-S représenté sur la figure 1.11. Le tableau 1.3 regroupe les structures cristallines des phases intermédiaires du système Co-S.

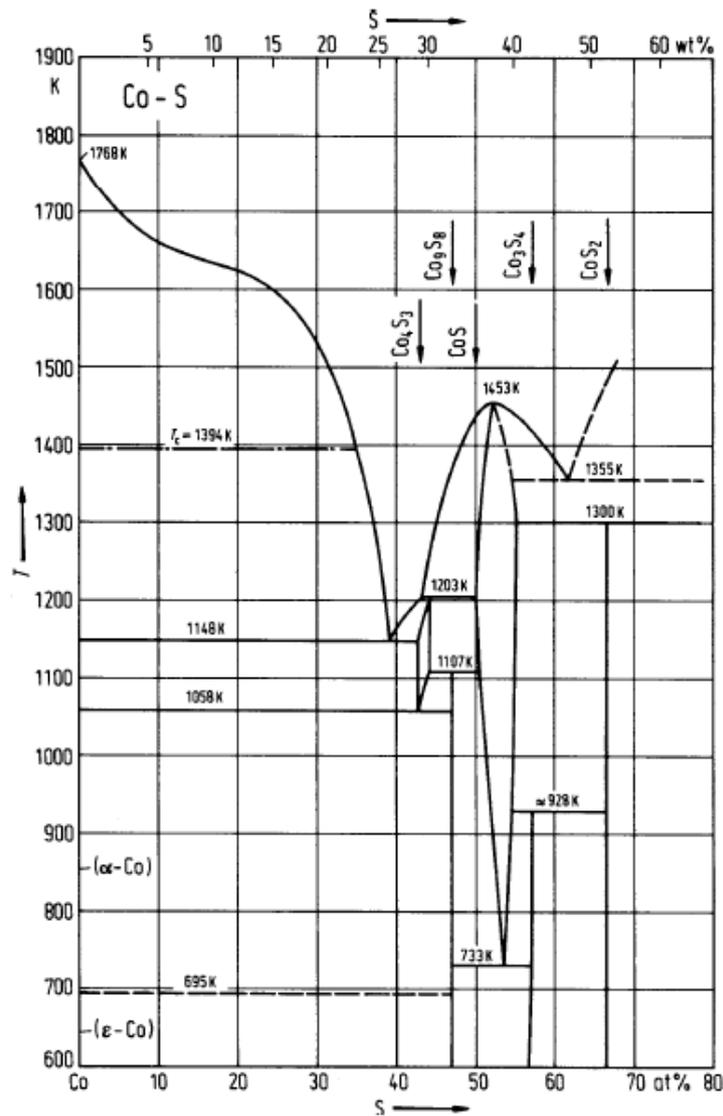


Figure 1.11 : Diagramme de phase du système binaire Co-S.

Tableau 1.3 : Structures cristallines des phases intermédiaires du système binaire Co-S.

Phase	Structure	Référence
Co ₉ S ₈	cubique	Knop et al. 1976, Rajamani et al. 1975, kim et al. 1986
CoS (CoS _{1.035})	hexagonale	Kuznetsov et al. 1965, Barthelemy et al. 1987, Schönberg et al. 1954
Co ₃ S ₄	cubique	Craig et al. 1979, Kuznetsov et al. 1965
CoS ₂	cubique	Andresen et al. 1967, Will et al. 1984, Nowack et al. 1989

1.3.4. Diagramme de phase du système binaire Ni-S

Des études expérimentales, sur le système Ni-S, ont été faites précédemment par plusieurs chercheurs afin d'étudier les équilibres de phases de ce système [Rosenqvist 1954, Kullerud et al. 1962, Kirkaldy 1969, Brigham et al. 1970, Nagamori et al. 1970, Meyer et al. 1975, Rau 1975, Lin et al. 1978, Larrain 1979, Sharma et al. 1980]. Plus tard, leurs résultats ont été utilisés par Singleton et al. pour construire le diagramme de phase étudié [Singleton et al. 1991]. Ce dernier a été utilisé comme source d'information pour dessiner le diagramme Ni-S représenté sur la figure 1.12. Les structures cristallines des phases intermédiaires du système Ni-S sont présentées dans le tableau 1.4.

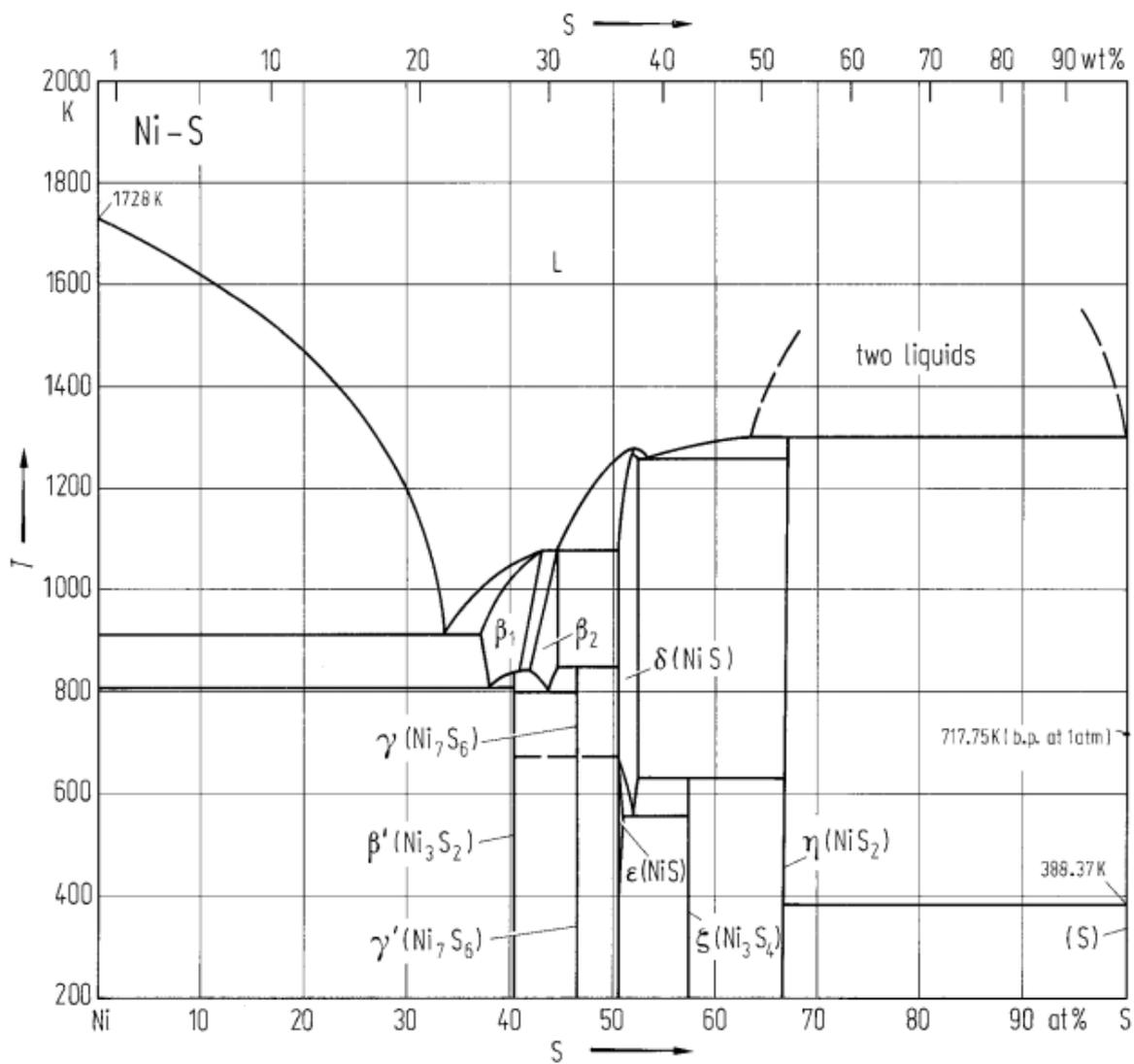


Figure 1.12 : Diagramme de phase du système binaire Ni-S.

Tableau 1.4 : Structures cristallines des phases intermédiaires du système binaire Ni-S.

Phase	Teneur en S (at. %)	Structure	Référence
β' (Ni ₃ S ₂)	40	hexagonale	<i>Kullerud et al. 1962</i>
$\beta 1$ (Ni ₃ S ₂)	36.7-42	hexagonale	<i>Kullerud et al. 1962</i>
ζ (Ni ₃ S ₄)	57.1	cubique	<i>Vaughan 1985, Lundqvist 1947</i>
γ' (Ni ₇ S ₆)	46.2	monoclinique	<i>Kullerud et al. 1962, Parise et al. 1981</i>
γ (Ni ₇ S ₆)	46.2		<i>Kuznetsov et al. 1961</i>
ϵ (NiS)	50-50.5	hexagonale	<i>Lundqvist 1947</i>
δ (NiS)	49.8-52.5	hexagonale	<i>Lundqvist 1947</i>
η (NiS ₂)	66.7	cubique	<i>Kullerud et al. 1962</i>

1.3.5. Travaux antérieurs

Depuis plusieurs années, les alliages binaires Co-Ni élaborés par électrodéposition suscitent un engouement important dans des domaines très variés tels que l'industrie aéronautique, l'automobile et les industries générales, comme alternative aux revêtements de chrome dur en raison de leur dureté élevée, de leur résistance à l'usure et à la corrosion.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des alliages Co-Ni préparés par électrodéposition. Comme pour les revêtements de Ni ou de Co, les alliages Co-Ni peuvent être déposés à partir d'une diversité de bains (chlorure, sulfate, chlorure de sulfate mixte, etc.) [*Park et al. 2006, Ergeneman et al. 2011*]. Le bain de Watts avec l'addition de sulfate de cobalt est le bain le plus utilisé [*Brenner 1963, Burzyn'ska et al. 2000, Srivastava et al. 2006, Turi et al. 2007, Lupi et al. 2011*]. *Fan et al. 1996* ont utilisé deux types de bains, un bain de chlorure simple et un bain ionique complexe contenant le citrate trisodique (Na₃C₆H₅O₇, 6H₂O) pour examiner l'effet du citrate trisodique sur la cinétique de déposition du Ni(II), Co(II) et l'alliage Ni-Co. L'étude de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Co à partir d'un bain simple de chlorures a révélé une codéposition anormale où la teneur en Co, qui est le métal le moins noble, dans les dépôts était beaucoup plus élevée que celle dans le bain. Cependant, la teneur en Co dans les dépôts préparés à partir d'un bain ionique complexe était significativement plus faible que dans l'électrolyte. Ces comportements ont été associés à la formation d'un complexe Co-citrate qui inhibe la réduction du Co(II) [*Fan et al. 1996*]. *Myung et al.* ont mentionné que la teneur en Co dans le dépôt augmente avec la concentration des ions Co²⁺ et ils ont trouvé trois régions cristallines différentes, CFC, mixte (CFC + HCP) et HCP pour des concentrations du Co : < 72,

72-78 et > 78 %, respectivement [Myung *et al.* 2001]. Selon l'étude de Srivastava *et al.*, l'augmentation de la teneur en Co dans un bain de sulfate change la structure cristalline des dépôts Co-Ni qui passe progressivement de la structure CFC pour les dépôts riches en Ni (jusqu'à 50 % en poids de Co) à un mélange CFC+ HCP et à une structure HCP complète pour les dépôts contenant 70-100 at. % Co (Figure 1.13) [Srivastava *et al.* 2006].

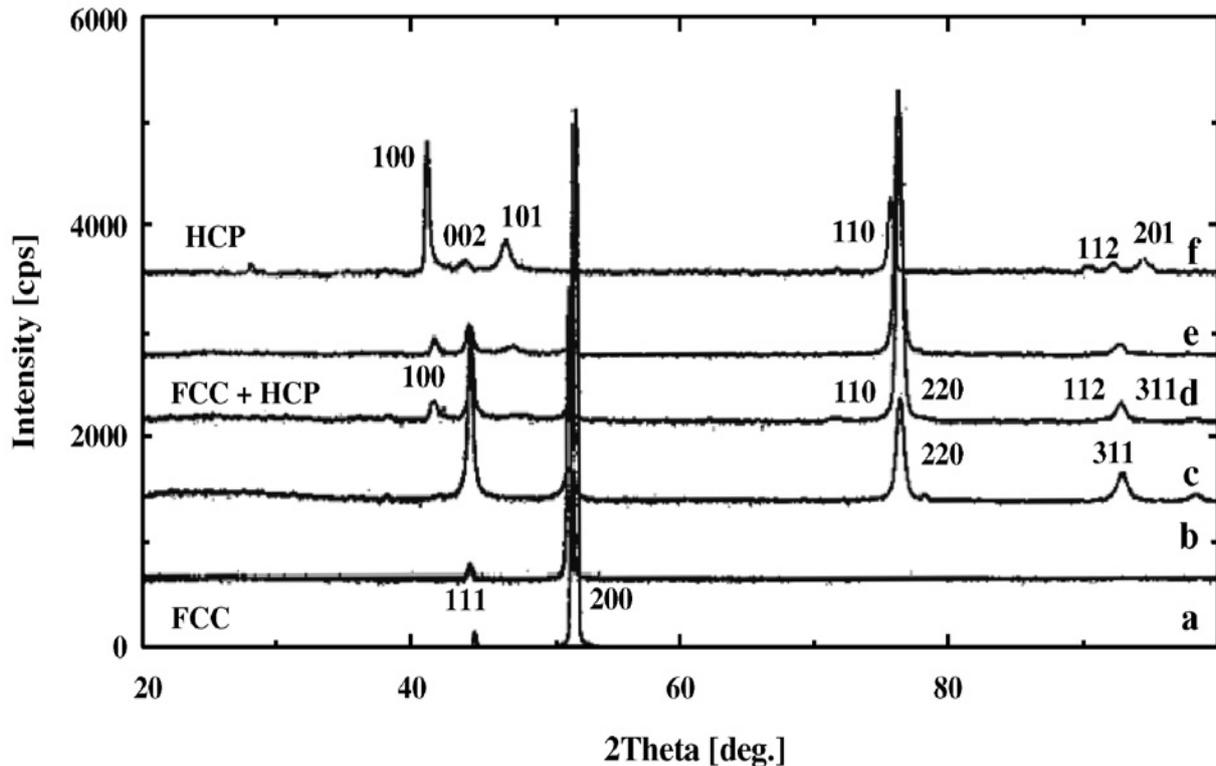


Figure 1.13 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage binaire Co-Ni en fonction de la teneur en Co: (a) 0 at. %, (b) 20 at. %, (c) 50 at. %, (d) 70 at. %, (e) 80 at. % et (f) 100 at. % [Srivastava *et al.* 2006].

D'autres investigations [Golodnitsky *et al.* 2002, Qiao *et al.* 2005 et Orinakova *et al.* 2008] ont montré que la teneur en Co dans le bain influe sur la morphologie, la microstructure et les propriétés des dépôts électrolytiques de l'alliage binaire Co-Ni. En effet, Bakhit *et al.* ont trouvé qu'avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain, la taille des grains diminue (Figure 1.14-a), la morphologie des dépôts change de pyramidale à une morphologie sphérique et tous les dépôts (contenant de 0-45 wt. % Co) présentent la structure CFC (Figure 1.14-b) [Bakhit *et al.* 2012].

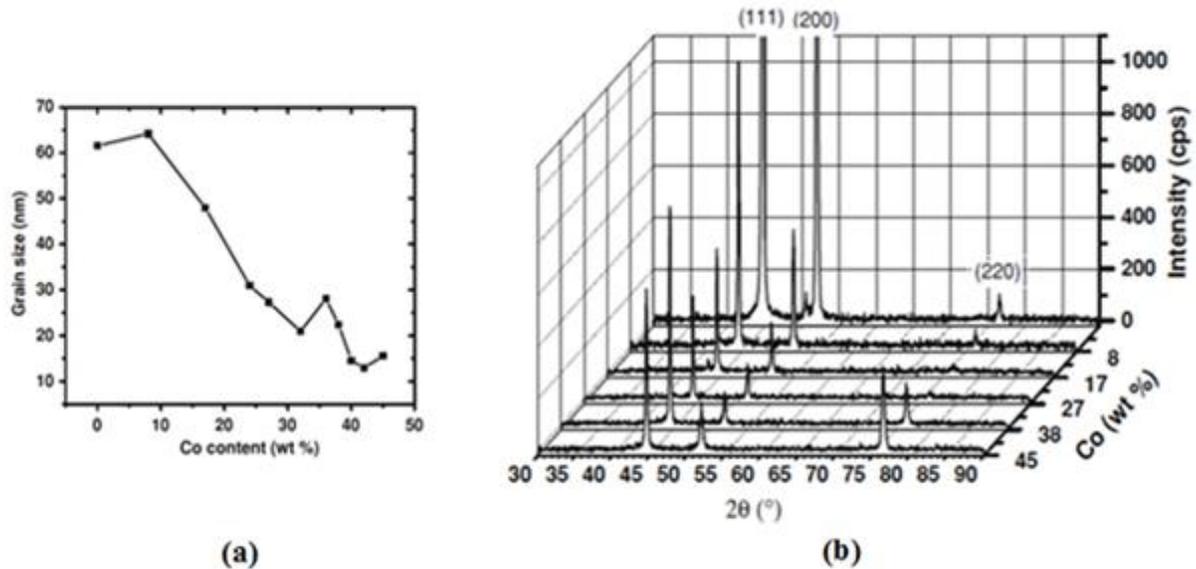


Figure 1.14 : Evolution en fonction de la teneur en Co
 (a) La taille des cristallites des dépôts Ni-Co, (b) Les diffractogrammes des dépôts Ni-Co [Bakhit et al. 2012].

Les additifs organiques tel que la saccharine, la thiourée, laurylsulfate de sodium peuvent être ajoutés en faible quantité pour modifier la composition, la taille des grains, la microstructure et les propriétés des dépôts Co-Ni. *Qiao et al.* ont trouvé que l'addition de la saccharine a entraîné une légère réduction de la teneur en Co en comparaison avec la composition des revêtements obtenus par des bains sans additifs [Qiao et al. 2005]. *Hassani et al.* ont également indiqué que l'ajout de de saccharine dans le bain a un effet significatif sur la réduction de la taille des grains, la texture a changé de (200) à (111) et la surface est devenue beaucoup plus lisse. Ces modifications ont conduit à une plus grande microdureté et à des propriétés anti-corrosion améliorées des revêtements [Hassani et al. 2009].

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'effet de la densité de courant, le pH et la température sur les propriétés des alliages Co-Ni [Fan et al. 1996, Bai et al. 2002, Qiao et al. 2005, Rafailovic et al. 2009, Cojocar et al. 2010]. L'observation des micrographies obtenues par MEB des couches minces Co-Ni déposées à partir d'un électrolyte où le rapport molaire $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1$, en appliquant différentes densités de courant, $d = 65 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figure 1.15-a), $d = 220 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figure 1.15-b) et $d = 400 \text{ mAcm}^{-2}$ (Figure 1.15-c), montre des différences significatives dans la morphologie ainsi que dans la taille des particules. L'augmentation de la densité de courant de $d = 65 \text{ mAcm}^{-2}$ à $d = 220 \text{ mAcm}^{-2}$ modifie la morphologie du dépôt de la structure incrustée à la structure de type chou-fleur avec une granulométrie plus fine [Rafailovic et al. 2009]. Par ailleurs, *Bai et al.* ont montré que

l'élévation du pH du bain favorise la formation de $M(OH)_2/M(OH)^+$ et diminue la dissolution des métaux déjà déposés, en augmentant l'anomalie des dépôts [Bai et al. 2002]. Qiao et al. 2005 ont rapporté qu'une température plus élevée favorise la déposition du Ni contrôlé par activation. Ils ont également constaté la diminution de la teneur en Co dans les dépôts Ni-Co avec l'augmentation de la température de 30 °C à 50 °C [Qiao et al. 2005].

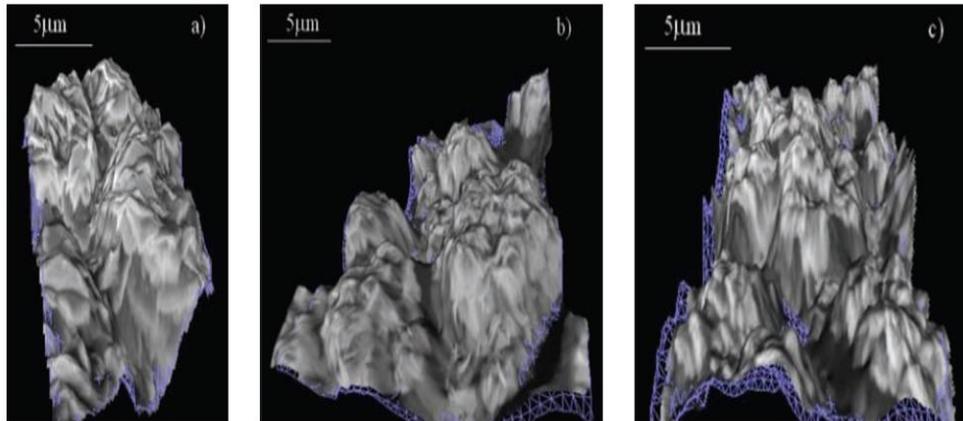


Figure 1.15 : Morphologie des dépôts Ni-Co élaborés à partir d'un électrolyte avec un rapport de concentration $Ni^{2+} : Co^{2+} = 1:1$ avec différentes densités de courant : (a) 65, (b) 220 et (c) 400 $mA\ cm^{-2}$ [Rafailovic et al. 2009].

1.4. Conclusion et objectifs du travail

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les nanomatériaux, leurs compositions, leurs propriétés et leurs classifications. L'étude a également porté sur les méthodes d'élaboration des couches minces ainsi que leurs applications dans différents domaines. Une autre partie de ce chapitre a fait l'objet d'un rappel des différentes propriétés physico-chimiques, électrochimiques et la structure cristalline des éléments purs (Co et Ni) et des alliages binaires Co-Ni avec une présentation d'une synthèse bibliographique sur les travaux antérieurs réalisés sur le système Co-Ni.

Chapitre 2

METHODE DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES

Ce chapitre est consacré à une présentation détaillée de la méthode utilisée pour la synthèse des couches minces Co-Ni (l'électrodéposition). Les effets des différents paramètres (la température, l'agitation, la densité de courant, la tension de l'électrolyse, la composition du bain, la nature du matériau, etc.) sur les propriétés des dépôts électrolytiques sont développés dans ce chapitre. Les aspects fondamentaux des différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les mécanismes de formation des couches minces Co-Ni sont également résumés dans ce chapitre.

2.1. Méthode de synthèse : l'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de synthèse des couches minces basée sur des processus électrochimiques, effectuée à température ambiante et à pression atmosphérique. Les propriétés physiques des couches minces dépendent des caractéristiques structurales et microstructurales des dépôts obtenus (orientation et arrangement des cristaux). Ces propriétés peuvent être contrôlées par un choix judicieux des paramètres de l'électrodéposition dont le support métallique (substrat) et les conditions particulières d'électrolyse (densité de courant, concentration de l'électrolyte, agitation, température...). L'électrodéposition a pour but de conférer au métal certaines propriétés de surface dont :

- la résistance à la corrosion,
- la résistance à l'usure, à l'abrasion et au frottement,
- l'aspect de surface : brillant ou mat, lisse ou rugueux, poreux [*Benabdallah 1995, Allemand 2011, Messaoudi 2014*].

Dans le procédé d'électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, un autre conducteur, souvent composé du métal à déposer, est relié à l'anode. Le schéma de principe présenté à la figure 2.1 montre les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.

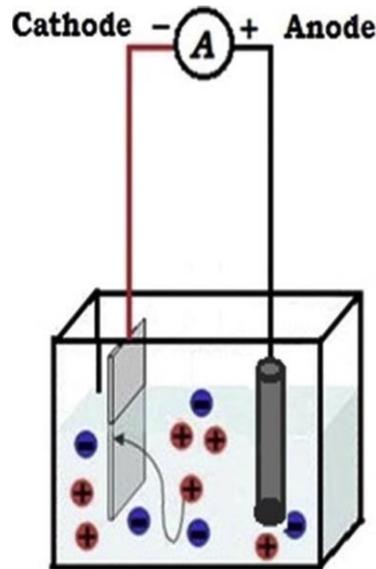


Figure 2.1 : Schéma du montage d'une cellule électrochimique à deux électrodes.

Le procédé nécessite un courant électrique, utilisé comme force motrice, circulant dans l'électrolyte entre les deux électrodes. Les électrons assurant la réaction de réduction proviennent de la cathode. Au cours de la déposition, il faut veiller à ce que la source des ions métalliques à réduire soit en quantité suffisante dans l'électrolyte.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où 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 :



Pour réaliser cette réaction, il faut appliquer un potentiel, à la cathode, inférieur à sa valeur d'équilibre en présence du couple rédox (M^{z+}/M). La différence entre le potentiel appliqué, E , et sa valeur à l'équilibre, E_{eq} , est appelé la surtension et est notée :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.2)$$

Cette surtension dépend de plusieurs paramètres liés au processus d'électrodéposition, tels que la nature de l'électrolyte, la densité du courant cathodique et la nature du métal déposé. Par ailleurs, la vitesse d'électrodéposition est directement dépendante de la densité de courant qui traverse la cellule électrochimique qui est fonction de la surtension.

La masse du métal déposée durant un temps, t , en négligeant les réactions parasites, est calculée par la loi de Faraday exprimée par la relation suivante :

$$Q = n_e \times F = I \times t \quad (2.3)$$

$$m = \frac{n_e}{z} \times M = \left(\frac{Q}{F}\right) \times \left(\frac{M}{Z}\right) = \frac{I \times t \times M}{F \times Z} \quad (2.4)$$

Avec : Q : la quantité d'électricité, F : la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), n_e : le nombre de mole d'électrons échangés, I : le courant imposé, t : le temps du dépôt, m : la masse de la substance libérée à l'électrode, M : la masse molaire de la substance, z : le nombre d'électrons échangés lors de la réaction redox.

L'électrodéposition d'un métal est souvent accompagnée de réactions parasites qui consomment le courant appliqué et réduisent la masse déposée à la cathode. La réduction des protons au niveau de la cathode en est un exemple. Les conséquences de cette réaction sur le dépôt métallique peuvent être plus désastreuses, elles peuvent engendrer la fragilisation du dépôt, un changement de ses propriétés, la formation de piqûres, etc. Pour limiter les nuisances de cette réaction, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles.

2.1.1. Mécanismes de formation d'un dépôt électrolytique

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les espèces métalliques M^{z+} présentes dans l'électrolyte sont transférées sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique, selon la réaction (2.1). Il est couramment admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [Amblard 1976, Kanani 2004] :

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

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure 2.2 dans le cas d'une surface idéale. Les ions métalliques présents en solution sont généralement hydratés ou complexés. Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent. Une fois déshydratés ou décomplexés, ceux-ci se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des atomes métalliques à la surface de la cathode (formation des adatoms). Par suite, les adatoms diffusent sur la surface pour trouver des sites stables (marches, coin, émergence de dislocations, etc.).

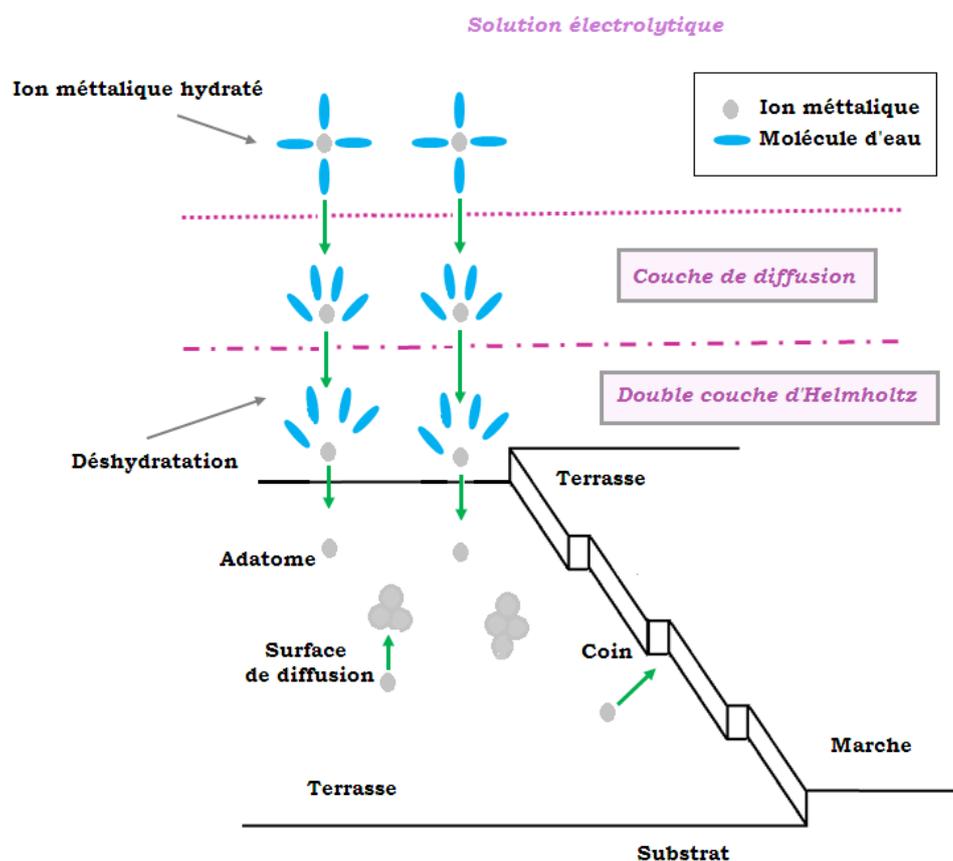


Figure 2.2 : Stades initiaux intervenant lors de l'électrocrystallisation [Watanabe 2004].

La construction du réseau cristallin peut être décomposée en deux grands phénomènes : la nucléation et la croissance cristalline (Figure 2.3). La morphologie et la microstructure du dépôt dépendent alors principalement de la compétition entre ces deux phénomènes mais aussi des phénomènes de coalescence. Lorsque la surface de la cathode présente des défauts, des marches et des coins, la nucléation des germes s'effectue au niveau de ces derniers [Watanabe 2004].

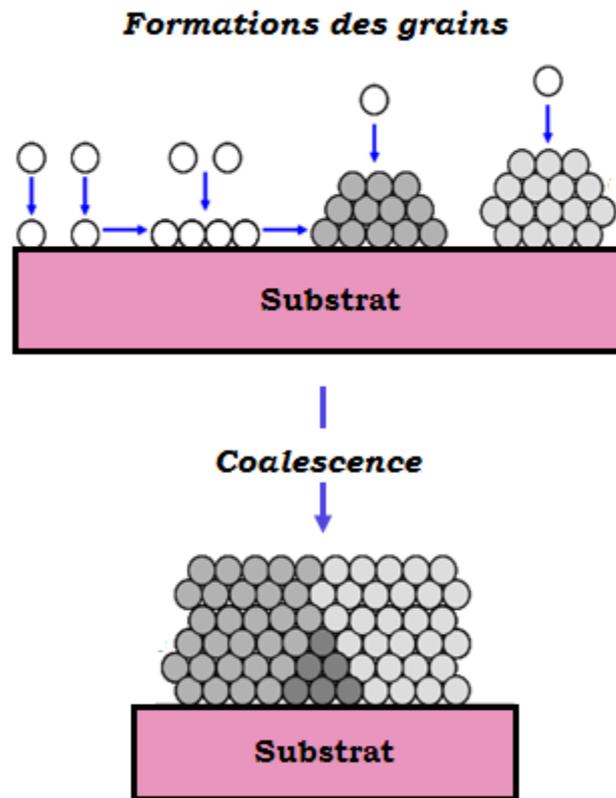


Figure 2.3 : Processus de nucléation/croissance et coalescence des grains.

2.1.1.1. Nucléation

La nucléation est la première étape au cours de la formation des dépôts qui débute lors du transfert de charge. Les espèces électroactives qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatoms puis se regroupent en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt se forment par ajout d'adatoms ou d'autres germes au niveau des défauts existants à la surface du substrat afin d'atteindre une taille critique. Les adatoms (ou adions) sont des entités non stables, c'est pourquoi ils diffusent à la surface pour former des clusters.

La forme des germes est déterminée par l'agencement le plus énergétiquement favorable caractérisé par deux paramètres :

- Transfert des atomes à la surface,
- Energie nécessaire à la création de la surface des germes.

Les germes qui permettent la formation de nouvelles couches cristallines apparaissent à partir des adatoms qui ne diffusent pas vers une couche en croissance. Cela entraîne donc la formation de nouveaux germes.

2.1.1.2. Croissance cristalline

Les cristaux existants grossissent par addition de nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline, c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis qui prolongent le cristal initial.

Si la vitesse de grossissement des germes est supérieure à leur vitesse de formation, le dépôt se fait sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par agglomération de petits cristaux. La surtension importante constatée lors des dépôts s'explique grâce à la théorie du blocage des centres actifs, selon laquelle les atomes d'hydrogène qui se forment simultanément avec la formation des dépôts se fixent sur ces centres, les bloquent et les rendent inaccessibles aux atomes métalliques. De ce fait, ces derniers migrent vers d'autres points de la cathode [Lacourcelle 1976].

2.1.2. Codéposition

2.1.2.1. Principe de la codéposition

La codéposition est principalement appliquée pour la déposition des alliages ou de films polyphasés et ne nécessite qu'une étape unique de déposition dans un seul électrolyte contenant tous les ions métalliques d'intérêt. Elle repose sur la déposition simultanée de deux cations métalliques contenus dans l'électrolyte (A^{n+} et B^{n+}) par l'application d'un potentiel (ou courant électrique). Pour ce faire, le potentiel du substrat doit être inférieur aux potentiels de réduction des deux métaux A et B.

Pour que la co-électrodéposition soit facile à réaliser et à contrôler, il est important que les potentiels standards de réduction des deux métaux soient les plus proches possibles. Dans le cas contraire, les vitesses de déposition risqueraient d'être très éloignées, ce qui favoriserait la déposition préférentielle de l'un des métaux. Cependant, des solutions existent pour réduire cet effet, notamment en modifiant le rapport des sels métalliques et leur concentration [Allemand 2011].

2.1.2.2. Différents types de la codéposition

Brenner a classé la déposition des alliages en cinq groupes. Sa classification est basée sur les valeurs des potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition [Brenner 1963] :

a- Codéposition régulière

La codéposition régulière des métaux se produit, le plus souvent, dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels thermodynamiques des espèces déposées sont éloignés les uns des autres (diffusion de l'espèce la plus noble) et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [Gomez et al. 2000, Safak et al. 2006].

b- Codéposition irrégulière

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés et où les métaux forment des composés intermétalliques ou des solutions solides [Messaoudi 2014].

c- Codéposition à l'équilibre

Elle est caractérisée par un rapport identique entre les éléments métalliques dans la phase solide et dans l'électrolyte. Ceci est seulement possible par l'application de très petits courants d'électrolyse qui n'éloignent pas le système de son état d'équilibre.

d- Codéposition anormale

Ce type de codéposition est rare et est lié, dans la plupart des cas, à la codéposition d'un élément du groupe du fer (Fe, Co et Ni). Dans le cas de la codéposition anormale, l'élément le moins noble est déposé de façon préférentielle et la concentration de ce métal dans l'alliage est alors plus élevée que dans la solution d'électrolyte. C'est le cas, de l'électrodéposition des alliages Fe-Ni, Zn-Co, Fe-Co, Co-Ni, etc.

e- Codéposition induite

Elle a lieu pour certains métaux qui ne peuvent normalement pas être déposés seuls en solution aqueuse. A titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer

facilement en présence d'un métal du groupe de fer (Fe, Co et Ni) [Gomez et al. 2003, Gomez et al. 2004].

2.1.3. Variables affectant un dépôt métallique par voie électrolytique

Les variables qui influent sur les dépôts électrolytiques et qui agissent, par leurs effets, sur la vitesse de formation du dépôt, sa structure et ses caractéristiques finales sont généralement les suivantes :

2.1.3.1. Composition de l'électrolyte

La composition de l'électrolyte est un paramètre particulièrement important qui influe sur la structure des dépôts. Généralement, on tend à utiliser des bains qui renferment des concentrations élevées du métal à déposer. De tels bains conduisent à des résultats plus reproductibles. Au contraire, une faible concentration entraîne une mauvaise répartition et un développement anarchique de l'édifice cristallin. On cherche généralement à avoir peu d'ions libres en solution et à disposer en même temps de beaucoup de molécules non dissociées servant de réservoir d'ions métalliques à déposer [Guettaf 2015].

2.1.3.2. Densité de courant

La densité de courant est définie comme étant le rapport de l'intensité du courant I (A) sur une unité de surface S (dm²). Avec l'augmentation de la densité de courant, un effet favorable peut être constaté au début du processus de déposition où la vitesse de formation des germes augmente sans que la vitesse de croissance de ceux-ci soit modifiée. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'augmenter la vitesse de diffusion des ions [Rousselot 1959]. Par ailleurs, la polarisation cathodique est proportionnelle à la densité du courant ce qui conduit à des grains cristallins plus fins. Cependant, si les valeurs des densités de courant sortent des limites pour lesquelles le dépôt est correct, la taille des grains ne diminue plus et le dépôt devient poreux et souvent peu adhérent [Benabdallah 1995].

2.1.3.3. Nature du substrat

En électrodéposition, la nature du substrat est un paramètre très important. Une fois choisi, il faut que l'adhérence soit la meilleure possible et pour cela, il est nécessaire d'éviter toute interposition de substances étrangères [Rochaix 1996]. Lors de l'étape de la préparation de la surface du substrat, une attaque trop importante du métal ou de l'alliage est à éviter. Le

but à atteindre est l'élimination efficace des substances étrangères qui se trouvent sur la pièce. De manière générale, on utilise des inhibiteurs de décapage qui limitent l'attaque aux composés à éliminer, l'activation des surfaces et non une dissolution exagérée de la matière qui a pour conséquences :

- La modification des côtes et une détérioration des pièces,
- La révélation des défauts dans la peau du métal (fissures, ségrégation),
- La fragilisation,
- L'apparition de nombreux résidus de décapage,
- L'enrichissement des bains en métaux dissous, donc une moindre longévité de ceux-ci.

2.1.3.4. Additifs

L'élaboration des dépôts nanocristallins, par électrodéposition en courant continu, nécessite l'utilisation de certains additifs de différentes natures, organiques ou inorganiques, afin d'améliorer les propriétés microstructurales, mécaniques et électrochimiques des dépôts. Les additifs sont généralement ajoutés en faible quantité au bain d'électrolyse, où ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de l'étape de germination et/ou de croissance. Les facteurs engendrant une augmentation du nombre de sites de germination vont contribuer à la diminution de la taille des grains [Oniciu et al. 1991]. Chaque additif a sa propre façon d'agir qui dépend fortement du milieu où il se trouve, il peut agir soit sur les cinétiques de réaction, soit par adsorption ou complexation [Franklin 1994].

La thiourée $CS(NH_2)_2$ est un additif organique très utilisée dans les bains de l'électrodéposition, notamment du cuivre. Elle peut augmenter la dureté, la résistivité et la brillance des dépôts, diminuer la rugosité et modifier la structure et la morphologie de ces derniers [Franklin 1994].

2.1.3.5. Conductibilité de l'électrolyte

L'électrolyte doit être un bon conducteur pour éviter les croissances qui tendraient à se développer en direction de l'anode. On appelle conductibilité spécifique ν ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$), l'inverse de la résistivité ρ ($\Omega \text{ cm}$).

$$\text{Par définition :} \quad \rho = R_s \times \frac{S}{L} \quad (2.5)$$

L : distance entre électrodes (cm), S : section du conducteur électrolytique (cm^2),

R_s : résistance de la solution (Ω)

$$\text{On aura donc :} \quad v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s} \times \frac{L}{S} \quad (2.6)$$

D'après la relation (2.6), on constate que la conductibilité dépend d'une part du rapport (L/S) c'est-à-dire des dimensions des électrodes et leur disposition et d'autre part de la résistance de la solution.

2.1.3.6. Température

Deux effets opposés peuvent être prévus. Si la température du bain augmente, la vitesse de diffusion des ions et la conductibilité du bain croissent aussi, cela accélère le processus de microcristallisation. Cependant, dans le même temps, 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 des cristaux. Ainsi, elle favorise la croissance des petits cristaux. Le grand intérêt d'une élévation de la température est donc d'élever les vitesses des dépôts.

2.1.3.7. Agitation

L'agitation favorise les échanges entre la partie de l'électrolyte voisine de la cathode et le sein de la solution ce qui facilite la diffusion des ions et s'oppose donc à l'épuisement de la couche de diffusion. Elle permet d'accroître les densités de courant. En outre, lors de l'électrolyse, l'agitation provoque le départ des bulles de gaz qui se forment éventuellement sur le dépôt en cours d'élaboration et qui sont une source de piqûres. Elle favorise néanmoins, dans certains cas, la mise en suspension de particules solides qui sédimentent sur la pièce en créant des surfaces rugueuses. Donc, il est très important de savoir quels sont le type (faible, moyen ou fort) et le mode d'agitation qu'il faut utiliser pour, d'une part faciliter la diffusion des ions et d'autre part, éviter la mise en suspension des particules solides déjà sédimentées.

On distingue deux modes principaux d'agitation :

- Agitation des pièces : où la barre cathodique possède un mouvement de va-et-vient,
- Agitation de l'électrolyte : elle peut se faire soit par l'air comprimé, soit par circulation du bain ou par des turbines [Lacourcelle 1976].

2.1.3.8. pH du bain

Les ions hydrogène jouent un rôle important lors de l'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important et le rendement du courant diminue. Il a été établi que la polarisation augmente avec la diminution du pH et qu'aux faibles valeurs du pH, la structure est plus fine. Ceci a été expliqué par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface de l'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement du courant est petit. Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement du courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts. La formation du gaz d'hydrogène, peut entraîner des conséquences néfastes [Lacourcelle 1989].

2.2. Techniques de caractérisation des couches

2.2.1. Spectromètre d'Émission Optique Couplé à Plasma Inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission optique couplée à plasma inductif (ICP-OES) est une méthode physique d'analyse chimique permettant la détermination simultanée de nombreux éléments. Elle a une sensibilité, en général, supérieure à la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme. Elle consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude.

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide) et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux du gaz plasmagène. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma ; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène. Un schéma du système ICP est illustré sur la figure 2.4.

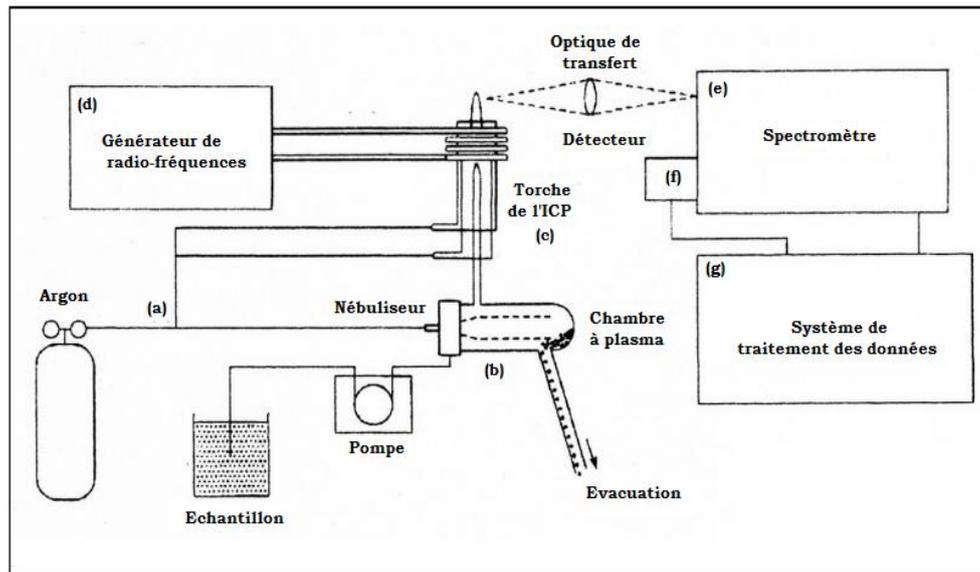


Figure 2.4 : Schéma d'un système ICP.

Les résultats de l'analyse chimique des couches minces élaborées par électrodéposition en fonction de la teneur en cobalt dans le bain ont été déterminés en utilisant un appareil *PerkinElmer, Optima 7000 DV*, de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) de Constantine, Algérie.

2.2.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante pour l'observation morphologique. Elle permet l'obtention des images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires (réémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, etc.). L'ensemble des radiations qui peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon sont illustrées sur la figure 2.5. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi. En principe, un microscope électronique à balayage possède trois détecteurs : un pour détecter les électrons

secondaires, un pour détecter les électrons rétro-diffusés et un pour la détection des photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre.

L'évolution de la morphologie des couches minces élaborées par électrodéposition a été suivie par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil *SEM, Jeol-6700 F*, de l'Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (*IPCMS*), France. L'observation des couches nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie (forme et taille) et la distribution des particules.

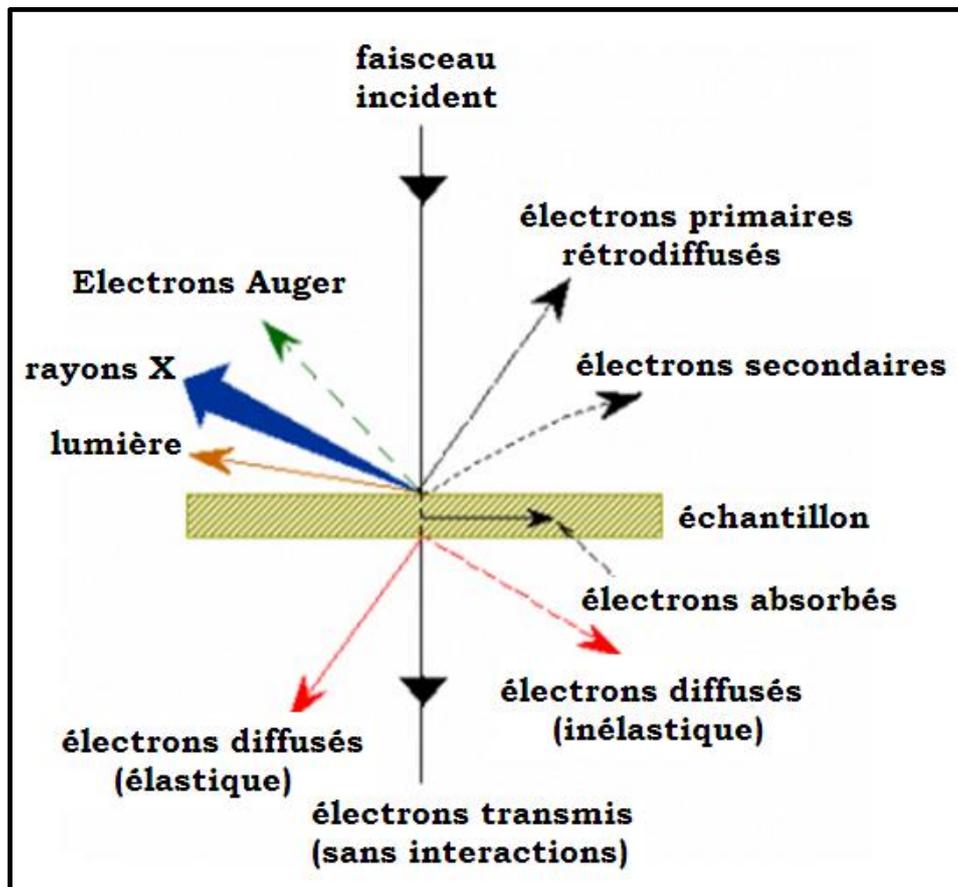


Figure 2.5 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

2.2.3. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX)

Le MEB utilisé dans ce travail est équipé d'un système de microanalyse aux rayons X (EDX) ce qui permet de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface examinée des couches minces obtenues par électrodéposition. Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du

microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensités variables, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence dans la couche étudiée.

2.2.4. Diffraction des rayons X (DRX)

L'évolution structurale (paramètres de maille, phases en présence) et microstructurale (taille moyenne des cristallites, microdéformations, etc.), en fonction de la teneur en Co dans le bain et aussi en fonction de la densité du courant, des couches minces électrodéposées a été caractérisée par DRX.

Le phénomène de la DRX résulte de l'interaction d'un faisceau de rayons-X et d'une substance ordonnée. Ce phénomène génère des faisceaux diffractés dont les directions sont régies par la loi de *Bragg* (équation 2.7, figure 2.6) et dont les intensités dépendent de la position des atomes dans la maille cristalline. L'analyse mathématique des intensités diffractées nous permet de reconstituer la molécule et de déterminer sa position et son orientation dans la maille [*Georges 1996*].

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction obéit à la relation de *Bragg* (figure 2.6) :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda \quad (2.7)$$

Où : λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

θ_{hkl} est la position angulaire des raies de diffraction.

De la connaissance des angles de diffraction θ_{hkl} , on déduit ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} et on peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié.

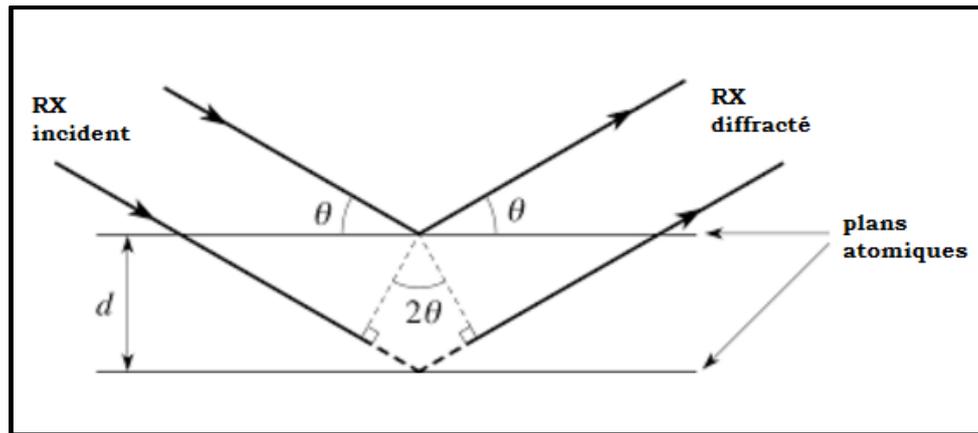


Figure 2.6 : Principe du phénomène de diffraction des rayons X (Loi de Bragg).

2.2.4.1. Affinement des diffractogrammes X par la méthode de Rietveld

L'affinement structural des spectres de DRX a été réalisé au moyen de la méthode de Rietveld à l'aide du programme MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) version 2.33, écrit en Java et basé sur la méthode de Rietveld. Le programme constitue actuellement une procédure puissante et efficace pour l'analyse des diagrammes de DRX ou des neutrons par les poudres lorsque la structure cristallisée de l'échantillon ou des phases présentes est connue au moins approximativement. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques des matériaux étudiés.

Quelques caractéristiques propres à cette méthode sont l'utilisation du signal de bruit de fond, la séparation des pics qui se chevauchent ainsi que l'utilisation des données obtenues pour les petits comme les grands angles. Il est possible de simuler un diagramme de diffraction complet si le groupe d'espace et la nature des atomes sont connus.

Le principe de la méthode de Rietveld consiste donc à calculer le diagramme de diffraction à partir d'un modèle structuré et ensuite tenter de minimiser la différence avec le diagramme réel en utilisant la méthode des moindres carrés. Pour ce faire, la nature des différentes phases d'intérêt doit être connue [Jenkins et al. 1996].

Dans un affinement de Rietveld, les intensités des pics de diffraction sont affinées en faisant varier légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique.

Les taux d'occupation seront toujours de 1 si l'atome est toujours à sa place dans chaque maille de la structure cristalline, en milieu naturel, il arrive souvent qu'un atome abondant, de nature similaire remplace occasionnellement certains autres atomes donnant ainsi un taux d'occupation inférieur à 1. Les facteurs d'agitation thermique représentent le mouvement des atomes par rapport à leur position moyenne en raison de la variation de la température. Il convient de considérer cette valeur lors des expériences réalisées à hautes températures [Guinebretière 2006].

2.2.4.2. Aspects mathématiques de la méthode de Rietveld

Le diagramme de diffraction des poudres doit exister sous une forme numérisée afin de comprendre le concept de façon numérique. En d'autres termes, pour chaque incrément i de pas du diagramme, une mesure de l'intensité y_i lui est associée. L'incrément i dépend de la méthode utilisée. Il peut s'agir soit de la valeur 2θ , soit d'un paramètre énergétique tel que la vitesse, soit encore la longueur d'onde λ pour des mesures de diffraction par rayons X enregistrées par dispersion d'énergie. Le nombre de pas qui est généralement mesuré est de l'ordre de quelques milliers. La méthode de Rietveld est indépendante du type de mesure. Seul le prétraitement des données variera selon qu'il s'agisse de données angulaires ou énergétiques.

Le programme d'affinement consiste donc à minimiser la fonction M ou résidu donnée par :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.8)$$

Où : y_i et y_{ci} sont, respectivement, les valeurs des intensités mesurée et calculée au point i , $w_i = 1/y_i$ est un coefficient dépendant du taux de comptage, c'est le poids associé à l'intensité y_i .

Le diagramme de diffraction par poudre peut être considéré comme un ensemble de profils d'intensités individuelles, chacune d'elles avec son maximum, sa position, sa largeur, la forme du pic qui diminue graduellement en s'éloignant du maximum, sa surface qui est proportionnelle à l'intensité de Bragg.

La figure 2.7 illustre un affinement par la méthode de Rietveld d'un diagramme de poudre par le logiciel MAUD.

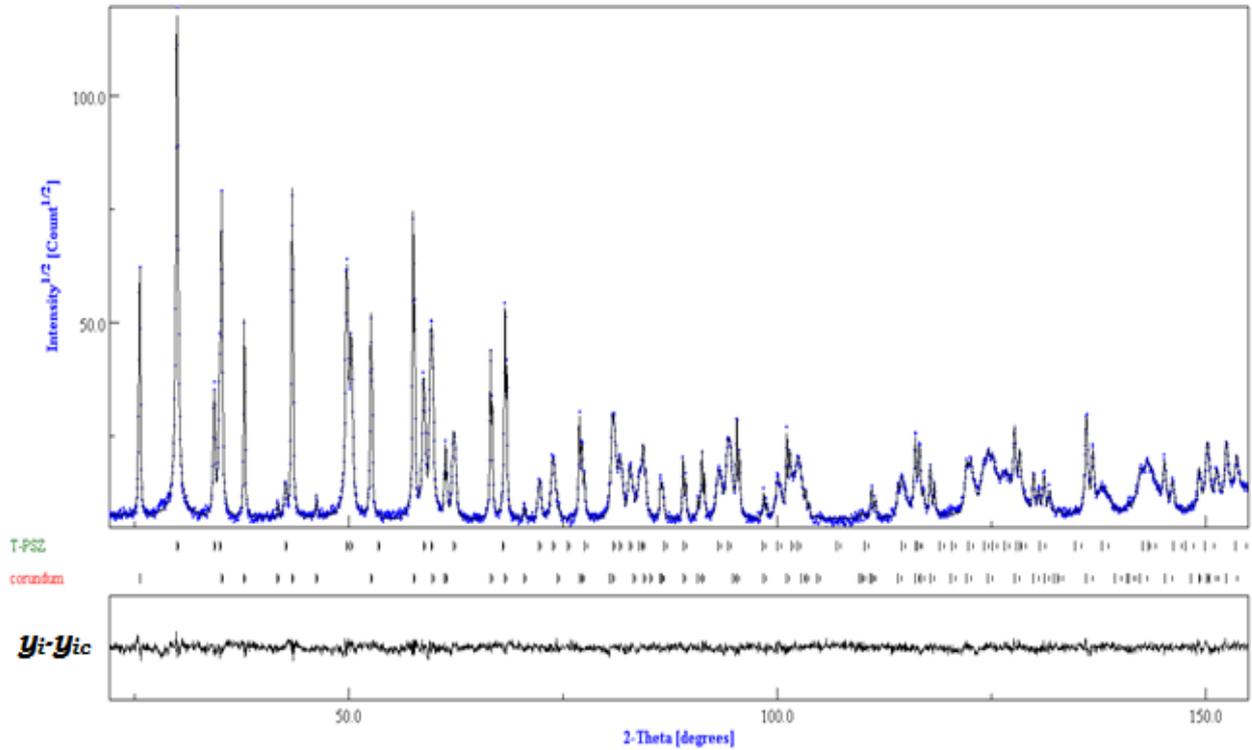


Figure 2.7 : Exemple d'un affinement Rietveld par le logiciel MAUD.
(Points : diagramme expérimental, ligne : profil calculé; $(y_i - y_{ic})$: courbe différence).

Il est important de noter ici que la méthode de Rietveld n'impose aucune condition préalable sur l'attribution d'une intensité observée à une intensité de Bragg particulière. Elle n'impose également aucune condition sur le chevauchement des intensités de Bragg. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu au préalable afin que l'affinement puisse se dérouler. Il faut signaler aussi que la méthode de Rietveld se rapporte uniquement à l'affinement du modèle de structure mais pas à la résolution ou plus précisément à l'établissement du modèle de structure.

En général, plusieurs pics de Bragg contribuent à la mesure de l'intensité y_i observée à un point arbitraire i du diagramme. Les intensités y_{ci} calculées se composent des contributions des valeurs de $|F_K|^2$ du modèle du facteur de structure et s'obtiennent par sommation des contributions des réflexions voisines (à l'intérieur d'un domaine à spécifier) auquel s'ajoute la contribution du bruit de fond. L'expression de l'intensité du profil calculée sera la suivante :

$$y_{ci} = s \sum_k L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.9)$$

Où : s est le facteur d'échelle, \mathbf{K} représente les indices de Miller h , k et l de la réflexion de Bragg, L_K comprend les facteurs de Lorentz, de polarisation et de multiplicité, ϕ est une fonction

de profil, P_K exprime l'orientation préférentielle, A est le facteur d'absorption, F_K est le facteur de structure pour la réflexion de Bragg K , y_{bi} représente le bruit de fond au point i , θ_i est l'angle d'incidence au point i et θ_K est l'angle de Bragg pour le plan hkl .

Le facteur d'absorption A dépend en général de la géométrie de l'instrument. Cependant, pour la plupart des diffractomètres à rayons X utilisés, équipés d'un échantillon qui se déplace tout en demeurant normal au vecteur de diffraction, ce facteur est constant. Il varie pour d'autres géométries.

L'affinement consiste donc en la minimisation de l'équation (2.8) en utilisant (2.9). Par l'intermédiaire des équations normales, on obtient la matrice normale et finalement les variations à apporter à chaque paramètre affiné dans le modèle. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'un modèle satisfaisant soit obtenu. Comme il s'agit de l'optimisation d'un système non-linéaire, de nombreuses précautions doivent être prises afin d'éviter de tomber dans des minima secondaires, par exemple, la vérification des données physiques obtenues d'un affinement sont un bon indice quant à la validité du résultat obtenu, l'augmentation du nombre d'affinement permet aussi de confirmer la convergence.

Outre les paramètres liés à la position des atomes. La méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit par exemple du bruit de fond, des paramètres du réseau, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, les aberrations liées à l'échantillon pour ne citer que quelques exemples. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et par l'intermédiaire des facteurs d'échelle, obtenir des indications précises d'analyse quantitative. Le tableau 2.1 résume l'ensemble des paramètres que l'on peut affiner simultanément dans une analyse.

Tableau 2.1 : Liste des paramètres qui peuvent être affinés.

Pour chaque phase présente
<ul style="list-style-type: none"> • x_j, y_j, z_j, B_j, N_j <p>(x_j, y_j, z_j, sont les coordonnées atomiques des atomes j de la maille, B_j, est un paramètre de déplacement isotrope, N_j indique le taux d'occupation du site).</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Facteur d'échelle
<ul style="list-style-type: none"> • Paramètre caractérisant la largeur des profils
<ul style="list-style-type: none"> • Constantes du réseau
<ul style="list-style-type: none"> • Facteur thermique global
<ul style="list-style-type: none"> • Facteurs individuels des déplacements anisotropes
<ul style="list-style-type: none"> • Orientation préférentielle
<ul style="list-style-type: none"> • Dimension des cristallites
<ul style="list-style-type: none"> • Extinction
Facteurs globaux
<ul style="list-style-type: none"> ○ Origine de 2θ
<ul style="list-style-type: none"> ○ Profil de l'instrument
<ul style="list-style-type: none"> ○ Bruit de fond
<ul style="list-style-type: none"> ○ Longueur d'onde
<ul style="list-style-type: none"> ○ Absorption

2.2.4.3. Profil des raies de diffraction

La fonction de profil des pics de diffraction, $h(2\theta)$, représente la distribution de l'intensité diffractée autour de la position de Bragg 2θ . Elle est décrite par un ensemble de paramètres de forme de la raie. Cette dernière dépend de la nature de l'échantillon étudié et de la résolution du diffractomètre de poudre utilisé. Ainsi, la fonction de profil expérimental est définie par le produit de deux fonctions :

$$h(2\theta) = f(2\theta) \otimes g(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(2\theta') g(2\theta - 2\theta') d(2\theta') \quad (2.10)$$

La fonction $g(2\theta)$ représente la contribution de la résolution instrumentale du diffractomètre et $f(2\theta)$ est liée à l'état microstructural de l'échantillon.

a- Contribution instrumentale

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale :

- La divergence du faisceau et la dispersion en longueur d'onde de la source,
- La mosaïcité du monochromateur, la largeur des fentes, la mauvaise planéité de l'échantillon,
- Le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l'air et l'environnement de l'échantillon.
- L'élargissement angulaire des raies dû à l'instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de *Gaglioti et al.*

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (2.11)$$

H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ [*Gaglioti et al.* 1958].

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dont les allures sont représentées sur la figure 2.8.

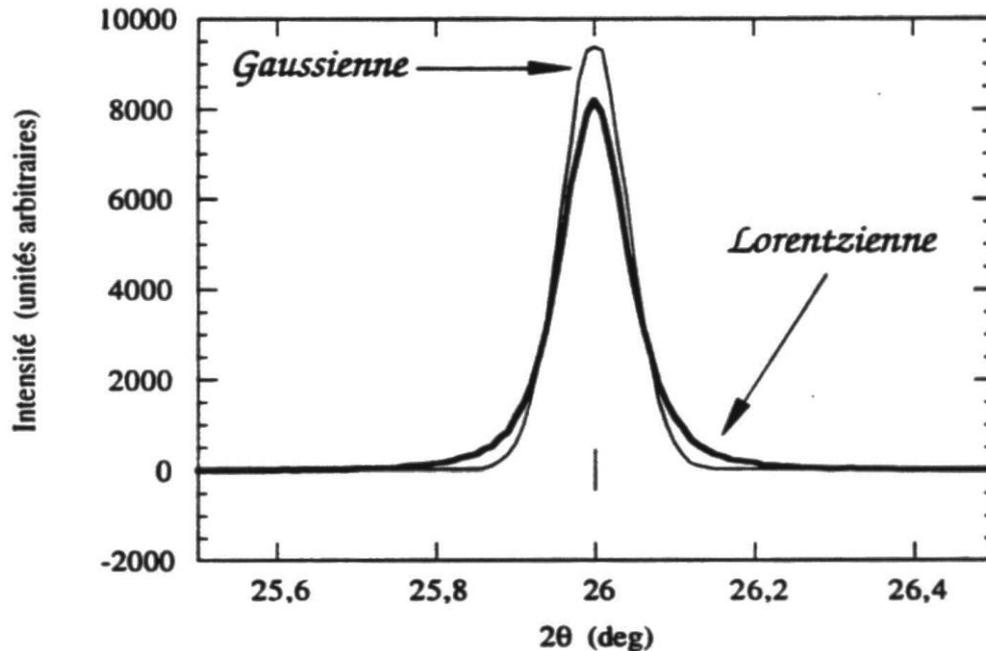


Figure 2.8 : Comparaison des profils gaussien et lorentzien.

C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [Young et al. 1982, Hastings et al. 1984] (tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Expressions mathématiques de quelques fonctions de profil.

Fonction	Expression mathématique
Gaussienne	$G(2\theta) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4 \ln 2 (2\theta - 2\theta_{hkl})^2}{H^2}} \quad (2.12)$
Lorentzienne	$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{\left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta - 2\theta_{hkl})^2\right)} \quad (2.13)$
Voigt normalisée	$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta} \operatorname{Re} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} 2\theta - 2\theta_{hkl} + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\} \quad (2.14)$

Où : *erf* est la fonction erreur complexe :

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.15)$$

Re : représente la partie réelle de l'expression $\left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |2\theta - 2\theta_{hkl}| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right\}$

β_L et β_G sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée Pseudo-Voigt [Hastings et al. 1984], qui représente la moyenne pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne, soit :

$$\Omega(2\theta) = \eta L(2\theta, H) + (1 - \eta) G(2\theta, H) \quad (2.16)$$

η : indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

b- Contribution de l'échantillon

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

- **La taille des cristallites**

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour des petites cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. L'élargissement lié à la taille des cristallites s'exprime à partir de la formule de Scherrer qui lie la largeur intégrale β à la taille D des domaines diffractant dans la direction du vecteur de diffusion :

$$\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1 \quad (2.17)$$

Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta)$ pour la détermination de la taille des domaines cohérents [Bertaut 1949].

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.18)$$

Avec :

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y(2\theta) d(2\theta)}{y_{max}} \quad (2.19)$$

Cependant, pour un profil gaussien ou lorentzien, la relation entre β et $\Delta(2\theta)$ est plus simple :

Profil gaussien :

$$\Delta(2\theta)_G = 2\beta_G \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad (2.20)$$

Profil lorentzien :

$$\Delta(2\theta)_L = \beta_L \frac{2}{\pi} \quad (2.21)$$

- **Les microdéformations**

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion Δd des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque, qui est d'autant plus important que la tache est située loin de l'origine du réseau réciproque.

On a alors :

$$\Delta(2\theta)_{contrainte} = 2\varepsilon \tan \theta \quad (2.22)$$

Où ε : représente la déformation du réseau cristallin.

2.2.4.4. Facteurs de fiabilité

Pour rendre compte de la progression et de la qualité de l'affinement et évaluer l'affinement, différents facteurs de fiabilité sont disponibles dans le programme et permettent de connaître l'accord entre le diagramme de diffraction expérimental et le diagramme de diffraction calculé. Ces facteurs de fiabilité peuvent être classés en deux catégories :

- Ceux qui font intervenir les intensités de chaque point de mesure (calculés pour chaque type d'affinement),
- Ceux qui font intervenir les intensités intégrées des réflexions de Bragg (calculés uniquement pour les affinements des modèles structuraux).

Les facteurs de fiabilité qui dépendent de l'intensité en chaque point de mesure sont révélateurs de l'écart entre le diagramme expérimental et calculé, pour tous les points du diagramme affiné. Les deux principaux sont le facteur de profil R_p et le facteur de profil pondéré R_{wp} , dont les expressions sont les suivantes :

$$R_p = \frac{\sum(y_i - y_{ci})}{y_i} \quad (2.23)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

Le facteur d'erreur statistique est :

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum w_i y_i^2}} \quad (2.25)$$

Où : $N-P+C$ est le nombre de degrés de liberté (N est le nombre de points du diagramme, P est le nombre de paramètres affinés et C est le nombre de contraintes appliquées sur les paramètres affinés). Cependant l'erreur statistique n'est pas en rapport avec l'erreur sur le modèle structural et des valeurs élevées sont couramment observées.

Le résidu χ^2 « *goodness of fit* » devrait tendre vers 1 pour un affinement réussi. Il est donné par :

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{N-P+C} \quad (2.26)$$

Les diagrammes de DRX des couches minces élaborées par électrodéposition en fonction de la teneur en cobalt dans le bain ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre *PANalytical : XPERT-PRO* du Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Boumerdès, Algérie, dont la vitesse de balayage est de 0.028086 °/s et les spectres de DRX ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre en utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, avec un pas de 0.0167113 °. Par ailleurs, les diffractogrammes obtenues sur des couches minces élaborées par électrodéposition en variant la densité de courant ont été enregistrés sur un diffractomètre *Bruker D8* de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), France, dans la géométrie *Bragg-Brentano* (θ - 2θ) avec un pas de 0,02 ° en utilisant le rayonnement Cu- $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_{Cu} = 0.154056 \text{ nm}$.

2.2.5. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage : *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet l'étude des transitions physiques et chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau. Elle permet de déterminer les enthalpies des phénomènes thermiques tels que les changements d'état physique ou les réactions chimiques, en mesurant le flux de chaleur différentielle nécessaire pour maintenir l'échantillon du matériau et une référence inerte à la même température.

Par cette méthode, la température d'un échantillon est mesurée et est comparée avec la température d'une référence qui ne manifeste aucune transformation dans l'intervalle de températures choisies. L'analyse de la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence nous donne des indices sur les transformations qui ont lieu avec absorption ou dégagement de chaleur telles que les transitions : ordre-désordre, magnétiques, cristallographiques (réaction de mise en ordre, changements de phases, recristallisation).

La DSC est une technique qui permet de déterminer les variations du flux de chaleur perdu ou absorbé par l'échantillon à la suite de l'augmentation de la température sous atmosphère contrôlée. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation du matériau étudié est accompagnée d'un échange de chaleur. La DSC permet alors de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée. Le principe de la DSC consiste à chauffer l'échantillon dans un four doté d'un dispositif régulateur permettant une élévation de la température à vitesse constante. Le four

contient deux récipients : le récipient témoin pour l'échantillon et le récipient de référence qui contient une capsule en aluminium qui compense la masse de l'échantillon.

Chaque récipient contient un thermocouple en platine relié à un ordinateur qui calcule la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence et les convertit en flux d'énergie.

Les mesures réalisées, dans ce travail, ont été faites en utilisant un analyseur du type *SETARAM DSC*, au Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université 8 Mai 1945 Guelma, (Figure 2.9) équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un traceur qui permet la détermination des températures de transformation de phases, dans un domaine de températures variant entre 25 et 1000 °C. La vitesse de chauffage a été réglée à 10 °C/min. Les creusets utilisés sont en platine. Le calorimètre fonctionne sous atmosphère d'azote avec un logiciel donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil.



Figure 2.9 : L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle à balayage utilisé (DSC *SETARAM LABSYS evo*).

2.3. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de la méthode de l'électrodéposition, utilisée pour l'élaboration des couches minces Co-Ni, en effectuant une synthèse bibliographique sur les mécanismes de formation des dépôts électrolytiques, la codéposition et les effets des différents paramètres affectant un dépôt métallique. Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des couches élaborées (ICP-OES, MEB-EDX, DRX et DSC) ont été également présentées.

Chapitre 3

ETUDE DE L'EFFET DE LA DENSITE DE COURANT SUR LES COUCHES MINCES Co-Ni

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet de la densité de courant sur la morphologie, la composition chimique ainsi que la structure et la microstructure des couches Co-Ni électrodéposées. Nous commençons par la présentation des conditions opératoires utilisées pour l'électrodéposition des couches. Ensuite, nous présentons les résultats de la caractérisation morphologique par MEB, l'analyse chimique par EDX et les changements de la structure et de la microstructure par DRX. Les résultats de l'analyse approfondie des profils des pics de DRX en utilisant le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld seront discutés en fonction de la densité du courant appliquée.

3.1. Procédure expérimentale

3.1.1. Cellule électrochimique

Il s'agit d'un montage à deux électrodes contenant l'électrolyte étudié (Fig. 3.1). Les couches minces Co-Ni sont préparées, dans un bain chlorure sulfate où la teneur en Co est fixée à 80 %, en appliquant différentes densités de courant ($d = 1, 2, 3, 4 \text{ A/dm}^2$). La cathode (électrode de travail) et l'anode (électrode auxiliaire) sont plongées dans le bain et sont respectivement reliées aux bornes négative et positive d'une source de courant électrique.

La teneur en Co, fixée à 80 % dans le bain, assure une teneur importante du Co dans les dépôts du fait que cette dernière augmente graduellement avec l'augmentation de la concentration du Co^{2+} dans le bain [Xuewu *et al.* 2014]. Il faut noter qu'une forte teneur en Co dans les dépôts Co-Ni affecte, de manière considérable, leurs propriétés mécaniques [Lokhande 2014]. Ainsi, il a été montré que les alliages Co-Ni riches en Co possèdent une grande résistance à l'usure et à la friction grâce à la structure cristalline HCP [Golodnitsky *et al.* 1998, Wang *et al.* 2005].

3.1.1.1. Cathode

L'électrode de travail qui sert comme support des dépôts élaborés est une feuille de cuivre très mince, de 3.5 cm² de surface et collée sur une plaque en verre pour maintenir sa position d'équilibre dans le bain. Le choix du substrat en cuivre est justifié par son faible coût et son usinage facile.

3.1.1.2. Anode

Une tige en graphite pur de forme cylindrique a été utilisée comme anode, à cause de sa propriété inattaquable. Cette anode est choisie parce que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail. En effet, lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces engendrant des réactions parasites. A l'interface de cette électrode, siègent les réactions d'oxydation mises en jeu. L'anode assure le passage du courant électrique engendré par les réactions qui ont lieu à la cathode, c'est pourquoi elle est généralement de plus grande taille facilitant le transport du courant électrique dans le circuit. Un système de fixation a été installé permettant de maintenir les deux électrodes parallèles entre elles et de contrôler correctement la distance qui les sépare dans l'électrolyte (distance de l'ordre de 1.2 cm) afin d'assurer une bonne répartition des lignes de courant et favoriser la formation de couches uniformes.



Figure 3.1 : Montage expérimental de la cellule électrochimique utilisée.

3.1.2. Préparation de l'état de surface des électrodes

Les substrats utilisés comme cathodes ne subissent aucun traitement du fait qu'ils sont en cuivre pur et ne contiennent pas d'impuretés sur leurs surfaces. Tandis que la tige de graphite utilisée comme anode subit, après chaque utilisation, les traitements suivants :

- Polissage progressif à l'aide de papiers abrasifs de granulométries de 800, 1000 et 2000 successivement,
- Rinçage à l'eau distillée,
- Séchage à l'aide d'un sèche-cheveux,
- Trempage dans un bain d'acétone plongé dans un bain ultrasonique pendant 2 minutes,
- Séchage dans une étuve à 70 °C pendant 30 minutes.

3.1.3. Electrolyte

L'élaboration des couches minces Co-Ni a été effectuée en milieu acide dans un bain chlorure-sulfate contenant les réactifs suivants :

- Cobalt (II) chlorure hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %),
- Nickel (II) Sulfate hexahydraté ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %),
- Acide borique (H_3BO_3 , 98 %) d'une concentration de 0.5 mol/l,
- Thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 99 %) d'une concentration de 0.015 mol/l,
- Eau distillée.
- La température du bain a été maintenue constante à 25 °C.

Le tableau 3.1 récapitule tous les réactifs utilisés au cours de l'élaboration des différentes couches minces et leurs rôles dans le bain. Les conditions d'élaboration des couches sont regroupées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés pour l'élaboration des couches minces Co-Ni et leurs rôles.

Réactif	Formule	Apparence	Rôle
<i>Cobalt (II) chlorure hexahydraté (98 %)</i>	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solide sous forme de cristaux rose rouge inodore	Générer les ions Co^{2+} dans le bain
<i>Nickel (II) Sulfate hexahydraté (99 %)</i>	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Solide sous forme de cristaux bleu inodore	Générer les ions Ni^{2+} dans le bain
<i>Acide borique (98 %)</i>	H_3BO_3 , 98 %	Solide poudreux ou en cristaux blanc inodore	Tamponner le pH du bain
<i>Thiourée (99 %)</i>	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Solide cristallin blanc, inodore	agent de raffinement

Tableau 3.2 : Conditions d'élaboration des couches minces Co-Ni.

Echantillons	Densité de courant (A/dm ²)	Conditions opératoires
<i>Echantillon 1</i>	1	Teneur en Co dans le bain (80 %)
<i>Echantillon 2</i>	2	Teneur en Ni dans le bain (20 %)
<i>Echantillon 3</i>	3	Temps : 30 minutes
<i>Echantillon 4</i>	4	pH = 3.65
		Température : 25°C

3.2. Caractérisation des échantillons

3.2.1. Composition chimique

Les spectres EDX des couches minces Co-Ni obtenues en appliquant différentes densités de courant sont représentés sur la figure 3.2. Les pics caractéristiques des atomes de Co et de Ni sont présents dans tous les spectres. Ceci confirme la réduction électrochimique des ions Co²⁺ et Ni²⁺ et la déposition des atomes correspondants sur le substrat en Cu. Les spectres montrent aussi la présence des pics de soufre (S) avec de faibles pourcentages atomiques et l'apparition des traces de carbone (C) et d'oxygène (O). La présence de l'oxygène est simplement expliquée par le fait que toutes les expériences ont été effectuées à l'air libre. L'incorporation des atomes de S et de C dans les dépôts peut être liée à l'addition de la thiourée (CH₄N₂S) dans le bain. En fait, la présence de S et de C dans des dépôts de Ni préparés à partir de bains contenant de la thiourée ont été prouvées par des techniques de radio traceurs où le contenu en S est plus élevé que celui du C [Renner *et al.* 2002]. La contamination par le soufre peut avoir un effet bénéfique ou néfaste sur les propriétés des dépôts. En effet, dans une étude de Rofagha *et al.*, il a été trouvé que le soufre, même présent en petite quantité, pourrait avoir un effet significatif sur la stabilité du film passif lors des études en corrosion [Rofagha *et al.* 1991]. D'autre part, le soufre incorporé au revêtement peut induire un phénomène de superplasticité des couches électrodéposées en promouvant le glissement aux joints de grains [McFadden *et al.* 2005].

La figure 3.3 représente les variations de la composition chimique des couches minces déposées en fonction de la densité du courant. On constate clairement que le Co est l'élément majoritaire dans tous les dépôts élaborés. De plus, il est remarqué que le contenu du Co dans les dépôts est légèrement supérieur à celui du bain avec des valeurs de l'ordre de 81.5 at. %, 82.9 at. % et 83.3 at. % pour les densités de courant d = 1, 2 et 3 A/dm² respectivement. Toutefois, le contenu du Ni dans les dépôts est inférieur à celui du bain avec des valeurs de

l'ordre de (13.2 at. %, 11.8 at. % et 11.63 at. % pour $d = 1, 2$ et 3 A/dm^2 respectivement). Ce résultat est expliqué par les effets concomitants de la réduction rapide des ions Co^{2+} et d'une vitesse de réduction lente des ions Ni^{2+} à la surface de l'électrode dans les conditions opératoires que nous avons utilisées. On peut ainsi affirmer que le Co est préférentiellement déposé au dépens du Ni. Ce comportement est en accord avec le phénomène de la codéposition anormale généralement rencontré dans les alliages Co-Ni traduisant ainsi la déposition préférentielle du métal le moins noble [Brenner 1963]. En effet, comme le Co possède un potentiel de réduction (-0.27 V) inférieur à celui du Ni (-0.25 V), un comportement d'électrodéposition légèrement anormal peut se produire.

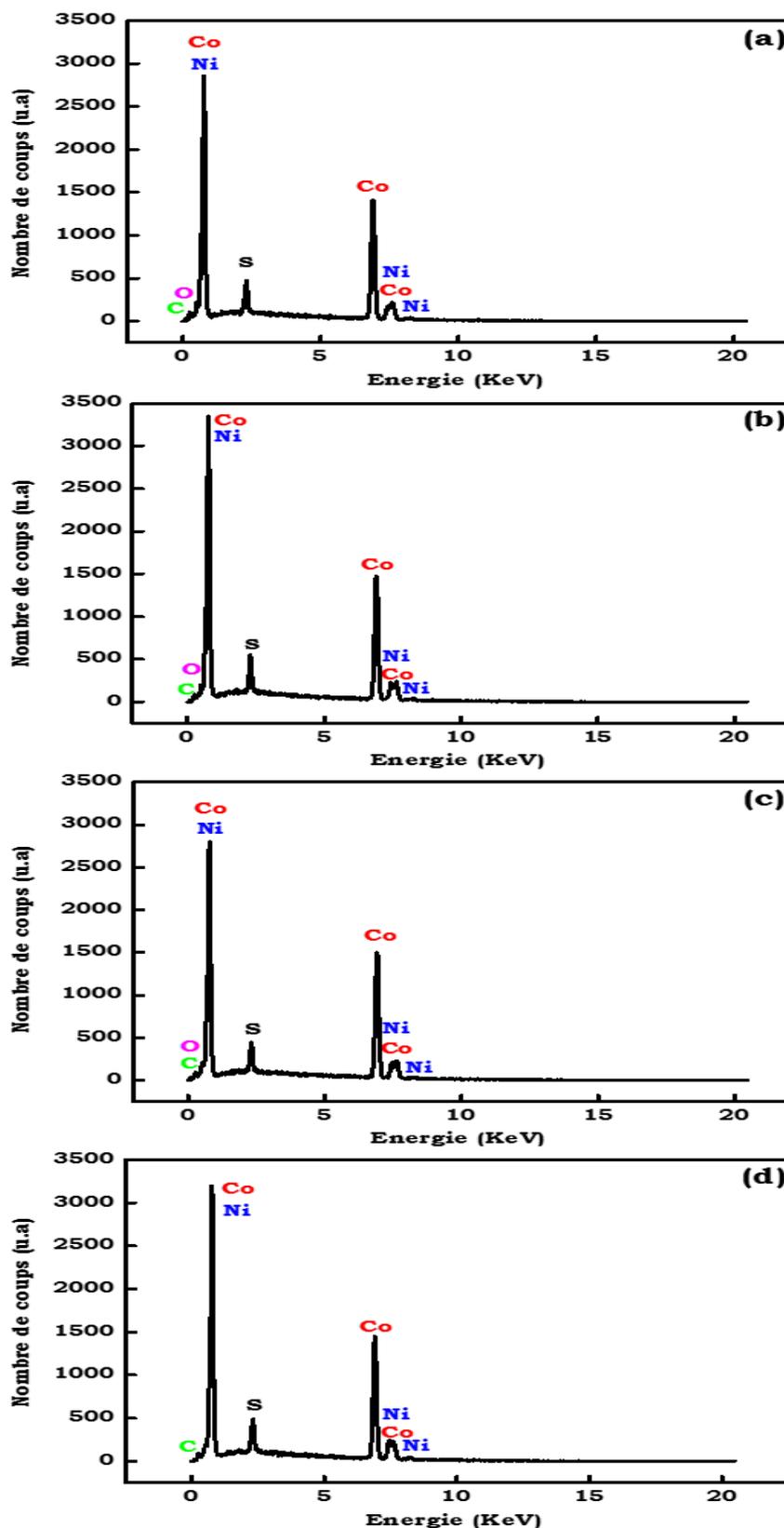


Figure 3.2 : Analyse chimique EDX des couches minces Co-Ni préparées à différentes densités de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$.

La codéposition anormale du Co est un phénomène bien connu dans l'électrodéposition des couches minces Co-Ni. Ainsi, selon une étude réalisée par *Hansal et al.*, les résultats obtenus ont révélé que l'électrodéposition des couches minces Co-Ni s'effectue avec une codéposition anormale du Co. Il a été établi que le groupement Co(OH)^+ s'adsorbe plus facilement que le groupement Ni(OH)^+ [*Hansal et al. 2006*]. De plus, il a été trouvé que dans un bain au sulfamate de Ni, la quantité de Co incorporée était plus faible que celle trouvée dans le cas des autres bains (Watts, Chlorure). Il a été également prouvé que la concentration en Co dans le dépôt était dépendante de la densité du courant imposée. Ainsi, il a été observé que la teneur en Co dans le dépôt augmente avec la diminution de la densité de courant [*Hansal et al. 2006, Tury et al. 2007*].

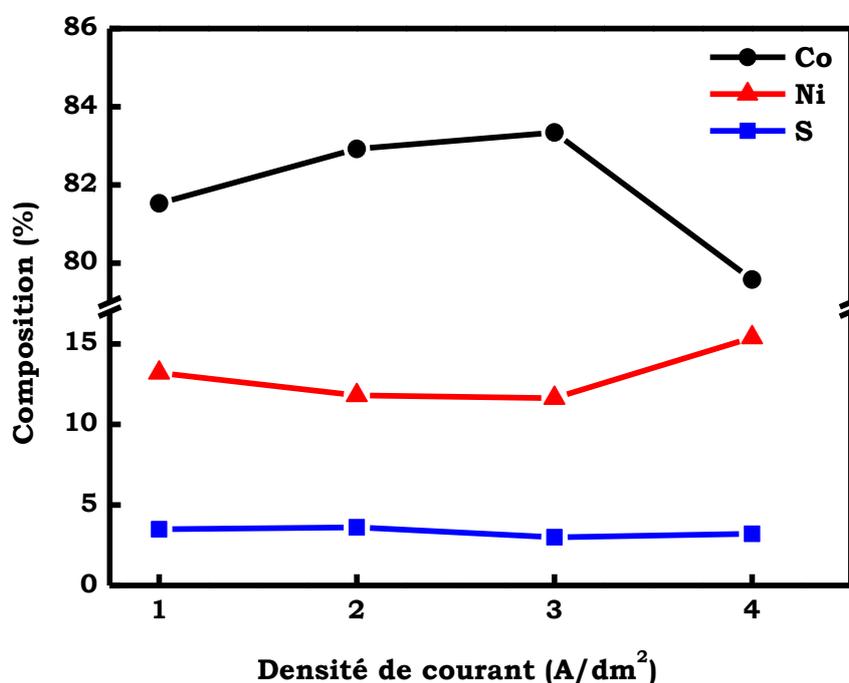


Figure 3.3 : Evolution de la composition chimique des couches électrodéposées en fonction de la densité de courant appliquée.

Par ailleurs, des résultats de la codéposition anormale ont été obtenus par *Golodnitsky et al.* Il a été trouvé que la teneur en Co dans les dépôts Ni-Co, déposés sous une densité de courant de 5 A/dm², est supérieure à celle dans le bain et les dépôts sont toujours riches en Co. Ce résultat a indiqué qu'il y a une augmentation de la vitesse de réduction du métal le moins noble (Co) au détriment de la vitesse de réduction du métal le plus noble (Ni) [*Golodnitsky et al. 2002*]. D'autre part, *Fan et al.* ont étudié le comportement anormal de l'électrodéposition de l'alliage Ni-Co sous différentes densités de courant à partir de deux bains différents (chlorure simple et citrate complexe) sur un substrat en Cu. Ils ont signalé que la codéposition anormale, dans le bain de chlorure, ne peut se produire que pour des densités de courant inférieures à 100

mA/cm^2 et ils ont attribué ce phénomène à la cinétique de dépôt qui est intrinsèquement plus rapide pour le Co que pour le Ni. Par contre, dans le bain de citrate, la teneur en Co dans les dépôts est plus faible que dans le bain et par conséquent, aucun comportement anormal de la codéposition des dépôts Ni-Co n'a été observé. Il a été également trouvé que l'effet de la densité de courant sur la composition des dépôts est négligeable [Fan et al. 1996].

L'augmentation de la densité du courant appliquée à une valeur de $d = 4 \text{ A/dm}^2$ entraîne une augmentation du pourcentage du Ni (15.39 at. %) dans le dépôt et une légère diminution de celui du Co (79.58 at. %). Par conséquent, avec l'augmentation de la densité du courant, la contribution des ions Ni^{2+} dans le transfert des électrons est augmentée, tandis que celle du Co diminue [Bai et al. 2005, Cojocar et al. 2010]. Fan et al. ont trouvé que l'augmentation de la densité de courant ($> 100 \text{ mA/cm}^2$) a conduit à une réduction de la teneur en Co dans les dépôts Ni-Co élaborés à partir d'un bain de chlorure simple [Fan et al. 1996].

3.2.2. Analyse morphologique

La figure 3.4 montre les micrographies MEB des couches minces déposées en appliquant différentes densités de courant. Les dépôts obtenus à des densités de courant $d = 1$ et 2 A/dm^2 présentent une surface rugueuse et compacte avec une morphologie globulaire de type « chou-fleur » et des particules de taille relativement grande (figures 3.4-a, b). Ceci est principalement dû à la prépondérance du mécanisme de croissance par rapport à celui de la nucléation. En effet, dans les procédés solide-liquide, la formation des alliages se produit généralement par des mécanismes de nucléation et croissance. Il est bien connu qu'aux faibles densités de courant, le processus de croissance des grains est prédominant par rapport à celui de la nucléation, ce qui entraîne une structure granulaire grossière [Sharma et al. 2014]. Pour les densités de courant $d = 3$ et 4 A/dm^2 , la densité des particules augmente et la surface tend à être plus lisse et les particules de type « chou-fleur » paraissent plus petites (figures 3.4-c, d). Ceci suggère que l'augmentation de la densité de courant conduit à une augmentation de la surtension qui favorise le processus de nucléation [Sharma et al. 2014]. Par conséquent, le taux de formation des nucléis sera supérieur à la croissance des grains et le dépôt devient alors plus fin.

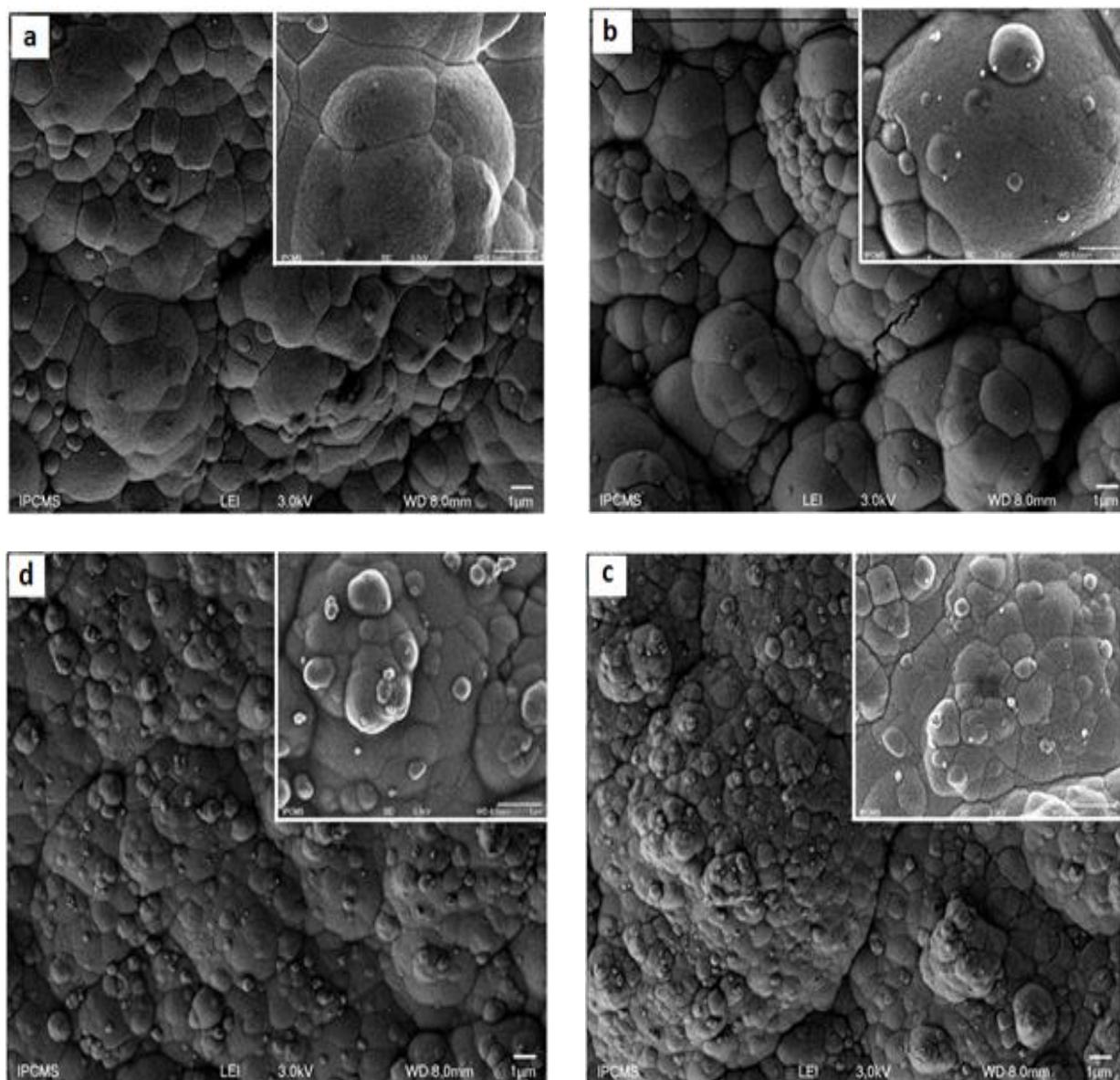


Figure 3.4 : Morphologie des couches minces Co-Ni déposées à différentes densités de courant :
(a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$.

Différentes morphologies des alliages binaires Co-Ni obtenus par électrodéposition pour des teneurs importantes en Co ont été trouvées. En effet, *Karpuz et al.* ont étudié le dépôt Co-Ni avec une teneur en Co de 80 % électrodéposé à température ambiante. Une surface granuleuse avec des grains de forme sphérique distribués de façon homogène ont été observés [*Karpuz et al. 2012*]. Par ailleurs, l'étude de la morphologie des couches minces Co-Ni obtenues par *Rafailovic et al.*, élaborées avec une forte teneur en Co dans le bain ($\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+} : 0.25$) à une densité de courant de 65 mA/cm^2 , montrent que les grains se présentent sous forme de plaquettes avec une taille de l'ordre de quelques microns [*Rafailovic et al. 2009*]. Une structure ramifiée assez régulière avec des grains aciculaires allongés de 3 à 6 μm a été trouvée par *Wang*

et al. pour un alliage Co-Ni (81 wt. % en Co dans le dépôt) préparé à partir d'un bain de Watts à une température de 45 °C avec une densité de courant de 3 A/dm² [Wang *et al.* 2005]. Les micrographies MEB des couches minces Co-Ni, obtenues par Rafailovic *et al.*, déposées à partir d'un bain dont le rapport molaire Ni²⁺/Co²⁺ = 1 en appliquant trois densités de courant différentes ($d = 65, 220$ et 400 mA/cm²), exhibent une différence significative dans la forme et la taille des particules. Il a été observé que l'augmentation de la densité de courant de 65 à 220 mA/cm² entraîne des modifications de la morphologie des particules de la structure incrustée à la structure de type « chou-fleur » avec une granulométrie plus fine. Toutefois, l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur de 400 mA/cm² ne présente aucune influence significative sur la taille des particules [Rafailovic *et al.* 2009]. Ces différences de morphologie peuvent être attribuées aux conditions opératoires de l'électrodéposition telles que la densité de courant, la composition du bain et la température qui agissent, par leurs effets, sur la morphologie et les caractéristiques finales des dépôts.

L'évolution progressive de la morphologie des particules constituant les dépôts a été également suivie par les micrographies, en coupe transversale, des couches minces Co-Ni représentées sur la figure 3.5. Il est remarqué, que pour les densités de courant $d = 1$ et 2 A/dm², les particules commencent à croître sous forme de petites dendrites qui se transforment en haut en une morphologie de type « chou-fleur ». De plus, il est constaté que pour le dépôt élaboré avec une densité de courant ($d = 1$ A/dm²), différentes épaisseurs de la couche peuvent être observées (entre 4.900 et 8.534 μm) et la surface du dépôt est rugueuse (figures 3.5-a). Tandis que pour le dépôt obtenu à $d = 2$ A/dm², une légère variation de l'épaisseur (environ 7 à 8 μm) a été observée et la surface devient presque uniforme avec l'apparition de petites dendrites (Figures 3.5-b). En augmentant la densité de courant à ($d = 3$ et 4 A/dm²), les dendrites deviennent plus grandes et la surface est raisonnablement bonne et uniforme avec un aspect plus lisse et moins granulaire, tandis que l'épaisseur de la couche est presque la même dans les différentes parties des dépôts, avec une épaisseur moyenne uniforme d'environ 10 μm (figures 3.5-c, d).

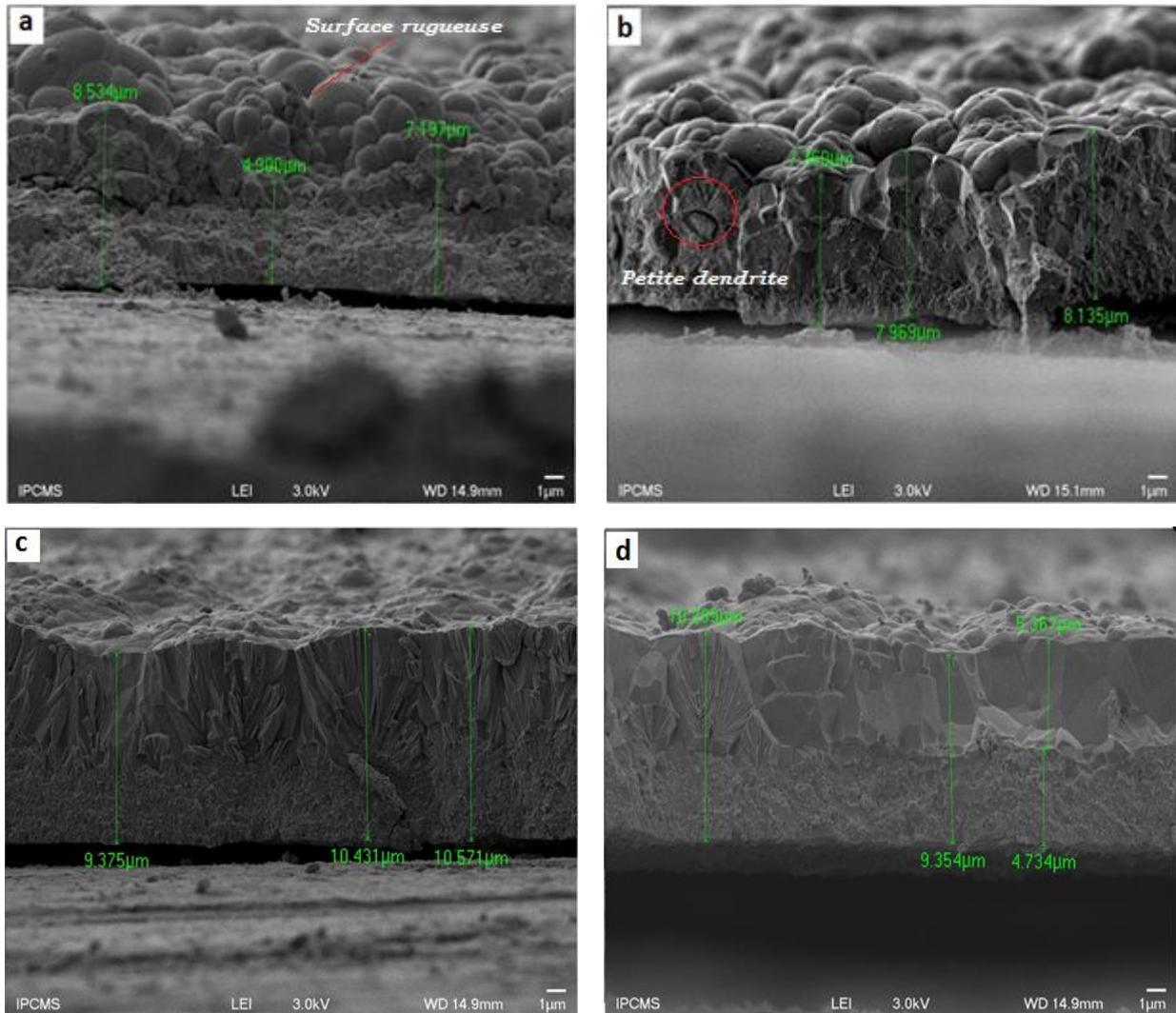


Figure 3.5 : Micrographies en coupe transversale des couches Co-Ni déposées à différentes densités de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$.

3.3. Etude par diffraction des rayons X

3.3.1. Evolution des diffractogrammes

L'évolution, en fonction de la densité de courant, des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ni est présentée sur la figure 3.6. Le diagramme de la couche mince élaborée en appliquant une densité de courant de 1 A/dm^2 montre les pics de Bragg correspondant à la formation des phases de structures CFC et HCP. L'augmentation de la densité de courant ($d = 2, 3$ et 4 A/dm^2) est généralement accompagnée d'un léger élargissement des pics de diffraction, d'un déplacement de ces derniers vers les faibles angles de diffraction et d'une augmentation de leurs intensités. L'élargissement des pics de diffraction indique une diminution de la taille effective des cristallites et une augmentation du taux de microdéformations. Quant à leur déplacement vers les faibles angles de diffraction, il peut être dû à l'augmentation du paramètre de maille.

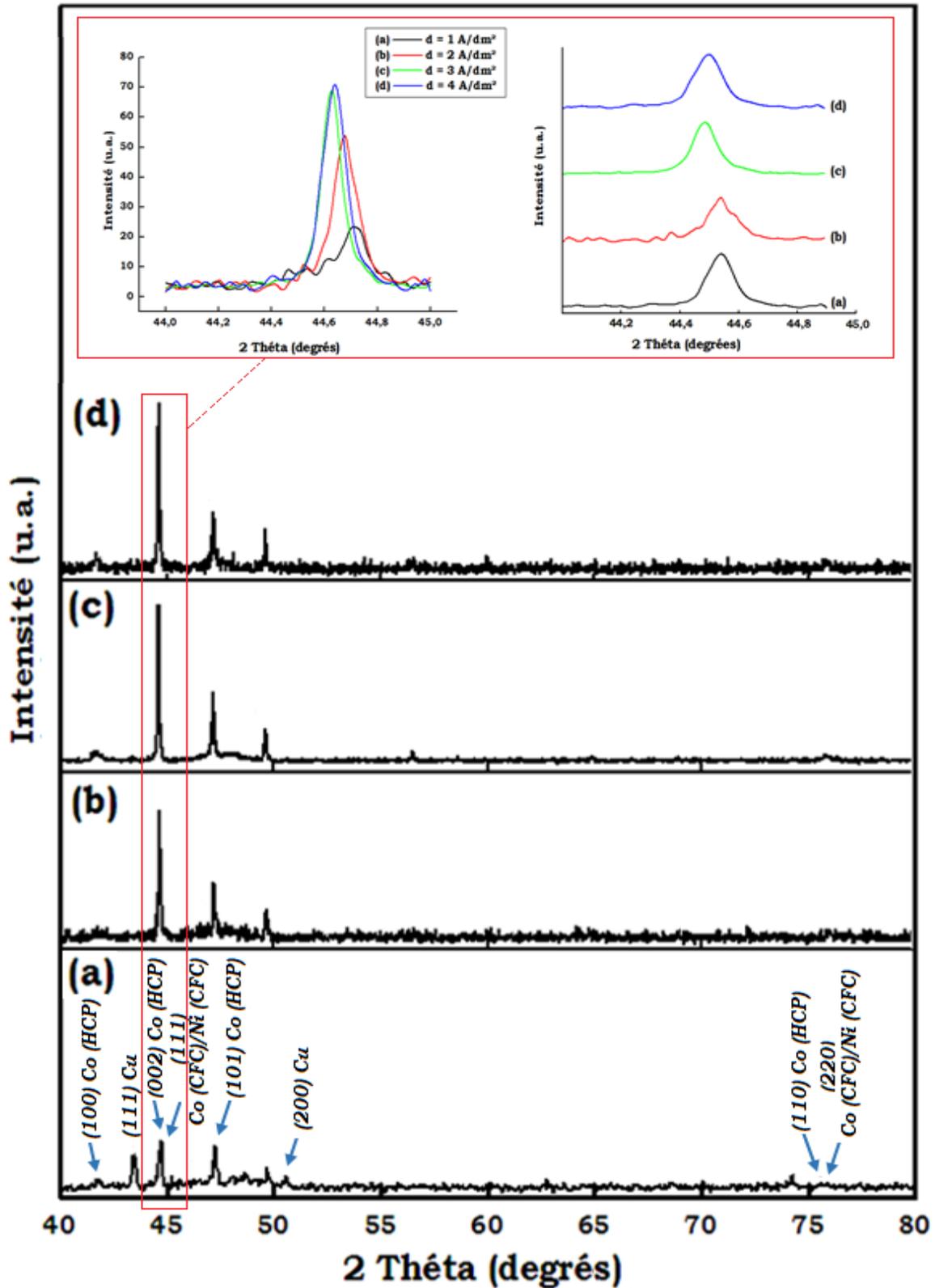


Figure 3.6 : Evolution des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ni en fonction de la densité de courant : (a) $d = 1 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (d) $d = 4 \text{ A/dm}^2$ (inset : évolution du pic le plus intense).

La figure 3.7 représente l'affinement, par la méthode de Rietveld, du diagramme de DRX du dépôt obtenu avec une densité de courant de 1 A/dm². Le diffractogramme montre la présence des pics caractéristiques du Cu de structure CFC (substrat) qui peut être expliquée par la faible épaisseur de la couche déposée dans certaines zones et la répartition irrégulière des éléments déposés. D'autres pics caractéristiques de la structure (CFC) sont observés à des positions intermédiaires entre les angles de diffraction du Ni (CFC) et ceux du Co (CFC). Cela suggère que le Co et le Ni déposés forment une SS de substitution Co(Ni) de structure CFC. Ce résultat est en accord avec le diagramme de phase Co-Ni qui montre la miscibilité totale de ces éléments dans toute la gamme de composition [Nishizawa *et al.* 1992]. En effet, le Co et le Ni de structure (CFC) possèdent des paramètres cristallins similaires et forment une SS dans toute la gamme du diagramme de phase. On constate aussi la présence des pics caractéristiques du Co de structure (HCP) qui est probablement due à la concentration élevée en Co dans le bain. La formation d'une SS Co(Ni) de structure (HCP) est également prise en considération pour l'affinement des diagrammes de DRX. En se basant sur les résultats EDX (Figure 3.2) qui ont révélé la présence du S dans les dépôts, des SS Co(S) avec deux structures cristallines différentes HCP et CFC ont été prises en compte. En effet, pour les alliages Co-S très dilués, des SS Co(S) avec des structures CFC et/ou HCP ont été rapportés [Sulitanu 2000].

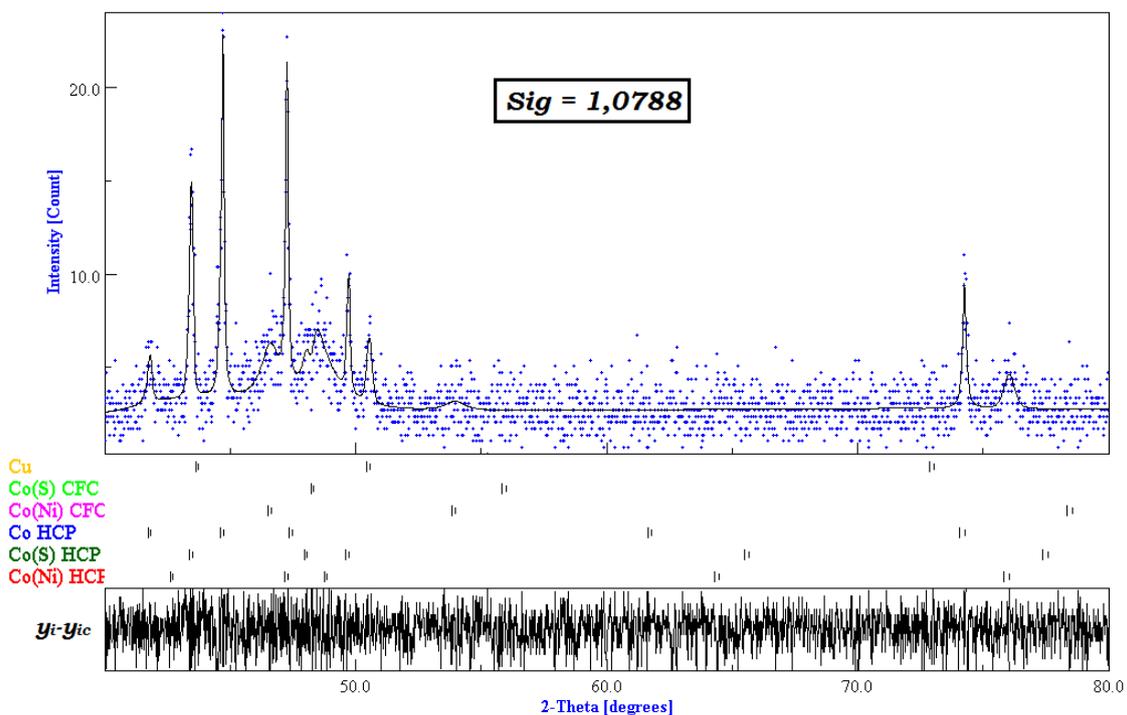


Figure 3.7 : Affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X de la couche mince Co-Ni obtenue à $d = 1$ A/dm², (Points : diagramme expérimental ; ligne : profil calculé et (yi-yic): courbe différence).

Le meilleur affinement, par la méthode de Rietveld, des diagrammes de DRX des couches minces élaborées à $d = 2, 3$ et 4 A/dm^2 (Figures 3.8-a, b, c) est réalisé avec différentes structures CFC et HCP. L'absence des pics de Cu peut être justifiée par l'augmentation de l'épaisseur des dépôts. Ce résultat est confirmé par les observations morphologiques où l'épaisseur des couches élaborées augmente en augmentant la densité de courant (Figure 3.5). En effet, *Idris et al. (2013)* ont montré qu'à des températures constantes ($55 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et $65 \text{ }^\circ\text{C}$), l'augmentation de la densité de courant s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur des revêtements de l'alliage Ni-Co, synthétisés par électrodéposition à grande vitesse. La coexistence des structures CFC et HCP dans les couches minces Co-Ni a été largement observée. Ainsi, les résultats de la DRX obtenus par *Qiao et al.* ont montré que les dépôts Co-Ni, obtenus par électrodéposition par jet (JED) à partir de bains riches en Ni, sont constitués d'un mélange de phases α et ϵ de structures CFC et HCP respectivement [*Qiao et al. 2005*]. Les diagrammes de DRX révèlent une texture intense (110) correspondant à la phase- ϵ et/ou (220) pour la phase- α . Une diminution de l'intensité de ces textures est observée avec l'augmentation de la densité de courant appliquée [*Qiao et al. 2005*]. En revanche, les diagrammes de DRX des alliages Co-Ni électrodéposés à partir d'un bain chlorure contenant des concentrations égales de Co et de Ni (0.6 M) en appliquant différentes densités de courant (1 à 6 A/dm^2), montrent la présence des pics de diffraction caractéristiques de la structure HCP seulement et l'absence de ceux de la structure CFC [*Fenineche et al. 1990*].

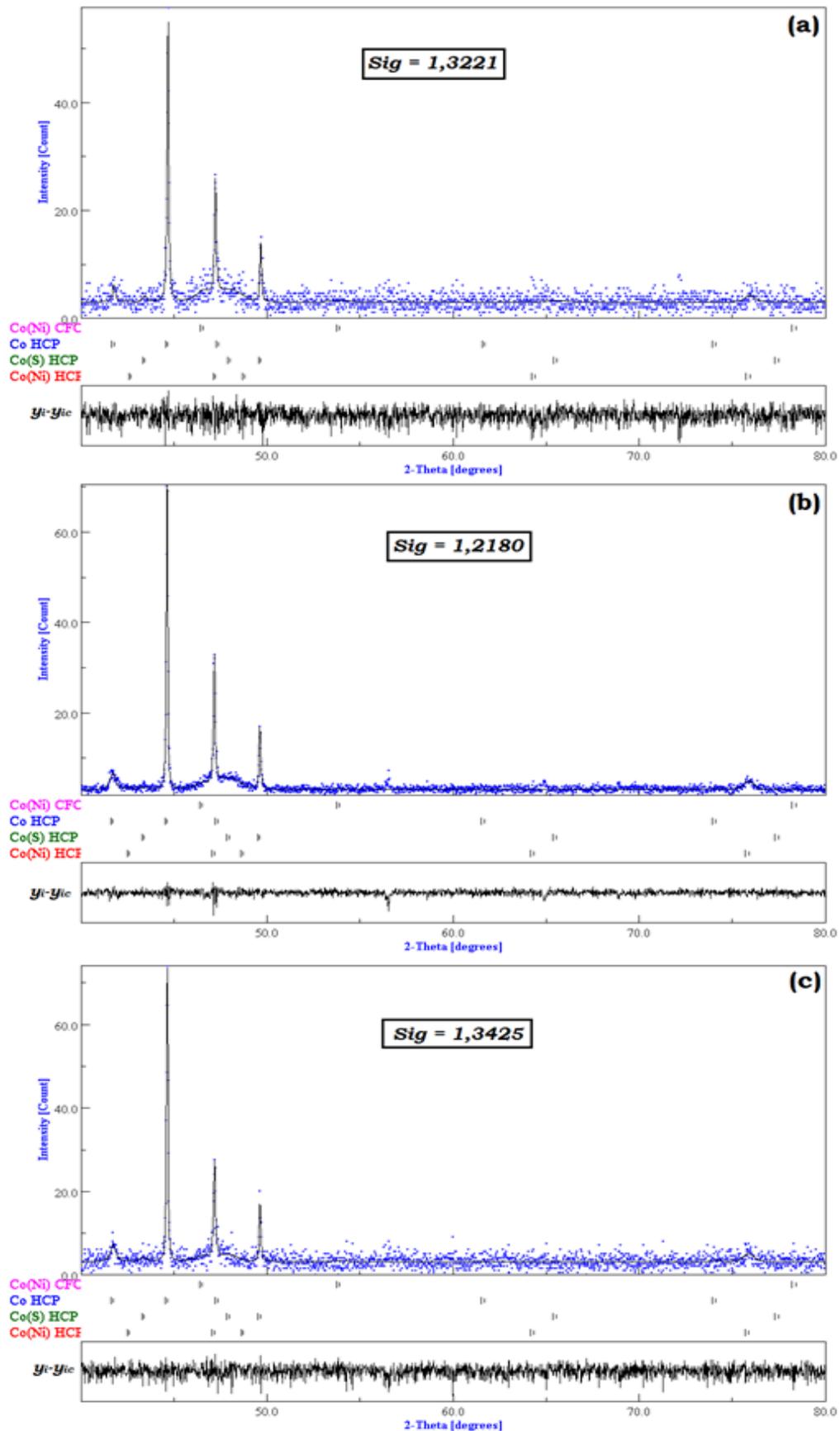


Figure 3.8 : Affinement Rietveld des diagrammes DRX des couches minces Co-Ni obtenues à différentes densités de courant (a) $d = 2 \text{ A/dm}^2$, (b) $d = 3 \text{ A/dm}^2$, (c) $d = 4 \text{ A/dm}^2$, (Points : diagramme expérimental; ligne : profil calculé et (yi-yic): courbe différence).

3.3.2. Paramètres structuraux

a- Paramètres cristallins

L'évolution des paramètres cristallins des différentes structures obtenues (phases et SS) : Co (HCP), Co(Ni) (HCP), Co(S) (HCP) et Co(Ni) (CFC) en fonction de la densité de courant est représentée sur les figures 3.9, 3.10 et 3.11. Il est observé que quelle que soit la densité de courant appliquée, les valeurs du paramètre cristallin a de la SS Co(Ni) (CFC) demeurent inférieures à celle du cristal parfait du Co (CFC) dont le paramètre cristallin est de l'ordre de $a = 0.3544$ nm (JCPDS card N°15-0806).

De même, les paramètres cristallins a et c des SS, Co(Ni) et Co(S) (HCP), présentent des valeurs inférieures à celle du Co (HCP) : $a = 0.2503$ nm et $c = 0.406$ nm du fichier (JCPDS card N° 05-0727) (Figures 3.11-a, b). Ces différences dans les valeurs des paramètres cristallins des différentes SS (CFC et HCP) est probablement liée à : (i) la différence entre les rayons atomiques du Ni (1.21 Å) et du S (1.02 Å) qui sont inférieurs à celui du Co (1.26 Å), (ii) la différence des paramètres de maille entre le substrat en Cu et le Co, (iii) l'augmentation des contraintes internes et (iv) la présence des défauts de structure générés au cours du processus d'électrodéposition.

Toutefois, les valeurs des paramètres cristallins a et c de la phase Co (HCP) sont compatibles avec celles reportées pour le Co (HCP) dans le fichier JCPDS (N°05-0727).

Le paramètre cristallin de la SS Co(Ni) (CFC) augmente légèrement avec l'augmentation de la densité de courant appliquée (Figure 3.9). Ceci est probablement causée par la présence des contraintes de traction résultant de l'augmentation de l'épaisseur des dépôts et/ou de la distorsion du réseau cristallin induite par la différence entre la nature des atomes du métal déposé et celle du substrat [Lu *et al.* 2013].

Pour le Co (Figure 3.10) et les SS Co(Ni) et Co(S) de structure (HCP) (Figures 3.11-a, b), il est observé que l'augmentation de la densité de courant s'accompagne d'une augmentation simultanée des deux paramètres cristallins (a et c) de ces structures.

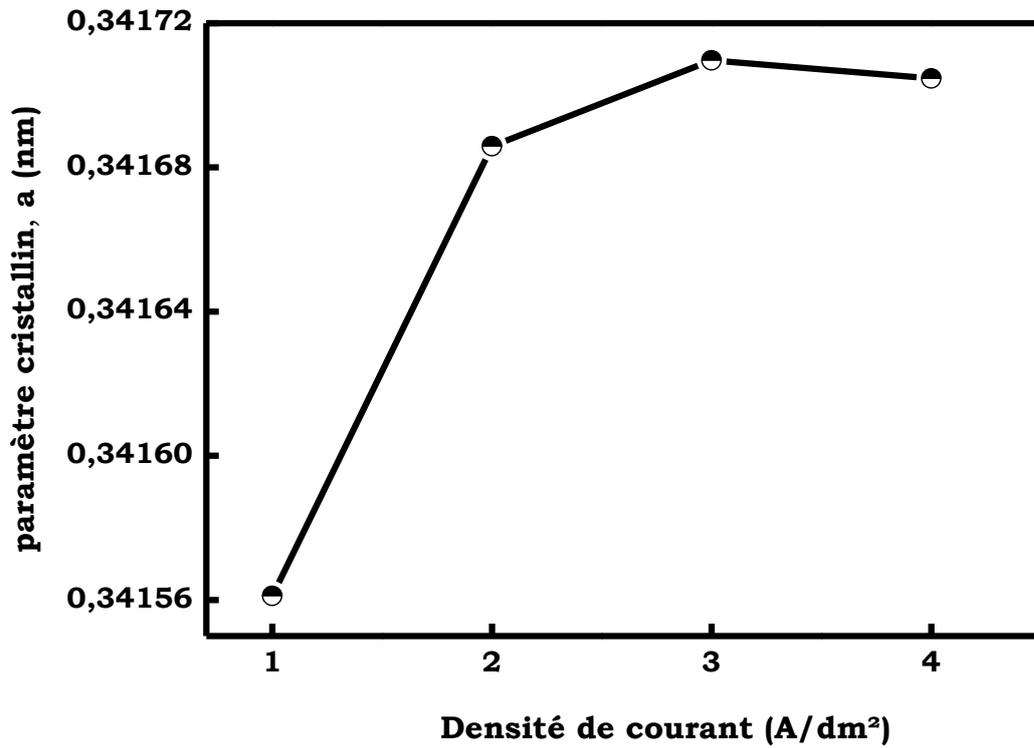


Figure 3.9 : Evolution du paramètre cristallin de la SS Co(Ni) (CFC) en fonction de la densité de courant.

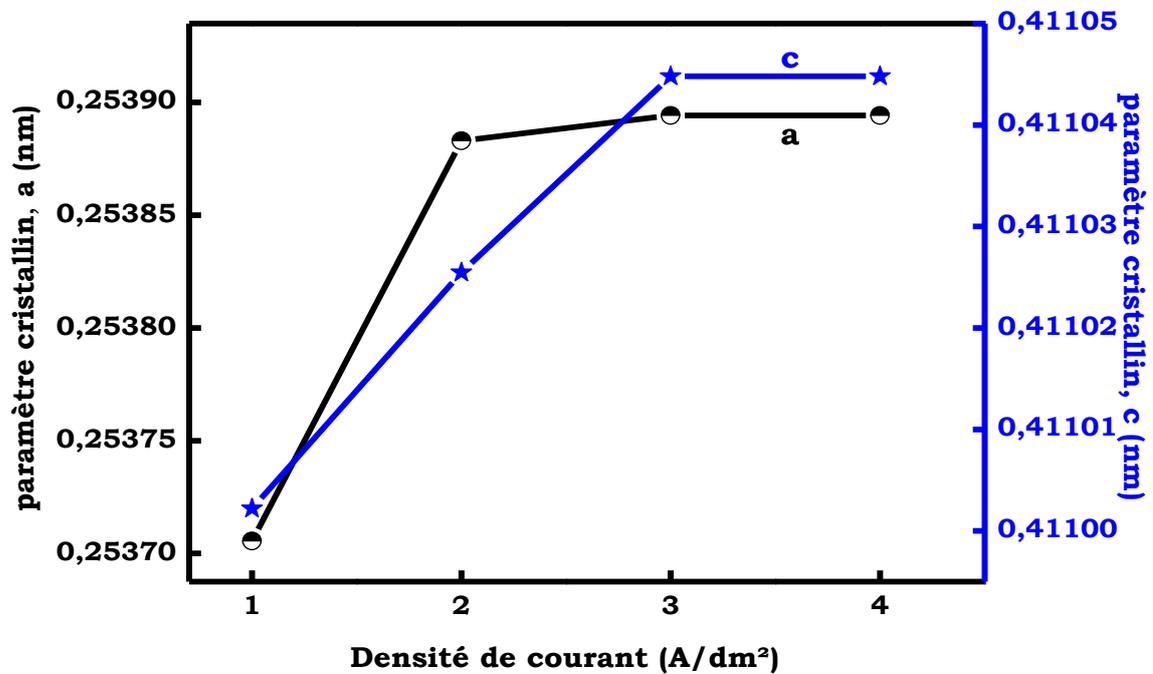


Figure 3.10 : Evolution des paramètres cristallins de la phase Co (HCP) en fonction de la densité de courant.

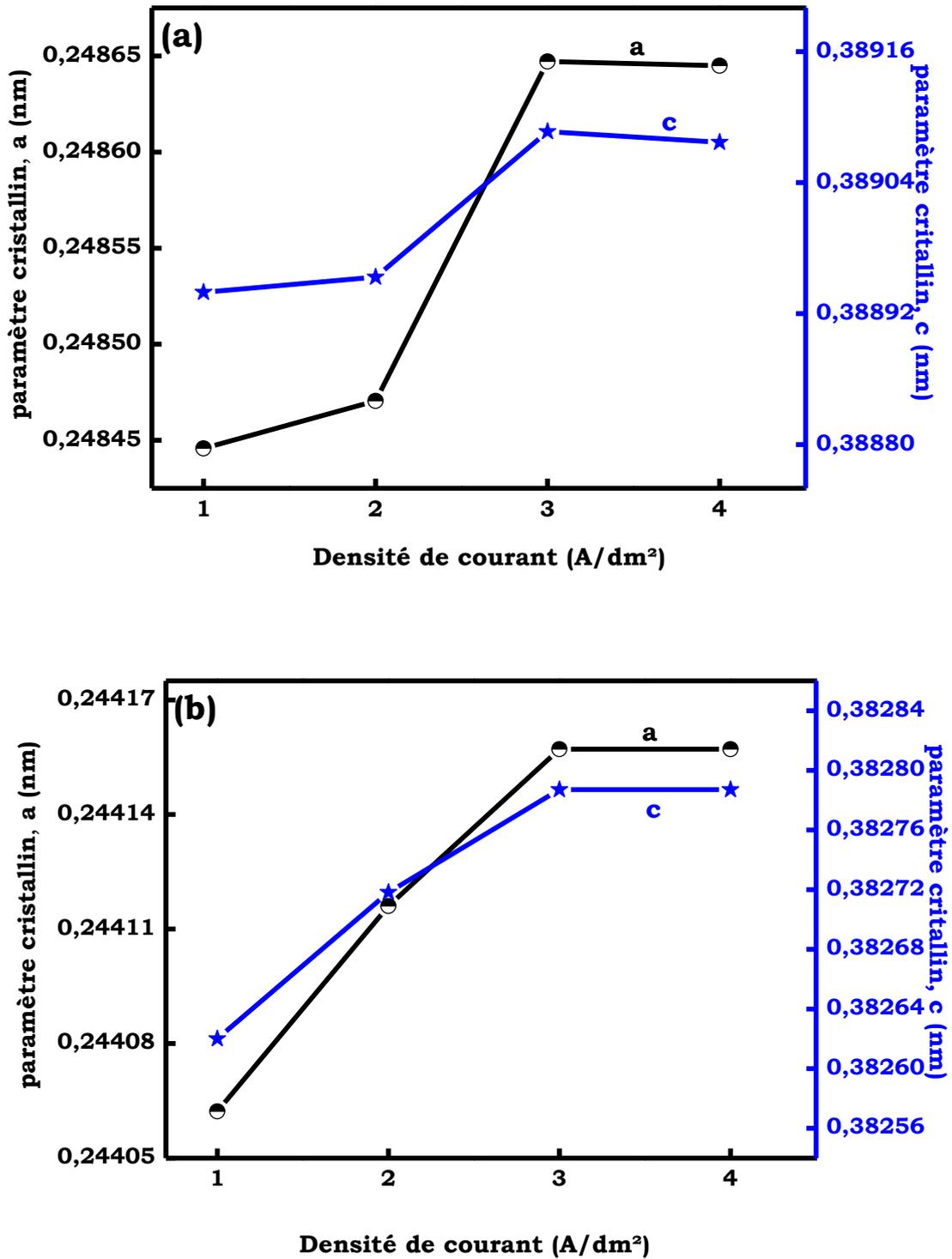


Figure 3.11 : Evolution des paramètres cristallins en fonction de la densité de courant : (a) SS Co(Ni) HCP, (b) SS Co(S) HCP.

Les variations relatives des paramètres cristallins (a et c) de la SS Co(Ni) de structure HCP sont estimées selon les équations suivantes :

$$\frac{\Delta a}{a_{Co(HCP)}} = \frac{a_{Co(HCP)} - a_{Co(Ni)(HCP)}}{a_{Co(HCP)}} \quad (3.1)$$

$$\frac{\Delta c}{c_{Co(HCP)}} = \frac{c_{Co(HCP)} - c_{Co(Ni)(HCP)}}{c_{Co(HCP)}} \quad (3.2)$$

Les valeurs des variations relatives des paramètres cristallin a et c de la SS Co(Ni) sont d'environ 2 % et 5 % respectivement. Ceci suggère que la diffusion des atomes de Ni dans le réseau du Co de structure (HCP) provoque des déformations suivant l'axe c plus importantes que celles qui s'effectuent selon l'axe a du réseau hexagonal. Par conséquent, ceci suggère que la diffusion des atomes de Ni se produit préférentiellement selon l'axe c plutôt que l'axe a du réseau cristallin du Co hexagonal. En effet, dans la structure HCP (Fig. 3.12), le plan basal est plus compact que le plan axial et la densité linéaire le long de l'axe c est inférieure à celle de l'axe a , pour cette raison, la probabilité de substitution des atomes de Co par ceux du Ni le long de l'axe c est supérieure à celle de leur substitution le long de l'axe a .

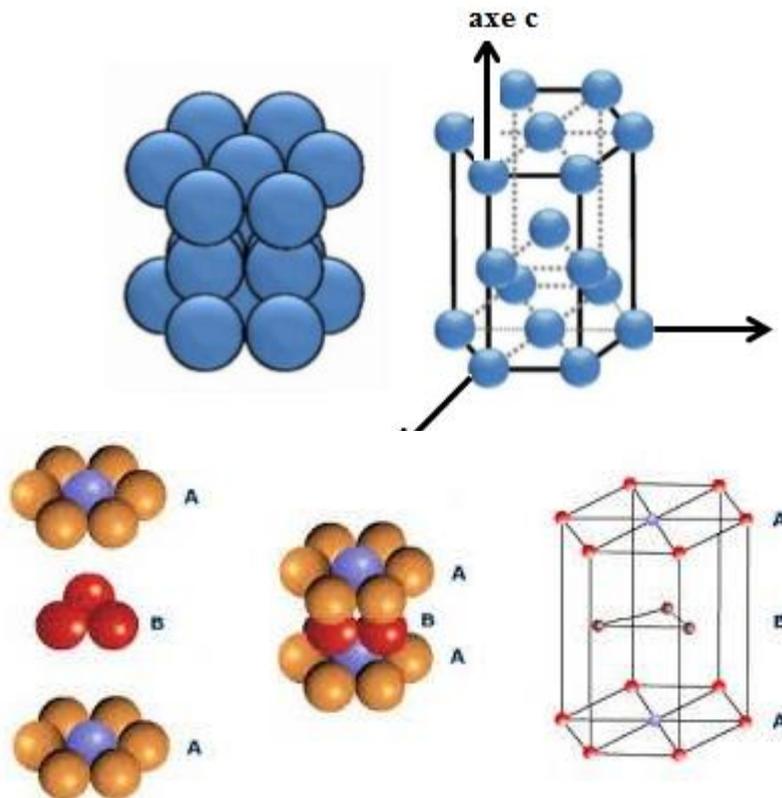


Figure 3.12 : Représentation schématique de la structure hexagonale compacte.

De la même manière, les variations relatives des paramètres cristallin a et c de la SS Co(S) (HCP) ont été évaluées. Les valeurs obtenues sont respectivement estimées à 4 % et 7 %. Ce résultat montre que la distorsion du réseau hexagonal du Co, induite par l'introduction des atomes de S le long de l'axe c , est plus prononcée que celle causée par les atomes de Ni. Un résultat similaire a été trouvé par *Kanagasabapathy et al.* dans le cas des dépôts électrolytiques de l'alliage Zn-Fe, où l'augmentation de la densité de courant a provoqué une distorsion de la géométrie du réseau cristallin du Zn hexagonal suivant l'axe c , à cause de la substitution des atomes de Zn par ceux du Fe le long de l'axe c plutôt que l'axe a [*Kanagasabapathy et al. 2011*].

b- Rapport axial

L'évolution du rapport axial c/a en fonction de la densité de courant pour les SS Co(Ni) et Co(S) de structure (HCP) est représentée sur la figure 3.13. Il est remarqué que le rapport axial c/a de la SS Co(Ni) (HCP) diminue avec l'augmentation de la densité de courant de 1.5655 ($d = 1 \text{ A/dm}^2$) à 1.5647 ($d = 4 \text{ A/dm}^2$). Ces valeurs sont nettement inférieures à la valeur standard de c/a d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.6328$). Ce comportement est probablement lié à la distorsion du réseau cristallin du Co (HCP) causé par l'augmentation de la teneur en Ni dans les dépôts selon l'analyse EDX.

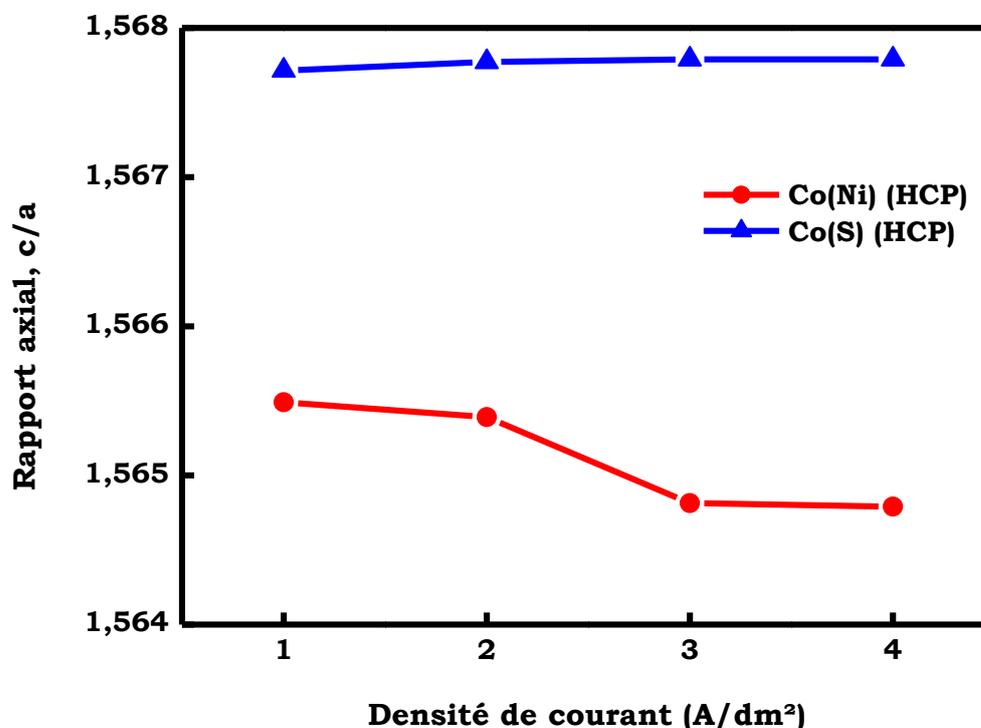


Figure 3.13 : Evolution du rapport axial (c/a) des SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP) en fonction de la densité de courant.

Dans le cas de la SS Co(S) (HCP), les changements du rapport c/a en fonction de la densité de courant sont insignifiants avec une valeur presque constante de l'ordre de 1.5677. Ceci peut être lié au fait la teneur en S dans les dépôts est toujours approximativement constante. En effet, pour les dépôts électrolytiques Zn-Fe, *Kanagasabapathy et al. (2011)* ont trouvé que la valeur du rapport axial (c/a) diminue de 1.86 à 1.66 en augmentant la densité de courant de 1 à 5 A/dm² respectivement. Ils ont attribué cette évolution qui traduit la déformation de la géométrie du réseau hexagonal d'une part à la diminution de la valeur du paramètre cristallin c , pour tous les plans hkl étudiés, tout en gardant une valeur presque constante pour le paramètre cristallin a et d'autre part à l'augmentation de la teneur en Fe dans le dépôt. Cependant, une autre étude réalisée également par *Kanagasabapathy et al.* sur les dépôts électrolytiques Ni_xCo_(1-x) a montré que la rapport axial (c/a) de la structure HCP reste presque constant avec une valeur de l'ordre de 1.635 en variant la densité de courant appliquée ainsi que la teneur en Ni dans les dépôts. La valeur obtenue pour le rapport axial (c/a) est proche de la valeur standard d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.6328$), ce qui signifie que la distorsion du réseau hexagonal induite par la substitution des atomes du Co par ceux du Ni est insignifiante [*Kanagasabapathy et al. 2013*].

3.3.3. Paramètres microstructuraux

Les variations de la taille cristalline $\langle L \rangle$ et des taux des microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ des différentes structures (Co, Co(Ni) et Co(S)) (HCP) en fonction de la densité de courant sont montrées sur les figures 3.14 et 3.15 respectivement.

a- Taille des cristallites

Les résultats de l'affinement Rietveld des différents diagrammes de DRX montrent que la taille des cristallites de la SS Co(Ni) (CFC) reste presque constante autour d'une valeur de l'ordre de ($\langle L \rangle \approx 8$ nm), pour toutes les valeurs de la densité de courant. Ce résultat indique que la taille des cristallites de cette SS ne dépend pas de la densité de courant.

D'après la figure 3.14, les taille des cristallites du Co de structure HCP et des SS Co(Ni) et Co(S) (HCP) diminuent avec l'augmentation de la densité de courant. La réduction de la taille des cristallites des structures HCP peut être due à la présence de la thiourée qui est couramment utilisée comme un additif pour affiner les grains [*Shravan et al. 2013*] et/ou à une augmentation de la vitesse de nucléation accompagnée d'une surtension [*Rafailovic et al. 2010*]. En effet, les additifs organiques modifient la cinétique de nucléation par la réduction de

l'énergie de surface et le travail de nucléation qui facilitent le processus de nucléation et inhibent les sites de croissance les plus actifs provoquant un affinement des grains. Par ailleurs, la réduction de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant appliquée a été largement étudiée [Farzaneh et al. 2010, Rafailovic et al. 2010]. Il a été montré qu'avec l'augmentation de la densité du courant appliquée, la distorsion du réseau cristallin conduit à l'introduction des défauts de structure tels que les dislocations et les lacunes. L'accumulation des dislocations à un certain degré conduit à la formation des joints de grains provoquant la réduction de la taille des cristallites [Ma et al. 2015, Torabinejad et al. 2016].

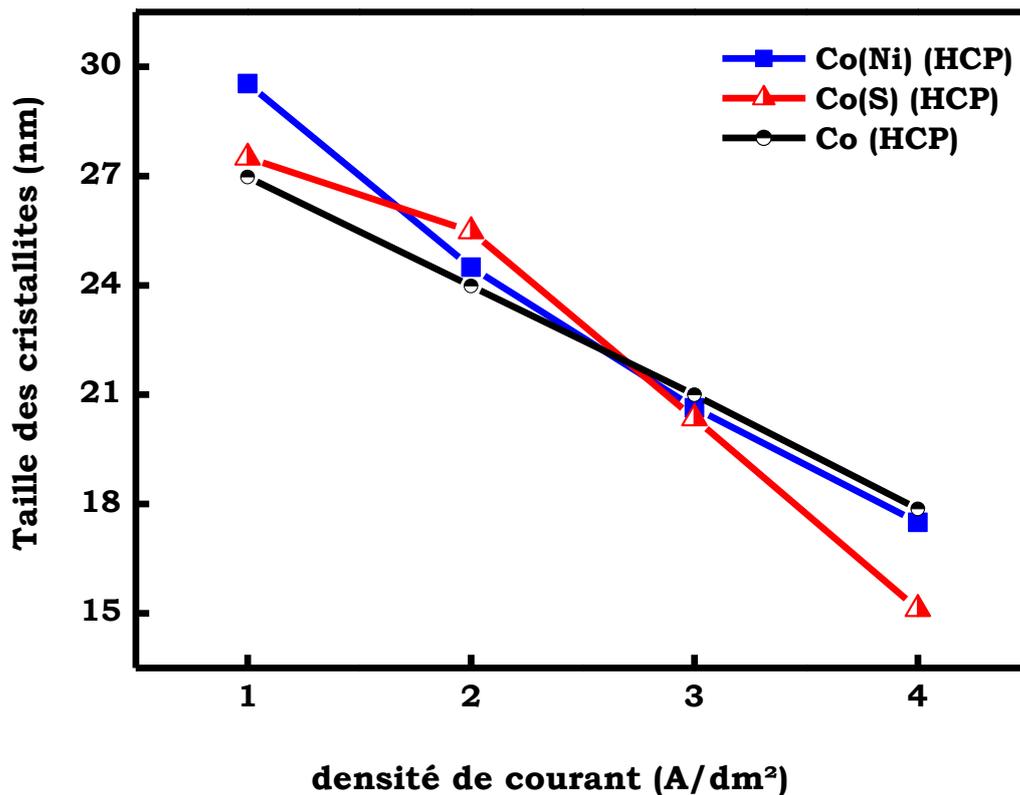


Figure 3.14 : Evolution de la taille des cristallites en fonction de la densité de courant.

b- Taux de microdéformations

Le taux de microdéformations de toutes les structures en présence est déduit de l'analyse Rietveld des diagrammes de DRX. Le taux de microdéformations de la SS Co(Ni) (CFC) présente des valeurs très faibles de l'ordre de 0.01 % et reste presque constant avec l'augmentation de la densité de courant.

Ces faibles valeurs peuvent être interprétées par le fait que, le Co (CFC) et le Ni (CFC) sont des éléments semblables avec des paramètres cristallins très proches. Ils sont solubles en

toutes proportions et par conséquent, ils peuvent former des SS de substitution de structure CFC avec un faible taux de microdéformations.

Le taux de microdéformations de la phase Co (HCP) présente également des valeurs très faibles qui varient entre 0.0238 % et 0.0875 % lorsque la densité de courant varie entre 1 A/dm² et 4 A/dm² (Figure 3.15). De même, pour les SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP), le taux de microdéformations augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Les valeurs obtenues varient entre 0.2 et 0.3 % pour la SS Co(Ni) et entre 0.1 et 0.463 % pour la SS Co(S) (Figure 3.15). L'augmentation du taux de microdéformations peut être corrélée à la diminution de la taille des cristallites engendrée par le phénomène de nucléation ou par la contribution du soufre dans l'affinement des grains. En effet l'incorporation du soufre peut engendrer un phénomène de superplasticité des revêtements en promouvant le glissement aux joints de grains [McFadden et al. 2005] et par conséquent une distorsion du réseau cristallin accompagnée par la production des défauts de structure qui conduit à l'augmentation du taux de microdéformations.

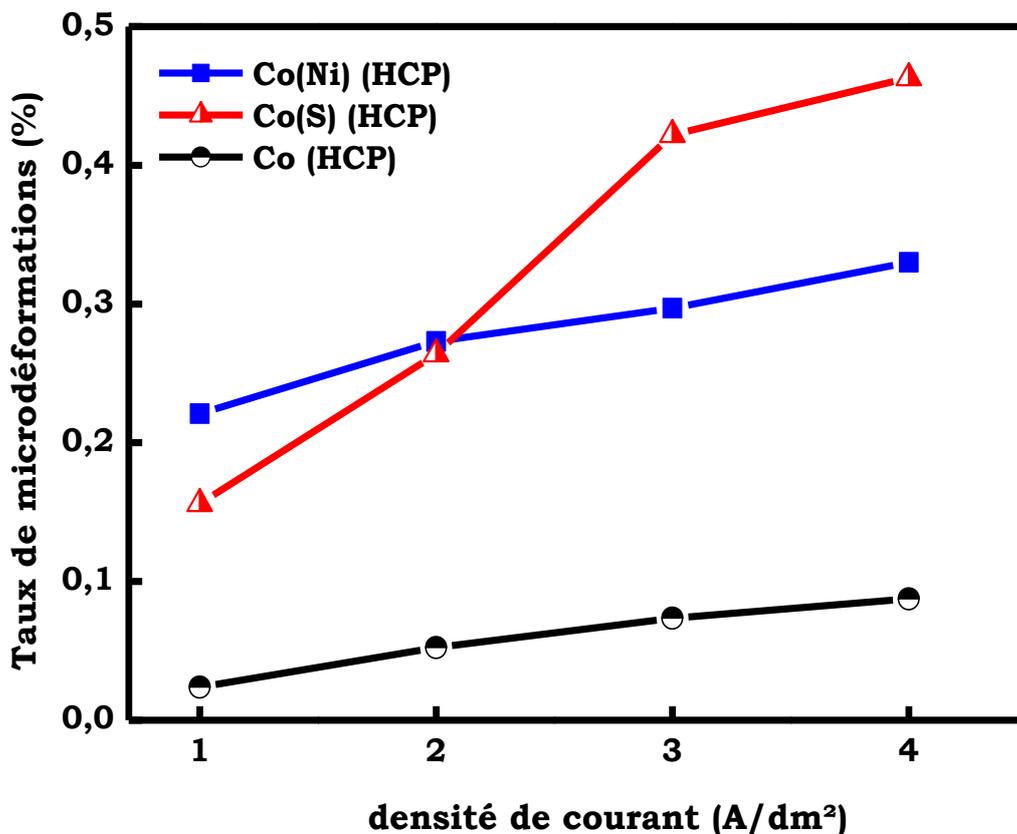


Figure 3.15 : Evolution du taux de microdéformations en fonction de la densité de courant.

3.3.4. Proportion des phases

La figure 3.16 montre l'évolution de la proportion relative de toutes les structures HCP et CFC formées au cours du processus d'électrodéposition, déterminées à partir des résultats de l'affinement Rietveld des différents digrammes de DRX. L'augmentation monotone des proportions relatives des structures HCP avec l'augmentation de la densité de courant (97 % à $d = 4 \text{ A/dm}^2$) peut être corrélée à la diminution rapide de la proportion des structures CFC qui passe de 22 % à 3 % lorsque la densité de courant appliquée varie entre 1 et 4 A/dm^2 .

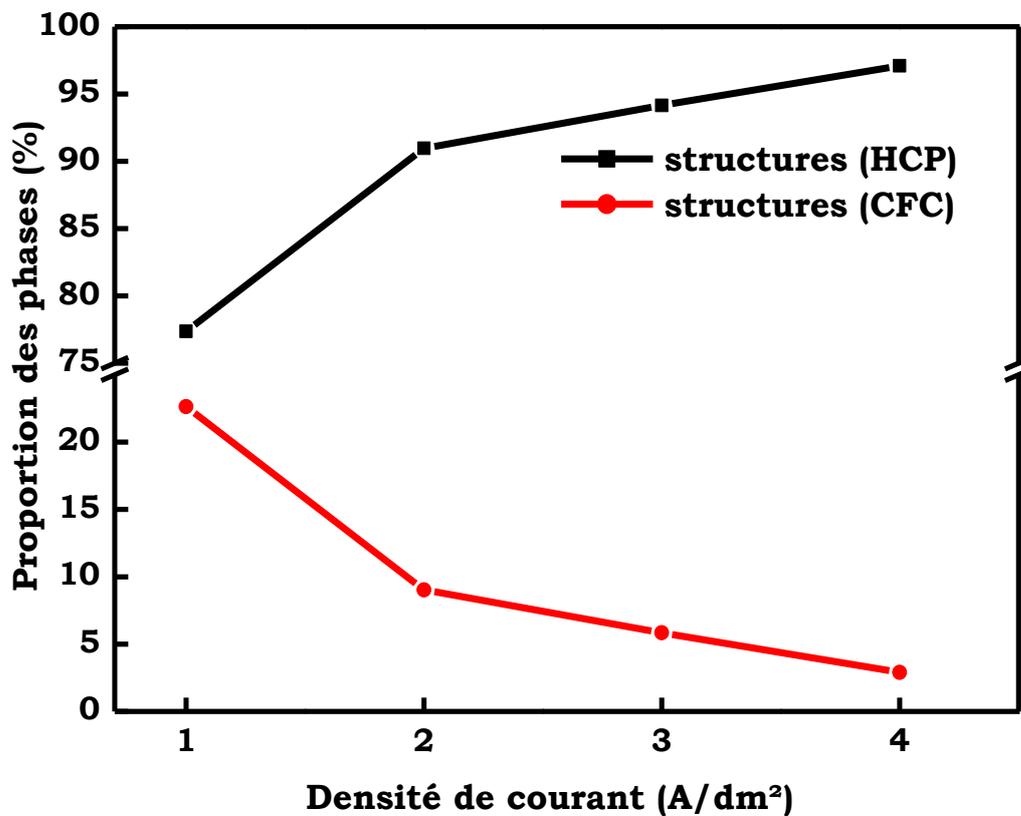


Figure 3.16 : Evolution de la proportion des phases des structures HCP et CFC en fonction de la densité de courant.

Ces résultats indiquent que les structures HCP sont les plus dominantes. Ceci peut être attribué à: (i) la teneur en Co élevée (80 %) dans le bain et aussi dans le dépôt qui favorise la formation de la structure HCP (Co) qui est la phase la plus stable à température ambiante et (ii) la présence des défauts d'empilement générés par des erreurs dans l'ordre des séquences d'empilement de la structure CFC donnant naissance à un arrangement hexagonal qui peut contribuer à l'augmentation de la proportion du Co (HCP) [Moumeni et al. 2010]. Au cours du processus d'électrodéposition, différents types de défauts d'empilement peuvent être produits. Ainsi, dans les métaux CFC la séquence d'empilement des plans cristallographiques est

ABCABC. Si une faute d'empilement est introduite, un désordre dans les séquences d'empilement des plans cristallographiques se produit tel que ABCBCABC et la structure cristalline (CFC) devient localement hexagonale compacte (HCP). Les défauts d'empilement générés peuvent être intrinsèques et extrinsèques. Un défaut intrinsèque se produit lorsqu'un plan atomique manque à la séquence d'empilement. Tandis qu'un défaut extrinsèque se produit lorsqu'un plan atomique additionnel s'insère dans la séquence d'empilement.

3.4. Conclusion

Des couches minces Co-Ni ont été préparées par électrodéposition en fixant la teneur en Co dans le bain à 80 % et en faisant varier la densité de courant ($d = 1, 2, 3, 4 \text{ A/dm}^2$). L'effet de la densité de courant sur la composition chimique, la morphologie, la structure et la microstructure des couches élaborées a été étudié.

Les analyses chimiques des différentes couches minces montrent que la codéposition des atomes de Co et de Ni suit un comportement légèrement anormal. Des atomes de S et des traces de C et de O dans tous les dépôts élaborés ont été détectés. Les dépôts obtenus à des densités de courant de 1 et 2 A/dm^2 présentent une surface rugueuse et compacte de morphologie globulaire de type « chou-fleur » et des particules de taille relativement grande. L'épaisseur des revêtements dépend de la densité de courant. Pour des densités de courant (3 et 4 A/dm^2), la surface des dépôts est plus lisse avec des particules plus fines et une épaisseur moyenne uniforme de l'ordre de 10 μm .

L'ajustement des profils des pics de DRX, par la méthode de Rietveld, est obtenu avec la phase Co (HCP) et les SS Co(Ni) (CFC), Co(Ni) et Co(S) (HCP). Le mécanisme de formation des solutions solides Co(Ni) et Co(S) HCP peut être décrit par la diffusion des atomes de Ni et de S respectivement le long de l'axe c du réseau cristallin du Co (HCP) avec la prédominance des structures HCP.

Chapitre 4

ETUDE DE L'EFFET DE LA TENEUR EN COBALT DANS LE BAIN SUR LES COUCHES MINCES Co-Ni

Ce chapitre consiste à étudier l'effet, de la teneur en Co dans le bain, sur la composition chimique, la microstructure ainsi que l'analyse thermique des couches minces Co-Ni préparées par électrodéposition. Un rappel des conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des différentes couches Co-Ni ainsi que les couches de Co et de Ni purs est présenté. La composition chimique des dépôts est déterminée par (ICP-OES). La structure et la microstructure des dépôts obtenus sont discutées en fonction de la teneur en Co dans le bain, à travers une analyse approfondie des profils des pics de DRX en utilisant le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld. L'analyse thermique des dépôts obtenus est suivie par DSC.

4.1. Procédure expérimentale

La cellule électrochimique utilisée pour l'élaboration des différentes couches minces Co-Ni en faisant varier la teneur en Co dans le bain est similaire à celle décrite au chapitre 3. L'électrode de travail qui sert comme substrat des différents dépôts obtenus, est une plaque de cuivre commercial, plane, de forme rectangulaire, d'une épaisseur d'environ 0.5 mm et d'une aire de 3.5 cm². L'anode utilisée pour élaborer les différentes couches minces Co-Ni est une tige en graphite pur de forme cylindrique.

4.1.1. Electrolytes

L'élaboration, par électrodéposition, des couches minces de Co, Ni et Co-Ni en fonction de la teneur en Co dans le bain a été effectuée en milieu acide dans un bain chlorure-sulfate contenant les réactifs suivants :

- Cobalt (II) Chlorure hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %),
- Nickel (II) Sulfate hexahydraté ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %),
- Acide borique (H_3BO_3 , 98 %) d'une concentration de 0.5 mol/l,
- Thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 99 %) d'une concentration de 0.015 mol/l,
- Eau distillée.

Le tableau 4.1 regroupe les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches minces Co-Ni ainsi que les teneurs des ions Co^{2+} et Ni^{2+} dans le bain et le rapport molaire $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ correspondant à chaque échantillon.

Tableau 4.1 : Conditions opératoires et la teneur (%) en Ni et en Co dans le bain avec les rapports molaires correspondants.

Echantillon	Rapport molaire $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$	Teneur en Ni (%)	Teneur en Co (%)	Conditions opératoires
<i>Echantillon 1</i>	7/3	70	30	Densité de courant : 2 A/dm ² Temps de dépôt : 15 minutes pH = 2.15 Température : 25°C
<i>Echantillon 2</i>	1	50	50	
<i>Echantillon 3</i>	3/7	30	70	
<i>Echantillon 4</i>	1/9	10	90	
<i>Echantillon Co</i>		0	100	
<i>Echantillon Ni</i>		100	0	

4.2. Caractérisation des échantillons

4.2.1. Composition chimique

Les résultats de l'analyse chimique des couches Co-Ni effectuée par l'analyse ICP-OES et le degré de la codéposition anormale correspondant sont regroupés dans le tableau 4.2. Le degré de la codéposition anormale est défini, selon *Tian et al.*, par l'expression suivante:

$$\text{Degré de la codéposition anormale} = \frac{X_{\text{Co couche}}}{X_{\text{Co bain}}} \quad (4.1)$$

Où : $X_{\text{Co couche}}$: la fraction molaire du Co dans la couche déposée,

$X_{\text{Co bain}}$: la concentration des ions Co^{2+} dans le bain correspondant [*Tian et al. 2011*].

Tableau 4.2 : Composition chimique des couches Co-Ni et le degré de la codéposition.

Echantillon	Rapport molaire $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$	Composition (at. %)		Degré de la codéposition anormale
		Ni	Co	$X_{\text{Co couche}}/X_{\text{Co bain}}$
<i>Echantillon 1</i>	7/3	46.1345	53.8655	1.7955
<i>Echantillon 2</i>	1	21.3956	78.6044	1.5721
<i>Echantillon 3</i>	3/7	12.0971	87.9029	1.2557
<i>Echantillon 4</i>	1/9	8.8131	91.1869	1.0132

La figure 4.1 représente la variation de la composition chimique des couches minces Co-Ni en fonction du rapport molaire Ni^{2+}/Co^{2+} dans le bain. Il est remarqué que la teneur en Co dans les couches déposées est nettement supérieure à celle dans le bain. Toutefois, la teneur en Ni dans les couches diminue de 46.1345 à 8.8131 % avec la variation du rapport molaire Ni^{2+}/Co^{2+} entre 7/3 et 1/9. L'augmentation de la teneur en Co dans la couche déposée en comparaison avec celle dans le bain montre que le processus d'électrodéposition du Co et du Ni se fait par une codéposition anormale. Ce phénomène est généralement observé au cours de l'électrodéposition des métaux du groupe de fer (Fe, Co et Ni) où le métal le moins noble se dépose préférentiellement. Dans le cas des alliages Co-Ni, le mécanisme de la codéposition anormale a été attribué à l'augmentation du pH à la cathode ce qui conduit à la précipitation de l'hydroxyde de Co $(CoOH)^+$ à la surface [Ramasubramanian et al. 1996, Yin 1997, Bai et al. 2002, Golodnitsky et al. 2002, Dolati et al. 2007, Kamel 2007].

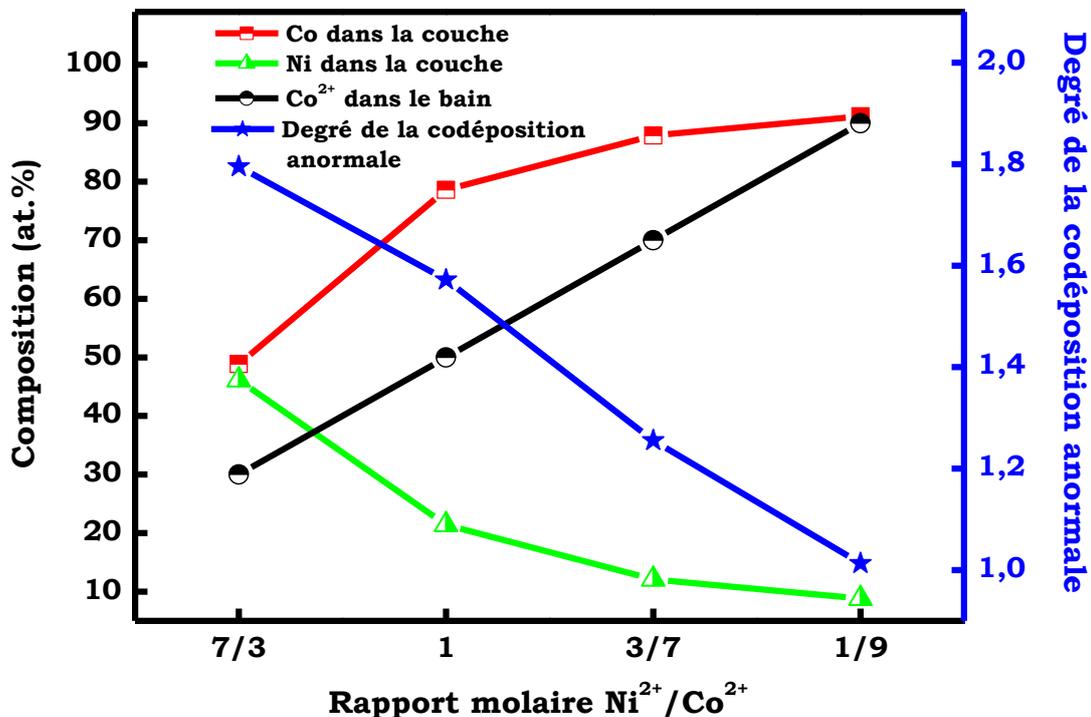
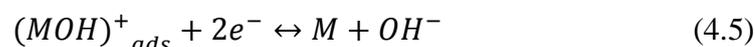
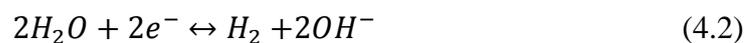


Figure 4.1 : Effet du rapport molaire Ni^{2+}/Co^{2+} sur la composition chimique des couches minces Co-Ni déposées et le degré de la codéposition.

Le processus de déposition se produit, généralement, en plusieurs étapes : (M = Co ou Ni).



L'ion OH^- formé à la fin de la réaction (4.5) favorise la formation et l'adsorption des hydroxydes $(\text{MOH})^+$. Il est bien établi que la capacité d'adsorption de l'hydroxyde de Co $\text{Co}(\text{OH})^+$ est supérieure à celle de l'hydroxyde de Ni : $\text{Ni}(\text{OH})^+$, ce qui peut provoquer l'enrichissement des couches avec le (Co) qui est le métal le moins noble [Kharmachi et al. 2015].

L'évolution du degré de la codéposition anormale en fonction de la teneur en Co dans le bain est montrée à la figure 4.1. Il est observé que le degré de la codéposition anormale des couches minces Co-Ni diminue avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain. Un comportement similaire a été obtenu par Tian et al. lors de la préparation des films minces Ni-Co sur des substrats en ITO, par électrodéposition sous une densité de courant de 2 A/dm^2 à partir d'un bain de sulfate avec différentes concentrations en Co^{2+} dans le bain. En effet, ce résultat a été bien interprété par le fait que la codéposition anormale est favorisée pour les faibles teneurs en Co dans le bain [Dolati et al. 2007, Tian et al. 2011].

4.3. Etude par diffraction des rayons X

4.3.1. Substrat en Cu et couches minces de Co et de Ni

L'analyse par la méthode de Rietveld du diagramme de DRX du substrat en Cu, enregistré dans l'intervalle angulaire $2\theta = 40$ à 80° (Figure. 4.2), est réalisée avec une seule phase de structure cubique à faces centrées correspondant au Cu pur (CFC). La valeur du paramètre cristallin de cette phase ($a = 0.3608 \text{ nm}$) est en bon accord avec celle du Cu (CFC) répertoriée dans les fichiers JCPDS, $a_{\text{Cu}} = 0.3607 \text{ nm}$ (JCPDS card N° 01-1241).

L'affinement Rietveld des profils des pics de diffraction de la couche de Co pur est obtenu avec quatre phases différentes : les deux formes allotropiques du Co (CFC et HCP), le Cu(CFC) et la SS Co(S) de structure HCP (Figure 4.2). L'apparition des pics du Cu (CFC) peut être liée à la faible épaisseur de la couche de Co déposée ainsi qu'à l'épaisseur importante du cuivre commercial utilisé comme substrat. La présence simultanée des deux formes allotropiques du Co (CFC et HCP) est généralement attribuée à la faible différence entre les énergies libres des deux structures cristallines hexagonale et cubique [Dille et al. 1997]. Les valeurs des paramètres cristallins des phases Co (HCP) et Co (CFC) sont regroupées dans le tableau 4.3. Il est remarqué que ces valeurs sont compatibles avec celles reportées dans les fichiers JCPDS pour le Co (HCP) ($a_{\text{Co(HCP)}} = 0.2503 \text{ nm}$, $c_{\text{Co(HCP)}} = 0.4060 \text{ nm}$: JCPDS card N°05-0727) et le Co (CFC) ($a_{\text{Co(CFC)}} = 0.3544 \text{ nm}$: JCPDS card N° 15-0806).

Les tailles moyennes des cristallites des deux formes allotropiques du Co sont de l'ordre de 9 et 21 nm pour les phases Co (CFC) et (HCP) respectivement. La possibilité de la formation d'une SS Co(S) de structure HCP dont la taille moyenne des cristallites est de l'ordre de 27.87 nm est basée sur la présence des ions Co^{2+} dans le bain d'une part et l'additif organique thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) d'autre part. La diffusion des atomes de S dans le réseau cristallin du Co (HCP) conduit alors à la formation de cette SS. Les valeurs des paramètres cristallins de la SS Co(S) (HCP) sont inférieures à celles du Co (HCP). Ceci est attribué au rayon atomique du S (1.02 Å) qui est inférieur à celui du Co (1.26 Å) car il est supposé que la formation de la SS Co(S) se fait via un phénomène de diffusion des atomes de S dans le réseau cristallin du Co.

Pour l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction de la couche mince de Ni pur (Figure. 4.2) nous avons considéré trois phases différentes : le Cu de structure (CFC) lié au substrat, le Ni de structure CFC et une phase désordonnée type amorphe Ni(S). La valeur du paramètre cristallin du Ni (CFC) $a = 0.3545$ est compatible avec celle reportée dans la fiche JCPDS ($a_{\text{Ni}} = 0.3540$ nm : JCPDS card N° 01-1258). La formation du Ni nanocristallin avec une taille moyenne des cristallites de l'ordre de 14.43 nm est attribuée à la teneur importante des ions de Ni^{2+} dans le bain. En effet, les résultats de la DRX du Ni pur électrodéposé sur un substrat en laiton à partir d'un bain de chlorure, obtenu par *Diego et al.*, ont montré la présence de la phase CFC correspondant au Ni [*Diego et al. 2015*]. Des résultats similaires traduisant la présence de la structure CFC ont été également obtenus par *Ma et al. (2015)*, sur le dépôt électrolytique du Ni pur.

Le tableau 4.3 regroupe les valeurs des paramètres cristallins des différentes structures en présence déduites de l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des couches minces de Co et de Ni purs obtenues par électrodéposition.

Tableau 4.3 : Paramètres cristallins des structures présentes dans les couches de Co et de Ni.

Echantillon	Structure	Paramètre cristallin
<i>Couche mince de Co</i>	Co (CFC)	$a = 0.3546$ nm
	Co (HCP)	$a = 0.2502$ nm, $c = 0.4086$ nm
	Co(S) (HCP)	$a = 0.2460$ nm, $c = 0.3963$ nm
<i>Couche mince de Ni</i>	Ni (CFC)	$a = 0.3545$ nm
	Ni(S)	SS désordonnée type amorphe

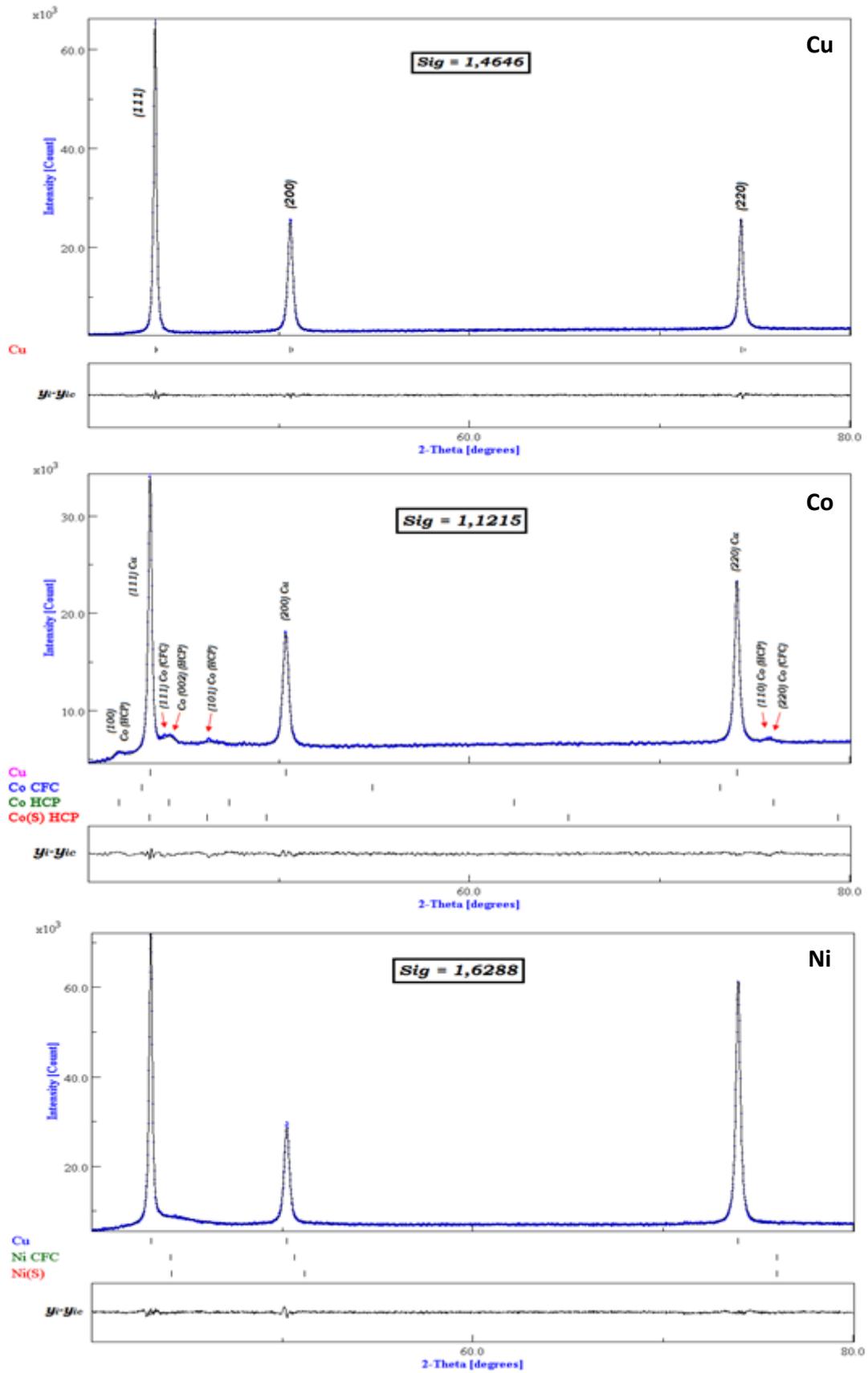


Figure 4.2 : Affinement Rietveld du diagramme de DRX du substrat, de la couche mince du Co pur, et de la couche mince du Ni pur (Points : exp; ligne : profil calculé).

4.3.2. Evolution structurale des couches minces Co-Ni

L'évolution des diagrammes de DRX, en fonction de la teneur en Co dans le bain, des couches minces Co-Ni est représentée sur la figure 4.3. Il est remarqué que les pics correspondant au Cu sont présents dans tous les diffractogrammes et présentent de fortes intensités à cause de l'épaisseur du substrat qui est supérieure à celle des couches déposées. Cette figure montre également que l'augmentation de la teneur en Co dans le bain est accompagnée d'une part d'un déplacement des pics de diffraction du Co vers les grands angles de diffraction de Bragg, qui est probablement dû à une diminution du paramètre cristallin, et d'une augmentation de leurs intensités aux dépens de celle des pics de Cu d'autre part. En effet, les résultats de la DRX obtenus par *Grill et al.*, sur le dépôt Co-Ni (10 at. % Co) électrodéposé sur un substrat en Cu sous une faible densité de courant, ont révélé la présence des pics de Cu seulement (substrat) à cause de la faible épaisseur du dépôt obtenu. Toutefois, avec l'augmentation de la densité de courant et de la concentration du Co dans les dépôts, l'épaisseur des couches a augmenté et les pics du Co (CFC) et (HCP) ont été alors détectés alors que ceux du Cu deviennent moins intenses [*Grill et al. 2015*].

La figure 4.4-a représente l'affinement Rietveld du diagramme de DRX de la couche mince Co-Ni élaborée à partir d'un bain dont la teneur en Co est de 30 %. Le meilleur ajustement est obtenu à l'aide des phases suivantes : le Cu (CFC), le Co (HCP) et deux SS Co(Ni)/Ni(Co) et Co(S) de structure (CFC) et (HCP) respectivement. La présence du Co (HCP) peut être due, selon le diagramme de phase (température, pression) du Co pur, à la cristallisation du Co dans une structure hexagonale compacte qui est la plus stable à température ambiante.

La formation d'une SS Co(Ni) et/ou Ni(Co) (CFC) est expliquée par le fait que le Co et le Ni présentent la même structure cristalline (CFC) avec des paramètres cristallins très voisins ($a_{Co} = 0.3544$ nm : JCPDS card N°15-0806 et $a_{Ni} = 0.3540$ nm : JCPDS card N°01-1258) d'une part et une miscibilité totale dans toute la gamme de composition selon le diagramme de phase du système Co-Ni, d'autre part. Par conséquent les atomes de Co et de Ni déposés peuvent former des SS de substitution Co(Ni) et/ou Ni(Co) de structure CFC. La SS Co(S) (HCP) peut probablement se former par un processus de diffusion des atomes de S dans le réseau cristallin du Co (HCP). La coexistence des structures cubique et hexagonale peut être justifiée par l'augmentation de la teneur en Co dans le dépôt qui atteint une valeur de l'ordre de 54 at. %. En effet, plusieurs investigations, sur les dépôts électrolytiques Co-Ni, ont montré que la teneur en Co dans les dépôts présente une influence sur leurs propriétés structurales [*Golodnitsky et*

al. 2002, Wang et al. 2005]. *Srivastava et al.*, ont montré que les dépôts électrolytiques Ni-Co (50-80 wt. % Co), déposés sur des feuilles en laiton à partir d'un bain de sulfate, présentent les deux structures CFC + HCP [*Srivastava et al.2006*]. En outre, les résultats de la DRX obtenus par *Xuewu et al.* sur les dépôts Ni-Co électrodéposés à partir d'un électrolyte typique de Watts, montrent que l'augmentation de la teneur en Co à 65 wt. % entraîne une transformation de la structure cristalline de l'alliage Ni-Co de la forme CFC à un mélange CFC + HCP où la forme CFC est dominante [*Xuewu et al. 2014*].

L'absence des pics correspondant au Ni pur de structure CFC peut être associé au phénomène de codéposition anormale du Co et du Ni qui favorise la déposition du Co, d'une part et à la faible densité de courant (2 A/dm^2) utilisée pour l'élaboration de ces couches d'autre part. En effet, *Qiao et al.* ont trouvé que pour les faibles densités de courant, l'électrodéposition du Co est contrôlée par diffusion tandis que celle du Ni se fait par activation à cause de l'augmentation de la surtension cathodique [*Qiao et al. 2005*]. En plus, *Wu et al.* ont détecté la présence du Ni dans les dépôts Ni-Co électrodéposés à partir d'un bain chlorures-sulfates sur des substrats en titane en appliquant une densité de courant élevée de 24 A/dm^2 [*Wu et al. 2005*].

L'affinement Rietveld des diagrammes de DRX, des couches minces obtenues avec des teneurs en Co dans le bain de 50 et 70 % (Figure 4.4-b, c), est réalisé avec les phases suivantes : (i) le Cu de structure (CFC) lié au substrat, (ii) le Co de structure (HCP) et (iii) les SS Co(Ni) (CFC), Co(S) et Co(Ni) (HCP). La formation de la SS Co(Ni) de structure CFC peut être expliquée par la diffusion des atomes de Ni dans le réseau cristallin du Co (CFC). La formation de la SS Co(Ni) (HCP) peut être liée à l'augmentation de la teneur en Co dans le bain qui conduit à la présence dominante du Co dans les dépôts. En effet, les résultats de l'analyse chimique (ICP-OES), montrent que la teneur en Co dans les dépôts est de l'ordre de 78.60 at. % et 87.90 at. % pour les couches élaborées avec des teneurs en Co dans le bain de 50 et 70 % respectivement. Ces fortes teneurs en Co dans les dépôts sont probablement liées à la formation des deux structures CFC et HCP avec la dominance de la structure HCP.

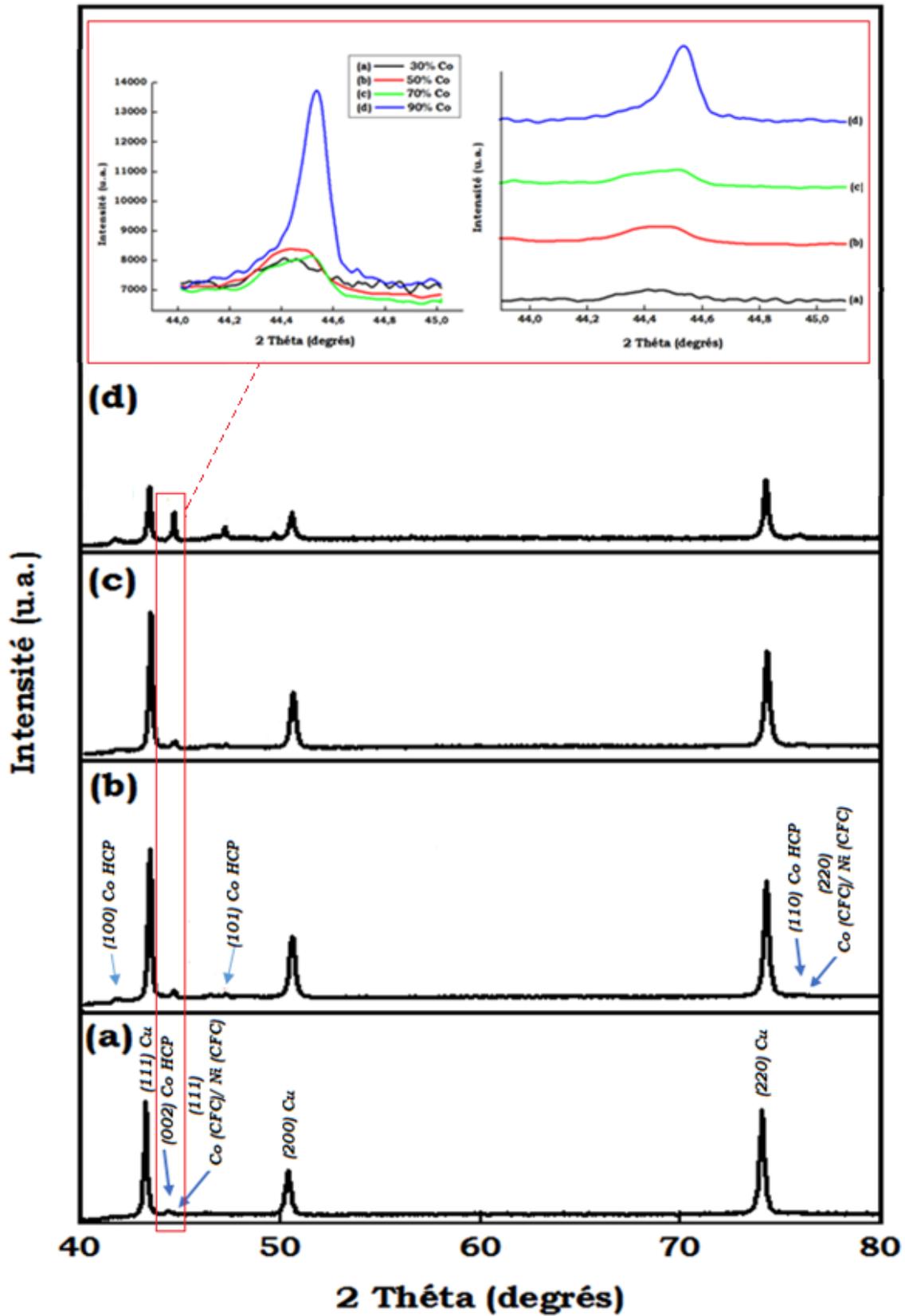


Figure 4.3 : Evolution des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ni en fonction de la teneur en Co dans le bain, (a) 30 % Co, (b) 50 % Co, (c) 70 % Co et (d) 90 % Co (inset : évolution du pic le plus intense).

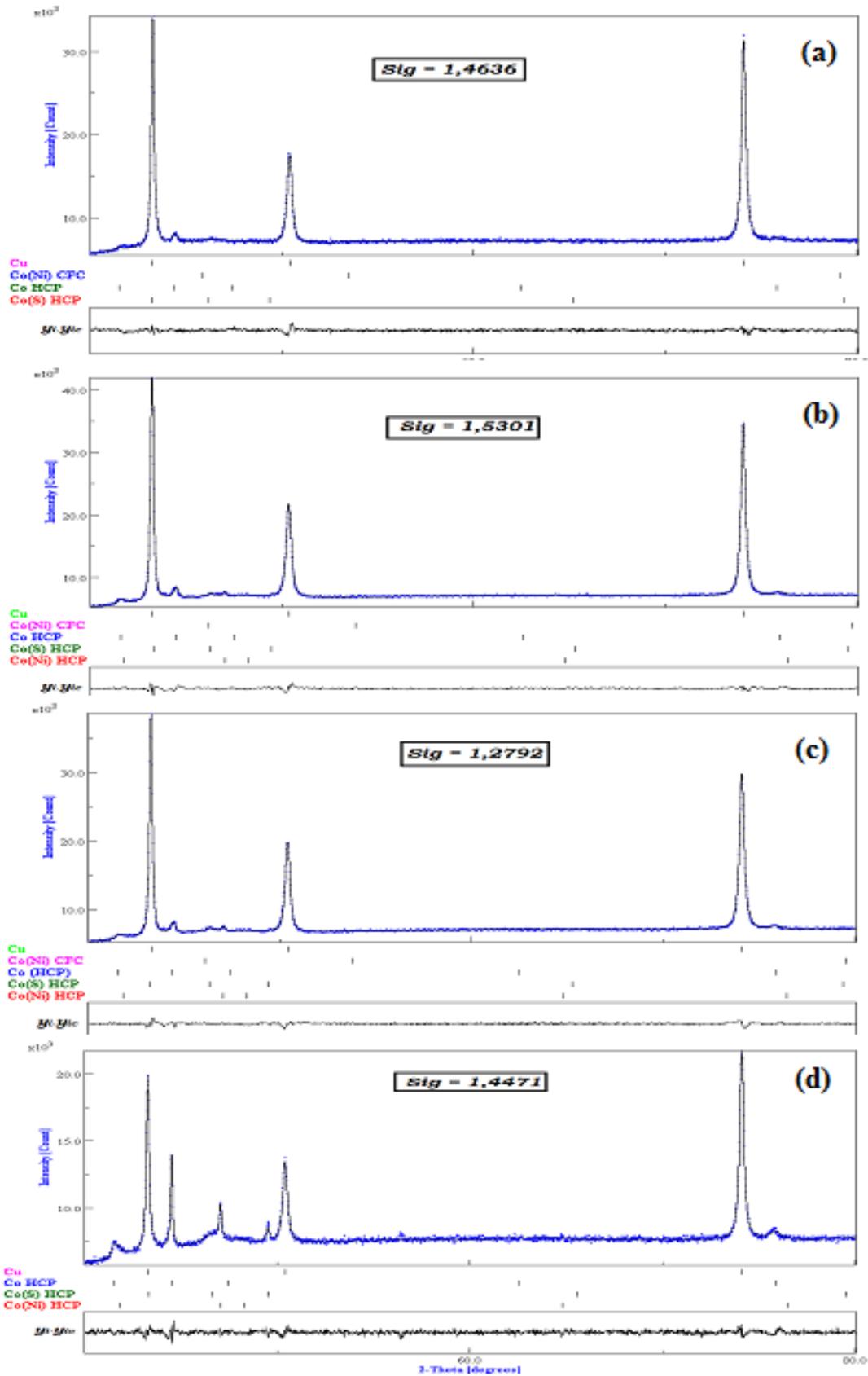


Figure 4.4 : Affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces Co-Ni pour des teneurs en Co dans le bain, (a) 30 % Co, (b) 50 % Co, (c) 70 % Co, (d) 90 % Co. (Points : exp. ; ligne : calculé et (yi-yic) : différence).

Il est bien établi, dans la littérature, que l'augmentation de la concentration des ions Co^{2+} dans le bain entraîne une augmentation progressive de la teneur en Co dans les dépôts obtenus [Wang *et al.* 2005, Xuewu *et al.* 2014, Grill *et al.* 2015]. Dans une étude faite par Myung *et al.*, les résultats de la DRX obtenus sur les dépôts Co-Ni électrodéposés à partir d'un bain de chlorures, révèlent la coexistence des deux phases CFC et HCP pour des teneurs en Co comprises entre 72 et 78 % dans les dépôts [Myung *et al.* 2001]. En outre, Lupi *et al.* ont trouvé que les revêtements électrolytiques Ni-Co, élaborés à partir d'un bain acide de sulfate sous une densité de courant de 3 A/dm², présentent un mélange des structures CFC + HCP avec la prédominance de la structure HCP, lorsque la teneur en Co varie entre 78 et 81 % [Lupi *et al.* 2011].

L'affinement Rietveld du diffractogramme de la couche élaborée avec une teneur en Co dans le bain de 90 % (figure 4.4-d) est réalisé avec les phases suivantes : (i) le Cu de structure (CFC), le Co (HCP) et les SS Co(Ni) et Co(S) de structure HCP. Pour cette teneur en Co, il est trouvé que la couche obtenue présente seulement la structure HCP ce qui peut être attribuée à la forte teneur en Co dans le bain et par conséquent dans le dépôt (91.2 at. %). Ce résultat est en accord avec ceux de Myung *et al.* qui ont observé la structure HCP dans le dépôt Co-Ni électrodéposé à partir d'un bain de chlorures, dont la teneur en Co dans le dépôt est supérieure à 78 % [Myung *et al.* 2001]. El-Feky *et al.* ont également trouvé que les dépôts Ni-Co possèdent la structure HCP seulement, lorsque les dépôts contiennent plus de 75 % de Co [El-Feky *et al.* 2013].

4.3.2.1. Paramètres structuraux

a- Paramètre cristallin

Les variations des paramètres cristallins des différentes structures obtenues : Co (HCP), Co(Ni) (HCP), Co(S) (HCP) et Co(Ni) (CFC) en fonction de la teneur en Co dans le bain sont représentées sur la figure 4.5.

Selon la figure 4.5-a et pour des teneurs en Co dans le bain de 30, 50 et 70 %, les valeurs du paramètre cristallin a de la SS Co(Ni) (CFC) sont inférieures à celle du cristal parfait du Co (CFC) (JCPDS card N°15-0806). De même, les valeurs des paramètres cristallins a et c des SS, Co(Ni) et Co(S) (HCP) (Figure 4.5-c, d) sont inférieures à celles reportées dans le fichier JCPDS (N°05-0727) pour le Co (HCP). En revanche, les valeurs des paramètres cristallins a et c de la phase Co (HCP) (Figure 4.5-b) sont en accord avec celles du Co (HCP) (JCPDS card N°05-0727).

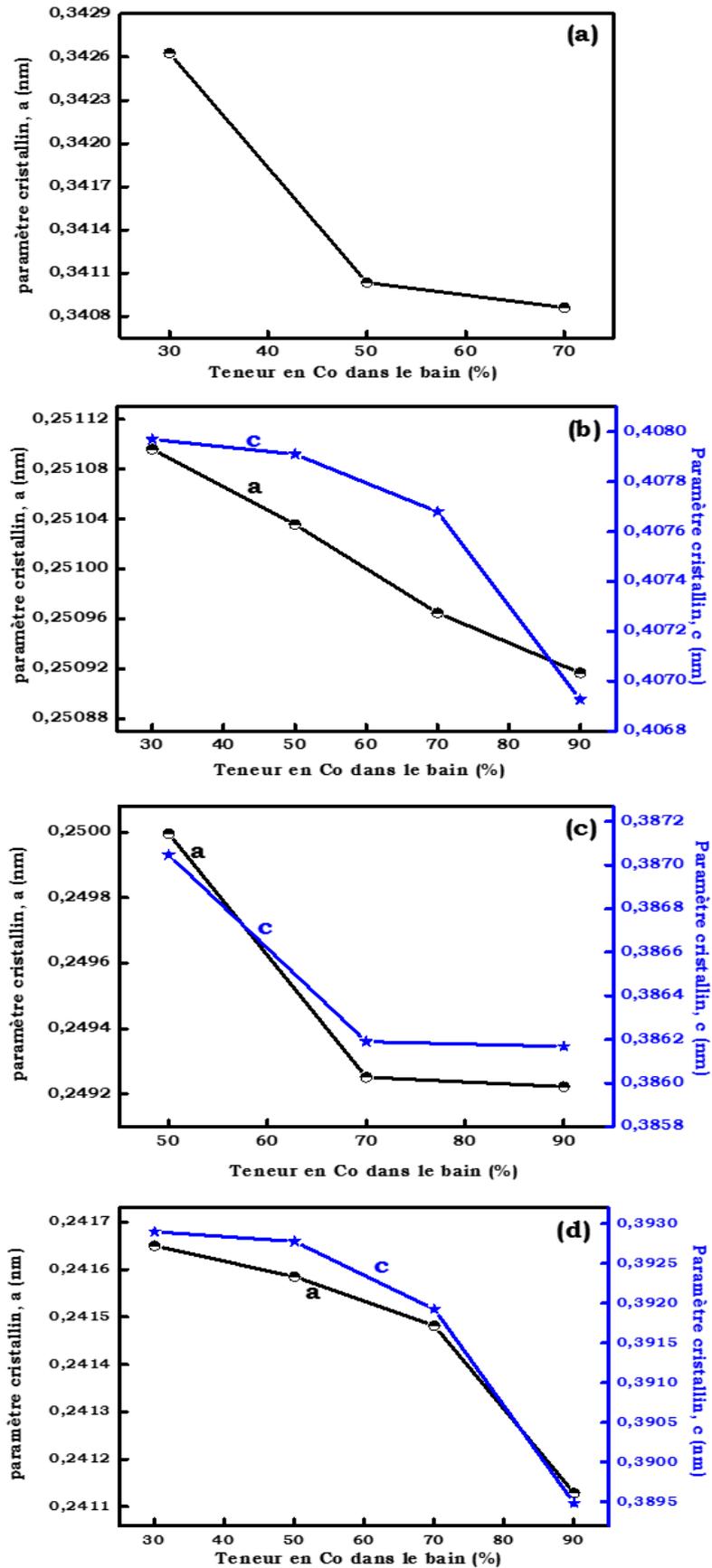


Figure 4.5 : Evolution du paramètre cristallin en fonction de la teneur en Co dans le bain : (a) SS Co(Ni) (CFC), (b) Co (HCP), (c) SS Co(Ni) (HCP), (d) SS Co(S) (HCP).

Il est également observé que l'augmentation de la teneur en Co dans le bain est généralement accompagnée d'une diminution simultanée du paramètre cristallin (a) de la SS Co(Ni) (CFC) et des deux paramètres cristallins (a et c) de la phase Co (HCP) et des SS Co(Ni) et Co(S) de structure (HCP). Cette diminution peut être assignée à la compression du réseau cristallin du Co à cause des fluctuations de la composition qui peut s'écarter de la stœchiométrie avec l'introduction de plusieurs types de défauts ainsi qu'à l'augmentation des distorsions locales de la structure cristalline (compression du réseau).

La diminution des paramètres cristallins peut être également liée à l'enrichissement des couches par le Co et la substitution des atomes de Co par des atomes de Ni qui va avoir un effet sur les paramètres cristallins à cause du rayon atomique du Ni qui est légèrement inférieur à celui du Co. *Kukareko* a observé une diminution du paramètre cristallin du Ni dans une étude sur l'électrodéposition de l'alliage Ni_{98.5}P_{1.5} (1.5 at. % de P). Ceci a été bien expliqué par la formation d'une solution solide Ni(P), où les atomes de Ni ont été substitués par les atomes de P. De même, l'électrodéposition du Co, avec une teneur de 3 at. % de P, conduit à la diminution des paramètres cristallins du Co (HCP). Ce résultat a été interprété par la substitution des atomes de Co par ceux du P, où le P possède un rayon atomique relativement faible ($r_P = 0.095$ nm) et inférieur à celui du Co [*Kukareko 2015*].

b- Rapport axial

L'évolution du rapport axial (c/a) en fonction de la teneur en Co dans le bain pour les SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP) est représentée sur la figure 4.6. Il est observé que la valeur du rapport (c/a) de la SS Co(Ni) (HCP) augmente de 1.5482 à 1.5495 avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain de 50 % à 90 % respectivement. Ces valeurs sont nettement inférieures à la valeur standard de c/a d'une structure hexagonale compacte idéale ($c/a = 1.6328$). En outre, la valeur du rapport (c/a) de la SS Co(S) (HCP) est de l'ordre de la valeur standard de c/a d'une structure HCP idéale. Cette valeur diminue de 1.6259 à 1.6152 lorsque la teneur en Co dans le bain varie entre 30 % et 90 %. Les variations de (c/a) peuvent être attribuées à la déformation de la géométrie du réseau cristallin du Co hexagonal, qui est probablement induite par l'augmentation de la teneur en Co dans le bain. En effet, *Cavallotti et al.* ont trouvé que la valeur du rapport (c/a), de la structure HCP des dépôts Ni-Sn préparés par électrodéposition, diminue de 1.633 à 1.622 lorsque la teneur en Sn varie de 12 à 18 at. % [*Cavallotti et al. 2005*].

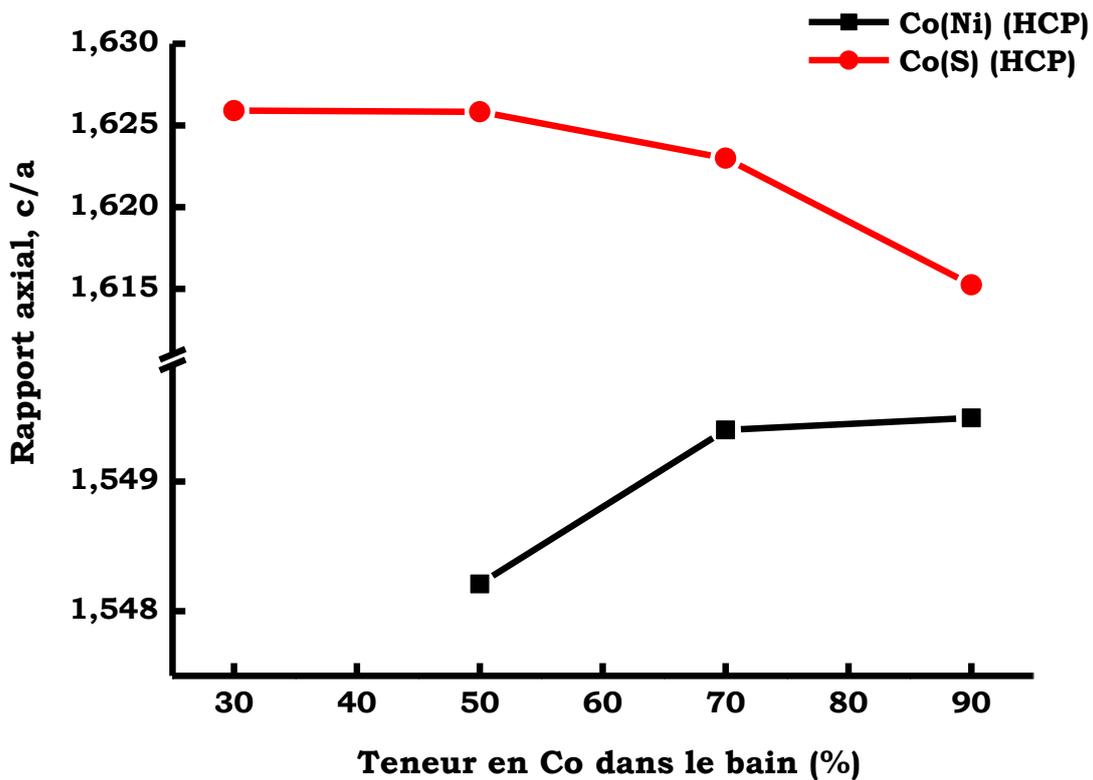


Figure 4.6 : Evolution du rapport axial (c/a) des SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP) en fonction de la teneur en Co dans le bain.

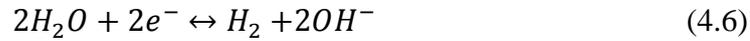
4.3.2.2. Paramètres microstructuraux

a- Taille des cristallites

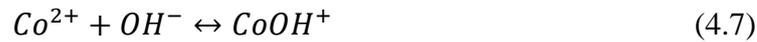
Les variations de la taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ des différentes structures HCP (Co, Co(Ni) et Co(S)) en fonction de la teneur en Co dans le bain sont montrées sur les figures 4.7. Pour les couches minces Co-Ni élaborées avec des teneurs en Co dans le bain de 30, 50 et 70 %, la taille moyenne des cristallites de la SS Co(Ni) (CFC) n'est pas influencée par l'ajout du Co dans le bain et reste presque constante avec une valeur de l'ordre de 7 nm.

La taille des cristallites de la phase Co (HCP) diminue lorsque la teneur en Co dans le bain varie entre 30 et 70 % puis augmente pour des teneurs supérieures. Cependant, la taille des cristallites de la SS Co(Ni) (HCP) augmente avec l'ajout du Co dans le bain. De même, pour la SS Co(S) (HCP), la taille des cristallites augmente avec l'ajout du Co jusqu'à 70 % puis on observe une légère diminution.

La variation de la taille moyenne des cristallites des structures HCP en fonction de la teneur en Co dans le bain peut être liée à la présence des hydroxydes de Co et de Ni et leur influence sur les mécanismes de nucléation et de croissance. Les hydroxydes de Co et de Ni peuvent se former selon les réactions suivantes :



(Réaction secondaire sur la cathode)



En effet, l'ajout du Co dans le bain peut conduire à une grande adsorption du $Co(OH)^+$ et par conséquent à une augmentation de la teneur du Co dans les dépôts qui s'accompagne de la formation de grandes cristallites. Ce type de comportement lié à l'augmentation de la taille des cristallites avec l'ajout du Co a été rapporté dans l'étude des dépôts Ni-Co électroséposés à partir d'un bain de citrate. Il a été montré que lorsque la teneur en Co augmente au-delà de 82 % en masse, la taille moyenne des cristallites augmente et les dépôts deviennent plus rugueux [Ignatova et al. 2016].

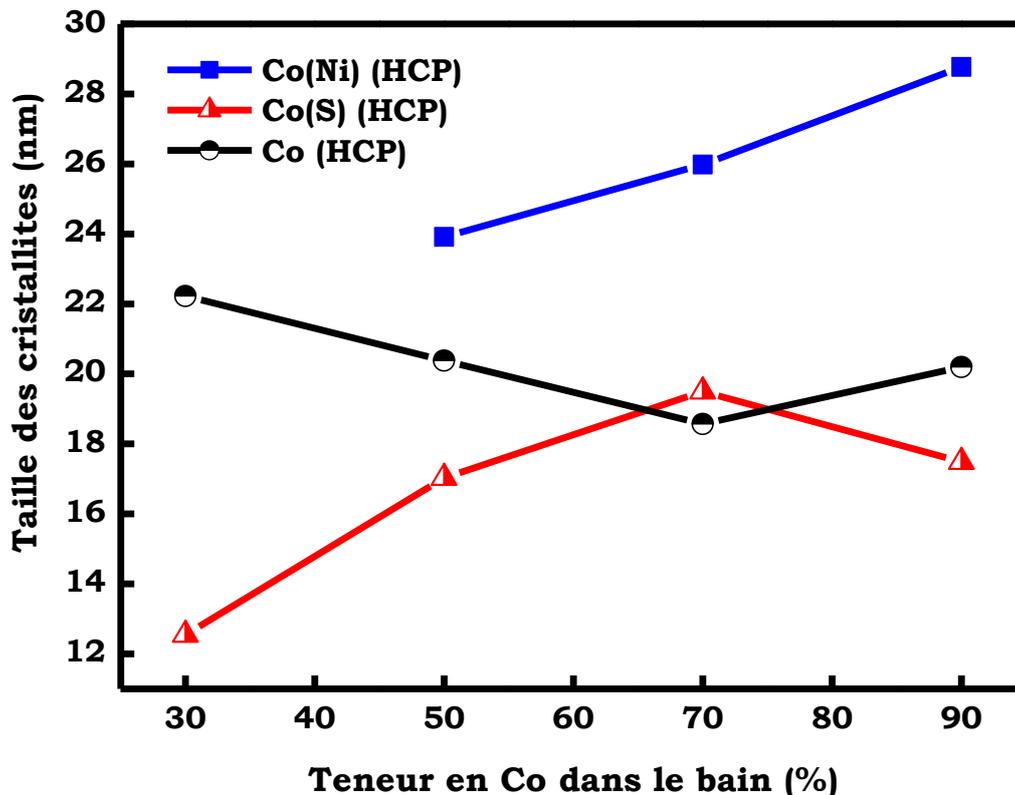


Figure 4.7 : Evolution de la taille moyenne des cristallites des structures HCP en fonction de la teneur en Co dans le bain.

La diminution de la taille des cristallites pour la SS Co(S) (HCP), pour une teneur en Co variant entre 70 et 90 %, peut être attribuée à la présence du soufre (thiourée) qui peut participer à l'affinement des cristallites et la réduction de leur taille moyenne. Effectivement, *Sulițanu et al.* ont trouvé que la présence de la thiourée, comme additif dans le bain de l'électrodéposition des couches minces de Ni et de Fe, conduit à la réduction de la taille des grains qui peut être dû au fait que les atomes de soufre peuvent être incorporés dans une région désordonnée similaire aux joints de grains à l'interface des cristallites [*Sulițanu et al. 1971*]. Un comportement similaire de l'effet de la thiourée, sur la réduction de la taille des grains, a été trouvé par *Kumar et al.* Ces derniers ont montré que l'addition de la thiourée dans le bain pour l'électrodéposition du Cu, même avec une faible concentration, réduit la taille des grains de trois ordres de grandeur par rapport à la taille des grains du dépôt de Cu élaboré sans la thiourée [*Kumar et al. 2013*].

La diminution de la taille des cristallites du Co (HCP), pour des teneurs en Co variant entre 30 et 70 %, peut être assignée à la prédominance du phénomène de nucléation des cristallites de cette phase pour ces teneurs en Co. Ceci peut être justifié par l'adsorption des monohydroxydes de Co (Co(OH)^+) qui vont bloquer les centres de croissance du Co (HCP) et mènent à une diminution du taux de croissance des grains d'où la réduction de la taille des cristallites. Des résultats similaires, montrant la diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la teneur en Co, ont été obtenus par *Bakhit et al.* et *Tury et al.* En effet, il a été démontré que la taille des grains du dépôt électrolytique Ni-Co élaboré, à partir d'un bain de Watts modifié sous une densité de courant de 2 A/dm^2 , diminue avec l'augmentation de la teneur en Co [*Bakhit et al. 2012*]. De même, la taille des grains des dépôts Ni-Co électrodéposés, à partir de trois bains différents (chlorure, Watts et sulfate), diminue avec l'augmentation de la teneur en Co [*Tury et al. 2007*].

b- Taux de microdéformations

Pour les couches minces Co-Ni, élaborées avec des teneurs en Co dans le bain de 30, 50 et 70 %, le taux de microdéformations de la SS Co(Ni) (CFC) présente des valeurs très faibles de l'ordre de 0.01 % qui restent presque constantes avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain. Ce résultat peut-être lié au fait que les éléments Co (CFC) et Ni (CFC) présentent des structures cristallines identiques ainsi que des paramètres cristallins qui sont très voisins, ils peuvent ainsi se mélanger en toute proportion et forment aisément des SS de substitution de structure CFC.

Les variations des taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ de la phase Co (HCP) et des SS Co(Ni) (HCP) et Co(S) (HCP) sont représentées sur la figure 4. 8. Le taux de microdéformations de la phase Co (HCP) augmente, avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain, entre 0.203 % et 0.271 %, puis il diminue jusqu'à une valeur de l'ordre de 0.252 % pour une teneur en Co dans le bain de 90 %. Pour la SS Co(Ni) (HCP), le taux de microdéformations varie entre 0.485 % et 0.446 %, avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain. De même, le taux de microdéformations de la SS Co(S) (HCP) présente une diminution de 0.416 % jusqu'à 0.340 % lorsque la teneur en Co dans le bain varie entre 30 et 70 % suivie d'une légère augmentation lorsque la teneur en Co dans le bain est de 90 %.

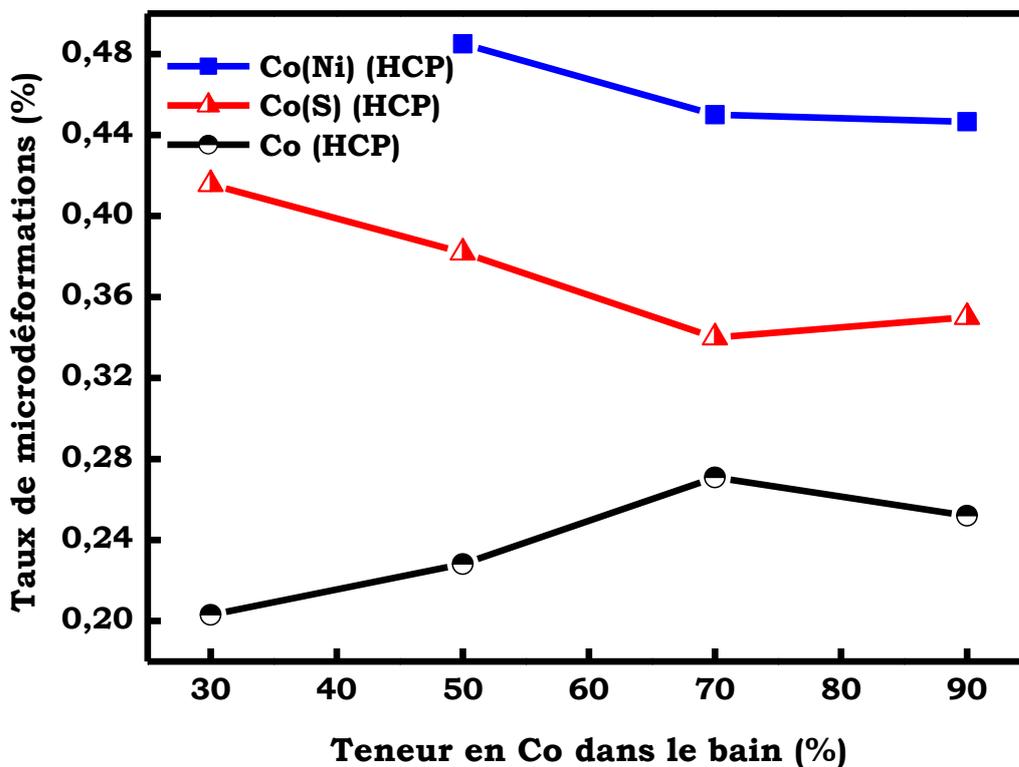


Figure 4.8 : Evolution du taux de microdéformations des structures HCP en fonction de la teneur en Co dans le bain.

La diminution du taux de microdéformations peut être corrélée à l'augmentation de la taille des cristallites qui engendre une diminution de la densité des défauts structuraux. Par ailleurs, l'augmentation du taux de microdéformations peut être expliquée par la nucléation des cristallites d'une part et la présence du soufre d'autre part. La présence du soufre dans le bain contribue à l'affinement de la taille des cristallites qui s'accompagne de la distorsion du réseau cristallin ce qui favorise la formation des défauts de structure conduisant à l'augmentation du taux de microdéformations. Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de *Qiao et al.* qui ont révélé que la distorsion du réseau cristallin de l'alliage Co-Ni électroposé a entraîné

des défauts, tels que les dislocations et les lacunes, lorsque la teneur en Co dans le bain augmente [Qiao et al. 2005]. En outre, Ji et al. ont montré que la présence du P dans les dépôts Ni-Co-Fe-P provoque une distorsion du réseau cristallin de la SS Ni-Co-Fe, attribuée à la différence entre les rayons atomiques du P et des autres éléments (Ni, Co et Fe) [Ji et al. 2016].

4.3.2.3. Proportion des phases

L'évolution, en fonction de la teneur en Co dans le bain, de la proportion relative des structures HCP et CFC est représentée sur la figure 4.9. L'augmentation monotone de la proportion relative des structures HCP, aux dépens de celle des structures CFC, est observée avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain. Les proportions passent de 40.82 % à 80.04 % pour les structures HCP et de 59.18 % à 19.96 % pour les structures CFC lorsque la teneur en Co varie, dans le bain, entre 30 % et 90 %.

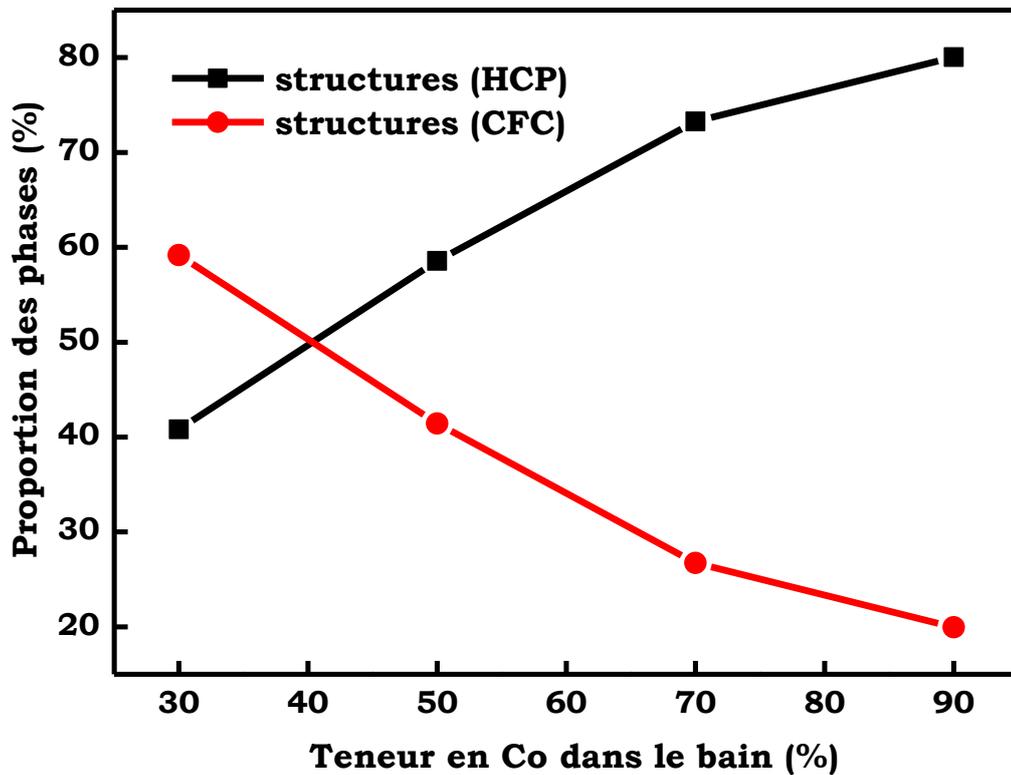


Figure 4.9 : Evolution de la proportion des phases des structures HCP et CFC en fonction de la teneur en Co dans le bain.

Pour une teneur en Co dans le bain de 30 %, il est observé que la proportion relative des structures CFC (59.18 %) présente une valeur élevée par rapport à celle des structures HCP (40.82 %). Ceci peut être justifié par : (i) la faible épaisseur de la couche Co-Ni, permettant ainsi l'apparition d'une proportion importante (28.16 %) du Cu de structure CFC et (ii) la richesse du bain en Ni qui favorise également la formation de la structure CFC. En effet, les résultats obtenus par *Gu et al.*, montrent que la formation de la structure CFC est favorisée dans les dépôts Ni-8.6Co (wt. %) élaborés à partir d'un bain riche en Ni et contenant les sulfates et les chlorures de Ni [*Gu et al. 2007*]. De même, les résultats obtenus par *Srivastava et al.*, ont montré l'apparition de la structure CFC dans les dépôts Ni-20 %Co, électrodéposés sur des feuilles en laiton, à partir d'un bain de sulfate riche en Ni [*Srivastava et al. 2006*].

L'augmentation de la teneur en Co dans le bain entre 50 et 90 %, favorise la formation de la structure HCP dont la proportion relative est supérieure à celle de la structure CFC. Une proportion maximale de l'ordre de 80.04 % de la structure (HCP) est enregistrée lorsque la teneur en Co dans le bain est de 90 %, tandis que celle de la structure CFC atteint une valeur de l'ordre de 19.96 % qui est due à la contribution du substrat en Cu. La prédominance de la structure HCP peut être due à l'augmentation de la teneur en Co dans le bain laquelle favorise la formation de cette structure d'une part et la présence des défauts d'empilement qui peuvent présenter une irrégularité dans la séquence d'empilement de la structure CFC qui devient alors localement HCP d'autre part. En effet, *Golodnitsky et al.* ont prouvé que l'augmentation de la teneur en Co (> 60 %) favorise la formation de la structure HCP dans les dépôts électrolytiques Ni-Co élaborés à partir d'un bain de sulfate à 55°C [*Golodnitsky et al. 2002*].

4.4. Analyse thermique par DSC des couches minces

4.4.1. Analyse thermique des couches de Co et de Ni purs

Le thermogramme obtenu sur la couche mince de Co pur est représenté sur la figure 4.10. On remarque la présence d'une large bande exothermique, étalée dans le domaine de températures 100 °C - 400 °C, liée à la restauration des défauts de structure et à la relaxation structurale [*Rafailovic et al. 2009, Wang et al. 2012*]. Un pic exothermique autour de 410°C est également observé et peut être attribué à la transformation allotropique du Co HCP↔CFC. En effet, la transformation allotropique du Co de la structure HCP vers la structure CFC a été observée autour de 420 °C. Des résultats obtenus sur le Co nanocristallin, préparé par électrodéposition à partir d'un bain de chlorure sur un substrat en titane, révèlent que le Co

présente une croissance des grains et une transformation allotropique de la structure HCP à la structure CFC à des températures de 300°C [Hibbard et al. 2006].

Avec l'augmentation de la température de chauffage (400 °C - 800 °C), des pics exothermiques de faibles intensités liés au grossissement des grains sont enregistrés. En effet, au cours de la croissance des grains, le système passe d'un état thermodynamique caractérisé par un excès d'énergie libre vers des conditions présentant une énergie libre inférieure et le phénomène se produit donc avec un dégagement d'énergie.

Le thermogramme de la couche de Ni, présenté à la figure 4.11, montre la présence de trois processus exothermiques. Le premier processus apparaît sous forme de pics étalés à des températures allant de 44 °C à 397 °C qui traduisent une libération de la chaleur. Ceci peut être attribué à la relaxation de la structure par élimination des champs de contraintes provoqués par la présence des défauts cristallins [Detor et al. 2007]. Le deuxième processus exothermique s'étale entre 397 °C et 788 °C et représente la zone où le dégagement de la chaleur est maximal avec la présence d'un pic relativement intense situé autour de 601 °C, qui peut être assigné à la croissance des grains. Le troisième processus qui s'établit à une température supérieure à 788 °C est attribué à une croissance vers l'équilibre. En effet, lors du traitement thermique, une relaxation structurale peut avoir lieu dans les joints de grains où les liaisons atomiques distordues sont restaurées en premier lieu. Ensuite, avec l'augmentation de la température de chauffage, le grossissement des grains prend place sous forme d'un arrangement énergiquement plus stable [Stern et al. 1995]. Ces réactions exothermiques, caractérisées par la présence de multiples pics étalés, sont généralement observées dans le cas des dépôts électrolytiques de Ni. Les résultats obtenus par DSC sur le Ni nanocristallin électrodéposé, montrent la présence de trois réactions exothermiques. Ces réactions sont identifiées par les phénomènes de nucléation et croissance anormale des grains dans le domaine de températures (76 °C - 288 °C) suivis d'une croissance normale entre (288 °C - 370 °C) et une croissance vers l'équilibre (370 °C - 500 °C) [Klement et al. 1995].

Dong et al. ont observé, lors du chauffage des échantillons de Ni préparés par électrodéposition sur des substrats en Cu, la présence d'un pic exothermique dans tous les échantillons correspondant à la relaxation structurale. Un deuxième pic exothermique associé à la croissance anormale des grains a été enregistré aux alentours de 317 °C et un troisième pic exothermique est enregistré autour de 600 °C correspondant à la croissance des grains [Dong et al. 2016].

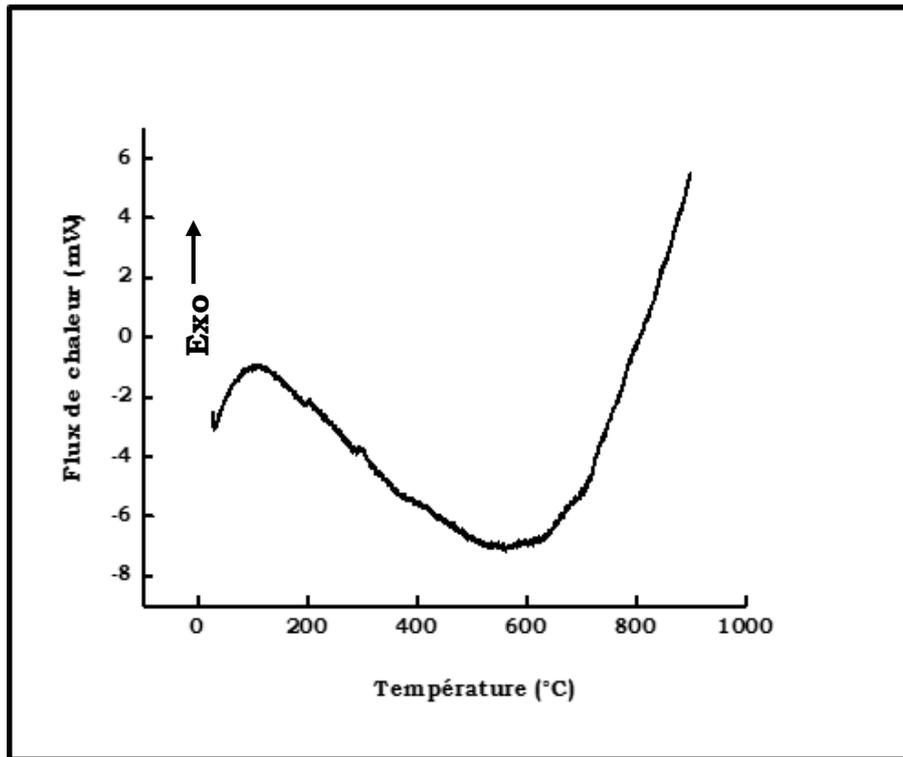


Figure 4.10 : Thermogramme de la couche mince de Co.

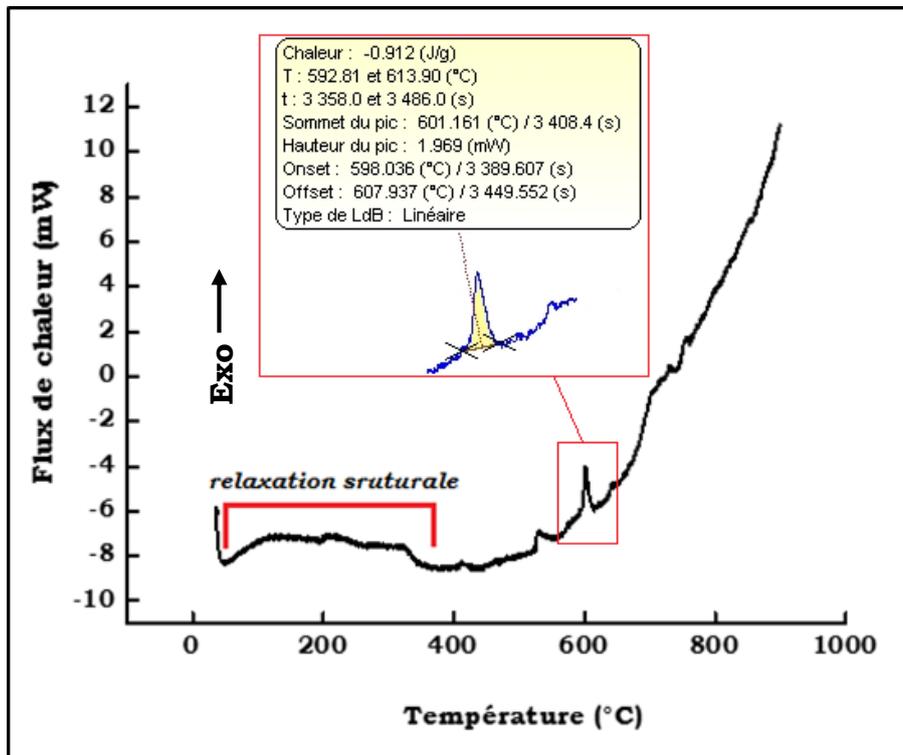


Figure 4.11 : Thermogramme de la couche mince de Ni.

4.4.2. Analyse thermique des couches minces Co-Ni

Les figures 4.12 et 4.13 montrent l'évolution des thermogrammes DSC des couches minces Co-Ni en fonction de la teneur en Co dans le bain (30, 50, 70 et 90 %). Les courbes DSC des différentes couches ont des allures similaires où on observe la présence de bandes exothermiques élargies, sur l'ensemble des thermogrammes, dont l'amplitude dépend de la teneur en Co dans le bain.

Pour tous les échantillons, les réactions exothermiques, qui s'étalent entre 40 °C et 266 °C - 270 °C, peuvent être assignées au relâchement des contraintes induites dans le réseau cristallin, au rétablissement du réseau et à la relaxation structurale. En effet, le comportement thermique des alliages Ni-Co, préparés par électrodéposition par *Rafailovic et al.* sous une densité de courant de 65 mA/cm², montre que l'alliage préparé avec un rapport molaire Ni²⁺/Co²⁺ = 4 est caractérisé par des réactions exothermiques associées à la relaxation structurale dans le domaine de températures de 120 °C à 300 °C et des transformations structurales dans le domaine de températures de 380 °C - 530 °C. De plus, l'alliage préparé avec un rapport molaire Ni²⁺/Co²⁺ = 0.25 est caractérisé par un large pic exothermique dans le domaine de températures 300 °C - 550 °C indiquant un processus de relaxation structurale et de transformation de l'alliage Ni-Co [*Rafailovic et al.* 2009]. La présence des réactions exothermiques étalées reflète l'état désordonné des couches déposées induit par l'accumulation des défauts structuraux tels que les lacunes, les interstices, les dislocations et les joints de grains. Contrairement aux matériaux massifs, la préparation des couches métalliques, par électrodéposition, permet l'introduction d'une densité importante des défauts de structure tels que les lacunes, les dislocations et les joints de grains. Le processus d'électrodéposition est aussi accompagné de l'augmentation des contraintes internes et de la réduction de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique [*Rafailovic et al.* 2009].

Les courbes DSC des couches minces Co-Ni, présentent un pic exothermique dont la température maximale (T_p) dépend de la teneur en Co dans le bain. Ainsi, les températures maximales du pic sont de l'ordre de 285 °C, 281 °C, 274 °C et 275 °C pour des teneurs en Co dans le bain de 30, 50, 70 et 90 %, respectivement. La T_p représente le point où la libération de la chaleur est maximale sur une courbe DSC et peut être utilisée comme un indicateur de la stabilité thermique de l'échantillon [*Dai et al.* 2014].

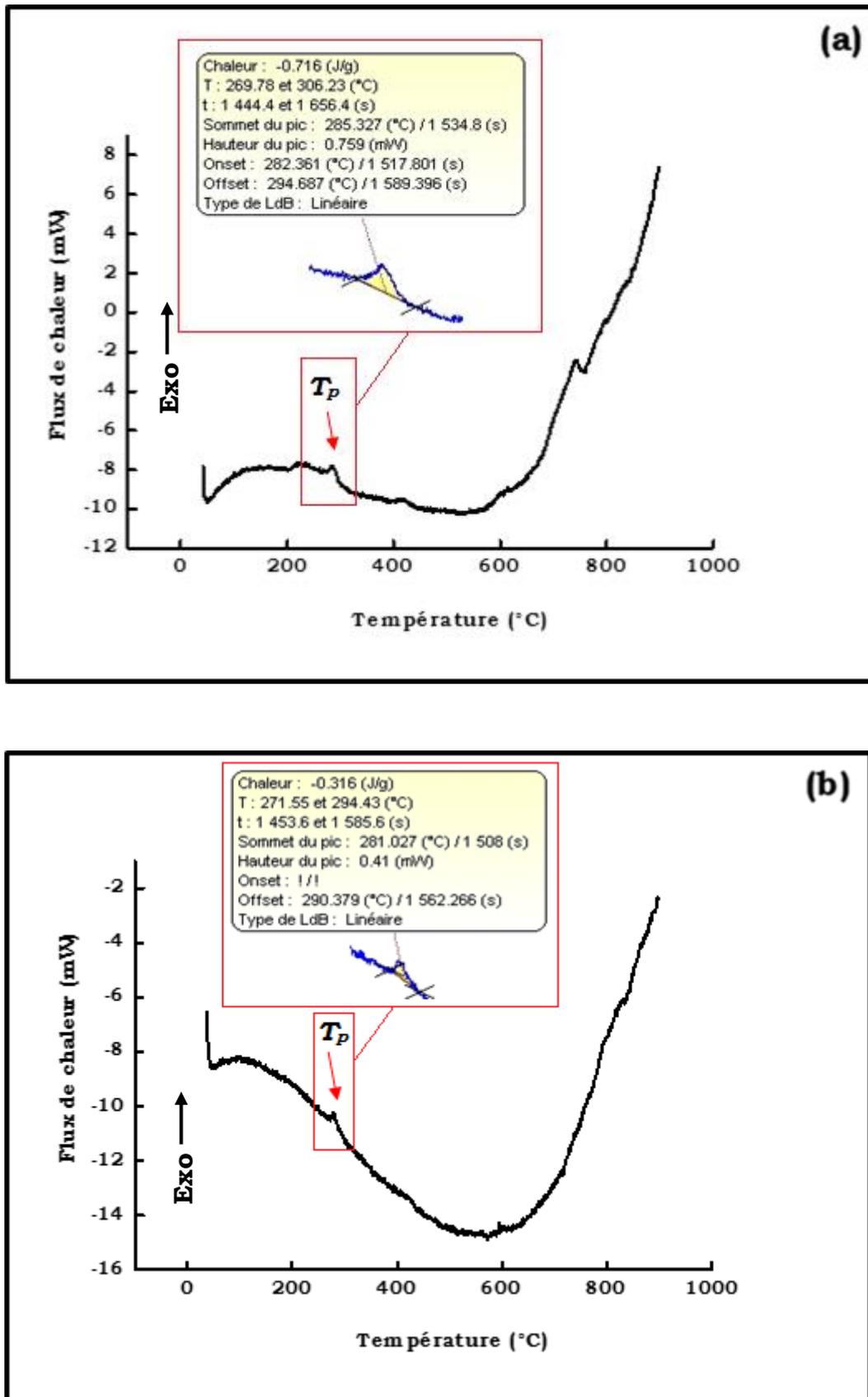


Figure 4.12 : Thermogramme de la couche Co-Ni obtenue à (a) 30 % de Co, (b) 50 % de Co.

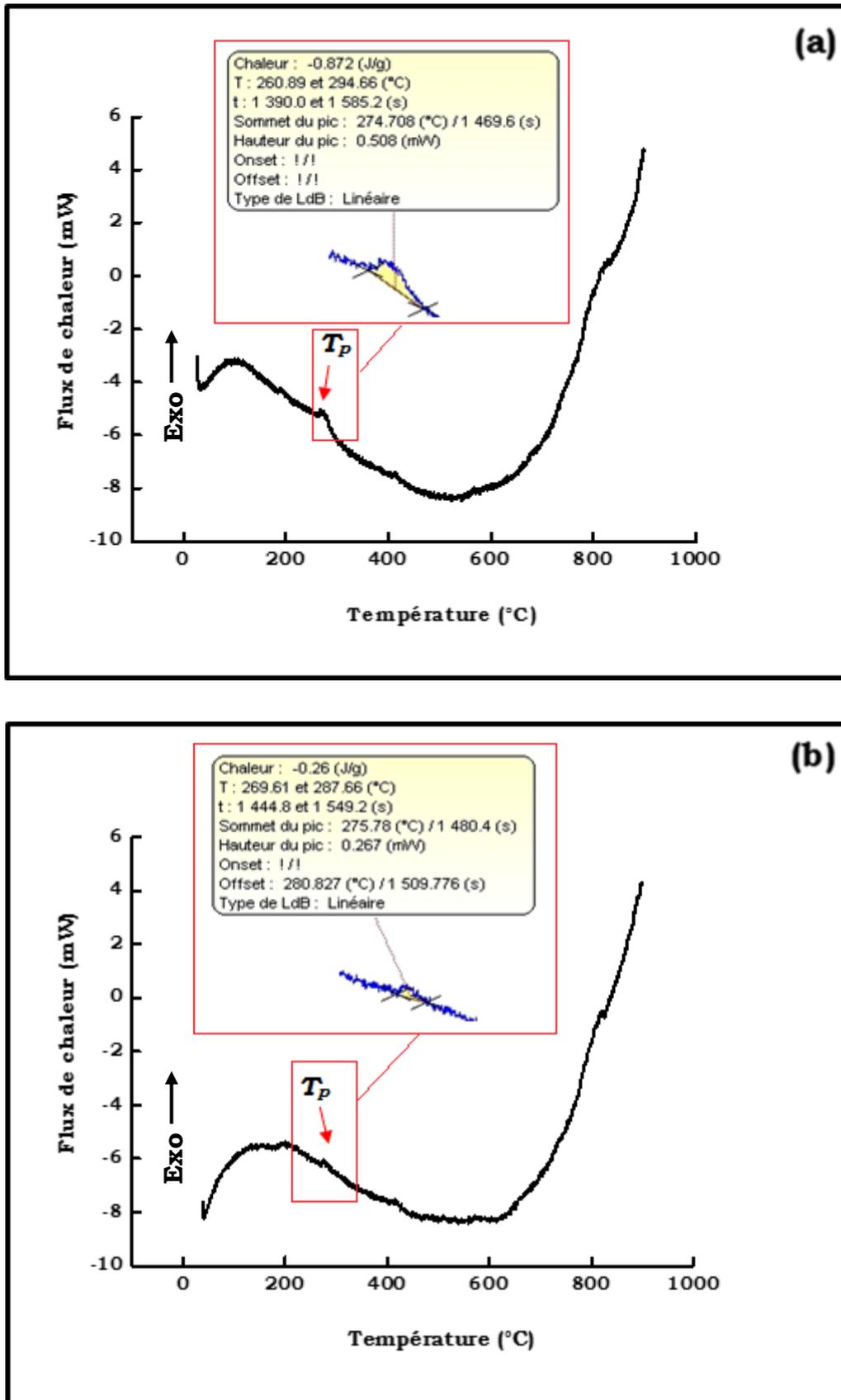


Figure 4.13 : Thermogramme de la couche Co-Ni obtenue à (a) 70 % de Co, (b) 90 % de Co.

Les résultats DSC des alliages Ni-Co électrodéposés sur des substrats en titane, indiquent des valeurs des T_p de 284 °C, 318 °C et 323 °C pour les alliages Ni-37 % Co, Ni-52 % Co et Ni-74 % Co, respectivement [Hibbard *et al.* 2006]. En outre, les résultats obtenus par Sharma *et al.* sur les alliages Ni-Co électrodéposés sur des substrats en titane, montrent des valeurs des T_p de l'ordre de 330 °C, 318 °C, 326 °C et 356 °C pour les alliages Ni-30 % Co, Ni-40 % Co, Ni-50 % Co et Ni-70 % Co, respectivement [Sharma *et al.* 2017].

L'aire du pic exothermique observé sur les courbes DSC correspond à l'énergie emmagasinée, ΔH , transférée aux couches minces au cours du processus d'électrodéposition. Les valeurs de ΔH et des T_p , trouvées pour les différents échantillons sont regroupées dans le tableau 4.4. On remarque que la libération de chaleur maximale est obtenue pour une teneur en Co dans le bain de 70 % qui correspond à l'échantillon le plus stable. La libération maximale de la chaleur dans les alliages Ni-Co augmente avec l'augmentation de la teneur en Co dans le dépôt. Des travaux antérieurs ont prouvé que l'amélioration de la stabilité thermique des systèmes Ni-Co est attribuée à l'augmentation de la teneur en Co [Sharma *et al.* 2017].

Tableau 4.4 : Analyse calorimétrique des couches minces Co-Ni.

Teneur en Co dans le bain (%)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
30	285.327	-0.716
50	281.027	-0.316
70	274.708	-0.872
90	275.78	- 0.26

Rafailovic *et al.* ont également trouvé, dans le cas de l'alliage électrodéposé Ni-Co ($Ni^{2+}/Co^{2+} = 0.25$, $d = 65 \text{ mAc}m^{-2}$), un pic exothermique dans le domaine de températures (280 °C - 300 °C). Ce pic a été attribué au processus de relaxation structurelle où il y a la variation d'enthalpie $\Delta H = -190,6 \text{ J/g}$ donnant ainsi une mesure de la stabilité thermique de l'échantillon liée à la transformation de la structure HCP à la structure CFC [Rafailovic *et al.* 2009]. L'apparition d'un pic exothermique aux alentours de 420°C, pour toutes les couches minces Co-Ni, peut être attribuée à la transformation allotropique du Co de la structure HCP à la structure CFC.

Les faibles pics observés à des températures élevées ($> 500 \text{ °C}$), pour tous les dépôts Co-Ni élaborés, peuvent être attribués à la croissance des grains jusqu'à l'équilibre. Rafailovic *et al.* ont montré que, lorsque les dépôts nanocristallins sont portés à des températures élevées,

les cristallites de taille nanométrique dans les dépôts commencent à croître de façon aléatoire et non uniforme [Rafailovic et al. 2009].

4.5. Conclusion

Dans ce chapitre, des couches minces de Co, Ni et Co-Ni ont été élaborées sur un substrat en Cu avec une densité de courant fixée à 2 A/dm². Les couches minces Co-Ni ont été préparées en utilisant différentes teneurs en Co dans le bain (30, 50, 70 et 90 %).

Les résultats de l'analyse chimique par ICP-OES montrent la présence des atomes de Co et de Ni dans les couches Co-Ni avec une codéposition légèrement anormale. Le degré de la codéposition est inversement proportionnel à la teneur en Co dans le bain. Les dépôts obtenus à des teneurs en Co élevées présentent de faibles degrés de codéposition.

L'affinement Rietveld des diagrammes de DRX des couches minces de Co, Ni et Co-Ni, révèle :

- la formation des deux formes allotropiques du Co (CFC, HCP) et une SS Co(S) HCP, pour la couche de Co et la formation de la phase Ni (CFC) et une SS Ni(S) désordonnée pour la couche de Ni.
- la formation de la phase Co (HCP) et des SS Co(Ni) (CFC), Co(Ni) et Co(S) (HCP), pour les couches minces Co-Ni.
- L'augmentation de la teneur en Co dans le bain s'accompagne de la diminution du paramètre cristallin des différentes structures formées (Co (HCP), Co(Ni) (CFC), Co(Ni) et Co(S) (HCP)) et la variation de la taille des cristallites et du taux de microdéformations des différentes structures HCP.

Les résultats de l'analyse par DSC des couches minces de Co, Ni et Co-Ni montrent :

- la présence de larges pics exothermiques correspondant généralement à la relaxation structurale et au grossissement des grains,
- la température maximale de pic (T_p) des différentes couches Co-Ni élaborées se situe entre 275 °C et 286 °C et l'échantillon le plus stable est celui élaboré avec 70 % de Co.

L'apparition d'un pic exothermique dans le domaine de températures (400 °C - 420 °C) peut-être attribué à la transformation allotropique du Co HCP↔CFC pour la couche mince de Co pur et toutes les couches Co-Ni.

CONCLUSION GENERALE

Le travail de recherche entrepris dans cette thèse a pour objectif d'élaborer des couches minces de Co, Ni et Co-Ni par électrodéposition, sur un substrat en cuivre, à partir d'un bain chlorure-sulfate contenant la thiourée comme additif.

Nous avons d'abord porté notre attention sur l'influence de la variation de la densité de courant sur la composition chimique, la morphologie ainsi que la structure et la microstructure des couches Co-Ni élaborées pour une teneur en Co dans le bain fixée à 80 %.

Les résultats de l'analyse chimique par EDX révèlent la présence des atomes de Co, Ni, S avec des traces de C et O dans tous les dépôts élaborés et la codéposition des atomes de Co et de Ni suit un comportement légèrement anormal. L'étude morphologique par MEB montre que les dépôts sont bien adhérents avec une surface compacte et une morphologie globulaire de type « chou-fleur ». Pour les faibles densités de courant ($d = 1$ et 2 A/dm^2), la surface des dépôts présente un aspect rugueux avec des particules de taille relativement grande et une épaisseur variant entre 4.900 et $8.534 \mu\text{m}$. Avec l'augmentation de la densité de courant ($d = 3$ et 4 A/dm^2), la surface des dépôts est plus lisse avec des particules plus fines et une épaisseur moyenne uniforme de l'ordre de $10 \mu\text{m}$.

Les résultats de l'affinement Rietveld des profils des pics de diffraction des rayons X montrent la formation de la phase Co (HCP) et des SS Co(Ni) (CFC), Co(Ni) et Co(S) (HCP) avec la prédominance des structures HCP. Le mécanisme de formation des SS (HCP) peut être décrit par la diffusion des atomes de Ni et de S le long de l'axe c du réseau cristallin du Co (HCP). L'augmentation de la densité de courant réduit la taille des cristallites et augmente le taux de microdéformations des structures HCP. Le paramètre cristallin des différentes structures formées augmente avec l'augmentation de la densité de courant.

La deuxième partie porte sur l'étude de l'effet de la variation de la teneur en Co dans le bain (30, 50, 70 et 90 %) sur la composition chimique, les propriétés structurales et microstructurales et l'analyse thermique des couches Co-Ni élaborées sous une densité de courant fixée à 2 A/dm^2 . Des études structurales et thermiques ont été également faites sur les couches minces de Co et de Ni élaborées sous une densité de courant de 2 A/dm^2 .

Les résultats de l'analyse chimique par ICP-OES montrent la présence des atomes de Co et de Ni dans les couches Co-Ni. La teneur en Co dans les dépôts élaborés est relativement élevée par rapport à celle dans le bain, ce qui signifie que la codéposition est anormale. Le degré de la codéposition anormale diminue avec l'augmentation de la teneur en Co dans le bain.

L'affinement Rietveld des diagrammes de DRX des couches minces des éléments purs Co et Ni et des couches Co-Ni montre :

- l'apparition des pics relatifs au Cu (CFC), constituant le substrat, pour toutes les couches élaborées ;
- la formation de deux formes allotropiques du Co (CFC et HCP) et la SS Co(S) (HCP), pour la couche mince de Co ;
- la formation de la phase Ni (CFC) et une phase désordonnée type amorphe Ni(S), pour la couche mince de Ni ;
- la formation de la phase Co (HCP) et des SS Co(Ni) (CFC), Co(Ni) et Co(S) (HCP), pour les couches minces Co-Ni élaborés en variant la teneur en Co dans le bain.
- la prédominance de la structure HCP avec l'augmentation de la teneur en Co.

L'étude structurale et microstructurale des couches minces des éléments purs de Co, Ni et Co-Ni révèle que :

- les couches présentent un caractère nanocristallin avec des faibles valeurs du taux de microdéformations ;
- la diffusion des atomes de S dans les réseaux cristallins du Co et du Ni entraîne la diminution de la valeur des paramètres cristallins des SS Co(S) (HCP) et Ni(S) (CFC) en comparaison avec celles répertoriées dans les fichiers JCPDS du Co (HCP) et du Ni (CFC).
- l'augmentation de la teneur en Co dans le bain s'accompagne de la diminution simultanée du paramètre cristallin (a) de la SS Co(Ni) (CFC) et des deux paramètres cristallins (a et c) du Co (HCP) et des SS Co(Ni) et Co(S) de structure (HCP) ;
- la variation de la taille des cristallites des structures HCP en fonction de la teneur en Co dans le bain peut être liée à la présence des hydroxydes de Co et de Ni et leur influence sur les mécanismes de nucléation et de croissance d'une part et à la présence du S d'autre part.
- la variation du taux de microdéformations des structures HCP en fonction de la teneur en Co dans le bain peut être corrélée à la variation de la taille des cristallites de ces structures.

Les résultats de l'analyse thermique par DSC des couches minces de Co, Ni et Co-Ni montre la présence des pics exothermiques correspondant généralement à une relaxation structurale et un grossissement des grains. Une température maximale de pic (T_p) des différentes couches Co-Ni est observée entre 275 et 286 °C et l'échantillon le plus stable est celui élaboré avec 70 % de Co. Un pic exothermique, enregistré autour de (400 - 420 °C) pour la couche mince de Co et toutes les couches Co-Ni est attribué à la transformation allotropique du Co (HCP ↔ CFC).

PERSPECTIVES

Dans le but de compléter cette étude, des mesures magnétiques, mécaniques et des tests de corrosion sur les couches minces Co-Ni élaborées sont envisageables.

L'étude de l'effet de la variation de la température, le pH et le temps et l'utilisation d'autres supports, sur les propriétés structurales, microstructurales, morphologiques, serait très utile.

Il serait très intéressant d'élargir cette étude à l'élaboration et à la caractérisation des composés ternaires par l'ajout d'un troisième élément compatible avec le système Co-Ni.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Allemand 2011] Allemand M. *Thèse de Doctorat*, Université de Québec (2010), Canada.
- [Ali 2017] Ali H., Yilbas B.S., Al-Sharafi A. and Ozsunar A., *Applied Thermal Engineering* **127** (2017) 1025-1035.
- [Amblard 1976] Amblard J., *Electrocristallisation -Aspects fondamentaux*, TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, D906 (1976).
- [Andresen 1967] Andresen A.F., Furnsath S., Kjekshus A., *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 833-835.
- [Anses 2010] Anses, *Les nanomatériaux*, Rapport d'expertise collective, (2010) 207.
- [Ayoub 2011] Ayoub H. *Thèse de Doctorat*, Université de Pierre et Marie Curie (2011), France.
- [Bachelet 2006] Bachelet R. *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges (2006), France.
- [Bai 2002] Bai A. and Hu C-C., *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3447-3456.
- [Bai 2005] Bai A. and Hu C., *Electrochim. Acta* **50** (2005) 1335-1345.
- [Bakhit 2012] Bakhit B. and Akbari A. *J. Coat. Technol. Res.* (2012).
- [Banbur-Pawłowska 2016] Banbur-Pawłowska S., Mech K., Kowalik R. and Zabinski P. *Appl. Surf. Sci.* **388** (2016) 805-808.
- [Bandyopadhyay 1977] Bandyopadhyay J., Gupta K.P. *Cryogenics* **17** (1977) 345-347.
- [Barbara 1988] Barbara B., Gignoux D. and Vettier C. *Science Press*, Université de Californie. (1988).
- [Barthelemy 1987] Barthelemy E., Carcaly C., *J. Solid State Chem.* **66** (1987) 191-103.
- [Benabdallah 1995] Benabdallah C., *Thèse de Doctorat*, Université de Metz (1995), France.
- [Berkowitz 1969] Berkowitz A. E. and Kneller E., *Magnet. Metallur.*, Academic Press (1969), New York.
- [Bertaut 1949] Bertaut E.F., *Thèse*, Université de Grenoble (1949), France.
- [Biltz 1908] Biltz W., *Z. Anorg. Chem.* **59** (1908) 273-284.

- [Birringer 1986] Birringer R., Herr U. and Gleiter H., *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Metals* **27** (1986) 43-52.
- [Boilot 1998] Boilot J.P., Chaput F., Mayer L., Brun A., Levy Y. and Galaup J.P, *Image de Physique, Presse Universaire de France* (1998).
- [Bozorth 1978] Bozorth R. M., *Ferroma*. IEEE Press (1978) New York.
- [Brenner 1963] Brenner A., *Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic*, Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [Brigham 1970] Brigham R.J., Neumayer H., Kirkaldy J.S., *Can. Metall. Q.* **9** (1970) 525-529.
- [Burzyn'ska 2000] Burzyn'ska L. and Rudnik E. *Hydrometallurgy* **54** (2000) 133-149.
- [Cavallotti 2005] Cavallotti P.L., Nobili L., Vincenzo A., *Electrochimica Acta* **50** (2005) 4557-4565.
- [Chen 1978] Chen Y.O., Chang Y.A., *Metallurg. Trans. B* **9** (1978) 61-67.
- [Choi 2016] Choi A.H, Ben-Nissan B., Bendavid A., Lattela B., *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications* (2016) 117-141.
- [Cojocar 2010] Cojocar P., Magagnin L., Gómez E. and Vallés E., *J. Alloys compd.* **503** (2010) 454-459.
- [Craig 1979] Craig J.R., Vaughan D.J., Higgins J.B., *Mater. Res. Bull.* **14** (1979) 149-154.
- [Dai 2014] Dai P. and Lin L., *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **4** (2014) 217-223.
- [Darracq 1998] Darracq B., Chaput F., Lahlil K., Boilot J.P, Levy Y., Alain V., Ventelon L. and Blancarddesce M., *Optical materials* **9** (1998) 265-270.
- [Delcourt 2001] Delcourt M-O., Bois N., Chouaib F., *Equilibre chimiques en solution, Edition De Boeck & Larcier* (2001), Bruxelles.
- [Detor 2007] Detor A.J. and Schuh C.A., *J. Mater. Res.* **22** (2007) 3233-3248.
- [Diego 2015] Diego S. S. and Aguirre M.D.C., *Procedia Materials Science* **8** (2015) 91-100.
- [Dille 1997] Dille J., Charlier J., Winand R. *journal of materials science* **32** (1997) 2637-2646.
- [Dolati 2007] Dolati A., Sababi M., Nouri E. and Ghorbani M., *Mater. Chem. Phys.* **102** (2007) 118-124.
- [Dong 2016] Dong N., Zhang C., Li J. and Han P., *Rare Metal Materials and Engineering*, **45** (2016) 0885-0888.

- [El- Feky 2013] El-Feky H., Negem M., Roy S., Helal N. and Baraka A., *Sci China Chem* **56** (2013) 446-1454.
- [Elliott 1965] Elliott, R.P. Constitution of Binary Alloys, First Supplement, New York: *McGraw-Hill Book Comp.*, 1965.
- [Ergeneman 2011] Ergeneman O., Sivaraman K.M., Pané S., Pellicer E., Teleki A., Hirt A.M., Baró M.D. and Nelson B., J., *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1399-1408.
- [Fan 1996] Fan C. and Pyron D. L., *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1713-1719.
- [Farzaneh 2010] Farzaneh M.A., Raeissi K. and Golozar M.A., *J. Alloys Compd.* **489** (2010) 488-492.
- [Fenineche 1990] Fenineche N. and Coddet C., *Surf. Coat. Technol.* **41** (1990) 75-81.
- [Fenineche 1991] Fenineche N., El Kedim O. and Coddet C., *Surf. Coat. Technol.* **48** (1991) 205-209.
- [Fernandez 2016] Fernandez T., Rogers N. Whittle J.D., *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications* (2016) 197-223.
- [Fisher 1973] Fisher J. E., *Thin Solid Films* **17** (1973) S31-S32.
- [Fongang 2009] Fongang B. *Thèse de Doctorat*, Université de Yaoundé I (2009), Cameroun.
- [Fourcade 2013] Fourcade T. *Thèse de Doctorat*, Université Toulouse (2013), France.
- [Franklin 1994] Franklin T. C., *Plat. Surf. Finish.* **84** (1994) 62-67.
- [Friedrich 1908] Friedrich K. *Metallurgie* **5** (1908) 212-215.
- [Georges 1996] Georges G. *Thèse de Doctorat*, Université de Montréal (1996), Canada.
- [Gherib 2013] Gherib M., *Thèse de Doctorat*, Université d'Annaba (2013), Algérie.
- [Gleiter 2000] Gleiter H., *Acta. Mater.* **48** (2000) 1-29.
- [Golodnitsky 1998] Golodnitsky D., Gudín N.V., Volyanuk G.A., *Plat. Surf. Finish.* **85** (1998) 65-73.
- [Golodnitsky 2002] Golodnitsky D., Rosenberg Y. and Ulus A., *Electrochim. Acta* **47** (2002) 2707-2714.
- [Gomez 2000] Gomez E., Llorente, A., Vallés E., *J. Electroanal. Chem.* **495** (2000) 19-26.
- [Gomez 2003] Gomez E., Pellicer E., Vallés E., *J. Electroanal. Chem.* **556** (2003) 137-145.
- [Gomez 2004] Gomez E., Pellicer E., Vallés E., *J. Electroanal. Chem.* **568** (2004).

- [Goser 2004] Goser K., Glosekotter P. and Dienstuhl J. *Nano- and Micro electromechanical Systems: Fundamentals of Nano and Microengineering* (2004).
- [Grill 2015] Grill C. D., Kollender J.P., Hassel A. W., *Phys. Status Solidi A* **212** (2015) 1216-1222.
- [Gu 2007] Gu C. D., Lian J. S., Jiang Q. and Jiang Z., *J. Materials Science and Engineering A* **459** (2007) 75-81.
- [Guertler 1904] Guertler W., Tamman G. *Z. Anorg Chem.* **42** (1904) 353/62.
- [Guettaf Temam 2015] Guettaf Temam E. *Thèse de Doctorat*, Université de Biskra (2015), Algérie.
- [Guinebretière 2006] Guinebretière R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins* (2006), hermes, Paris.
- [Hansal 2006] Hansal W. E. G., Tury B., Halmdienst M., Varsanyi M. L., Kautek W., *Electrochimica Acta.* **52** (2006) 1145-1151.
- [Hansen 1958] Hansen M., Anderko K. "Constitution of Binary Alloys", New York: *McGraw-Hill Book Comp.*, 1958.
- [Hasebe 1982] Hasebe M., Oikawa K., Nishizawa T. *J. Jpn. Inst. Met.* **46** (1982) 584-590.
- [Hashimoto 1937] Hashimoto U. *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **1** (1937) 177-190.
- [Hassani 2009] Hassani S., Raeissi K., Azzi M., Li D., Golozar M. and Szpunar J., *Corrosion Science* **51** (2009) 2371-2379.
- [Hastings 1984] Hastings J. B., Thomlimson W. and Cox D. E., *J. Appl. Cryst.*, **17** (1984) 85-95.
- [Hayes 1970] Hayes F.H., Müller F., Kubaschewski O. *J. Inst. Met.* **98** (1970) 20.
- [Hibbard 2006] Hibbard G.D., Aust K.T. and Erb U., *Materials Science and Engineering, A* **433** (2006) 195-202.
- [Holland 1966] Holland L., vacuum deposited thin films, *Chapman et hall*, London (1966).
- [Hülsmann 1935] Hülsmann O., Biltz W., Meisel K., *Z. Anorg. Chem.* **224** (1935) 73-83.
- [Idris 2013] Idris J., Christian C. and Gaius E., *Journal of Nanomaterials*, **2013** (2013) 1-8.
- [Ignatova 2016] Ignatova K., Piroeva I., Iadimitova-Atanasova S., *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* **51** (2016) 99-105.
- [Jain 2003] Jain M., Majumder S.B. and Katiyar R.S., *Materials Letters* **4506** (2003) 1-5.

- [Ji 2016] Ji X., Yan C., Duan H. and Luo C., *Surface & Coatings Technology* **302** (2016) 208-214.
- [Jenkins 1996] Jenkins R. and Snyder R. L., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. (1996), John Wiley & sons, inc., New York.
- [Kamel 2007] Kamel M.M., *J Appl Electrochem* **37** (2007) 483-489.
- [Kanagasabapathy 2011] Kanagasabapathy M. and Jayakrishnan S. *Russian Journal of Electrochemistry* **47** (2011) 26-33.
- [Kanagasabapathy 2013] Kanagasabapathy M., Ramesh Babu G.N.K., Sivan R., Sivaramamoorthy K. and Rajkumar S.R., *Surface & Coatings Technology* **232** (2013) 188-197.
- [Kanani 2004] Kanani N., *Electroplating – Basic Principles, Processes and Practrice*, Elsevier (2004) 353.
- [Karpuz 2012] Karpuz A., Kockar H., Alper M., Karaagac O. and Hacıismailoglu M., *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 4005-4010.
- [Kasé 1927] Kasé T. *Sci. Rept. Tohoku Univ.* **16** (1927) 491-513.
- [Kaufman 1973] Kaufman L., Nesor H. Z. *Metallkde.* **64** (1973) 249-257.
- [Kaufman 1978] Kaufman L., Nesor H. *CALPHAD* **2** (1978) 81-108.
- [Kerbage 1981] Kerbage O. *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Ecole Centrale de Lyon (1981), France.
- [Kharmachi 2015] Kharmachi I., Dhoubi L., Berçot P. and Rezrazi M., *J. Mater. Environ. Sci.* **7** (2015) 1807-1812.
- [Kikuchi 2002] Kikuchi N., Kusano E., Kishio E. and Kinbara A., *Vacuum* **66** (2002) 365-371.
- [Kim 1986] Kim K., *Bull. Korean Chem. Soc.* **7** (1986) 102.
- [Kirkaldy 1969] Kirkaldy J.S., *Scr. Metall.* **3** (1969) 947-948.
- [Klement 1995] Klement U., Erb U., Aust K.T., *NanoStructured Materials.* **6** (1995) 581-584.
- [Knop 1976] Knop O., Huang C.H., Reid K.I.G., Carlow J.S., Woodhams F.W.D., *J. Solid State Chem.* **16** (1976) 97-116.
- [Kullerud 1962] Kullerud G., Yund R.A., *J. Petrol.* **3** (1962) 126-175.
- [Kumar 2013] Kumar K. S. and Biswas K., *Surface & Coatings Technology* **214** (2013) 8-18.
- [Kukareko 2015] Kukareko V. A., *The Physics of Metals and Metallography* **116** (2015) 1143-1150.

- [Kuznetsov 1961] Kuznetsov V.G., *Vopv. Meti. Fiz.*, Poluprov, Akad. Nauk SSSR, Tr 4-90 (Chetvertogo) Soveshch, Moscow (1961) 159.
- [Kuznetsov 1965] Kuznetsov V.G., Sokolova M.A., Palkina K.K., Popova Z.V., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1** (1965) 617.
- [Lacourcelle 1989] Lacourcelle L. *Galvano Organo-Traitement de surface* (1989) 595.
- [Lacourcelle 1976] Lacourcelle L. *Protection contre la corrosion*, tome 2 (1976), France.
- [Larrain 1979] Larrain J.M., *CALPHAD* **3** (1979) 139-157.
- [Lin 1978] Lin R.Y., Hu O.C., Chang Y.A., *Metall. Trans. B* **9** (1978) 531.
- [Livage 1988] Livage M., Henry C. and Sanchez C., *Progress in solid state chemistry* **18** (1988) 259-341.
- [Lokhande 2014] Lokhande A.C. and Bagi J.S., *Surf. Coat. Technol.* **258** (2014) 225-231.
- [Lu 1996] Lu k., *Materials Science and Engeneering.* **R16** (1996) 161-221.
- [Lu 2000] Lu L., Sui M.L. and Lu K., *Science.* **287** (2000) 1463-1466.
- [Lu 2013] Lu W., Huang P., He C. and Yan B., *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 914-923.
- [Lundqvist 1947] Lundqvist D., *Ark. Kemi Mineral. Geol. A* **21** (1947).
- [Lupi 2011] Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M. and Imperatori P., *Surf. Coat. Technol.* **205** (2011) 5394-5399.
- [Ma 2015] Ma L., Zhang L., Li X., Li Z. and Zhou K., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **25** (2015) 146-153.
- [Manhabosco 2006] Manhabosco T.M., Englert G. and Müller I.L. *Surf Coat Technol.* **200** (2006) 5203-5209.
- [McFadden 2005] McFadden S. X., Mulkherjee A. K., *Materials Science and Engineering A* **395** (2005) 265-268.
- [Mendoza Blanco 2005] Mendoza Blanco L. *Thèse de Doctorat*, Université de Paris 6 (2005), France.
- [Messaoudi 2014] Messaoudi H. *Thèse de Doctorat*, Université Setif (2014), Algérie.
- [Meyer 1975] Meyer G.A., Warner J.S., Rao Y.K., Kellogg H.H., *Metall. Trans. B* **6** (1975) 229-235.
- [Moumeni 2010] Moumeni H., Nemamcha A., Alleg S. and Grenèche J. M., *Mater. Chem. Phys.* **122** (2010) 439-443.
- [Munford 2001] Munford M.L., Seligman L., Sartorelli M.L., Voltolini E., Martins L.F.O., Schwarzacher W. and Pasa A.A., *J. Magn, Magn, Mater* **226-230** (2001) 1613-1615.

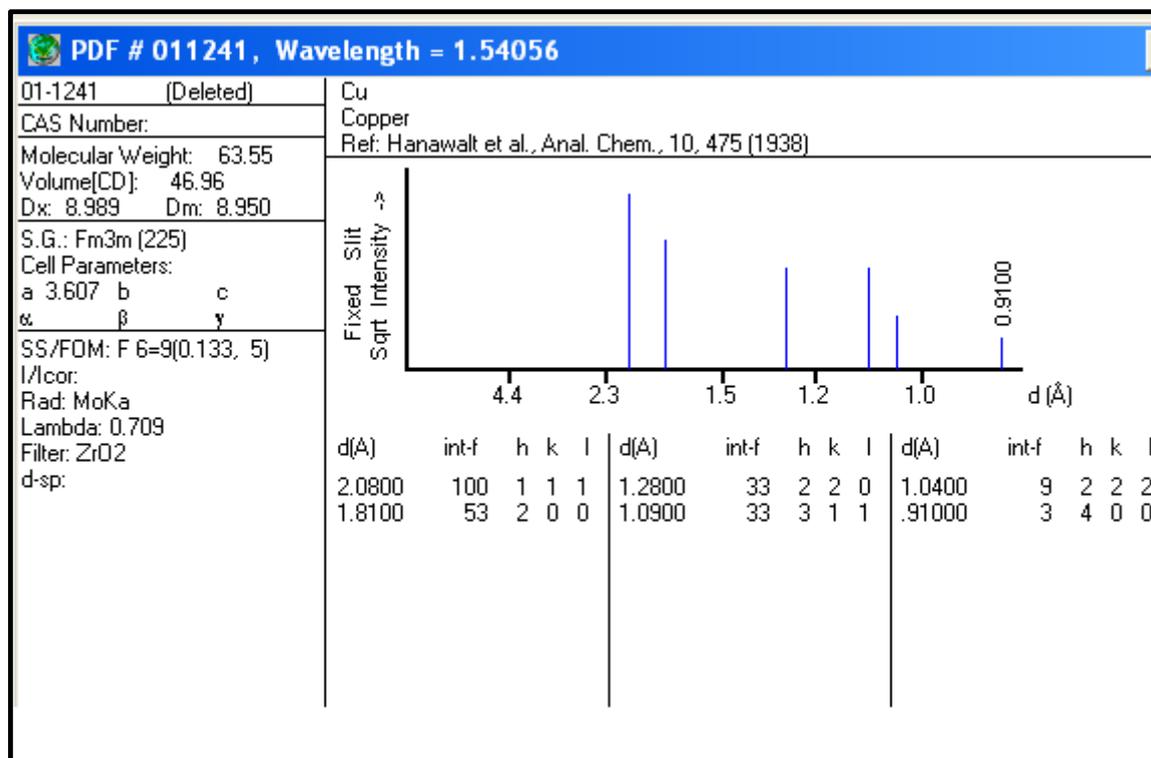
- [Myung 2001] Myung N.V. and Nobe K., *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) 136-144.
- [Nagamori 1970] Nagamori M., Ingraham T.R., *Metall. Trans.* **1** (1970) 1821.
- [Nayana 2013] Nayana K.O., Venkatesha T.V. and Chandrappa K.G., *Surf. Coat. Technol.* **235** (2013) 461-468.
- [Nieman 1991] Nieman G. W., Weertman and Siegel R. W., *J. Mater. Res.* **6** (1991), 1012-1027.
- [Niihara 1991] Niihara K., *The Certenial Memorial issue* **99** (1991) 974-982.
- [Nishizawa 1983] Nishizawa T., Ishida K. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **4** (1983) 390-395.
- [Nishizawa 1992] Nishizawa T. and Ishida K. *Alloy phase diagrams*, ASM Handbook, ASM International (1992) 1-1741.
- [Nowack 1989] Nowack E., Schwarzenbach D., Gonschorek W., Hahn T., *Z. Kristallogr.* **186** (1989) 213-215.
- [Oniciu 1991] Oniciu L., Muresan L., *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 565-574.
- [Orinakova 2008] Orinakova R., Vering, G, Talian, I, Smith R.M. and Arlinghaus, *Thin Solid Films* **516** (2008) 3045-3050.
- [Panday 2011] Panday S., Daniel B.S.S. and Jeevanandam P., *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 2271-2280.
- [Park 2006] Park D.Y., Park K. S., Ko J. M., Cho D.-H., Lim S. H., Kim W. Y., Yoo B. Y. and N. V. Myung, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) 814-821.
- [Parise 1981] Parise J.B., Moore F.H., *Acta Crystallogr., Sect. A* **37** (1981) 182.
- [Pérez-Alonso 2015] Pérez-Alonso F.J., Adan C., Rojas S., Pena M.A. and Fierro J.L.G., *Int. J. Hydrogen Energy* **40** (2015) 51-61.
- [Petereit 2003] Petereit B., Siemroth P., Schneider H.-H. and Hilgers H., *Surface and Coatings Technology* **174-175** (2003) 648-650.
- [Qiao 2005] Qiao G., Jing T., Wang N., Gao Y., Zhao X., Zhou J. and Wang, W. crostructure of *Electrochim. Acta*, **51** (2005) 85-92.
- [Qiao 2006] Qiao G., Jing T., Wang N., Gao Y, Zhao X, Zhou J. and Wang W. *Journal of The Electrochemical Society*, **153** (2006) C305-C308.
- [Rafailovic 2009] Rafailovic L.D. and Minic D., *Hem. ind.* **63 (5a)** (2009) 557-569.
- [Rafailovic 2010] Rafailovic L.D., Karnthaler H.P., Trisovic T. and Minic D.M., *Mater. Chem. Phys.* **120** (2010) 409-416.
- [Rajamani 1975] Rajamani V., Prewitt C.T., *Can. Mineralogist* **13** (1975) 75-78].
- [Ramasubramanian 1996] Ramasubramanian M., Popova S. N., Popov B. N., White R. E. and Yin K.-M., *J. Electrochem.* **143** (1996) 2164-2172.

- [Ranganathan 2001] Ranganathan S., Divak R. and Ranganathan V.C., *Scripta Mater.* **44** (2001) 1169-1174.
- [Rau 1975] Rau H., *J. Phys. Chem. Solids* **36** (1975) 1199-1204.
- [Renner 2002] Renner R.F., Liddell K.C., *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 621-627.
- [Rochaix 1996] Rochaix C. Electrochimie, thermodynamique-cinétique. Edition Nathan (1996).
- [Rofagha 1991] Rofagha R., Langer R., El-Sherik A. M., Erb U., Palumbo G., Aust K. T., *Scripta Metallurgica and Materialia* **25** (1991) 2867-2872.
- [Rosenqvist 1954] Rosenqvist R., *J. Iron Steel Inst.* (1954) 34.
- [Rousselot 1959] Rousselot R. H. Réparation du Potentiel et du courant dans les Electrolytes, DUNOD, 1959.
- [Ruer 1912] Ruer R., Kaneko K. *Metallurgie* **9** (1912) 419-922.
- [Sacchetti 1978] Sacchetti F., Bosi P., Dupre F., Frollani G., Menzinger F., Spinelli M.C. *Phys. Status Solodi (b)* **86** (1978) 77-81.
- [Safak 2006] Safak M., Alper M., Kockar H., *J. Magn. Magn. Mater.* **304** (2006) e784-e786.
- [Sarac 2015] Sarac U., Baykul M. C. and Uguz Y., *J. Supercond. Nov. Magn.* **28** (2015) 1041-1045.
- [Schönberg 1954] Schönberg N., *Acta Metallurg.* **2** (1954) 427.
- [Serge Etienne 2009] Serge Etienne, *Laboratoire de Physique des Matériaux*, UMR CNRS (2009).
- [Shahri 2013] Shahri Z. and Allahkaram S.R., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **23** (2013) 2929-2938.
- [Sharma 1979] Sharma R.C., Chang Y.A., *Z. Metallkde.* **70** (1979) 104-108.
- [Sharma 1980] Sharma R.C., Chang Y.A., *Metall. Trans. B* **11** (1980) 139-146.
- [Sharma 2014] Sharma A., Bhattacharya S., Das S. and Das K., *Appl. Surf. Sci.* **290** (2014) 373-380.
- [Sharma 2017] Sharma A., Chhangani S., Madhavan R. and Suwas S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **434** (2017) 68-77.
- [Shravan 2013] Shravan K. and Biswas K., *Surf. Coat. Technol.* **214** (2013) 8-18.
- [Siegel 1993] Siegel R. W., *Nanostruct. Mater.* **3** (1993) 1-6.
- [Singleton 1991] Singleton M., Nash P., Lee K.J., in: "Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys", P. Nash (ed.), *ASM International, Materials Park, Ohio* (1991).

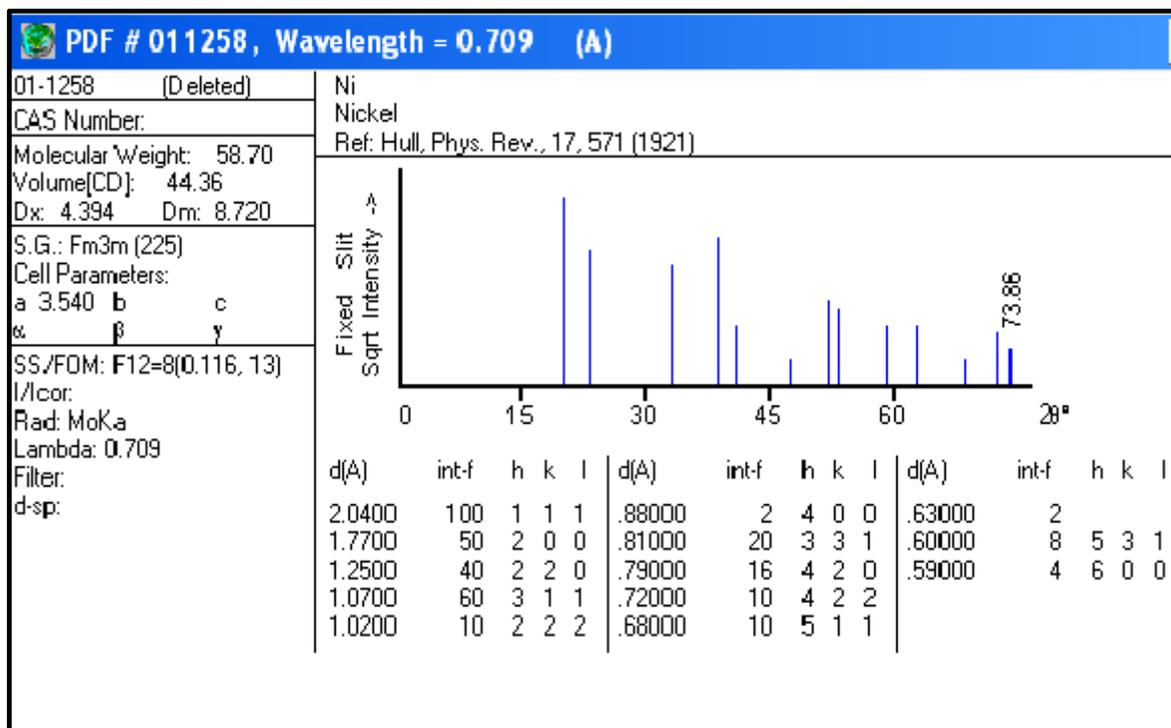
- [Srivastava 2006] Srivastava M., Ezhil Selvi V., William Grips V. K. and Rajam K.S., *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3051-3060.
- [Stern 1995] Stern E.A., Siegel R. W., Newville A., Sanders P. G. and Haskel D., *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 3874-3877.
- [Stoner 1934] Stoner E. C., *Magnetism and Matter*, Methun and Co. Ltd. (1934), London.
- [Sulitanu 2000] Sulitanu N., *Mater. Sci. Eng.* **B 77** (2000) 27-32.
- [Sulițanu 2003] Sulițanu N., Sandu I., Sandu I.-G. *Revista de Chimie –Bucharest* **54** (2003) 670-675.
- [Suryanarayana 1995] Suryanarayana C. *Inter. Mat. Rev.* **40** (1995) 41-64.
- [Tala-Ighil 2005] Tala-Ighil R., Boumaour M., Melhani K., Ait Amar F. and Iratni A., *Revue des Energies renouvelables* **112** (2005) 277-280.
- [Tian 2011] Tian L., Xu J. and Xiao S., *Vacuum* **86** (2011) 27-33.
- [Tomiska 1979] Tomiska J., Nowotny H., Erdelyi L., Neckel A. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** (1979) 1035-1042.
- [Torabinejad 2016] Torabinejad V., Sabour Rouhaghdam A., Aliofkhazraei M. and Allahyarzadeh M.H., *J. Alloys Compd.* **657** (2016) 526-536.
- [Tury 2007] Tury B., Radnoczi G.Z., Radnoczi G. and Varsanyi M.L., *Surf. Coat. Technol.* **202** (2007) 331-335.
- [Vaughan 1985] Vaughan D.J., Craig J.R., *Am. Mineral.* **70** (1985) 1036-1043.
- [Veiko 2017] Veiko V., Odintsova G., Vlasova E., Andreeva Ya., Krivonosov A., Ageev E. and Gorbunova E. *Optics and Laser Technology* **93** (2017) 9-13.
- [Vogel 1953] Vogel R., Hillner G.F. *Arch. Eisenhüttenwes.* **24** (1953) 133-141.
- [Wang 2005] Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H. and Xu T., *Appl. Surf. Sci.* **242** (2005) 326-332.
- [Wang 2012] Wang H., Sun S. Wang D., Tu G. *Powder Technology* **217** (2012) 340-346.
- [Watanab 2004] Watanab T., *Nano-plating-Microstructure Control theory of platd film and Data base of Plated film Microstructure*, Elsevier (2004) 697.
- [Will 1984] Will G., Lauterjung J., Schmitz H., Hinze E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **22** (1984) 49-52.
- [Wolf 2002] Wolfe D.B., Love J.C., Paul K.E., Chabinye M.L., and Whiteside G.M., *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2222-2224.

- [Wu 2005] Wu B.Y.C., Ferreira P.J., Schuh C.A. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A* **36A** (2005) 1927-1936.
- [Xuewu 2014] Xuewu L., Yunhua X., Yi Q. and Lilong S., *Integrated Ferroelectrics*, **152** (2014) 144-151.
- [Yin 1997] Yin K.-M., *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1560-1566.
- [Yoo 1998] Yoo C-S., Söderlind P., Cynn H., *J. Phys. Matter*, **10** (1998) L311-L318.
- [Young 1982] Young R A. and Wiles D. B., *J. Appl. Cryst.* **15** (1982) 430-438.
- [Yu 2015] Yu Y., Song Z., Ge H., Wei G., Jiang L. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10** (2015) 4812-4819.
- [Ziani 2009] Ziani A. *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes 1 (2009), France.

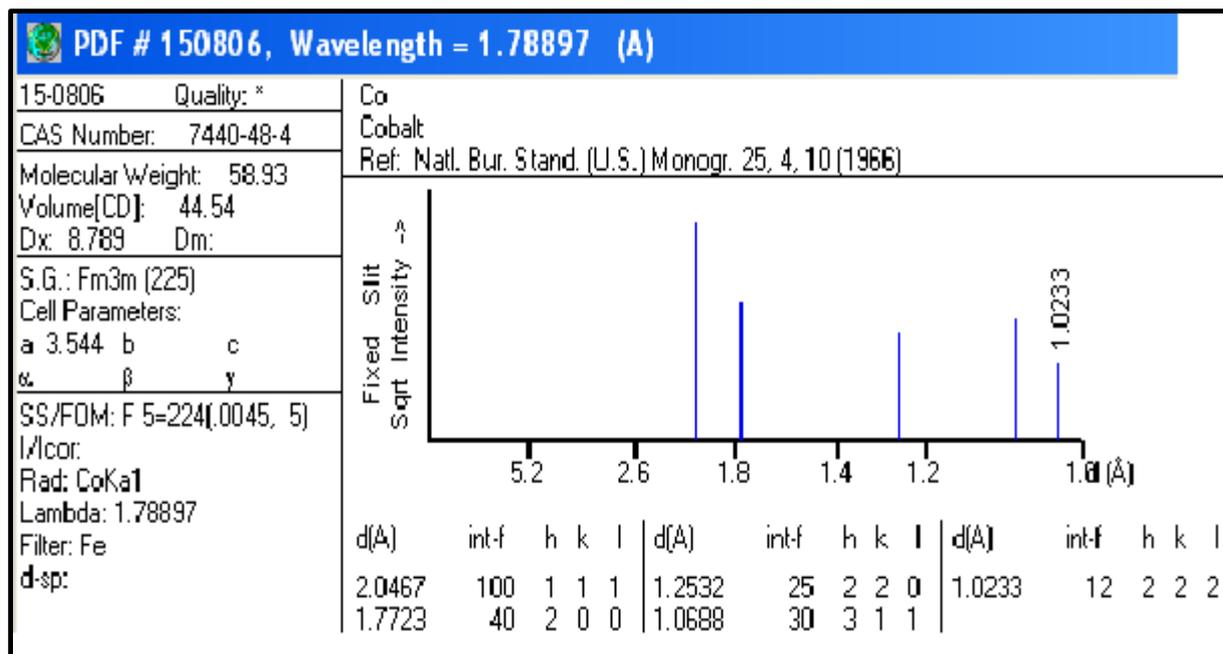
ANNEXE



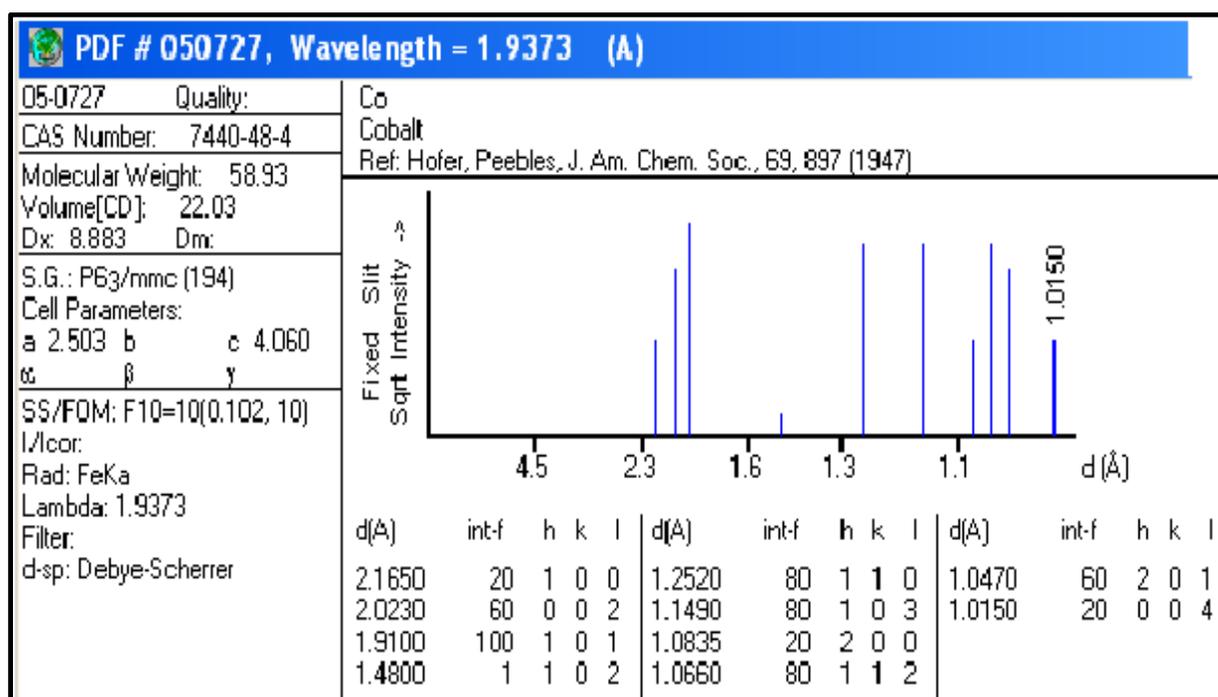
JCPDS card N° 01-1241: Cu (CFC).



JCPDS card N° 01-1258: Ni (CFC).



JCPDS card N° 15-0806: Co (CFC).



JCPDS card N° 05-0727: Co (HCP).



Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities



Fatima Zohra Bouzit^{a,b}, Abderrafik Nemamcha^{a,*}, Hayet Moumeni^a, Jean Luc Rehspringer^c

^a Equipe: Surfaces, Interfaces et Nanostructures, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Université 8 Mai 1945, Guelma, Guelma 24000, Algeria

^b Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies Agro-alimentaires, Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria

^c Département de chimie des matériaux inorganiques, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg, CNRS UMR 7504, 23 rue du Loess, BP 43, F-67034 Strasbourg Cedex2, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 November 2016

Revised 14 January 2017

Accepted in revised form 9 February 2017

Available online 10 February 2017

Keywords:

Nanostructured coatings

Co-Ni thin films

Electrodeposition

Structural characterization

Morphology

Rietveld analysis

ABSTRACT

Co-Ni thin films were synthesized by electrodeposition on Cu substrate from chloride-sulfate bath containing thiourea as additive. The effects of applied current density ($J = 1, 2, 3$ and 4 A/dm^2) on the composition, morphology, microstructure and formation mechanism of deposited films were investigated by EDX, SEM and XRD techniques respectively. The EDX results indicate that the codeposition phenomenon of Co-Ni coatings can be illustrated as slightly anomalous electrodeposition behavior. The SEM micrographs show that the deposits are well adherent and exhibit a compact surface with a cauliflower-like appearance and changes from rough to smooth surface with the rise of current density. The structural investigation is performed through the Rietveld refinement of XRD patterns using MAUD program. The results reveal the formation of both HCP Co phase, FCC Co(Ni), HCP Co(Ni) and HCP Co(S) solid solutions (SS). The HCP SS formation mechanism is described by the diffusion of Ni and S atoms along *c* axis of HCP Co crystal lattice. The increase of current density causes a lattice distortion revealed by an increase of the lattice parameters of different SS. The coatings are nanocrystalline with crystallite sizes ranging from 15 to 30 nm for HCP structures and remain approximately constant (8 nm) for FCC Co(Ni) SS. The internal strains are lower and increase slightly for all the structures. The phases proportions analysis indicates the predominance of HCP structures with 97% at 4 A/dm^2 .

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The production and the control of nanocrystalline materials have been the subject of intensive researches owing to their special chemical and physical properties arising from their fine grain size, large number of grain boundaries, enhanced defects density and other specific effects [1–3]. Nanostructured thin films have received much attention, during the last decade, due to their potential applications in different technological areas [4]. In particular, Cobalt–Nickel (Co-Ni) thin films are very important functional materials with beneficial magnetic properties, good corrosion and wear resistance, high hardness, heat conductivity and electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction and hydrogen production [5–10].

As compared to nanostructured materials synthesis techniques, electrodeposition is an attractive route for thin films deposition exhibiting a large surface area, high purity and different structures and

morphologies. This deposition technique, based on a simple and lower cost process involves several chemical reactions in the electrolyte leading to very complex phenomena. A large variety of parameters, including the process conditions (substrate, deposition potential, current density, deposition time, deposition temperature) and the bath conditions (bath composition, electrolyte pH) can be used to control and optimize the structure and properties of deposited films [6,10–13].

Co-Ni alloys have been performed by electrodeposition from a diversity of baths (chloride, sulfate, mixed sulfate-chloride, etc.) [5,14]. As reported in the literature, the $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Co}^{2+}]$ molar ratio control the growth mechanism as well as the composition, the microstructure and the surface morphology of the Co-Ni deposits [15–17]. Therefore, as the deposit Co concentration increased, three distinct structures are observed: FCC, HCP and mixed (FCC, HCP). At higher Co content, a mixture of nanocrystalline HCP and FCC structures is formed [9,16,17].

The presence of additives in the bath has a significant effect on the deposits properties such as the morphology, the composition, the crystal structure and the growth mechanism [7,16–18]. According to the nature of additives, different atoms (C, S, Cl, B, etc.) or their compounds have been detected in the deposits and affect the crystal structure and the magnetic properties [19]. Additives such as saccharin, thiourea and other compounds are known to improve the physical properties

* Corresponding author.

E-mail addresses: fatima.zohra.bouzit@umc.edu.dz (F.Z. Bouzit), nemamcha.abderrafik@univ-guelma.dz (A. Nemamcha), moumeni.hayet@univ-guelma.dz (H. Moumeni), jean-luc.rehspringer@ipcms.unistra.fr (J.L. Rehspringer).

by the incorporation of organic species in the metal which enhances the corrosion resistance of the coatings [7,18,20].

During electroplating process, the applied current density displays an important effect on Co-Ni thin films composition, microstructure and physical properties. In fact, magnetic measurements showed that the increase of applied current density causes a decrease at the same time of the coercivity field and remanence ratio of the films. According to the morphological characterizations, electrodeposited thin films with smaller grains are obtained at high current density while larger grains are observed at lower current densities [21,22].

Despite the large number of research works carried out on the different properties of electrodeposited Co-Ni coatings, the formation mechanism of Co-Ni thin films, the function and the interaction of additives with metal ions is not yet clearly understood. Furthermore, the optimization of structural parameters of nanostructured phases and the understanding of their formation would help in providing necessary tools for the development of new functional materials. Therefore, the aim of the present work is to investigate the influence of the current density on the formation mechanism of Co-Ni thin films with a focus on the structural and microstructural properties of the obtained coatings. A careful investigation, based on Rietveld analysis, allows us to follow the changes of several parameters (lattice parameter, crystallite size, internal strain and phases proportions) as a function of current density. Also, the concomitant effects of thiourea and applied current density on the composition and surface morphology of the coatings will be presented in detail.

2. Experimental details

Co-Ni coatings were prepared by electrodeposition from a chloride-sulfate bath. Cobalt(II) Chloride Hexahydrate ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%) and Nickel(II) Sulfate Hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%) are used as the sources of Co^{2+} and Ni^{2+} ions, respectively. Boric acid (H_3BO_3 , 98%) and thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 99%) as additives agents were incorporated in the bath. Boric acid was used to keep the pH constant, while thiourea acts as refining agent in the deposits [23]. All chemicals were dissolved in deionized water. The metal ions concentration, $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, in the electrolyte was fixed at a ratio of 4/1. The pH value was adjusted to 3.65 and the temperature was maintained at 25 °C. The experimental conditions are shown in Table 1.

Conventional two-electrodes electrochemical cell (Fig. 1) was used to perform all electrodeposition experiments. A high purity rectangular copper (Cu) sheet with total surface area of 3.5 cm² was immersed in the electrolyte serving as working electrode (cathode). A pure graphite rod was used as anode. The two electrodes were positioned vertically and in parallel inside the bath with an inter-electrode distance of 1.2 cm. Prior to electrodeposition and before electroplating, the working electrode was etched in HCl solution (15%) for 1 min to activate the surface and rinsed with deionized water. Electrodeposition was performed at different current densities ($J = 1, 2, 3$ and 4 A/dm^2) during 30 min. After deposition, the coatings surfaces were washed with deionized water then dried at ambient temperature.

The surface morphology of as-plated deposits was examined using a Scanning Electron Microscope (SEM, Jeol-6700 F) equipped with an Energy Dispersive X-ray spectrometer (EDX) to determine the chemical composition of the deposits. The structural changes of the coatings were followed by X-ray diffraction (XRD) technique using a diffractometer (Bruker D8), equipped with a Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and

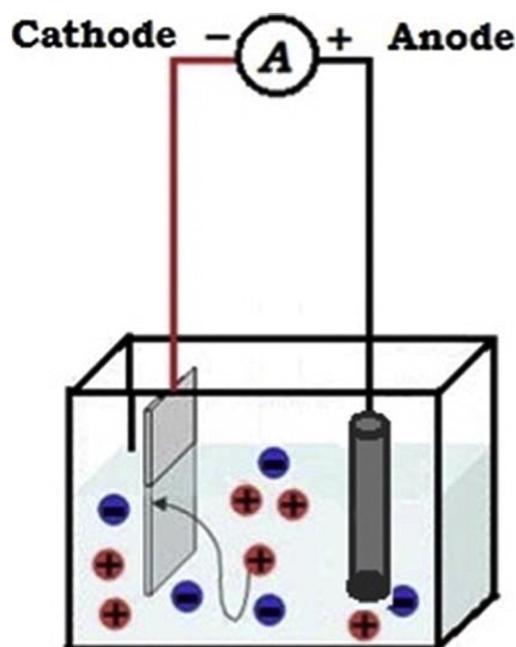


Fig. 1. Experimental setup of electrolytic cell of the Co-Ni electrodeposits.

a monochromator in the angular range 40–80° and a step size $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. The structural and microstructural parameters (lattice parameter, crystallite size, root-mean square strain and phases percentages) were estimated by Rietveld refinement of XRD patterns using MAUD software [24]. The Rietveld method is based on a least-square fit between a measured diffraction pattern and a simulated one. The simulated XRD pattern is calculated from a large number of parameters, including crystal structure parameters, internal strain, preferred orientation, crystallite size and proportion of each component phase [25].

3. Results and discussion

3.1. Chemical composition

The EDX spectra of Co-Ni deposits at different current densities are shown in Fig. 2. It can be seen that the peaks related to Co and Ni are present in all the spectra confirming the electrochemical reduction of Co^{2+} and Ni^{2+} ions and atoms deposition on Cu substrate. Sulphur (S) peaks with small intensities are observed and traces of C and O are also detected. The incorporation of S and C atoms in the deposits is induced by the addition of thiourea in the bath. Actually, the presence of S and C into Ni deposits prepared from baths containing thiourea has been proved by radiotracer techniques and the S content is higher than C [26]. Fig. 3 depicts the chemical composition of deposited thin films at different current densities. It is clearly observed that Co is the major element in the composition of all the coatings. The Co content in the deposits is slightly higher than that in the bath with 81.5 at.%, 82.9 at.% and 83.3 at.% for $J = 1, 2$ and 3 A/dm^2 respectively, while that of Ni is less as compared to that in the bath (13.2 at.%, 11.8 at.%, 11.63 at.% for $J = 1, 2$ and 3 A/dm^2). This can be explained by a concomitant effect of a rapid reduction of Co^{2+} ions and a slow reduction rate of Ni^{2+} ions at the electrode surface under the electrodeposition conditions. Hence, it can be assumed that Co is preferentially deposited at the expense of Ni. This behavior is in accordance with the anomalous co-deposition phenomenon as introduced by Brenner which evokes the preferential deposition of the less noble metal [27]. Since Co has a lower reduction potential (-0.27 V) than that of Ni (-0.25 V), a slightly anomalous electrodeposition behavior takes place under our experimental conditions. Such a behavior has been reported in previous studies and has been related to an inhibiting effect of Co on the

Table 1
Bath composition and deposition conditions.

Bath composition	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol/l	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.8 mol/l	H_3BO_3 0.5 mol/l	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 0.015 mol/l
Deposition parameters	$J \text{ (A/dm}^2\text{)}$ 1, 2, 3, 4	pH 3.65	T (°C) 25	Time (min) 30

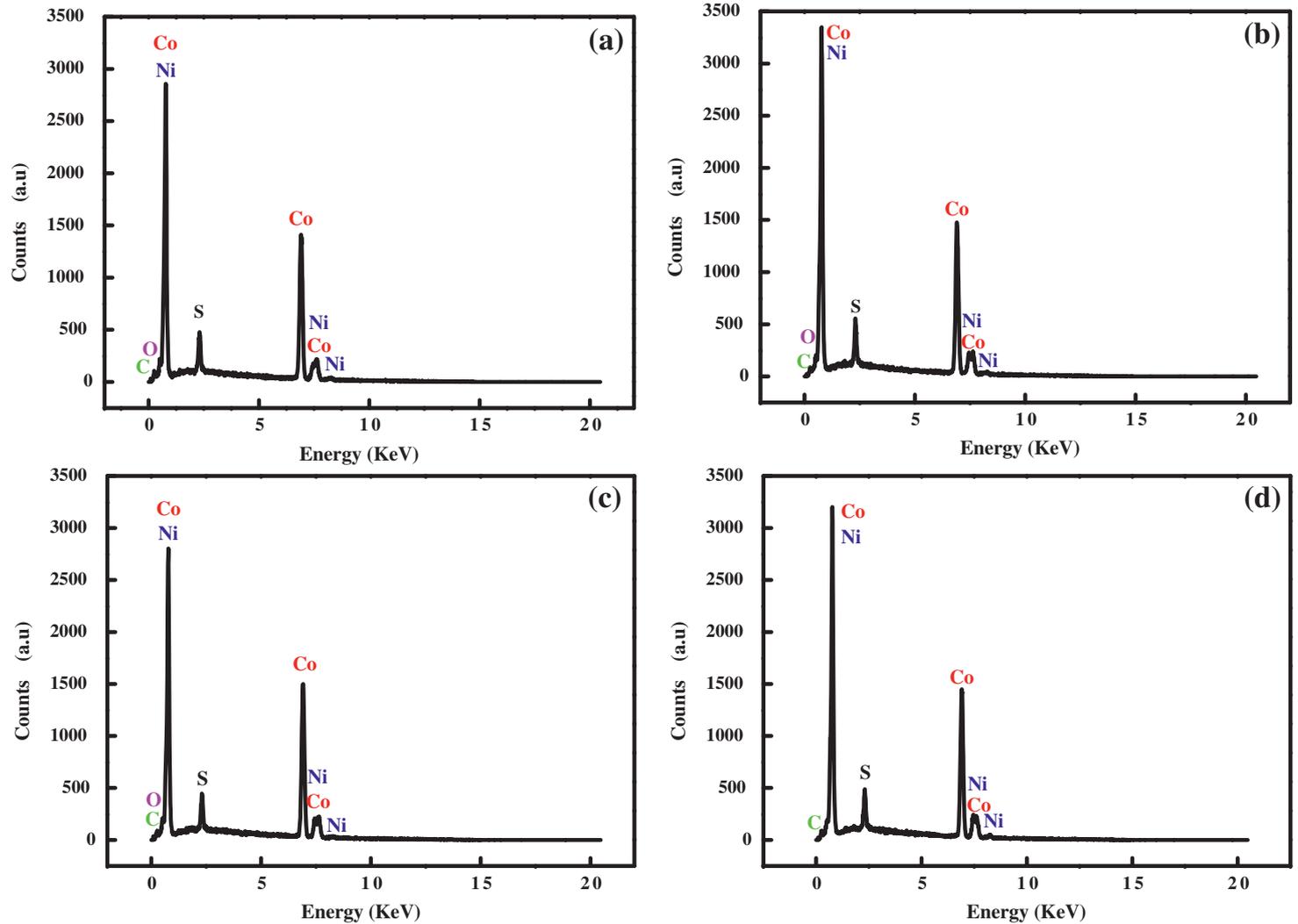


Fig. 2. EDX spectra of obtained samples at different current densities: a) $J = 1 \text{ A/dm}^2$, b) $J = 2 \text{ A/dm}^2$, c) $J = 3 \text{ A/dm}^2$, d) $J = 4 \text{ A/dm}^2$.

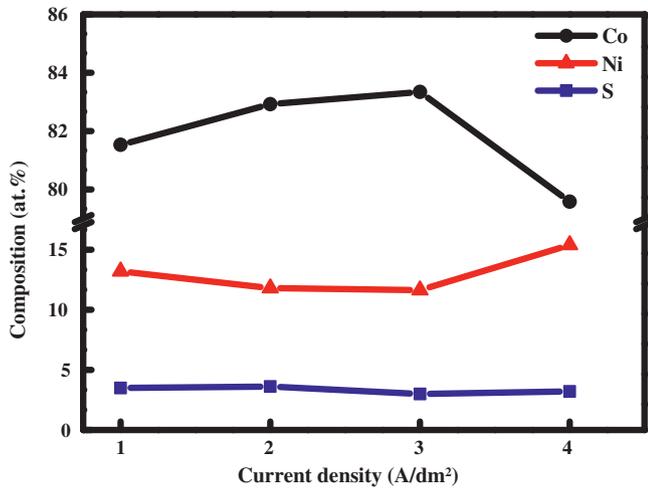


Fig. 3. Composition of Co-Ni electrodeposited thin films as a function of applied current density.

nucleation and growth of Ni on the substrate surface [28]. The increase of applied current density to $J = 4 \text{ A/dm}^2$ causes an increase of the percentage of Ni (15.39 wt.%) in the deposit and a slight decrease of Co (79.58 wt.%). Therefore, with increasing the current density, the contribution of Ni^{2+} ions in the electron transfer is enhanced and their content in the deposits increases, while that of Co decreases [20,29].

3.2. Surface morphology

Fig. 4 shows the SEM micrographs of the deposited Co-Ni films. As could be seen, the deposits obtained at current densities $J = 1$ and $J = 2 \text{ A/dm}^2$ exhibit a rough and compact surface with a cauliflower-like appearance and particles having a relatively large size (Fig. 4-a, b). This is mainly due to the rapid growth mechanism as compared to the nucleation one. Indeed, in solid-liquid process, the alloys formation generally occurs through nucleation and growth mechanisms. It is well known that at lower current density, the grain growth rate is increased than the nucleation one resulting in a coarse grained structure [30]. For current densities $J = 3$ and 4 A/dm^2 , the particles density increases and the surface tends to be smoother or in other words the cauliflower-like particles appear smaller (Fig. 4-c, d). This suggests that the increase of the current density leads to an increase in the overpotential which promotes the nucleation process [30]. Therefore, the rate of nuclei formation will be greater than the growth and the deposit will become finer-grained.

The cross-section micrographs of the Co-Ni coatings are displayed in Fig. 5. At current densities $J = 1$ and $J = 2 \text{ A/dm}^2$, the particles started to grow as smaller dendrites and that transformed at the top into a cauliflower where the surface coverage is non-uniform. Here in, different layer thicknesses can be observed in the same deposit (between 4.900 and $8.534 \mu\text{m}$) and the surface of the film is rough (Fig. 5-a, b). With increasing current density ($J = 3$ and 4 A/dm^2), the dendrites become bigger and the surface coverage is reasonably good and uniform with smoother and less granular surface, while the thickness of the layer is almost the same in different parts of the deposits, with a uniform mean thickness of about $10 \mu\text{m}$ (Fig. 5-c, d).

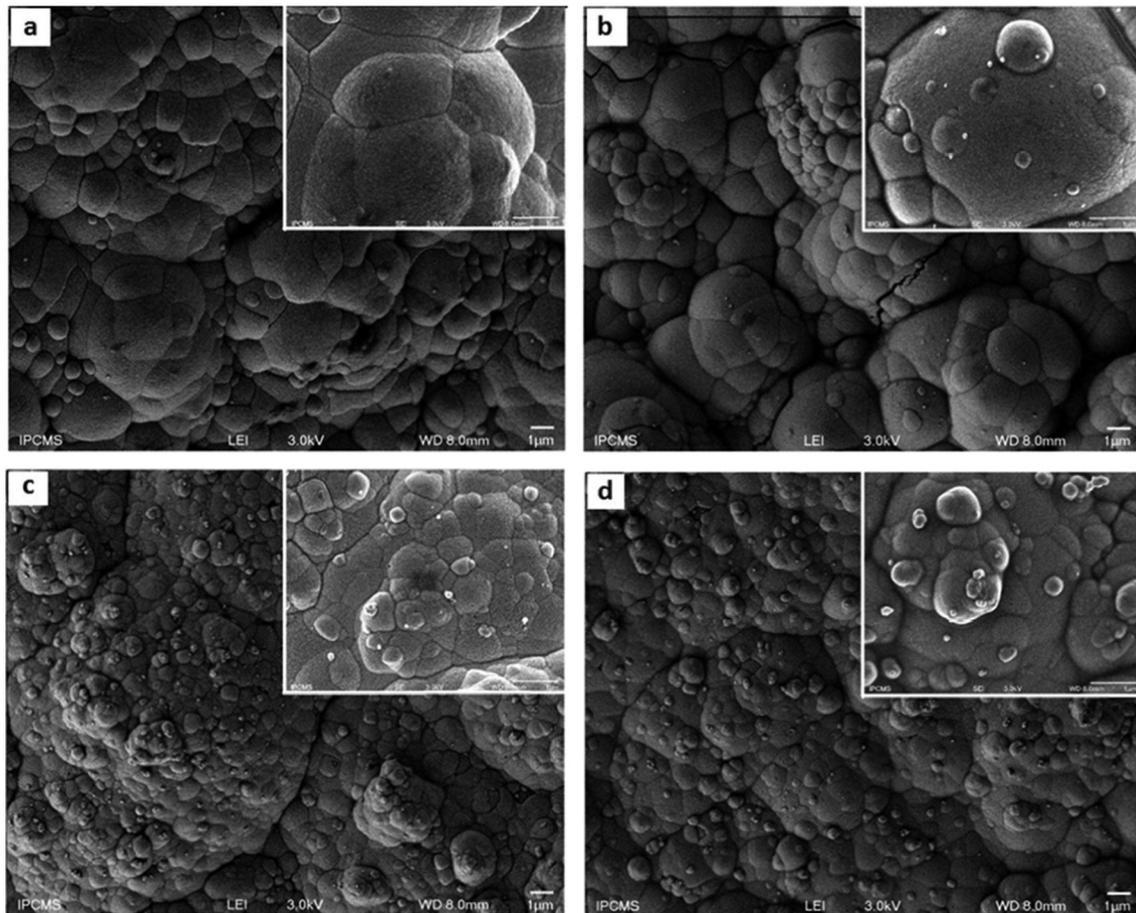


Fig. 4. SEM surface micrographs of Co-Ni coatings at different current densities: a) $J = 1 \text{ A/dm}^2$, b) $J = 2 \text{ A/dm}^2$, c) $J = 3 \text{ A/dm}^2$, d) $J = 4 \text{ A/dm}^2$. The insets are the high magnification image.

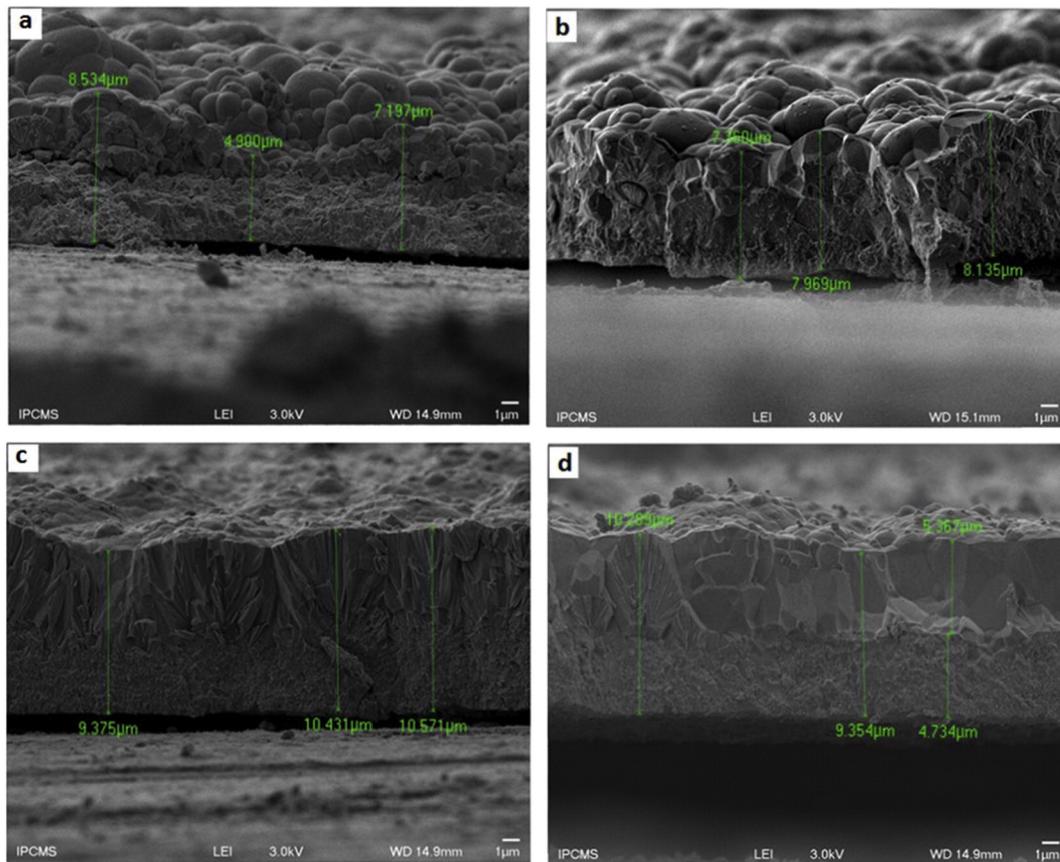


Fig. 5. Cross-section micrographs of Co-Ni coatings at different current densities: a) $J = 1 \text{ A/dm}^2$, b) $J = 2 \text{ A/dm}^2$, c) $J = 3 \text{ A/dm}^2$, d) $J = 4 \text{ A/dm}^2$.

3.3. Structural and microstructural analysis

Fig. 6 presents the XRD patterns of the deposited thin films for different current densities and the insets are the Rietveld refinement of the corresponding patterns. For current density $J = 1 \text{ A/dm}^2$, the Cu peaks resulting from the substrate can be detected (JCPDS card N°01-1241). This may be due to the low thickness of deposited film in some areas and the irregular distribution of the alloying elements on the surface of the coating. The Rietveld refinement of XRD pattern ($J = 1 \text{ A/dm}^2$) has been performed considering several FCC and HCP structures: FCC (Cu), FCC Co(Ni), HCP (Co), HCP Co(Ni) and HCP/FCC Co(S) (Fig. 6-a, inset). The FCC peaks are observed at intermediate positions between pure FCC (Ni) and FCC (Co) diffraction angles. This suggests that the Co and Ni deposited atoms form a substitutional Co(Ni) solid solution (SS) with FCC structure. This result agrees with the Co-Ni phase diagram which shows the total miscibility of these elements in the whole composition range [31]. Effectively, FCC (Co) and FCC (Ni) have similar lattice parameters and form a SS in the entire range of the phase diagram. The presence of pure HCP (Co) phase is due to the high Co concentration in the bath while the HCP Co(Ni) SS is formed by the diffusion of Ni atoms into HCP (Co) structure. The Co(S) SS with HCP/FCC structure has to be considered according to the EDX results which reveal the presence of S in the deposits. In fact, for very dilute Co-S alloys, Co(S) SS with FCC and/or HCP structures have been reported [32].

The XRD patterns of Co-Ni coatings deposited at 2, 3 and 4 A/dm^2 (Fig. 6-b, c, d) show clearly the absence of Cu peaks which can be justified by the increase of the deposits thickness. Moreover, one can observe an increase of all HCP structures (HCP (Co), HCP Co(S) and HCP Co(Ni)) peaks intensities at the expense of those of FCC Co(Ni) SS. Consequently, as illustrated in Fig. 7, the HCP structures proportions exhibit a monotonic increase to a value of about 97% at $J = 4 \text{ A/dm}^2$ while the FCC Co(Ni) SS proportion decreases between 22% and 3% when the

applied current density increases from 1 to 4 A/dm^2 respectively. These results indicate that the HCP structures are the dominant ones. This may be explained as follows: (i) the higher Co content in the bath can promote the formation of HCP (Co) structure which is the stable phase at room temperature, and (ii) the presence of stacking faults generated by an error in the order of the stacking sequence of the FCC phase gives rise to an hexagonal arrangement and then enhances the HCP (Co) proportion [33].

For a detailed investigation of the structural changes that occur during the deposition process, structural and microstructural parameters have been determined for several HCP and FCC structures through the Rietveld refinement of XRD patterns. The lattice parameters of detected structures are presented in Fig. 8. It is found that the values of the FCC Co(Ni) SS lattice parameter increase from 3.415 to 3.417 Å when the current density varies between $J = 1$ and 4 A/dm^2 . These values are less than that of the perfect Co single crystal ($a_0 = 3.544 \text{ Å}$; JCPDS card N°15-0806). This is assigned to the lower Ni atomic radius (1.21 Å) as compared with Co (1.26 Å). Hence, the formation of FCC Co(Ni) substitutional SS, by the introduction of Ni atoms into FCC Co lattice, leads to the decrease of the lattice parameter. The slight increase of the FCC Co(Ni) SS lattice parameter, with applied current density is probably caused by the presence of tensile stresses resulting from the increase of deposits thickness and/or the crystal distortion due to crystal mismatch induced by the difference between the metal and the substrate nature [28]. For the HCP (Co) phase, HCP Co(Ni) SS and HCP Co(S) SS, the lattice parameters (a, c) changes are illustrated in Figs. (8-b, c, d). The HCP Co(Ni) solid solution a and c values are lower than those of pure HCP (Co) phase because of the difference between the atomic radius of Co and Ni pure elements. The HCP Co(Ni) SS parameters relative variation estimated according to: $\frac{\Delta a}{a_{\text{HCP Co}}} = \frac{a_{\text{HCP Co}} - a_{\text{HCP Co(Ni)}}}{a_{\text{HCP Co}}}$ and $\frac{\Delta c}{c_{\text{HCP Co}}} = \frac{c_{\text{HCP Co}} - c_{\text{HCP Co(Ni)}}}{c_{\text{HCP Co}}}$ are of about 2% and 5% respectively. This suggests

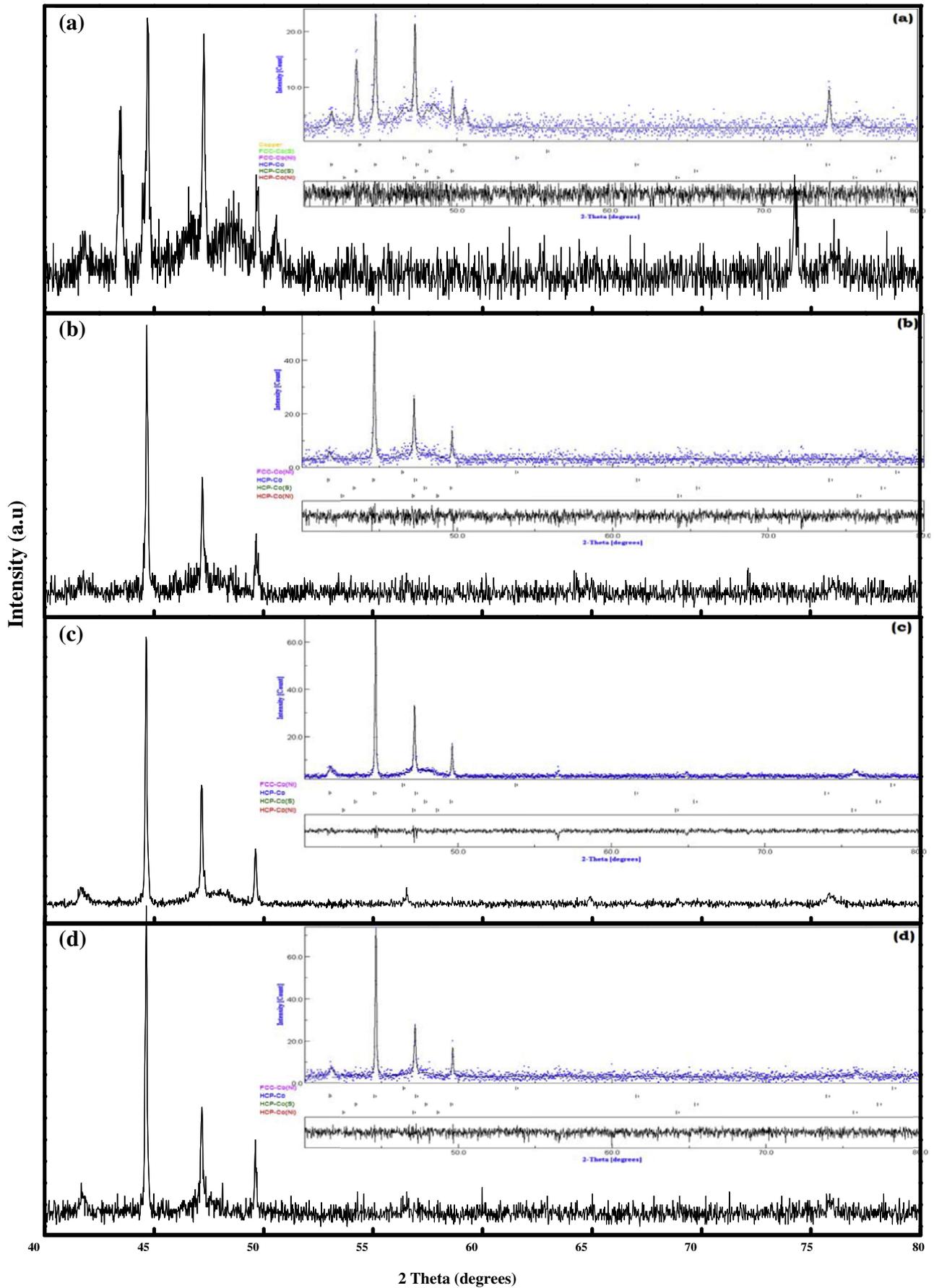


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the Co-Ni coatings at different current densities: a) $J = 1 \text{ A/dm}^2$, b) $J = 2 \text{ A/dm}^2$, c) $J = 3 \text{ A/dm}^2$, d) $J = 4 \text{ A/dm}^2$. The insets are Rietveld refinement profiles.

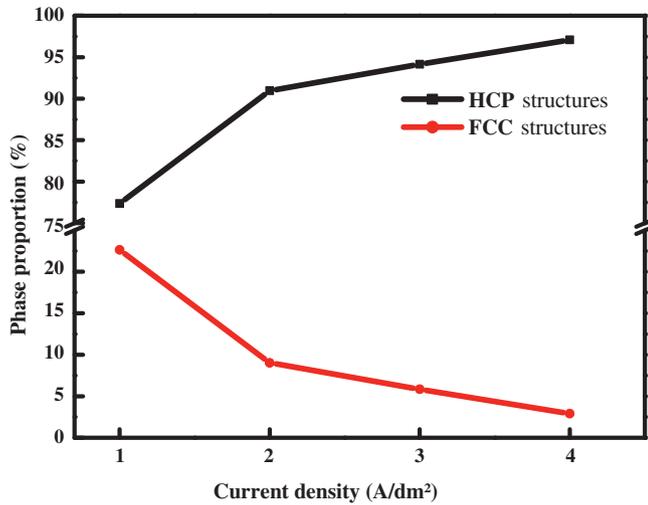


Fig. 7. Phases proportions of HCP and FCC SS as a function of current density.

that the Ni atoms diffusion into the HCP Co lattice may distort c axis more than a axis. Hence, it can be concluded that Ni diffusion takes place preferentially along c axis than a axis. Indeed, in the HCP structure, the basal plane is more closely packed than the axial one and the linear density along c axis is lower than a axis, for this reason, the probability of substitution of Ni atoms along c axis is higher than that along a axis. The lattice parameters of HCP Co(S) SS (Fig. 8-d) are lower than those obtained for HCP Co(Ni) SS according to the low value of S atomic radius (1.02 Å). In the same way, the a and c lattice parameters relative variations are respectively estimated to 4% and 7%. This result reveals that the Co lattice distortion, induced by the introduction of S atoms along c axis, is more pronounced than that caused by Ni ones. The increase of current

density is accompanied by a rise of all HCP structures lattice parameters (a , c). Moreover, the axial ratio c/a of HCP Co(Ni) SS decreases from 1.5655 (at $J = 1$ A/dm²) to 1.5647 (at $J = 4$ A/dm²) (Fig. 9) which are lower than that of perfect HCP crystal lattice ($c/a = 1.6328$). This shows the distortion of HCP Co crystal lattice geometry which is probably induced by the increase of Ni content in the deposits according to EDX analysis. Since the S content in the deposits is always approximately constant, c/a changes for HCP Co(S) SS are insignificant taking a nearly constant value of about 1.5677.

The evolution of average crystallite size, $\langle D \rangle$, and the root-mean square strain, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, of the HCP structures versus applied current density is shown in Figs. 10, 11. One can observe that the HCP Co(Ni) SS crystallite size decreases between 30 and 18 nm while those of HCP Co(S) are of about 28 and 15 nm, for the HCP (Co) phase, the crystallite size values are 27 and 18 nm when current density varies from 1 A/dm² to 4 A/dm². The FCC Co(Ni) SS crystallite size remains constant ($\langle D \rangle = 8$ nm). The grain refinement may be due to a higher overpotential which accompanies an increase in the nucleation rate [17] and/or the presence of thiourea which is commonly used as refiner grain [23]. In fact, organic additives change the nucleation kinetics by the reduction of surface energy and the nucleation work which facilitate the nucleation process and inhibit the most active growth sites causing a grain refinement. The crystallite size refinement as a function of applied current density has been reported in several works [17,34] and possible explanations have been proposed suggesting that, with the increase of applied current density, the lattice distortion can be enhanced leading to the introduction of structural defects such as dislocations and vacancies. The dislocations accumulation to a certain degree, leads to the formation of small-angle grain boundaries causing the grain size reduction [35,36]. The root-mean square strain of different obtained structures increases, with the applied current density, between 0.0123% and 0.0145% for FCC Co(Ni) SS and from 0.0238% to 0.0875% for HCP(Co) phase (Fig. 11). These small values can be linked to the fact that both Co and Ni

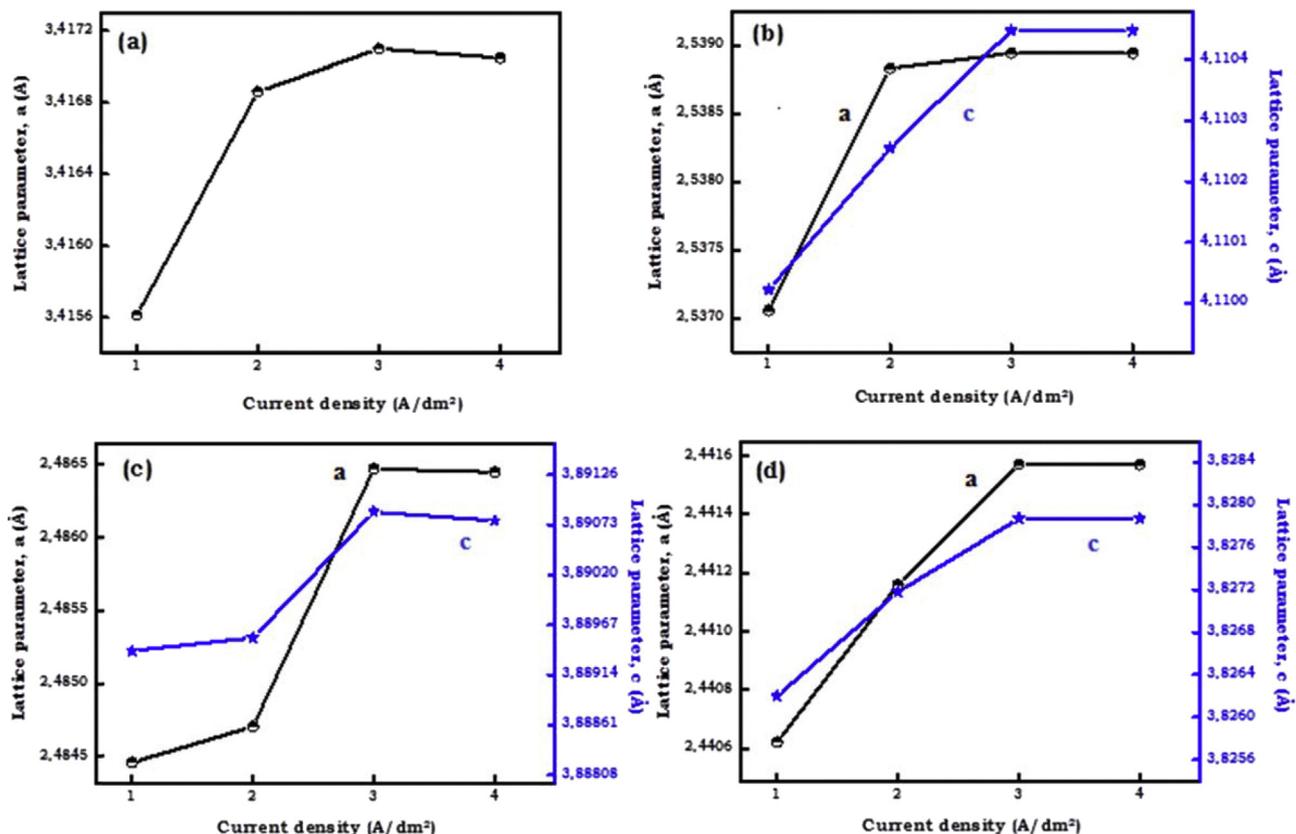


Fig. 8. Lattice parameters changes as a function of current density: a) FCC Co(Ni) SS, b) HCP (Co) phase, c) HCP Co(Ni) SS, d) HCP Co(S) SS.

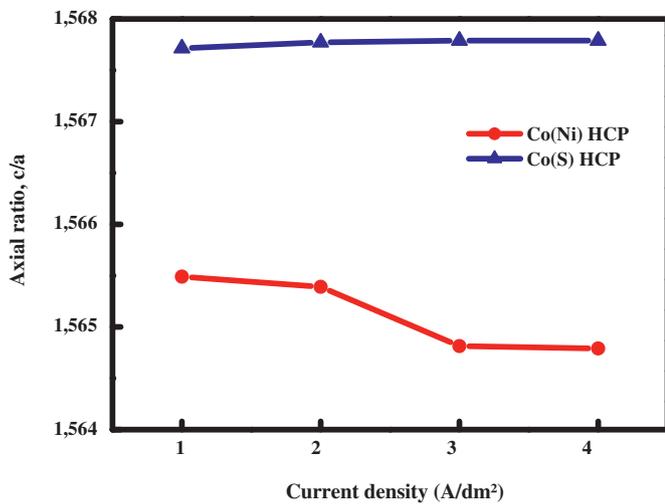


Fig. 9. Axial ratio (c/a) of HCP Co(Ni) and HCP Co(S) SS for different current densities.

exhibit FCC structure with similar lattice parameters. For HCP Co(Ni) SS, microstrains increase between 0.22% and 0.39% and between 0.155% and 0.463% for HCP Co(S) SS. The differences observed as compared to the HCP Co phase and FCC Co(Ni) SS, can be related to the differences in atomic radius of (Co, Ni) and (Co, S) and/or the accumulation of structural defects.

4. Conclusion

This study was carried out to deposit well adherent Co-Ni thin films on Cu substrate by the electrodeposition technique in a chloride-sulfate bath containing thiourea and to investigate the effects of current density on the composition, structure, microstructure, morphology and to elucidate the formation mechanism of the coatings.

The EDX analysis reveals that the codeposition phenomenon of Co-Ni coatings can be described as slightly anomalous. The SEM micrographs exhibit a rough and compact surface with a cauliflower-like appearance and a film thickness varying between 4.900 and 8.534 μm at lower current densities ($J = 1$ and 2 A/dm^2). A smoother surface morphology having a uniform mean film thickness of about 10 μm is observed for current densities ($J = 3$ and 4 A/dm^2). The XRD patterns Rietveld refinement shows that the higher current densities favor the formation of HCP structures with a proportion of about 97%. The formation of Co(Ni) and Co(S) SS with HCP structure occurs, respectively,

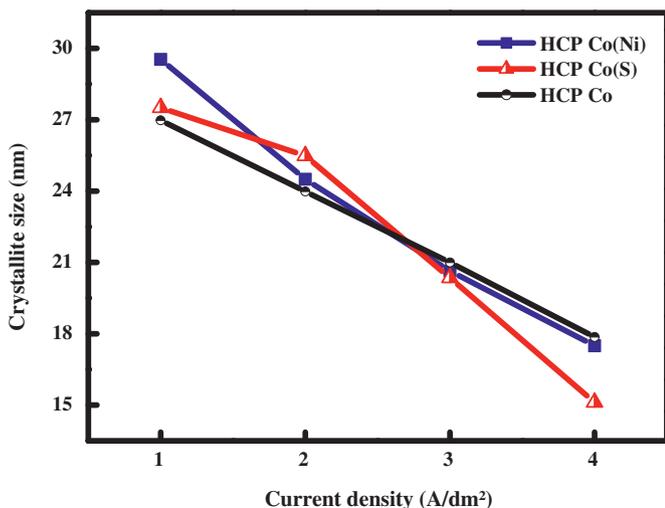


Fig. 10. Average crystallite size, D , of HCP structures.

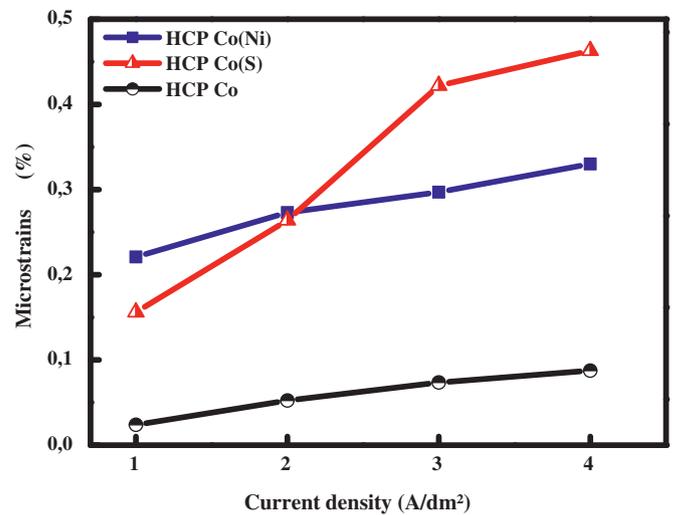


Fig. 11. Internal strain, $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, variation versus applied current density.

through the diffusion of Ni and S atoms along c axis of HCP Co crystal lattice. The augmentation of current density causes a distortion of HCP Co crystal lattice geometry revealed by the increase of both the lattice parameters and the root-mean square strain of different SS. For HCP Co(Ni) and Co(S) SS, an increase of internal strain accompanied by a reduction of crystallite size up to 15 nm are obtained.

Acknowledgments

This work was supported by Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (CNEPRU projects N^o: A16N01UN240120150004). The authors thank Mr. Cédric Leuvre (DCMI-IPCMS) for MEB observations.

References

- [1] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989) 223–315.
- [2] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, *Mater. Sci. Eng. R* 16 (1996) 161–221.
- [3] F.H.S. Froes, O.N. Senkov, E.G. Baburaj, Synthesis of nanocrystalline materials – an overview, *Mater. Sci. Eng. A* 301 (2001) 44–53.
- [4] S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R* 45 (2004) 1–88.
- [5] O. Ergeneman, K.M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A.M. Hirt, M.D. Baró, B.J. Nelson, Morphology, structure and magnetic properties of cobalt–nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1399–1408.
- [6] S. Panday, B.S.S. Daniel, P. Jeevanandam, Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties, *J. Magn. Mater.* 323 (2011) 2271–2280.
- [7] D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, A. Ulus, The role of anion additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloys from sulfamate electrolyte, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2707–2714.
- [8] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu, Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits, *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 326–332.
- [9] N.V. Myung, K. Nobe, Electrodeposited iron group thin-film alloys: structure–property relationships, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 136–144.
- [10] F.J. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Ni–Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions, *Int. J. Hydrog. Energy* 40 (2015) 51–61.
- [11] L. Tian, J. Xu, S. Xiao, The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition, *Vacuum* 86 (2011) 27–33.
- [12] Z. Shahri, S.R. Allahkaram, Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co–BN (hexagonal) nano composite coatings, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 23 (2013) 2929–2938.
- [13] N. Fenineche, O. El Kedim, C. Coddet, The effect of pulse parameters on the electrodeposition of Co–Ni alloys, *Surf. Coat. Technol.* 48 (1991) 205–209.
- [14] D.Y. Park, K.S. Park, J.M. Ko, D.-H. Cho, S.H. Lim, W.Y. Kim, B.Y. Yoo, N.V. Myung, Electrodeposited Ni_{1-x}Co_x nanocrystalline thin films structure–property relationships, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) 814–821.
- [15] A. Karpuz, H. Kockar, M. Alper, O. Karaagac, M. Hacımailoglu, Electrodeposited Ni–Co films from electrolytes with different Co contents, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4005–4010.

- [16] C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali, P. Imperatori, Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni–Co alloy coatings, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 5394–5399.
- [17] L.D. Rafailovic, H.P. Karnthaler, T. Trisovic, D.M. Minic, Microstructure and mechanical properties of disperse Ni–Co alloys electrodeposited on Cu substrates, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 409–416.
- [18] A.C. Lokhande, J.S. Bagi, Studies on enhancement of surface mechanical properties of electrodeposited Ni–Co alloy coatings due to saccharin additive, *Surf. Coat. Technol.* 258 (2014) 225–231.
- [19] K.O. Nayana, T.V. Venkatesha, K.G. Chandrappa, Influence of additive on nanocrystalline, bright Zn–Fe alloy electrodeposition and its properties, *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013) 461–468.
- [20] P. Cojocar, L. Magagnin, E. Gómez, E. Vallés, Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes, *J. Alloys Compd.* 503 (2010) 454–459.
- [21] L.D. Rafailovic, D. Minic, Deposition and characterization of nanostructured nickel–cobalt alloys, *BioChem.: Indian J.* 63 (5a) (2009) 557–569.
- [22] U. Sarac, M.C. Baykul, Y. Uguz, The influence of applied current density on microstructural, magnetic, and morphological properties of electrodeposited nanocrystalline Ni–Co thin films, *J. Supercond. Nov. Magn.* 28 (2015) 1041–1045.
- [23] K. Shruvan Kumar, K. Biswas, Effect of thiourea on grain refinement and defect structure of the pulsed electrodeposited nanocrystalline copper, *Surf. Coat. Technol.* 214 (2013) 8–18.
- [24] MAUD, Materials analysis using diffraction, Maud2015 material, <http://www.ing.unitn.it/~maud/Schools and Workshops/Maud2015 Material, 2015> (accessed 21.10.15).
- [25] R.A. Young, *The Rietveld Method*, first ed. Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [26] R.F. Renner, K.C. Liddell, Effect of thiourea and saccharin on the roughness of electrodeposited ultrathin nickel and cobalt layers, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 621–627.
- [27] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 1 and 2, Academic Press, New York and London, 1963.
- [28] W. Lu, P. Huang, C. He, B. Yan, XRD, SEM and XAS studies of FeCo films electrodeposited at different current density, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 914–923.
- [29] A. Bai, C. Hu, Composition controlling of Co–Ni and Fe–Co alloys using pulse–reverse electroplating through means of experimental strategies, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1335–1345.
- [30] A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, Influence of current density on surface morphology and properties of pulse plated tin films from citrate electrolyte, *Appl. Surf. Sci.* 290 (2014) 373–380.
- [31] T. Nishizawa, K. Ishida, Co–Ni (Cobalt - Nickel), in: H. Baker (Ed.), *Alloy Phase Diagrams*, 1992, ASM Handbook, ASM International 1991, pp. 1–1741.
- [32] N. Sulitanu, Microstructure and magnetic properties of electrolessly deposited Co–S thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 77 (2000) 27–32.
- [33] H. Moumeni, A. Nemamcha, S. Alleg, J.M. Grenèche, Stacking faults and structure analysis of ball-milled Fe–50%Co powders, *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 439–443.
- [34] M.A. Farzaneh, K. Raeissi, M.A. Golozar, Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni–Co–W alloy coatings, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 488–492.
- [35] L. Ma, L. Zhang, X. Li, Z. Li, K. Zhou, Fabrication and characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni–Fe alloys for NiFe₂O₄ spinel coatings, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 25 (2015) 146–153.
- [36] V. Torabinejad, A. Sabour Rouhaghdam, M. Aliofkhaezai, M.H. Allahyarzadeh, Electrodeposition of Ni–Fe and Ni–Fe–(nano Al₂O₃) multilayer coatings, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 526–536.