

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
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
(LAIGM)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : **Sciences et Techniques** Filière : **Génie des Procédés**
Spécialité : **Génie des Procédés**

Présentée par

Adila TALBI

Intitulée

**Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces
de Ni-Fe et Ni-Fe-P élaborées par électrodéposition**

Soutenue le : 11.07.2020

Devant le Jury composé de :

Mr	Abed Mohamed AFFOUNE	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Président
Mr	Abderrafik NEMAMCHA	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
M ^{me}	Hayet MOUMENI	Prof.	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Co-encadreur
Mr	Mohamed CHETTIBI	Prof.	Univ. Badji Mokhtar - Annaba	Examineur
Mr	Jean Luc REHSPRINGER	Directeur Recherche	DCMI-IPCMS-CNRS, Université Strasbourg France	Examineur

Année Universitaire : 2019-2020

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'analyse Industriel et de Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université 8 Mai 45 de Guelma, et en collaboration avec le laboratoire de chimie organique de l'institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), dans le cadre d'une formation résidentielle à l'étranger accordée par le Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherches Scientifique (MESRS). À ce titre, je tiens à remercier l'ensemble, pour le soutien financier ainsi que pour l'intérêt scientifique prononcé.

Mes premiers remerciements se dirigent tout naturellement vers mon Directeur de thèse **Mr. Abderrafik NEMAMCHA**, Professeur à l'Université de Guelma, pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour son engagement, ses conseils ainsi que la confiance qu'il a su m'apporter au quotidien.

Je tiens à exprimer mes sincères et profonds remerciements à mon co-encadreur **M^{me}. Hayet MOUMENI**, Professeur à l'Université de Guelma. Pour qui j'exprime ici toute ma reconnaissance pour son suivi, sa relecture rigoureuse, ses commentaires judicieux, ainsi que ses encouragements lors de la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier mon maîtres de stage et mon co-encadreur à l'étranger **Mr. Jean-Luc REHSPRINGER** directeur de recherche au CNRS (DCMI-IPCMS), Strasbourg, France, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire de recherche, pour son suivi durant ces 09 mois de stage, et également pour ses conseils et son regard critique.

J'adresse ma profonde reconnaissance à **Mr. Abed Mohamed AFFOUNE**, Professeur à l'Université de Guelma, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je m'adresse également à **Mr. Mohamad CHETTIBI**, Professeur à l'Université de Annaba, pour lui 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.

J'exprime également ma gratitude à **Mr. Mohamed Lyamine CHELAGHMIA**, MCB à l'Université de Guelma, pour sa générosité scientifique, humaine, ses conseils et ses encouragements durant mes années de thèses.

J'exprime également ma reconnaissance à **Mr Yacine GUEROUI**, MCB à l'université de Guelma, pour ces conseils précieux, ainsi que ces encouragements.

Pour finir, je remercie tout particulièrement ma famille : **mes parents, mes sœurs, mon frère, mes beaux-parents**, qui m'ont soutenu dans chacune des étapes de ma vie
Et auxquels je dédie cette thèse ainsi que **mes amies et mes collègues**.

Et bien sûr ma reconnaissance revient à la personne qui partage ma vie, et qui a été présente au quotidien dans les bons et les mauvais moments, **mon mari Docteur. Mrd Seddik ESSALHI**.

Merci à vous tous !

Résumé

La présente étude est basée sur la synthèse et l'évaluation de l'effet des paramètres opératoires des alliages à base de Fe à savoir les alliages Ni-Fe et Ni-Fe-P supportés sur des substrats en Cu et obtenus par la méthode d'électrodéposition.

Cette étude est divisée en deux parties:

La première partie consiste à étudier l'influence des paramètres opératoires notamment le rapport molaire Fe/Ni, la densité de courant, le pH de la solution (pH), le temps de dépôt (t) et la vitesse d'agitation (agit), sur la composition chimique, la structure et la dureté des alliages de Ni-Fe, grâce à la stratégie des plans expérimentales basée sur le plan factorielle fractionnelle (FFD) et la méthodologie des surfaces de réponses où une série de 16 expériences a été utilisée pour l'analyse statistique des alliages binaires Fe-Ni obtenus par électrodéposition.

L'analyse de la composition chimique par SAA a montré l'existence d'une variété de dépôts Ni-Fe avec des teneurs en Fe comprises approximativement entre 9 wt.% et 81 wt.%. L'étude structurale, par DRX, a révélé l'existence de trois régions structurales distinctes composées des phases cfc, cfc /cc mixtes et cc, qui varient à mesure que la teneur en Fe augmente. Les résultats statistiques obtenus ont révélé que tous les facteurs présentent un effet important sur les propriétés étudiées avec différentes contributions, où un accord parfait entre les valeurs expérimentales et prédites a été obtenu avec une corrélation de $R^2 = 0,98$. Ainsi, le dépôt préparé sous les conditions optimales suivantes: Fe/Ni = 0,2, I = 30 mA/cm², pH = 3,5, t = 39 min, agitation = 500 tr/min a été considéré comme le dépôt qui présente les meilleures propriétés mécaniques.

Dans la deuxième partie, des revêtements Ni-Fe-P ont été électrodéposés avec succès à partir d'un bain aux sulfate de fer et de nickel sous plusieurs conditions notamment le rapport molaire Fe/Ni, la densité de courant et le pH de la solution. La composition chimique, la morphologie, la structure et les propriétés magnétiques des dépôts ont été étudiées à l'aide des techniques MEB-EDX, DRX et AGFM. Les résultats EDX ont montré que les revêtements Ni-Fe-P peuvent être classés en deux catégories appelées dépôts à faible teneur en Fe et dépôts à haute teneur en Fe. Les boucles d'hystérésis magnétiques obtenues ont montré un caractère magnétique doux pour toutes les couches déposées. Les résultats de DRX et AGFM ont révélé que les revêtements à haute teneur en Fe présentent une structure cristalline et une aimantation à saturation élevée, tandis que ceux à faible teneur en Fe présentent une structure amorphe avec des faibles valeurs de l'aimantation à saturation. La méthodologie de conception par le plan central composite (CCD) utilisant l'ANalyse de la VAriance (ANOVA)

et la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) a été appliquée pour étudier les effets des facteurs ainsi que leurs interactions sur la proportion de la phase cristalline, CP et l'aimantation à saturation, Ms, des dépôts. Les résultats de l'ANOVA ont montré que le rapport Fe/Ni et le pH sont les facteurs les plus significatifs sur les propriétés étudiées. Une relation entre les facteurs et les réponses étudiées (CP et Ms) a été établie via un modèle linéaire et quadratique dont un accord parfait entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites confirmé par des valeurs de coefficient de corrélation élevées: $R^2 = 0,97$ pour CP et 0,92 pour Ms a été obtenu. Les conditions optimales conduisant aux meilleures propriétés structurales et magnétiques des dépôts de Ni-Fe-P ont été déterminées par la fonction de désirabilité.

Mots Clés : Electrodeposition, Alliages, Ni-Fe, Ni-Fe-P, Structure cristalline, Propriétés magnétiques, ANOVA, Méthodologie de surface de réponse, Désirabilité.

Abstract

The present study is focused on the synthesis and the evaluation of the effect of several parameters on the properties of Ni-Fe and Ni-Fe-P deposits supported on Cu substrate and obtained by electrodeposition method. This study is divided into two parts:

The first part consists of studying the effect of the main and the interaction effects of several electroplating variables, including Fe/Ni molar ratio, current density, pH of plating solution, deposition time t and stirring rate, on the chemical composition, structure and the hardness of the Ni-Fe coatings, through an experimental design strategy based on fractional factorial design (FFD) and response surface methodology. A series of 16 experiments have been used for the statistical analysis of the electrodeposited Ni-Fe binary alloys.

The composition analysis revealed a variety of Ni-Fe alloy deposits with different Fe content values varying approximately from 9 wt.% to 81 wt.%.

The structural analysis revealed the formation of three distinct structures: fcc, mixed fcc/bcc, and bcc phases depending on the deposits Fe content. The obtained statistical results revealed that all the factors exhibited an important effect on the studied properties with different contributions and a perfect agreement between the experimental and the predicted values with a correlation factor $R^2 = 0.98$. Hence, the deposit prepared under the following optimum conditions: Fe/Ni=0.2, $I=30 \text{ mA/cm}^2$, pH=3.5, $t=39 \text{ min}$, $\text{stirr} = 500 \text{ rpm}$ can be considered to have the best suitable mechanical properties.

In the second part of this work, the ternary Ni-Fe-P coatings have been successfully electrodeposited from Iron-Nickel sulfate bath under several plating conditions: Fe/Ni molar ratio, current density and solution pH. The chemical composition, morphology, structure and magnetic properties of the deposits were studied using SEM-EDX, XRD and AGFM techniques. The EDX results showed that the Ni-Fe-P coatings can be classified into two categories named low Fe content and high Fe content. Magnetic hysteresis loops display a soft magnetic character for all the deposited coatings.

XRD and AGFM results revealed that the High Fe content coatings present a crystalline structure and high saturation magnetization, M_s , while those with low Fe content exhibit an amorphous structure with low M_s values.

The central composite design (CCD) methodology using the ANalysis Of VAriances (ANOVA) and the Response Surface Methodology (RSM) have been applied to investigate the main and the interaction effects of several electroplating parameters on the crystalline phase proportion, CP, and the saturation magnetization, M_s , of the deposits. The ANOVA results show that Fe/Ni ratio and pH are the most significant factors on the studied properties.

A relationship between the factors and the studied responses (CP and Ms) has been established via a linear and quadratic model. A perfect agreement between the experimental and the predicted values is confirmed by high correlation coefficient values: $R^2 = 0.97$ for CP and 0.92 for Ms. The optimal factors required for the best properties of Fe-Ni-P coatings have been determined by the desirability function.

Keywords: Electrodeposition, Ni-Fe, Ni-Fe-P Coatings, Crystalline structure, Magnetic properties, ANOVA, Response surface methodology, Desirability.

ملخص:

هذه الدراسة تعتمد على تحضير و دراسة طبقات رقيقة مكونة من النيكل و الحديد Ni , Fe , النيكل و الحديد و الفوسفور Ni-Fe-P تم تحضيرها بتقنية الترسيب الكهربائي على ركائز متمثلة في سبائك من النحاس. تنقسم هذه الدراسة الى جزئين:

الجزء الاول :

يتمثل في دراسة تأثير كل من التركيز المولي, شدة الكهرباء, درجة حموضة الوسط, مدة الترسيب, و معدل التحريك على الخصائص البنوية والميكانيكية (الصلابة) لطبقات النيكل والحديد من خلال اتباع استراتيجية التصميم التجريبي الذي يعتمد على اجراء سلسلة مكونة من 16 تجربة, هذه الاستراتيجية تسمح عن طريق تحليل احصائي ANOVA و نموذج رياضي خطي باستخراج العلاقة بين عوامل التحضير والخصائص المراد دراستها و ذلك من خلال اتباع منهجية استجابة السطح التي يتم من خلالها استخراج الشروط المثلى والتي بواسطتها يتم اعداد طبقات رقيقة تحتوي على الخصائص المطلوبة و المستخرجة من نتائج التحليل.

كشفت تحليل التركيب الكيميائي عن مجموعة متنوعة من رواسب سبائك ذات قيم مختلفة من الحديد تتراوح ما بين 9% إلى 81%. واكدت نتائج الاشعة السينية الحصول علي تكوين بنيات متميزة متمثلة في CC, CFC, CC/CFC كل منها متعلق بنسب الحديد و النيكل. كما اظهرت نتائج تأثير التغييرات الهيكلية على الخواص الميكانيكية للرواسب (الصلابة) ان البنية CC تعد الاكثر صلابة, وقد اظهرت النتائج الإحصائية التي تم الحصول عليها أن جميع العوامل تظهر تأثيراً مهماً على الخصائص المدروسة وذلك بنسب متفاوتة. كما بينت نتائج التصميم التجريبي تطابق كبير بين النتائج المتوقعة و النتائج التجريبية بنسبة تقدر ب: 99%.

الجزء الثاني:

في هذا الجزء تم تحضير طبقات رقيقة من النيكل و الحديد و الفوسفور بتقنية الترسيب الكهربائي على ركائز متمثلة في سبائك من النحاس تحت عدة عوامل منها: التركيز المولي, شدة الكهرباء, درجة حموضة الوسط, حيث تمت دراسة التركيب الكيميائي و السلوك البنوي المرفولوجي و المغناطيسي لهذه الطبقات باستخدام تقنيات SEM-EDX, XRD, AGFM. اظهرت نتائج التحليل الكيميائي EDX أنه يمكن تصنيف الطبقات المحضرة إلى فئتين , تحتوي على محتوى منخفض من Fe و محتوى عالي من Fe, و ان حلقات التباطؤ المغناطيسي تعرض طابعاً مغناطيسياً ناعماً لجميع الطلاءات.

وكشفت نتائج AGFM, XRD أن الطلاءات ذات المحتوى العالي من Fe تقدم بنية بلورية وتمغنت عالي التشبع (Ms) في حين أن تلك ذات المحتوى المنخفض من Fe تقدم بنية غير متبلورة، ذات قيم منخفضة من Ms. وقد تم كذلك تطبيق منهجية التصميم المركب CCD باستخدام ANOVA ومنهجية استجابة السطح RSM لاستخراج التأثيرات الرئيسية و التفاعلية للعوامل المدروسة على نسبة التبلور (CP) والتشبع المغناطيسي للطبقات (Ms). حيث اظهرت النتائج المتحصل عليها ان نسبة التركيز المولي Fe/Ni ودرجة الحموضة pH يشكلان اهم العوامل المؤثرة على الخصائص المدروسة.

كما تم من خلال استخراج نموذج خطي ونموذج من الدرجة الثانية لكل من Ms, CP من تأسيس علاقة بين العوامل والاستجابات المدروسة بنسبة ارتباط تقدر ب 92% و 97% لكل من Ms, CP وقد اظهرت النتائج اتفاق مثالي بين القيم التجريبية والقيم المتوقعة كما تم تحديد العوامل المثلى اللازمة للحصول على أفضل خصائص.

الكلمات المفتاحية: الترسيب الكهربائي, Ni-Fe-P, Ni-Fe, السلوك البنوي المرفولوجي , الخصائص المغناطيسية , منهجية استجابة السطح.

TABLE DE MATIERE

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	v
Introduction.....	1

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

I.1. Couches minces nanostructurées.....	6
I.1.1 Définition des couches minces nanostructurées.....	6
I.1.2. Principe de dépôt des couches minces.....	6
I.1.3. Types de couches minces nanostructurées.....	7
I.1.3.1. <i>Multicouches</i>	7
I.1.3.2. <i>Nanocomposites</i>	8
I.1.3.3. <i>Solution solide</i>	8
I.1.3.4. <i>Couches minces poreuses</i>	8
I.1.3.5. <i>Couches mince métalliques/oxydes</i>	9
I.1.3.6. <i>Couches minces hybrides</i>	9
I.1.4. Applications des couches minces nanostructurées.....	9
I.2. Alliages métalliques nanostructurés.....	10
I.2.1. Alliages métalliques amorphes.....	10
I.2.2. Alliages métalliques cristallin.....	10
I.2.3. Alliages métalliques nanocristallin.....	11
I.2.4. Propriétés des alliages métalliques.....	12
I.2.5. Applications des alliages métalliques amorphes /cristallin.....	15
I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces métalliques.....	15
I.3.1. Généralités sur l'électrodéposition.....	16
I.3.2. Principes fondamentaux de l'électrodéposition.....	16
I.3.3. Mécanisme de déposition.....	18
I.3.4. Paramètres influençant l'électrodéposition des alliages.....	19
I.3.4.1. <i>Nature du métal de base (substrat)</i>	19
I.3.4.2. <i>Nature du métal à déposer</i>	20
I.3.4.3. <i>Composition de l'électrolyte</i>	20
I.3.4.4. <i>pH de la solution</i>	21
I.3.4.5. <i>Densité de courant</i>	21
I.3.4.6. <i>Température</i>	22
I.3.4.7. <i>Agitation</i>	22
I.3.5. Electrodeposition des alliages métalliques.....	22
I.3.5.1. <i>Electrodéposition successive</i>	23
I.3.5.2. <i>Co-electrodéposition</i>	23
I.4. Matériaux magnétiques.....	24
I.4.1. Origine du magnétisme.....	24
I.4.2. Caractéristiques magnétiques de base.....	24
I.4.2.1. <i>Parois et domaines magnétiques</i>	24
I.4.2.2. <i>Cycles d'hystérésis</i>	25
I.4.2.3. <i>Aimantation</i>	26
I.4.2.4. <i>Aimantation spontanée et aimantation à saturation</i>	26
I.4.2.5. <i>La rémanence (MR)</i>	27

I.4.2.6. Le champs coercitif (H_c)	27
I.4.2.7. L'anisotropie magnétique (K)	27
I.4.2.8. Première aimantation et perméabilité magnétique (μ)	28
I.4.2.9. La squareness.....	29
I.4.3. Familles des matériaux magnétiques.....	29
I.4.4. Classification des matériaux Ferromagnétiques.....	33
I.4.4.1. Matériaux ferromagnétiques doux.....	33
I.4.4.2. Matériaux ferromagnétiques durs.....	33
I.5. Matériaux étudiés.....	34
I.5.1. Eléments purs.....	35
I.5.1.1. Le Nickel.....	35
I.5.1.2. Le Fer.....	36
I.5.1.3. Le phosphore.....	38
I.5.2. Système Ni-Fe.....	39
I.5.3. Système Fe-P.....	41
I.5.4. Système Ni-Fe-P.....	42
I.5.5. Travaux antérieurs sur les systèmes Ni-Fe et Ni-Fe-P.....	44

CHAPITRE II

Matériels et techniques expérimentales

II.1. Matériel et protocole expérimental.....	51
II.1.1. Produits chimiques.....	51
II.1.2. Bains électrolytiques.....	51
II.1.3 Dispositif expérimental.....	52
II.2. Méthode des plans d'expériences.....	54
II.2.1. Définition et intérêt des plans d'expériences.....	54
II.2.2. Aperçu historique.....	54
II.2.3. Terminologie.....	55
II.2.4. Principe de la méthode des plans d'expériences.....	58
II.2.5. Différents types de plans.....	58
II.3. Techniques de caractérisation des couches minces.....	63
II.3.1. Diffraction des rayons X.....	63
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
II.3.3. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX)	65
II.3.4. Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS)	66
II.3.5. Magnétométrie à gradient de champ alternatif (AGFM)	66
II.3.6. Micro-dureté Vickers.....	68
II.3.7. Technique de recuit.....	69

CHAPITRE III

Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la structure cristalline et la micro-dureté des couches minces Ni-Fe élaborées par électrodéposition

III.1. Déterminations des facteurs et choix du domaine expérimental.....	72
III.1.1. Choix des facteurs et des réponses.....	72
III.1.2. Choix du plan.....	72
III. 1.3. Construction de la matrice et réalisation des essais.....	72
III.2. Caractérisations des couches minces Ni-Fe.....	73
III.2.1. Analyse chimique des couches minces Ni-Fe.....	73

III. 2. 2. Caractérisation structurale.....	75
III.2.2.1. Effet du rapport molaire Fe/Ni.....	75
III.2.2.2. Effet de la densité de courant	76
III.2.2.3. Effet du pH de la solution.....	77
III.2.2.4. Effet du temps de déposition.....	78
III.2.3 Analyse de la taille des cristallites.....	80
III.3. Analyse statistique.....	81
III.3.1. Analyse de la Variance.	81
III.3.2. Analyse mathématique.....	84
III.3.3. Analyse graphique.....	85
III.3.3.1. Effets principaux des facteurs.....	85
III.3.3.2. Evolution de microdureté par la méthodologie des Surfaces de réponses.....	90
III.3.4. Optimisation.....	92
III.5. Caractérisation des dépôts élaborés sous les conditions optimales.....	94

CHAPITRE IV

Etude de l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés structurales et magnétiques des dépôts Ni-Fe-P

IV.1. Préparation du plan d'expériences.....	98
IV.1.1. Définitions des objectifs visés.....	98
IV.1.2. Détermination des facteurs et choix du domaine expérimental.....	98
IV.1.3. Choix des réponses.....	99
IV.1.4. Justification du choix du plan d'expériences.....	100
IV.2. Construction de la matrice et réalisation des essais.....	100
IV.3. Résultats et discussions.....	101
IV.3.1. Caractérisation des dépôts Ni-Fe-P.....	101
IV.3.1.1. Composition chimique.....	101
IV.3.1.2. Mécanisme de déposition.....	103
IV.3.1.2. Etude morphologique.....	107
IV.3.1.3. Analyse structurale.....	109
IV.3.1.4. Mesures magnétiques.....	111
IV.3.1.4.1. Cycles d'hystérésis.....	111
IV.3.1.4.2. Paramètres intrinsèques des couches minces Ni-Fe-P.....	115
IV.3.2. Analyse statistique des résultats.....	120
IV.3.2.1. Taux de cristallinité.....	120
IV.3.2.2. Aimantation à saturation.....	127
IV.3.2.3. Optimisation.....	132
IV.3.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés structurale et magnétique des dépôts préparés sous les conditions optimales.....	138
IV.3.3.1. Comportement structural.....	138
IV.3.3.2. Comportement magnétique.....	140
Conclusion générale.....	143
Références bibliographiques.....	145

LISTE DES ABREVIATIONS

2D-3D	<i>Deux-Trois dimensions</i>
AAS	<i>Spéctroscopie d'absorption atomique</i>
ACR	<i>Anomalous codeposition ratio</i>
AGFM	<i>Alternating Gradient Force Magnetometer</i>
ALD	<i>Atomic layer deposition</i>
ANOVA	<i>Analyse de variance</i>
at.%	<i>pourcentage atomique</i>
B_s	<i>Induction à saturation</i>
CC	<i>Cubique centré</i>
CFC	<i>Cubique à face centré</i>
CCD	<i>Central composite design</i>
Cont.%	<i>Contribution en pourcentage</i>
CP	<i>Crystalline phase</i>
CVD	<i>Déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)</i>
D	<i>Désirabilité globale</i>
Ddl	<i>Degré De liberté</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayon X</i>
E°	<i>Potentiel standard</i>
EDX	<i>Spectrométrie d'Émission X Dispersive en Énergie</i>
ENH	<i>Electrode normale à hydrogène</i>
FFD	<i>Fractional factoriel design</i>
FWHM	<i>full width at half maximum</i>
H	<i>Champs magnétique extérieur</i>
H_c	<i>Champs Coercitif</i>
H_v	<i>Hardness vickers</i>
JCPDS	<i>Joint comittee on Powder diffraction standards</i>
MEB	<i>Microscopie électronique à balayage</i>
M_R	<i>Aimantation rémanente</i>
M_s	<i>Aimantation à saturation</i>
M_{spont}	<i>Aimantation spontanée</i>
Oe	<i>unité de mesure électromagnétique, Oersted</i>
Opt	<i>Résultat sous conditions optimales</i>
PLD	<i>pulsed laser deposition</i>
PVD	<i>Déposition physique en phase vapeur (physical Vapor Deposition)</i>
R²	<i>Coefficient de corrélation</i>
R²_{adj}	<i>Coefficient de corrélation ajusté</i>
RSM	<i>Méthodologie de surface de réponse</i>
S	<i>Squareness</i>
Sc	<i>Somme des carrées</i>
Sol-gel	<i>Solution-Gélification</i>
u.a	<i>unité arbitraire</i>
u.e.m	<i>unité électromagnétique</i>
wt.%	<i>Pourcentage massique</i>
μ	<i>Perméabilité</i>
μ_r	<i>La perméabilité relative</i>
X	<i>Susceptibilité magnétique</i>

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	<i>Exemples de couches minces utilisées</i>	6
Figure I.2	<i>Classification des couches minces</i>	7
Figure I.3	<i>Différentes structures de revêtements</i>	8
Figure I.4	<i>Morphologie d'une couche métallique poreuse du Nickel</i>	8
Figure I.5	<i>Illustration d'oxyde métallique formé par oxydation thermique</i>	9
Figure I.6	<i>Arrangement atomique dans un solide cristallins (a) et amorphe (b)</i>	11
Figure I.7	<i>Classification des matériaux nanocstructurés selon leurs tailles</i>	11
Figure I.8	<i>Représentation schématique d'un exemple de matériau nanocristallin</i>	11
Figure I.9	<i>Classification des matériaux nanocristallins suivant l'ordre de la dimensionnalité</i>	12
Figure I.10	<i>Profil de diffraction typique pour un matériau possédant un mélange de phases cristallines et amorphes</i>	13
Figure I.11	<i>Microdureté des matériaux en fonction de la taille des grains</i>	15
Figure I.12	<i>Différentes techniques de dépôts</i>	16
Figure I.13	<i>Schéma du montage d'une cellule d'électrolyte</i>	17
Figure I.14	<i>Différents mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition</i>	19
Figure I.15	<i>Origine du moment magnétique d'un atome</i>	24
Figure I.16	<i>Répartition des domaines dans un cristal</i>	25
Figure I.17	<i>Cycle d'hystérésis générique avec les principales caractéristiques</i>	26
Figure I.18	<i>Courbe d'hystérésis d'un matériau Ferromagnétique</i>	27
Figure I.19	<i>Représentation de la perméabilité à partir de la courbe de première aimantation</i>	29
Figure I.20	<i>(a) Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux diamagnétique, (b) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué</i>	30
Figure I. 21	<i>(a) Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux paramagnétiques, (b) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué</i>	30
Figure I.22	<i>Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux antiferromagnétiques et Ferrimagnétiques, (c-d) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué</i>	31
Figure I.23	<i>Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux Ferromagnétiques, (b) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué</i>	32
Figure I.24	<i>Cycles d'hystérésis, (a) matériau magnétique doux (b) matériau magnétique dur</i>	33
Figure I.25	<i>Structure du Nickel</i>	34
Figure I.26	<i>Structure du Fer (a)</i>	36
Figure I.27	<i>Diagramme de phase du système Ni-Fe</i>	40
Figure I.28	<i>Diagramme de phase Fe-P</i>	41
Figure I.29	<i>Diagramme de phase du système Ni-Fe-P à 750°C et 995°C</i>	43
Figure I.30	<i>Diagramme de phase partiel du système Ni-Fe-P à 875°C</i>	43
Figure II.1	<i>Schéma du dispositif d'électrodéposition</i>	53
Figure II.2	<i>Illustration de l'effet d'un facteur</i>	56
Figure II.3	<i>Illustration des interactions</i>	56
Figure II.4	<i>Illustration d'une surface de réponse</i>	57
Figure II.5	<i>Schéma simplifié du principe de la technique PE</i>	58
Figure II.6	<i>Présentation des points expérimentaux du plan CCD à 3 facteurs</i>	62
Figure II.7	<i>Diffractomètre bruker D8</i>	64
Figure II.8	<i>Photographie du microscope électronique à balayage (IPCMS)</i>	65
Figure II.9	<i>Spectromètre d'absorption atomique (LAIGM)</i>	66
Figure II.10	<i>Magnétomètre à gradient de champs alternatif (AGFM)</i>	67
Figure II.11	<i>Duromètres, (a) indenteur vikers, (b) empreinte laissée</i>	69

Figure III.1	Évolution des diffractogrammes des couches minces Ni-Fe en fonction du rapport (Fe/Ni), tout en fixant les autres paramètres à: $I=60\text{ma/cm}^2$, $ph=3.5$, $t=20\text{min}$	76
Figure III.2	Évolution des diffractogrammes de rayons X des couches de Ni-Fe en fonction du de la densité de courant, tout en fixant les autres paramètres à: $Fe/Ni=0.2$, $ph=2$, $t=20\text{min}$	77
Figure III.3	Évolution des diffractogrammes de rayons X des couches de Ni-Fe en fonction du ph de solution, tout en fixant les autres paramètres à : $Fe/Ni=0.2$, $I=30\text{ma/cm}^2$, $t=20\text{min}$	78
Figure III.4	Évolution des diffractogramme de rayons X des couches de Ni-Fe en fonction du temps de déposition, tout en fixant les autres paramètres à: $Fe/Ni=0.4$, $I=30\text{ma/cm}^2$, $ph=3.5$	79
Figure III.5	Dépendance de la taille des cristallites de Ni-Fe électrodéposé et la teneur du Fer.	81
Figure III.6	Contribution des différents facteurs et leurs interactions.	83
Figure III.7	Courbe des valeurs de la micro-dureté expérimentales en fonction des valeurs prédites par le modèle.	85
Figure III.8	Graphes des effets moyens de la micro-dureté pour les 5 facteurs étudiés : a-Fe/Ni, b-I, c-ph, d-t, e- vitesse d'agitation.	86
Figure III.9	Evolution de la micro-dureté des dépôts Ni-Fe en fonction du pourcentage de Fer dans les dépôts.	88
Figure III.10	Evolution de la micro-dureté des couches Ni-Fe en fonction de l'épaisseur pour quelques essais (5,11,15,8,2).	89
Figure III.11	Surfaces de réponse de la variation de la micro-dureté en fonction des paramètres : (a) :I et Fe/Ni, (b) :ph et Fe/Ni, (c) temps et Fe/Ni, (d) agitation et Fe/Ni.	91
Figure III.12	Surfaces de réponses de la variation de la micro-dureté en fonction des paramètres : (e) de la vitesse d'agitation et I, (f) :ph et de la vitesse d'agitation.	92
Figure III.13	Représentation graphique du résultat d'optimisation.	93
Figure III.14	Analyse chimique EDX de la couche mince Ni-Fe élaborée sous les conditions optimales.	94
Figure III.15	(a) Diagramme de DRX et (b) Morphologie de la couche Ni-Fe élaborée sous les conditions optimales.	95
Figure IV.1	Spectres EDX des couches minces Ni-Fe-P déposées sous différentes conditions (a) Essai-16, (b) Essai -6, (c) Essai -5, (d) Essai -7, (e) Essai -12, (f) Essai -2.	102
Figure IV.2	Variation du rapport de co-déposition anormale et de la composition chimique des dépôts en fonction des paramètres (Fe/Ni (a), ph (b), I(c)).	107
Figure IV.3	Micrographies MEB des couches de Ni-Fe-P déposées sous différentes conditions: (a) Essai-1, (b) Essai-13, (c) Essai -7 and (d) Essai -4.	106
Figure IV.4	Images en coupe transversale des couches minces Ni-Fe-P obtenues sous différentes conditions opératoires.	109
Figure IV.5	Diffractogrammes des couches (a) : Ni, Ni-P, (b): Ni-Fe-P.	111
Figure IV.6	Cycle d'hystérésis des dépôts obtenues sous différentes conditions.	115
Figure IV.7	Echantillons: a-Essai-16, b-Essai-5, c-1Essai-2, d-Essai-6, e-Essai-2, f-Essai-7.	118
Figure IV.8	Courbes de première aimantation des couches minces Ni-Fe-P pour l'essai-16 (Fe/Ni=0,1), Essai-5 ($I=15\text{ma/cm}^2$), Essai-12 ($pH=2$).	118
Figure IV.9	Variation de la coercivité H_c en fonction de la taille des cristallites, pour les échantillons correspondants aux essais : 10- 6- 4- 7.	119
Figure IV.10	A-c, Graphes des effets moyens du taux de cristallinité (CP) pour les 3 facteurs étudiés, (d), Contribution des termes significatifs.	123
Figure IV.11	Variation de la coercivité H_c en fonction de la taille des grains.	124
Figure IV.12	Diagramme des surfaces 3D pour le taux de cristallinité en fonction de $I \times Fe/Ni$, $I \times ph$ ainsi que $Fe/Ni \times ph$ et les graphes de contour correspondants.	126
Figure IV.12	Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées.	128

Figure IV.13	<i>Valeurs expérimentales du Ms en fonction des valeurs prédites par le modèle</i>	130
Figure IV.14	<i>Diagramme de surface 3D pour l'aimantation à saturation en fonction de I-Fe/Ni, Fe/Ni-ph, ainsi que I- ph et les graphes de contour correspondants. (I=35ma/cm²)</i>	131
Figure IV.15	<i>Cycles d'hystérésis des dépôts Ni-Fe-pour différentes valeurs du rapport molaire Fe/Ni et en fixant les autre paramètres à : I=35ma/cm², ph=3</i>	132
Figure IV.16	<i>Représentation graphique des optimisations 1 et 2 (opt1-a, opt-2b)</i>	136
Figure IV.17	<i>Diffractogrammes des dépôts Ni-Fe-P réalisés sous condition optimums (opt1-2)</i>	137
Figure IV.18	<i>Cycle d'hystérésis des dépôts Ni-Fe-P obtenus sous conditions optimales</i>	138
Figure IV.19	<i>Diffractogrammes des dépôts opt-1, Opt-2 avant et après traitement thermique</i>	139
Figure IV.20	<i>Cycles d'hystérésis des couches minces Ni-Fe-P obtenues sous conditions optimale..</i>	141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	<i>Applications des alliages métalliques (Amorphe/nanocristallins).....</i>	15
Tableau I.2	<i>Principales caractéristiques physicochimiques du Nickel.....</i>	36
Tableau I.3	<i>Principales caractéristiques physicochimiques du Fer.....</i>	38
Tableau I.4	<i>Caractéristiques magnétiques du Fer.....</i>	38
Tableau I.5	<i>principales caractéristiques physicochimiques du Phosphore.....</i>	50
Tableau I.6	<i>Variations de la stœchiométrie des différentes phases du système Fe-Ni</i>	41
Tableau II.1	<i>Différents produits utilisés pour l'élaboration des couches minces.....</i>	51
Tableau II.2	<i>Compositions des bains d'électrodéposition avec les différentes conditions.....</i>	52
Tableau II.3	<i>différentes informations qui peuvent être tirées d'un diffractogramme....</i>	65
Tableau III.1	<i>Facteurs étudiés et leurs niveaux.....</i>	72
Tableau III.2	<i>Matrice des essais et les résultats obtenus d'après le plan FFD.....</i>	73
Tableau III.3	<i>Composition chimique et coefficient ACR des couches minces Ni-Fe élaborées sous différentes conditions opératoires.....</i>	75
Tableau III.4	<i>Identification des phases obtenues suivant leurs distance interreticulaire « d ».....</i>	79
Tableau III.5	<i>composition chimique des dépôts Ni-Fe avec les différentes structures cristallines obtenues.....</i>	80
Tableau III.6	<i>Analyse de la variance (ANOVA) pour la micro-dureté.....</i>	83
Tableau III.7	<i>Conditions d'optimisation.....</i>	93
Tableau III.8	<i>conditions optimales des paramètres proposés par le plan FFD.....</i>	93
Tableau IV.1	<i>Facteurs étudiés et leurs niveaux pour le système Ni-Fe-P.....</i>	97
Tableau IV.2	<i>Matrice d'essai d'après le plan CCD.....</i>	99
Tableau IV.3	<i>Résultats expérimentaux des pourcentages massiques des différents éléments (Ni, Fe, P) dans les dépôts obtenus.....</i>	101
Tableau IV.4	<i>Résultats du rapport de co-déposition ACR.....</i>	103
Tableau IV.5	<i>Ms, Hc, CP des dépôts préparés sous différentes conditions : Fe/Ni (0,1-0.5), I (15 - 55mA/cm²), pH(2 - 4).....</i>	110
Tableau IV.6	<i>propriétés magnétiques des dépôts obtenus.....</i>	114
Tableau IV.7	<i>Conditions opératoires et résultats obtenus.....</i>	119
Tableau IV.8	<i>Résultats d'ANalyse de la VAriance pour CP.....</i>	120
Tableau IV.9	<i>Résultats d'ANalyse de VAriance pour Ms.....</i>	125
Tableau IV.10	<i>limites des réponses obtenues.....</i>	132
Tableau IV.11	<i>conditions d'optimisation avec objectifs.....</i>	132
Tableau IV.12	<i>Résultats de l'optimisation pour les échantillons opt (1) et opt (2).....</i>	135
Tableau IV.13	<i>Résultats des propriétés optimales.....</i>	140

INTRODUCTION

Les matériaux magnétiques préparés sous forme de couches minces nanostructurées ont attiré une attention croissante, en raison de leurs propriétés intéressantes et de leurs applications potentielles dans diverses technologies magnétiques (enregistrement magnétique, têtes de lecture magnétiques, capteurs, etc.) [Finazzi et al. 2009].

Parmi ces matériaux magnétiques, les ferromagnétiques à base d'éléments de transition (Ni, Fe, Co) ou leurs alliages constitue à nos jours un candidat essentiel pour la technologie basée sur le transport en spin. Ils sont utilisés principalement en électrotechnique en tant que source de champ magnétique ou comme élément de base des machines et dispositifs électriques (transformateurs, moteurs, composants inductifs pour l'électronique) [Moumeni et al. 2013].

Diverses techniques physiques ou chimiques ont été employées pour la synthèse de ces matériaux notamment, l'électrodéposition à courant pulsé [Gurava et al. 2015], l'électroless [Mussavi et al. 2017], la méthode sol-gel [Bazhan et al. 2016] et la pulvérisation cathodiques [An et al. 2008] etc. Parmi ces techniques, l'électrodéposition a été considérée comme étant la technique la plus efficace utilisée pour préparer des couches minces ferromagnétiques pures, reproductibles, avec des propriétés contrôlables [Srivastava et al. 2017, Cojocararu et al. 2010, Sridharan et al. 1997].

Parmi les matériaux à propriétés ferromagnétique, les films minces nanostructurés à base de Ni-Fe ont joué un rôle important dans la recherche en magnétisme, en effet ils ont été utilisés dans de nombreuses applications industrielles pour lesquelles une aimantation à saturation élevée et un champ coercitif faible sont recherchés [Guittoum 2008]. De plus, ces matériaux présentent une bonne conductivité électrique, une bonne résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques spéciales telles que leurs duretés [Yuan 2018 et al., Bonkeup K et al. 2010].

Néanmoins, ce système présente un comportement de déposition anormal lorsqu'il est préparé à partir des processus de déposition en solution tel que l'électrodéposition, en effet, le métal le moins noble, Fe, est déposé préférentiellement sur le substrat plutôt que le Ni (métal le plus noble) [Nagayama et al. 2017, Poroch-Seritan et al. 2015]. D'autre part, de nombreux travaux effectués sur les films à base de nickel tels que les systèmes Ni-P et Ni-P-Cu ont été consacrés à ce sujet. Cependant, il a été établi que l'introduction de l'ion du phosphore, P, dans ces combinaisons, engendre une dépendance significative du comportement structurale

des films déposés avec les propriétés magnétiques et de résistance à la corrosion [Sabzi. et al 2018, Anijdan et al. 2017].

Dans le système Ni-Fe, la présence du P a été considérée comme un moyen pour contrôler la teneur du dépôt en Fe [Torabinejad et al. 2017]. En outre, il améliore les propriétés magnétiques et mécaniques des alliages Ni-Fe en augmentant leurs perméabilités, leur ductilité ainsi que leurs résistances à la corrosion grâce à la formation d'une structure amorphe [Srivastava et al. 2017, Huang et al. 2007, Wang et al. 2004].

L'examen de la littérature a montré que les propriétés des alliages Ni-Fe en présence du P sont liées étroitement aux conditions d'élaboration tel que le rapport molaire Fe/Ni, le pH, la concentration de l'agent réducteur et la température...etc. D'un autre côté, les propriétés magnétiques (coercivité, aimantation rémanente, perméabilité, saturation,...etc) ont montré une grande sensibilité aux changements de structures (tel que la cristallinité, la distribution des défauts, la taille des grains, les tensions internes, l'orientation cristalline des couches, l'arrangement atomique, etc.). Tout cela montre l'existence d'une relation entre les conditions d'élaboration, les propriétés structurales et les propriétés magnétiques des alliages de Ni-Fe-P.

Plusieurs travaux sur l'effet des paramètres d'électrodéposition sur les différentes propriétés physico-chimiques ont été étudiés en suivant les démarches expérimentales classiques qui permettent la mise en évidence de l'effet de chaque paramètre seul. Cependant, lorsque deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il devient plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire. Dans ce contexte, une approche faisant intervenir la méthodologie des plans d'expérience a été envisagée par de nombreux travaux de recherche. En effet, plusieurs études relatives à l'utilisation de cette méthodologie des plans d'expérience dans l'étude de l'effet des conditions opératoires pour différents systèmes Ni [Poroch-Seritan et al. 2011], Ni-P [Poroch-Seritan et al. 2015], Co-Ag [Kirati et al.2019], Ni-Fe-Mo [Santana et al. 2007], Ni-Fe-W [Oliveira et al. 2015], et sur différentes propriétés (dureté, corrosion, composition chimique, brillance, etc.) ont été rapportés dans la littérature. Cependant, l'étude du comportement structurale et magnétique du système Ni-Fe-P n'a jamais été étudiée à ce jour.

L'objectif du présent travail de thèse est:

- D'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur la composition chimique et la dureté des couches minces de Ni-Fe/Cu élaborées par électrodéposition en suivant la méthodologie des plans factoriels fractionnaires.

- Etablir la relation entre les propriétés structurales et mécaniques des couches de Ni-Fe obtenues.
- Optimiser, en utilisant la méthode des surfaces de réponse, les conditions d'électrodéposition des couches minces de Ni-Fe conduisant à des couches minces dures à composition bien déterminée.
- Etudier l'influence des conditions d'élaboration sur la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés magnétiques des couches minces de Ni-Fe-P/Cu élaborées par électrodéposition en suivant la méthodologie des plans d'expérience et plus précisément celle des plans central composite design.
- Optimiser, en utilisant la méthode des surfaces de réponse, les conditions d'électrodéposition des couches minces de Ni-Fe-P conduisant à la meilleure composition et structure avec des propriétés ferromagnétiques douces.
- Déterminer le comportement magnétique des couches de Ni-Fe-P de structure amorphe et cristalline optimisées vis-à-vis à un traitement thermique.

La présente thèse est structurée comme suit :

Le premier chapitre consiste à une présentation du sujet par une étude bibliographique qui porte sur une description générale des matériaux nanostructurés, leurs classifications et microstructures, leurs modes d'élaboration, ainsi que leurs propriétés et leurs applications, un rappel sur les notions de magnétisme indispensable pour la compréhension des résultats présentés dans la suite du manuscrit, puis un état de l'art spécifique sur les matériaux étudiés, qui résume les travaux de recherche antérieurs effectués sur ces matériaux.

Le deuxième chapitre consiste à une description des méthodes d'élaboration des couches de Ni-Fe/Cu et Ni-Fe-P/Cu, puis une présentation de la méthodologie de recherche par plans d'expériences. Enfin une exposition de l'ensemble des dispositifs de mesures et de caractérisation utilisés pour l'étude des propriétés microstructurales, magnétiques et mécaniques.

Dans le chapitre trois, une étude de l'évolution de la microdureté des couches minces Ni-Fe en fonction des paramètres: rapport molaire (Fe/Ni), densité de courant (I), pH, temps (t) et agitation du bain en utilisant la méthodologie des plans factoriels fractionnaires à 2^{5-1} essais. Une modélisation suivie d'une analyse graphique destinée à l'évaluation des effets des différents paramètres sur les performances du procédé est présentée. Enfin, une optimisation et une identification des interactions par surface de réponses a été réalisée. Les

caractérisations structurales et morphologiques des couches minces préparées selon les résultats optimums sont également abordées.

Dans le chapitre quatre nous présentons les résultats de l'étude de l'influence des paramètres opératoires notamment, le rapport molaire (Fe/Ni), la densité de courant (I) et le pH de la solution sur les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques des différents dépôts de Ni-Fe-P synthétisés, en suivant la méthodologie des plans « central composite design ». Une modélisation mathématique est associée à l'analyse graphique pour l'évaluation des effets des différents paramètres sur les propriétés étudiées. En dernière étape, une identification des interactions par surface de réponses puis une optimisation multi-objectives est présentée. L'analyse thermique des couches minces préparées selon les conditions optimums est également discutée.

Enfin, une conclusion générale englobe les principaux résultats obtenus dans cette thèse.

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

Dans cette partie, nous avons présenté une description générale sur les couches minces nanostructurées : leurs classifications, leurs microstructures, leurs modes d'élaboration ainsi que leurs propriétés et leurs applications. Nous avons aussi rappelé quelques notions sur le magnétisme dans les matériaux et plus précisément dans les alliages métalliques nanostructurés. Un résumé sur les travaux antérieurs réalisés sur les alliages binaires Ni-Fe et ternaires Ni-Fe-P a été également présenté.

I.1. Couches minces nanostructurées

L'histoire des couches minces nanostructurées date des années soixante quand des revêtements ont été déposés, pour la première fois, par voie humide. L'objectif principal pour lequel elles se sont développées est d'obtenir de nouvelles propriétés fonctionnelles, que le substrat ne peut pas posséder. Cette forme de matériaux est devenue omniprésente dans plusieurs domaines de l'industrie, tels que l'optique (couches antireflets), l'électronique (transistors, capteurs solaires), la mécanique (couches résistant à l'érosion ou à l'usure), la chimie (couches anticorrosion) et la décoration (bijouterie, lunetterie). Leurs avantages résident dans leur faible coût de fabrication et leurs possibilités de se déposer sur différents types de substrat (substrats rigide, flexible) [Mokhtari 2016, Zairi 2013].

I.1.1. Définition des couches minces nanostructurées

Les couches minces nanostructurées représentent des revêtements d'épaisseurs réduites de telle sorte qu'elles soient comprises entre quelques couches atomiques et une dizaine de micromètres. Ces couches, déposées sur d'autres matériaux appelés « substrat » ont une structure bidimensionnelle où la faible distance entre les deux surfaces-limites explique les modifications de la majorité des propriétés physiques de ces revêtements en général et les phénomènes de transport en particulier [Boudrifa 2010, Fourez, 2013]. La figure I.1 présente quelques exemples de couches minces nanostructurées.

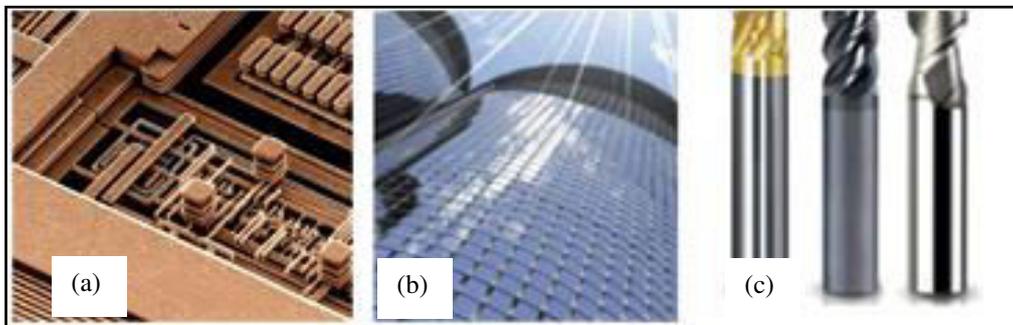


Figure I.1: Exemples de couches minces utilisées. (a) couches minces de cuivre dans les transistors, (b) couches minces dans les constructions des immeubles modernes, (c) revêtements des outils de coupe et de perçage [Benelmekki 2019].

I.1.2. Principe de dépôt des couches minces

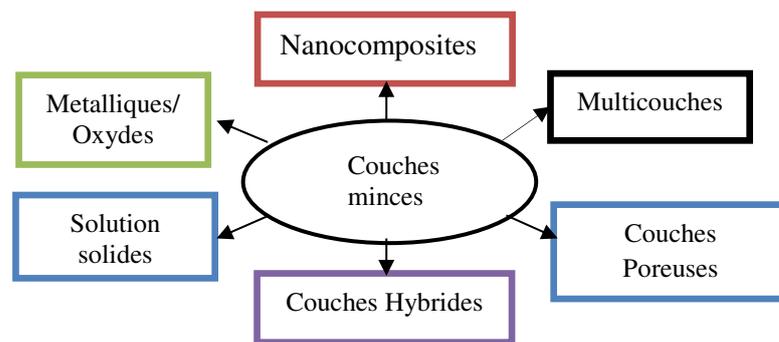
D'une manière générale, ce qui caractérise une couche mince, c'est surtout son mode de production appelé processus de « croissance ». Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, le mécanisme de formation de ces couches s'effectue en 2 étapes: une étape de germination suivie d'une phase de croissance. Ces deux étapes qui dépendent des propriétés

surfiques du substrat (température, rugosité, propreté, et énergie de surface principalement) et aussi de l'énergie des particules incidentes, vont générer différents types de croissance en fonction de la cinétique de chacune d'elles [Poirié 2016].

Cependant, lors de la formation d'une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement (atomes, molécules, ions ou fragment de molécules ionisées) traversent un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. A l'arrivée du substrat une fraction de la particule de revêtement adhère grâce aux forces de Van der Waals ou réagissent chimiquement avec le substrat. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gazeux ou le vide [Daranfad 2008].

I.1.3. Types de couches minces nanostructurées

Suivant leurs compositions et leurs morphologies, les couches minces peuvent être classées en plusieurs catégories comme il est illustré sur la figure I.2.



Figures I.2 : Classification des couches minces [Benelmekki 2019].

I.1.3.1. Multicouches

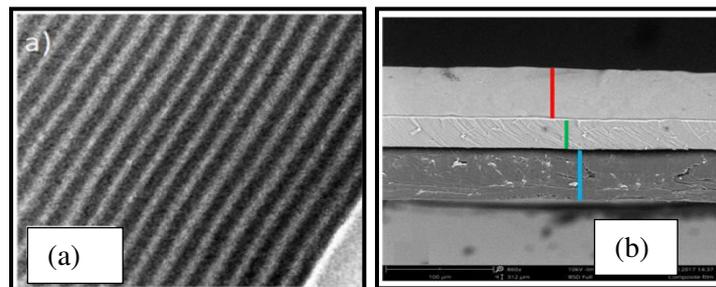
Il s'agit d'un dépôt constitué d'un empilement de couches nanostructurées superposées et parallèles, de compositions chimiques différentes et d'épaisseurs comprises entre 10-100 nm. La figure I.3.a représente un exemple de multicouches. Ces revêtements sont classés en deux catégories :

- *Ordinaires*: quelques monocouches (3 ou 4) simples déposées l'une sur l'autre avec une séquence bien définie. Dans les multicouches industrielles, chaque sous-couche assure différentes propriétés en extrême surface: frottement réduit et éventuellement anti-corrosion; une ou plusieurs couches intermédiaires: dureté, solidité.
- *Modulés*: ce sont des revêtements composés d'un grand nombre de couches minces de structures différentes.

Lorsque l'épaisseur de la couche est inférieure à dix nanomètres on parle de « super réseau ».

I.1.3.2. Nanocomposites

Les nanocomposites consistent en un mélange de un ou plusieurs éléments de dimensions différentes (1D, 2D, 3D). Dans ce type de matériaux, chacun des composants conserve ses propriétés physiques et chimiques initiales pour donner une propriété résultante en fonction des proportions des matériaux et des nanomatériaux participant au mélange (Fig I.3,b).



*Figure I.3: Différentes structures de revêtements: (a) multicouches, (b) nanocomposites
[Zairi 2013]*

I.1.3.3. Solution solide

Une solution solide est un mélange uniforme de deux solides cristallins qui partagent un réseau cristallin commun, comme dans certains alliages métalliques. Elles peuvent être substitutionnelles où les atomes du cristal de départ (solvant) sont remplacés par ceux de l'autre (soluté), ou interstitielles, dans lequel les atomes occupent des positions interstitielles normalement vacantes dans le réseau cristallin.

I.1.3.4. Couches minces poreuses

Les couches minces poreuses sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs structures (figure I. 4). Elles peuvent exister sous trois formes différentes: couches minces microporeuses (diamètre de pores < 2 nm), couches minces méso poreuses (diamètre de pores entre 2 et 50 nm) et les couches minces macroporeuses (diamètre de pores > 50 nm).



Figure I.4: Morphologie d'une couche métallique poreuse de Nickel.[site web]

1.1.3.5. Couches mince métalliques/oxydes

Les couches minces en oxydes métalliques possèdent des propriétés électroniques très utiles et des applications dans de nombreux domaines, en particulier dans la purification de l'environnement et dans les dispositifs énergétiques. Ce sont des composés ioniques constitués de cations métalliques et d'anions oxygène remplis alternativement par l'effet des attractions coulombiennes et l'interaction entre eux. Comme les liaisons métal-oxygène sont largement polarisées, les électrons conducteurs ont tendance à se localiser sur les cations métalliques chargés positivement [Zainovia 2018].

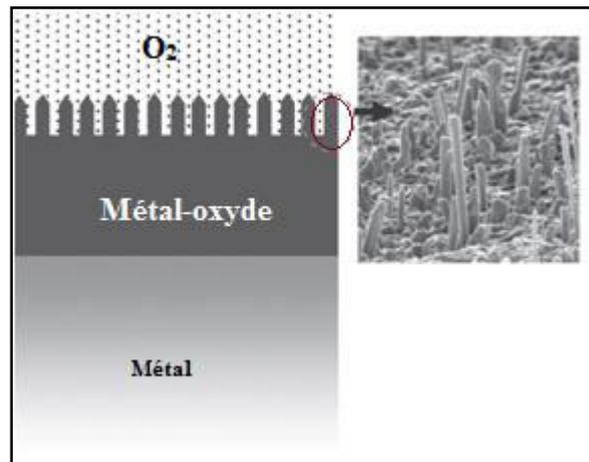


Figure 1.5: illustration d'un oxyde métallique préparé par oxydation thermique [Zainovia 2018].

1.1.3.6. Couches minces hybrides

Les hybrides à couches minces sont des hybrides dont les couches conductrices, résistives ou diélectriques sont réalisées par déposition sous vide : évaporation ou pulvérisation cathodique. Elles sont constituées d'un mélange de deux composantes (l'une organique et l'autre inorganique). Les films ainsi obtenus sont minces, leur épaisseur varie de 10 à 100 nm [Coello-Vera et al.1995].

1.1.4. Applications des couches minces nanostructurées

Durant ces dernières années, les applications des couches minces se sont diversifiées dans différents domaines notamment:

- *Microélectronique* : les matériaux à contact électronique, tels que : les jonctions, diode, transistor, matériau piézoélectrique, lampe LED, supraconducteur.
- *Optique* : on peut les trouver dans les capteurs de rayonnements comme les couches antireflets dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflets des objectifs d'appareils photo.

- *Mécanique*: Dans les revêtements tribologiques (lubrification sèche, résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion).
- *Chimie*: dans les revêtement assurant une meilleure tenue à la corrosion grâce à la création d'un film étanche résistant à la corrosion, capteur à gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.
- *Biologie*: micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles ...
- Micro et nanotechnologies: capteurs mécaniques et chimiques, micro fluidique, détecteurs, optique adaptative, nano photonique...
- *Décoration*: dans les montres, les lunettes, les bijoux, les équipements de maison...
- *Magnétique*: dans le stockage de l'information (mémoire d'ordinateur).

I.2. Alliages métalliques nanostructurés

Au cours de ces derniers temps, un très fort regain d'intérêt scientifique et technologique a été observé pour les alliages métalliques possédant de nouvelles propriétés qui permettent d'envisager différentes applications industrielles. Ces matériaux constituent un sous-groupe de la famille des matériaux particuliers dont leur création et leur développement sont basés sur le niveau de compréhension des mécanismes fondamentaux conduisant à leur formation ainsi que sur la corrélation de leurs structures et leurs propriétés [Galina 2016]. En se basant sur leur structure atomique, les alliages métalliques peuvent se classer en trois états différents:

- (i) Les alliages métalliques amorphes de type Métal de transition-Métalloïde,
- (ii) Les alliages métalliques cristallins
- (iii) Les alliages métalliques nanocristallins.

I.2.1. Les alliages métalliques amorphes

Les alliages amorphes, ou verres métalliques, constituent une nouvelle classe d'alliages, initialement découverte par P. Duwez en 1960. Ce sont des alliages intermétalliques solides dotés d'une structure amorphe désordonnée, caractérisée par des atomes placés de façon irrégulière sans périodicité dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à longue distance.

I.2.2. Les alliages métalliques cristallins

Ce sont des matériaux qui sont formés par un arrangement périodique d'atomes ou de molécules à grande distance (figure I.6). Ils sont constitués de polycristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés [Popa 2008].

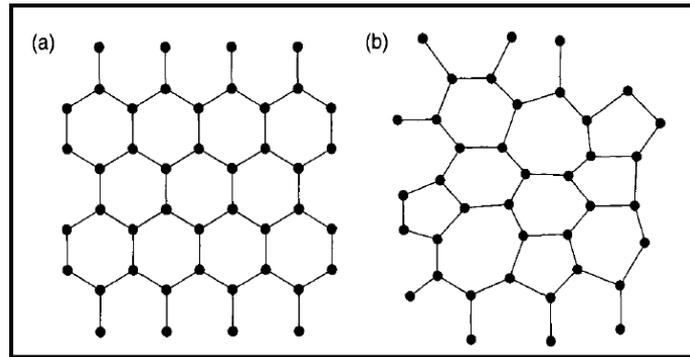


Figure I.6: Arrangement atomique dans un solide cristallins (a) et amorphe (b) [Adam. E et al]

I.2.3. Etat nanocristallin

Cette classe de matériaux se situe entre les alliages à l'état amorphe et ceux à l'état cristallin (Figure I.7). Ils sont formés d'un arrangement périodique d'atomes ou de molécules (Figure I.8), constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à 50 nm.

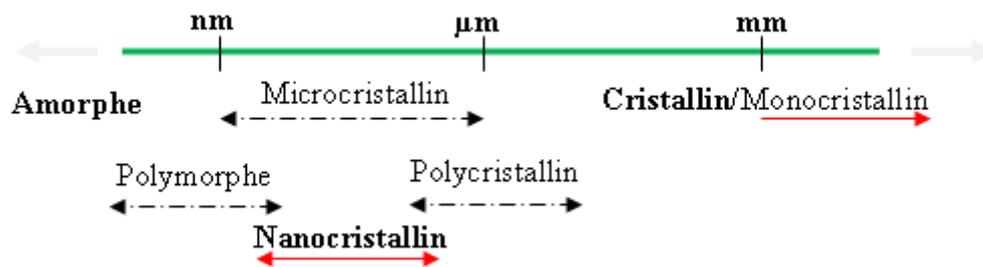


Figure I.7: Classification des matériaux nanstructurés selon leurs tailles.

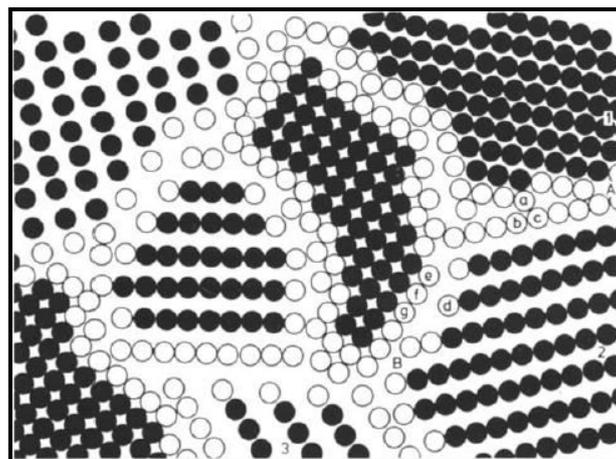


Figure I.8: Représentation schématique d'un exemple de matériau nanocristallin [Wang 2012].

Selon leurs dimensions, ces matériaux peuvent être soumis à la classification suivante : schématisée sur la figure I.9.

- a) dimension zéro – clusters d'atomes ;
- b) 1 dimension – structures de fil, nano fil de carbone ;
- c) 2 dimensions - couches minces superposées ;
- d) 3 dimensions – particules nanocristallines.

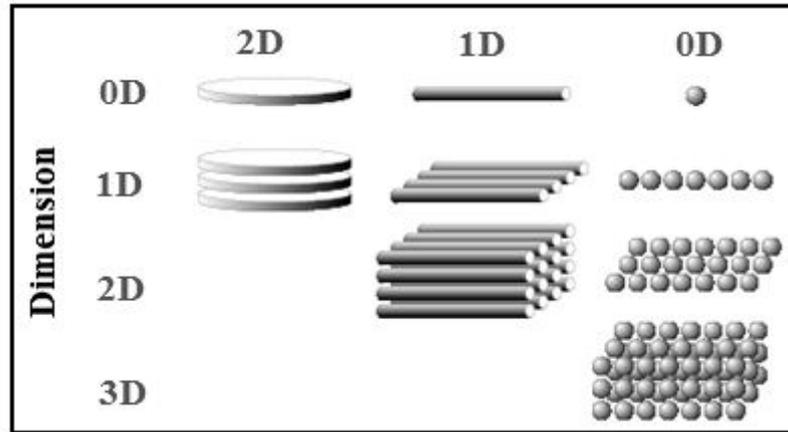


Figure 1.9: Classification des matériaux nanocristallins suivant l'ordre de la dimensionnalité [Azzaza 2009].

I.2.4. Propriétés des alliages métalliques

La combinaison d'un état métallique et d'une structure à un état amorphe, nanocristallin ou polycristallin attribue aux matériaux une association unique de propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et de résistance à la corrosion. Les principales propriétés offertes par ces structures peuvent être résumées dans les points suivants :

a- Propriétés structurales

Les matériaux cristallins en général polycristallins ou nanocristallins, sont caractérisés par une structure avec la présence de défauts de structure tels que les dislocations, les joints de grains, etc. La différence majeure entre la structure des matériaux polycristallins et nanocristallins réside dans la présence d'une large fraction d'atomes dans les joints de grains dans le cas des matériaux nanocristallins [Tebib 2009]. En ce qui concerne les alliages métalliques amorphes, leurs structures présentent un fort désordre structural qui leur permet d'être indépendants des divers défauts présents dans les cristaux. Ils possèdent une microstructure homogène caractérisée par une absence de joints de grains.

La structure des deux états cristallin et amorphe peut être caractérisée par différentes techniques de caractérisation telles que : la diffraction des électrons, des neutrons ou des rayons-X. Au rayons-X, chacune d'entre eux possède des caractéristiques, notamment dans le diffractogramme correspondant à l'état amorphe il n'y'a pas de pics de Bragg, l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction, on parle alors d'halos amorphes,

tant dis que l'état cristallin possède des pics de Bragg bien définis tel que montré dans la figure I.10 [Adam. E et al.].

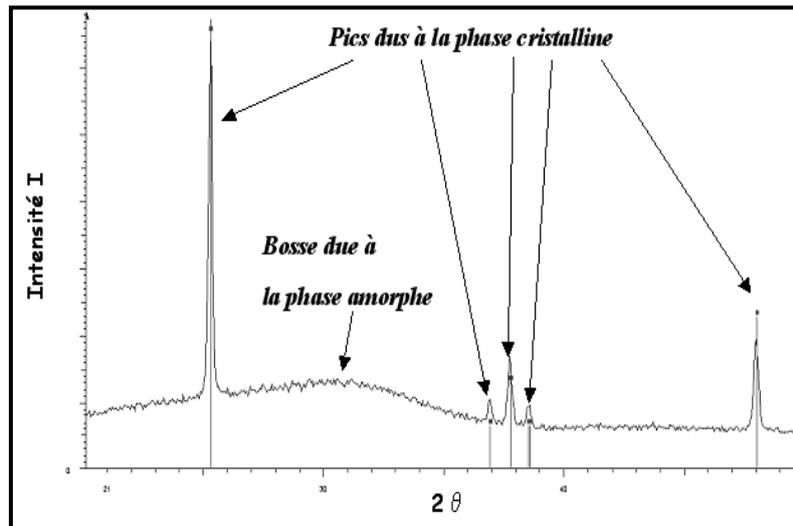


Figure I.10: Profil de diffraction typique pour un matériau possédant un mélange de phases cristallines et amorphes.[Cousi 2005]

b- Propriétés magnétiques

Grace à l'absence du réseau cristallin et au désordre à grande distance dans l'état amorphe, une réduction sensible de l'induction à saturation et du point de curie a été constatée dans les alliages amorphes par rapport aux alliages cristallins [Mazaleyrat 1999, Aljerf 2011]. En effet, le désordre atomique procure des propriétés magnétiques extrêmement douces [Bogdan 2011], du fait de l'absence d'anisotropie magnétocristalline d'une part, et des défauts de réseau notamment les joints de grains d'autre part.

Pour les matériaux massifs et nanocristallins, une diminution de l'aimantation à saturation dans l'état nanocristallin par rapport à l'état massif due au changement microstructural a été observée [Tebib 2009, Srivastava 2017, Lu 1996].

Du point de vue de l'obtention d'un caractère doux, la structure amorphe est très avantageuse, car elle présente une faible coercivité (mouvements de parois sont moins gênés), et une forte sensibilité à la magnétisation. De plus, elle possède la propriété de se magnétiser et se démagnétiser très facilement, et donc leurs pertes d'énergie d'hystérésis sont très réduites par rapport à la structure cristalline [Lym 2006].

c- Propriétés mécaniques

Les matériaux nanocristallins ont approuvé des propriétés mécaniques supérieures aux matériaux ayant des tailles de grains plus grandes (polycristallins) (Figure I.11). En effet, ces alliages possèdent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction

qui peut leur donner des propriétés intéressantes [Boudinar 2011]. Parmi ces propriétés, on peut citer: une dureté importante, une ductilité supérieure, une densité réduite, un module élastique réduit, une résistivité électrique importante, une chaleur spécifique plus grande et un coefficient de dilatation thermique amélioré [Tebib 2009]. Cependant, il a été montré que des couches nanostructurées de Ni-P possèdent une résistance à l'usure très supérieure à celle des couches amorphes (Kreye et al 1993) [Boussaha 2018].

Pour les alliages amorphes, on rencontre des propriétés mécaniques spécifiques, généralement inférieure à celle des métaux. En effet, les variations par rapport à l'état cristallisé s'expliquent par les différences de compacité et d'ordre à courte distance. En effet, l'absence d'ordre structural engendre également des contraintes internes intrinsèques. Ces contraintes peuvent limiter l'épaisseur des couches minces mais confèrent aux revêtements amorphes une grande dureté. Cependant, malgré leur fragilité et leur faible ductilité, il se trouve que leur dureté est plus importante [Mazaleyrat 1999].

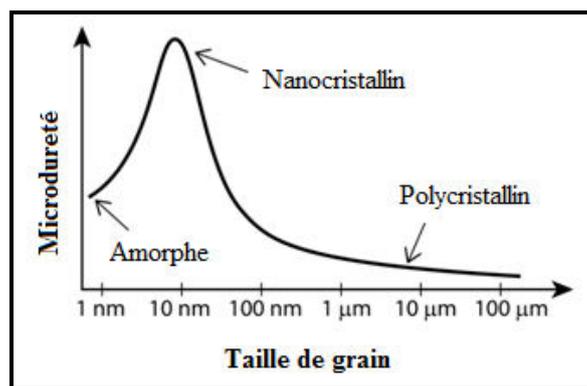


Figure I.11: Microdureté des matériaux en fonction de la taille des grains [Lelevic 2018].

d- Propriétés chimiques

Les dépôts amorphes sont généralement inertes et permettent une fonctionnalisation du substrat métallique tout en protégeant efficacement de la corrosion. En effet, l'homogénéité de la microstructure des alliages métalliques évite la ségrégation de particules identiques et rend ainsi la structure indépendante des grains et des joints de grains. Cette microstructure et cette structure chimique homogènes contribuent à un matériau hautement résistant à la corrosion, qui est généralement, supérieure à celle d'un alliage cristallin.

e- Propriétés électriques

Les matériaux amorphes sont caractérisés par une résistivité plus élevée que celle des matériaux cristallins et plus proche de celle des métaux liquides. À température ambiante, les

valeurs sont généralement de l'ordre de 100-300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. La résistivité à basse température est également importante [Aljerf 2011].

I.2.5. Applications des alliages métalliques amorphes /cristallin

Du fait des propriétés particulièrement séduisantes des alliages métalliques, de très nombreuses applications ont été envisagées. Le tableau I.1 récapitule quelques applications des alliages métalliques dans l'état amorphe et cristallin.

Tableau I.1: Applications des alliages métalliques (Amorphe/nanocristallins)[Aljerf 2011, Tebib 2009]

Alliages métalliques à l'état amorphe	Alliages métalliques à l'état cristallin
<ul style="list-style-type: none"> -La fabrication des cadrans et des ressorts des montres, des boîtiers de téléphones portables, ou de clés USB. -La fabrication de miroirs de projecteur, ou d'objets-bijoux, - Les bobines de transformateur et les capteurs ultrasensibles, -La fabrication d'aimants doux, et de têtes de lecture pour disques magnétiques, 	<ul style="list-style-type: none"> - Les revêtements résistants à la corrosion - Les catalyseurs - Les détecteurs de défauts dans les tubes des générateurs de vapeur de l'industrie nucléaire - Les convertisseurs - Les têtes d'enregistrement et de lecture magnétique - Les couches géantes magnétorésistances - Les amplificateurs magnétiques - Les composants des micro-ordinateurs

I.3. Méthodes d'élaboration des couches minces métalliques

L'élaboration d'une couche mince est une étape décisive car les différentes propriétés du matériau sont influencées par la technique d'élaboration. Ces techniques peuvent être classées en deux grandes catégories: les méthodes physiques, comme la pulvérisation ou l'évaporation, et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapor deposition).

Les techniques de dépôt des couches minces les plus utilisées découlant de ces deux catégories sont regroupées dans le diagramme de la figure I.12 suivant :

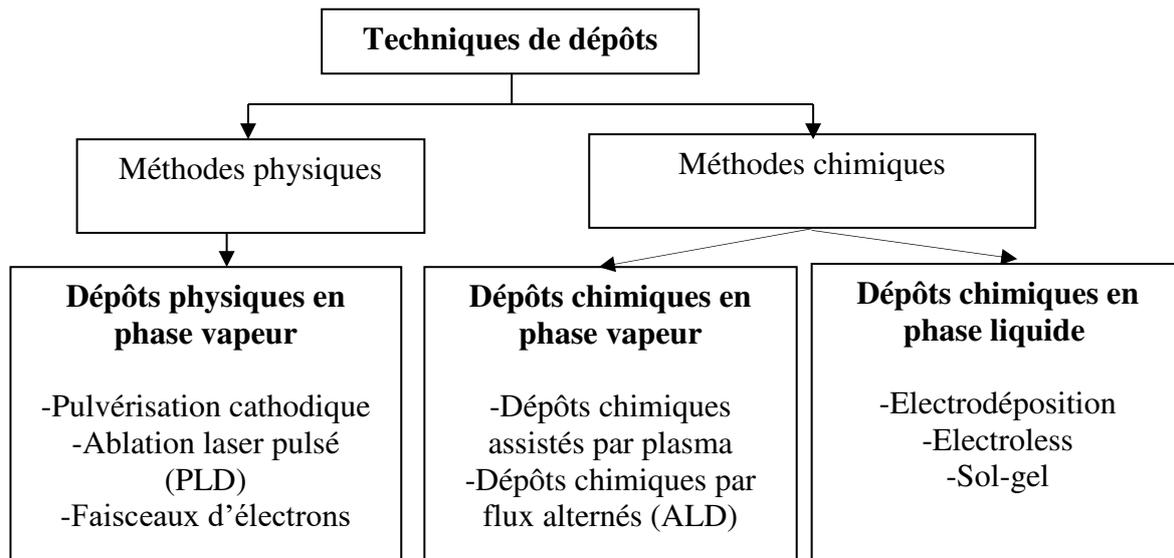


Figure I.12: Différentes techniques de dépôts [Boussaha 2018].

I.3.1. Généralités sur l'électrodéposition

L'électrodéposition des alliages métalliques est une méthode d'élaboration électrochimique qui permet, par le biais du courant électrique, de réduire des ions métalliques à la surface d'un substrat conducteur (électrode). Cette technique de dépôt fut décrite pour la première fois aux alentours des années 1800, dont le chimiste, Luigi Brugnatelli fut le premier à appliquer le processus d'électrodéposition pour des dépôts en or [Baptista 2010].

L'un des principales avantages de cette méthode provient de sa facilité de mise en œuvre (possibilité de travailler sous température ambiante et sous pression atmosphérique), son faible coût (ne nécessite pas beaucoup d'équipements), la possibilité de géométries complexes, et surtout sa possibilité de contrôle des propriétés des couches déposées tel que le mode de croissance, la morphologie, la quantité du métal déposée, l'épaisseur du film ou encore, la taille des particules [chelaghmia 2013], tout en jouant sur les différents paramètres de déposition tels que la densité de courant imposée, la concentration des sels précurseurs ...etc.

I.3.2. Principes fondamentaux de l'électrodéposition

Le schéma du principe de l'électrodéposition est représenté dans la figure I.13. Il est constitué de trois parties principales :

- La première partie concerne les instruments électriques dont la principale composante est le générateur de courant qui permet d'assurer la circulation du courant entre les électrodes.

- La deuxième partie représente l'électrolyte : solution ionique contenant les ions du métal à déposer.
- La troisième partie est constituée des électrodes (anode et cathode) aux interfaces desquelles sont générées les réactions d'oxydoréduction [Messaoudi 2014].

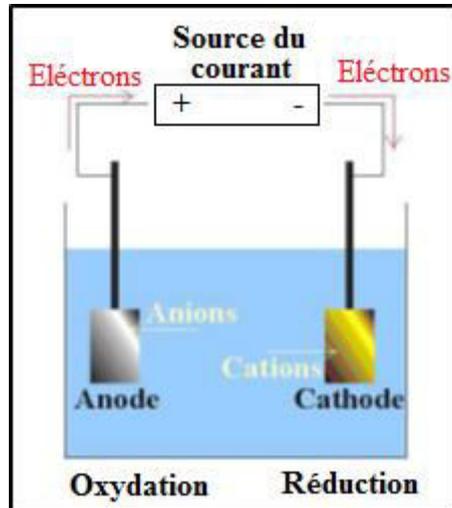


Figure I.13: Schéma du montage d'une cellule d'électrolyse [Beltowska 2009].

Au cours de la déposition, la polarisation des électrodes va provoquer une migration des ions présents dans la solution vers l'électrode de travail (cathode) où se produit la réduction de l'ion métallique suivant la demi-réaction:



Le potentiel d'équilibre « Eq » du métal avec ses ions est donné par l'équation de Nernst :

$$\mathbf{Eq = E^0 + (RT/nF) \ln [Ox]/[Red]} \quad (\text{Eq. I.2})$$

Où : $-E^0$: Le potentiel standard de cette réaction (V)

- n : Nombre d'électrons mis en jeu
- R: La constante des gaz parfait (8,31 J.mol.K-1)
- T: La température absolue (K)
- F: La constante de Faraday (96485 C.mol-1)

Pour que cette réaction de réduction soit active, le potentiel de l'électrode de travail est abaissé par rapport à sa valeur d'équilibre.

La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité du courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. La surtension (η) correspond à la différence entre le potentiel appliqué (E) à l'électrode et son potentiel d'équilibre. Elle dépend de différents

facteurs tels que : la nature du métal déposé, la composition de l'électrolyte et la densité de courant.

Sur l'anode, une réaction d'oxydation a lieu, par exemple l'oxydation de l'eau, ou l'oxydation du métal constituant l'anode suivant la réaction :



L'électrodéposition est souvent accompagnée par la réduction des protons, selon la réaction :



Ce phénomène implique qu'une partie du courant appliqué est consommée par cette réaction. Les conséquences de ce dégagement d'hydrogène sont la formation de piqûres dans le revêtement, une diminution du rendement cathodique, une augmentation du pH qui peut engendrer une précipitation d'hydroxydes métalliques, une fragilisation du revêtement et un changement des propriétés mécaniques. A cet effet, il est préférable de se placer à des surtensions suffisamment faibles afin de limiter l'influence de cette réaction [Djaghout 2016].

I.3.3. Mécanisme de déposition

La formation d'un dépôt métallique, sur une surface solide par électrodéposition, se fait selon les réactions d'oxydoréduction présentées ci-dessus. Cette dernière représente la dernière étape du processus de déposition car le mécanisme de transfert de charge est assez complexe, en effet il implique plusieurs étapes intermédiaires dont les principales sont décrites ci-dessous [Kanani 2004, bouzit 2018].

a- Le transfert de masse

Ce transfert correspond au transport des ions métalliques hydratés du sein de la solution jusqu'à la cathode. Ce phénomène est déterminé par trois facteurs conjugués :

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode;
- La diffusion liée au mouvement des espèces sous l'influence des différences de concentration en solution au voisinage de l'interface électrode-solution.
- La convection de la solution c'est-à-dire le déplacement des particules sous l'influence du mouvement du milieu. Le mouvement du milieu peut être dû à un gradient thermique ou mécanique.

b- Le transfert de charge et formation d'adotome

Il correspond à l'adsorption directe des ions présents dans la double couche sur la surface de l'électrode où ils se déchargent. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvatation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion/ad-atome) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

c-Formation du dépôt et intégration au réseau cristallin (cristallisation)

Les adatoms ainsi formés à la surface du substrat s'incorporent au réseau cristallin suivant trois étapes :

- 1- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- 2- Formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
- 3- Grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (croissance cristalline). Cependant la compétition entre ces deux processus (les processus de germination et croissance) constitue un facteur déterminant la morphologie et la microstructure des dépôts formés [Nia 2014]. Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont représentés sur la figure I.14.

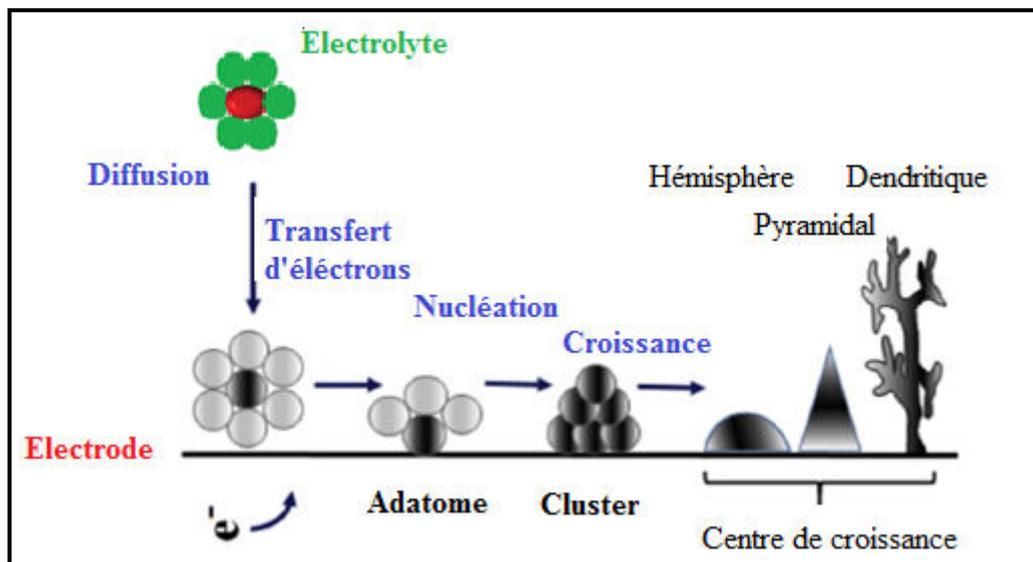


Figure I.14 : Différents mécanismes intervenant lors de l'électrodéposition [Bouaoud 2014].

I.3.4. Paramètres influençant l'électrodéposition

Il existe différents paramètres qui peuvent influencer les caractéristiques et les propriétés des dépôts :

I.3.4.1. Nature du métal de base (substrat)

La structure du dépôt ainsi que ses propriétés et son adhésion peuvent être sensiblement influencées par le substrat utilisé. Le choix de ce dernier s'avère prédominant et

dépend de plusieurs critères. A titre d'exemple, il peut être choisi en fonction de la structure du métal à déposer, cependant, un substrat ayant des orientations cristallines bien définies est choisi car il permet l'obtention des dépôts avec une même orientation que le substrat permettant ainsi une meilleure adhérence du film sur le substrat, et lorsque l'épaisseur augmente, les orientations propres au dépôt se développent. Dans certains cas, une étape de recuit est nécessaire pour l'obtention de certaines propriétés. Cependant, une inadéquation dans les propriétés thermiques du substrat telle que la dilatation thermique conduit souvent à des contraintes qui entraînent une fissuration ou une faible adhérence du dépôt. Dans d'autres cas, le support est imposé par exemple, lorsqu'il s'agit de protéger une surface ou d'en améliorer les propriétés (anodisation, chromation, etc.) [Allemand 2011, Benabdallah 1995, Dini 1993].

1.3.4.2. Nature du métal à déposer

Les métaux n'ont pas tous la même disposition à donner des structures compactes. Ainsi, suivant la structure des dépôts et leur attitude à donner des dépôts plus au moins fins Andropov considère trois groupes :

- le premier groupe correspond aux métaux ayant une tendance à donner des dépôts grossiers et se déposent à des densités de courant élevées tels que: Ag, Pb, Sn.
- le second groupe correspond aux métaux qui conduisent à une structure grossière, mais compacte: Cu, Zn, Cd.
- le troisième groupe est celui des métaux qui donnent des dépôts très fins, lisses, semi-brillants: Fe, Co, Ni [Zidane 2006, Hafaidia 2010].

1.3.4.3. Composition de l'électrolyte

Les propriétés des dépôts dépendent fortement de la composition du bain électrolytique, plus précisément, de la nature et de la concentration des espèces ioniques présentes dans ce bain. Cependant, en plus des additifs, deux groupes d'espèces ioniques sont présents dans les bains électrolytiques :

- *les espèces électro-actives* : ce sont des espèces qui participent réellement à l'électrolyse et qui réagissent aux interfaces électrodes/électrolyte. Elles sont déterminées par la nature du dépôt à obtenir
- *Les espèces non électro-actives* : il s'agit des espèces qui ne participent pas aux réactions d'interfaces, mais jouent toutefois un rôle dominant dans le transfert du courant au cœur de la solution.

- *Additifs* : ils sont généralement utilisés afin de changer les conditions d'électrocristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal-solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux. Ces substances peuvent être: des anions ou cations inorganiques, des oxydes et hydroxydes, des cations/anions organiques (amine/acide sulfurique..) [Hafaidia 2010].

1.3.4.4. pH de la solution

Le potentiel Hydrogène (pH) permet de mesurer l'activité de l'ion hydrogène dans une solution. L'électrodéposition des métaux est toujours accompagnée par un dégagement d'hydrogène surtout dans le cas où les éléments à déposer se réduisent aux potentiels très électronégatifs. Cette réaction influe sur les processus cathodiques ainsi que les propriétés physico-chimiques des dépôts et son élévation conduit à une diminution du rendement de courant.

Une valeur basse de pH (concentration des H^+ élevée), favorise la dissolution du métal fraîchement déposé et diminue la formation et l'adsorption d'hydroxydes métalliques et la structure obtenue est plus fine, ce qui 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 de courant mais aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts. Cependant, des piqûres dues à une absence de dépôt à l'endroit où la bulle d'hydrogène reste accrochée à la surface.

Néanmoins, une valeur de pH plus élevée (concentration H^+ faible), favorise la formation et l'adsorption des hydroxydes métalliques et diminue la dissolution du métal fraîchement déposé et permet l'obtention des dépôts poreux, ainsi que des épaisseurs considérables [Franczak 2013].

1.3.4.5. Densité de courant

La densité de courant est l'un des paramètres les plus importants dans l'électrodéposition, car elle affecte la composition chimique, les propriétés des dépôts ainsi que le coût. Sa diminution permet d'obtenir des dépôts avec une croissance de germe élevée, les dépôts ainsi formés se présentent sous formes de gros cristaux.

A des valeurs élevées de la densité de courant, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant de nouveaux centres de cristallisation et la structure obtenue est fine, si les

valeurs des densités de courant sortent des limites pour lesquelles le dépôt est correct. Au-delà de la valeur pour laquelle le dépôt est correct, on atteint le courant limite de diffusion et le dépôt obtenu est sous forme de poudre ou présente une morphologie dendritique car il s'agit d'une croissance accélérée sur les sites sur lesquels le courant se répartit d'une façon non uniforme [Torabinejad 2017].

1.3.4.6. Température

L'intérêt d'une élévation de la température est d'augmenter la vitesse des réactions électrochimiques et la diffusion des ions, ainsi que la conductibilité du bain pendant la déposition. D'autre part, il a été rapporté par [Franczak 2013] qu'une température de déposition élevée, facilite la production de la réaction de dégagement d'hydrogène pendant la déposition, et affecte par conséquent le rendement de courant grâce aux changements de vitesse d'adsorption des espèces intermédiaires. Une autre observation a été constatée qu'une température élevée peut modifier la structure des dépôts, par réduction de l'intensité de nucléation.

L'élévation de la température à ses limites conduit à une ébullition de la solution. À une température pas trop élevée, certains bains peuvent se décomposer, alors que d'autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C. Il faut même prévoir de les refroidir lorsqu'ils s'échauffent par effet joule.

1.3.4.7. Agitation

L'agitation joue plusieurs rôles dans le processus d'électrodéposition. En effet, elle permet d'assurer les échanges entre la cathode et le sein de la solution et contribue au phénomène de transport et diffusion des ions au niveau des électrodes. D'autre part, elle aide à augmenter les densités de courant et provoque le décollement des bulles d'hydrogène qui se forment, éventuellement, pendant le processus d'électrolyse et qui sont la cause des piqûres [Hafaidia 2010].

1.3.5. Electrodeposition des alliages métalliques

La synthèse des alliages métalliques composés de deux métaux au moins (A et B) peut reposer sur deux principes de déposition distincts : l'électrodéposition successive ou la co-électrodéposition.

1.3.5.1. Electrodeposition successive

Dans l'électrodeposition successive, les métaux qui constituent le film sont déposés en plusieurs étapes et différents électrolytes pourront être utilisés. Elle nécessite un traitement thermique assurant l'interdiffusion des métaux pour former un alliage.

1.3.5.2. Co-electrodeposition

Dans la co-électrodeposition, le principe est basé 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). Elle ne nécessite, en effet, qu'une seule étape de déposition réalisée dans un électrolyte à forte densité de courant et qui contient tous les ions métalliques d'intérêt [Allemand 2011, Bouzit 2018]. Selon Brenner, la co-déposition des alliages peut être classée en cinq types suivant le processus de dépôt et les potentiels thermodynamiques des éléments participant à la codéposition [Hamida 2018]:

a- Codéposition régulière

Elle est caractérisée par une co-déposition sous contrôle diffusionnel et se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples, et lorsque les potentiels des espèces déposées sont éloignés les uns des autres et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [Hamida 2018, Khelladi 2012].

b- Codéposition irrégulière

Elle est aussi caractérisée par un dépôt contrôlé par diffusion et se produit lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux ainsi réduits forment des composés intermédiaires ou des solutions solides [Khelladi 2012].

c- Codéposition équilibrée

Les alliages formés présentent le même rapport de concentration en éléments métalliques que dans le bain. Les courants appliqués sont souvent très faibles afin de maintenir le système dans son état d'équilibre [Nia 2014].

d- Codéposition anormale (anormale)

Le terme de déposition " anormale, en anglais Anomalous" a été créé pour la première fois par Brenner afin de décrire le mécanisme de déposition inattendue de l'élément le moins noble par rapport à l'élément le plus noble pendant l'électrodeposition [Suryanarayana et al. 2012]. Ce mécanisme est généralement rencontré lors de l'électrodeposition des alliages du groupe du Fer (Fe, Co et Ni), dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon

préférentielle et la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution d'électrolyte [Khelladi 2012].

e- Codéposition induite

Ce terme a été utilisé par Brenner en 1963 [Messaoudi 2014]. Ce type de dépôt est rencontré dans le cas où les métaux à déposer ne peuvent pas être réduits seuls en solution aqueuse tels que le Molybdène, le Tungstène et le Phosphore. Ils peuvent être réduits seulement en présence d'un métal appelé « inducteur » comme le Fer, le Cobalt ou le Nickel [Nia 2014].

I.4. Matériaux magnétiques

I.4.1. Origine du magnétisme

Le magnétisme d'un matériau est régi par le comportement des moments magnétiques des atomes à l'échelle macroscopique dont l'origine est liée à l'interaction et au mouvement du moment orbital créé par la rotation des électrons autour du noyau sur leurs orbites et le moment de spin qui est créé par la rotation de l'électron autour de lui-même. La somme du moment magnétique orbital et du moment magnétique de spin pour tous les électrons donne le moment magnétique \mathbf{m} porté par l'atome (figure I.15).

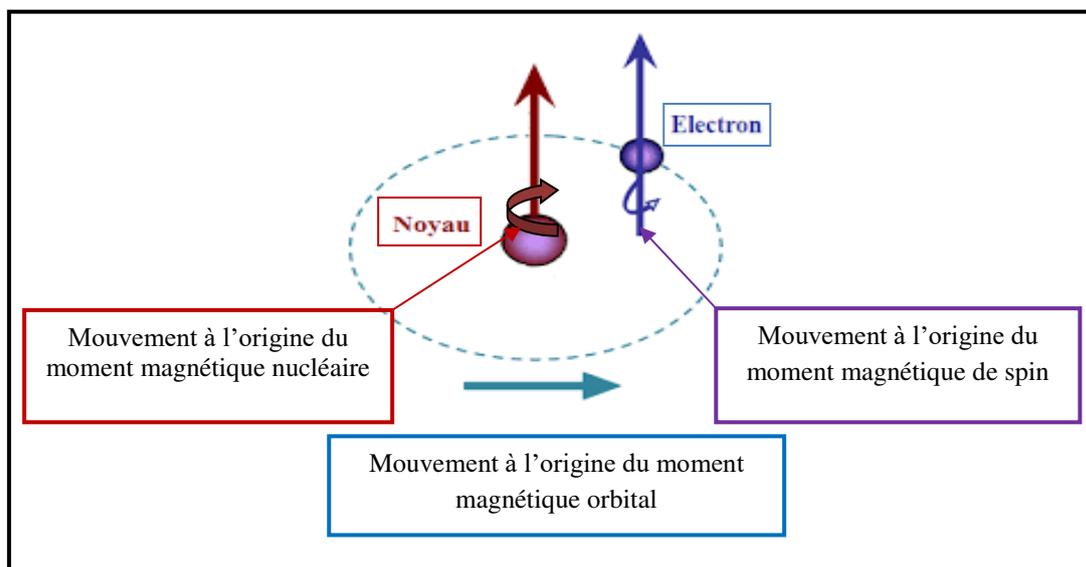


Figure I.15: Origine du moment magnétique d'un atome (cas d'un électron) [Arbenz 2016].

I.4.2. Caractéristiques magnétiques de base

I.4.2.1. Parois et domaines magnétiques

Chaque matériau possède des moments qui s'organisent de manière cohérente. À faible champ magnétique, ils se regroupent dans des régions appelées « domaines magnétiques » ou

« domaines de Weiss » (figure I.16). Un domaine est une portion du cristal où les moments ont tous la même direction et le même sens. La séparation entre deux domaines s'appelle une paroi ou paroi de Bloch. Lorsque le champ externe varie, l'organisation des domaines évolue de sorte à minimiser l'énergie interne du matériau [Amir 2002].

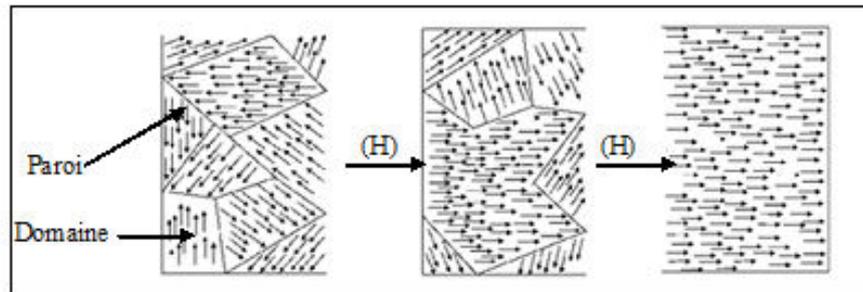


Figure I.16: Répartition des domaines dans un cristal [Verite 2002]

I.4.2.2. Cycles d'hystérésis

Un cycle d'hystérésis ou courbe d'aimantation ($M = f(H)$ ou $B = f(H)$), présente le cœur des matériaux ferromagnétiques, il décrit le comportement d'un matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique extérieur (Figure I.17).

Toutes les applications des moteurs électriques, de transformateurs, de l'enregistrement magnétique reposent sur l'existence de ce cycle [Djouada 2012].

Cette courbe est traditionnellement divisée en trois régions:

- La région des champs faibles où l'aimantation évolue conformément aux lois de Rayleigh,
- La région intermédiaire, où l'aimantation croît rapidement de façon très irréversible, et où un agrandissement révélerait qu'elle est en fait constituée d'une suite de sauts d'aimantation séparés par de brèves zones de croissance continue : les sauts de Barkhausen,
- La région des champs forts, où la variation de l'aimantation change de courbure et tend asymptotiquement vers une limite considérée comme aimantation à saturation notée M_s [Etienne .T].

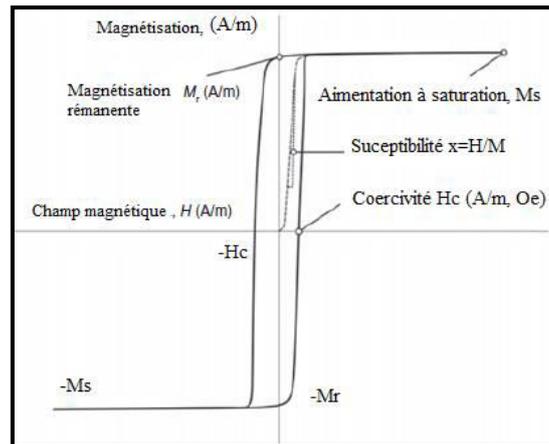


Figure I.17: Cycle d'hystérésis générique avec les principales caractéristiques [Messal 2013].

I.4.2.3. Aimantation

L'aimantation (M) d'un corps magnétique est une grandeur propre au matériau étudié, elle représente la densité volumique des moments magnétiques des matériaux. Elle permet de traduire la réaction du milieu au champ électromagnétique. Elle dépendra du champ magnétique (H) auquel le milieu sera soumis, elle est exprimée en A/m .

$$\vec{M} = 1/V \sum_{i=1}^n \vec{m}_i \quad (\text{Eq. I. 5})$$

Avec : V : Le volume du matériau considéré,

n : Le nombre d'atomes dans ce volume,

\vec{m} : Moment magnétique porté par l'atome.

I.4.2.4. Aimantation spontanée et aimantation à saturation

L'aimantation spontanée M_{spont} se définit comme l'aimantation s'exprimant au sein d'un matériau ferromagnétique sans champ extérieur appliqué.

L'aimantation à saturation, M_s , représente la valeur maximale atteinte lorsque le champ magnétique appliqué est fort (figure I.18), dans ce point de saturation, tous les moments magnétiques sont alignés dans la direction du champ appliqué dans un seul domaine magnétique et nous observons une saturation sur la courbe d'aimantation. Dans le cas des couches minces, la saturation est atteinte plus rapidement que dans les matériaux massifs [lamrani 2016].

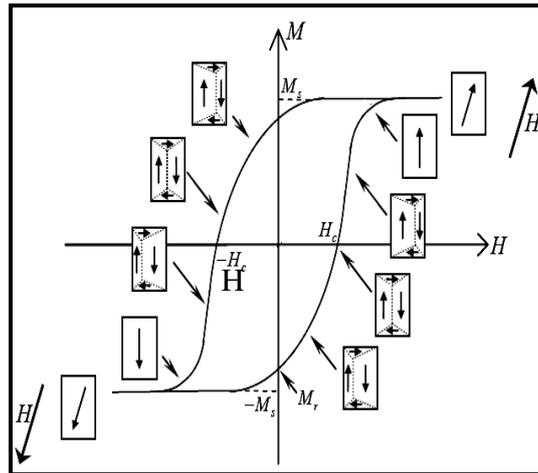


Figure I.18 : Courbe d'hystérésis d'un matériau Ferromagnétique [Lamrani 2016].

I.4.2.5. La rémanence (M_R)

Lorsqu'on annule le champ magnétique appliqué, l'aimantation du matériau ne suit pas le même chemin qu'à la montée du champ. Le matériau garde une certaine aimantation dite aimantation rémanente (M_R). L'aimantation rémanente est due au fait que les déplacements des domaines magnétiques ne suivent pas un comportement réversible.

I.4.2.6. Le champs coercitif (H_C)

Le champ coercitif, H_C , est défini comme le champ magnétique nécessaire pour annuler l'aimantation (figure I. 19) ou, en d'autres termes, c'est le champ qui réduit l'aimantation de la rémanence vers zéro. La coercivité est une propriété extrinsèque qui est fortement influencée par les propriétés microstructurales du matériau telles que la taille et la forme des grains, la composition et la texture. Ces propriétés sont directement liées aux conditions de préparation des matériaux [Djouada 2012].

Ce paramètre est largement utilisé pour classifier les matériaux ferromagnétiques doux et durs, dont une valeur de $H_c \leq 5$ Oe désigne un comportement ferromagnétique doux et une valeur de $H_c > 100$ Oe désigne un comportement ferromagnétique dur. Entre 5 et 100 Oe d'autres paramètres sont utilisés pour la classification [Chen 1986].

I.4.2.7. L'anisotropie magnétique (K)

Un facteur important pour déterminer les propriétés magnétiques d'un matériau est l'anisotropie magnétique. Ce facteur traduit l'existence d'un champ magnétique interne qui pousse l'aimantation M à s'orienter vers une direction facile appelée axe de facile aimantation. Elle affecte la forme des cycles d'hystérésis et donne une idée sur la nature du matériau magnétique (doux ou dur).

Dans les matériaux anisotropes, il existe différents types d'anisotropies appelées : anisotropie magnéto-cristalline, anisotropie de forme, anisotropie de surface ou d'interface et l'anisotropie d'échange.

a- L'anisotropie magnéto-cristalline

Elle représente l'énergie nécessaire pour faire tourner le moment magnétique de la direction E_a vers une autre direction avec un angle θ . Son origine provient de l'arrangement des atomes suivant une structure cristalline définie (hexagonal, cubique...)

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (\text{Eq. I.6})$$

K_1 et K_2 représentent les constantes d'anisotropie et θ est l'angle compris entre l'axe d'anisotropie et l'aimantation M .

b- anisotropie de forme

L'anisotropie de forme provient de la forme géométrique du matériau et prend son origine dans les interactions dipolaires entre les moments magnétiques. Elle tend à orienter l'aimantation préférentiellement suivant la plus grande dimension de l'échantillon.

c- anisotropie de surface

Elle est spécifique à la couche magnétique ultra mince et aux super-réseaux magnétiques. Elle provient des atomes situés à la surface de la couche, elle est donnée par la relation :

$$E_s = \frac{2K_s}{t} \sin^2 \theta \quad (\text{Eq.I.7})$$

Où : ks : représente la constante d'anisotropie,

t : est l'épaisseur de la couche mince,

θ : représente l'angle entre le vecteur d'aimantation M et l'axe de facile aimantation.

I.4.2.8. Courbe de première aimantation et perméabilité magnétique

La courbe de première aimantation ou courbe de magnétisation $M = f(H)$ est une courbe non linéaire qui représente l'effet du champ magnétique extérieur, H , sur un échantillon ferromagnétique non aimanté. A partir de cette courbe, on peut définir le mécanisme d'aimantation et déterminer certaines grandeurs magnétiques telles que l'aimantation à saturation, M_s , et la perméabilité magnétique μ .

La perméabilité magnétique est un critère de qualité pour les substances qui s'aimantent facilement. Cependant, une perméabilité élevée se traduit par une réponse rapide sous l'action d'un champ appliqué. Lorsqu'un matériau magnétique est plongé dans un champ d'excitation magnétique, \vec{H} , sa perméabilité peut être déterminée par la relation [Arbenz 2016]:

$$B = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{Eq. I.8})$$

Dans le cas de matériaux linéaires et isotropes, il est usuel d'utiliser la notation suivante :

$$B = \mu_r \mu_0 H \quad (\text{Eq. I.9})$$

Où : μ_0 est la perméabilité du vide ($\mu_0 = 4 \pi 10^{-7}$ (H/m)).

μ_r est la perméabilité relative initiale est une valeur théorique, inaccessible directement par la mesure puisqu'elle correspond à un champ nul. Il faut donc la déterminer par extrapolation (figure I.19).

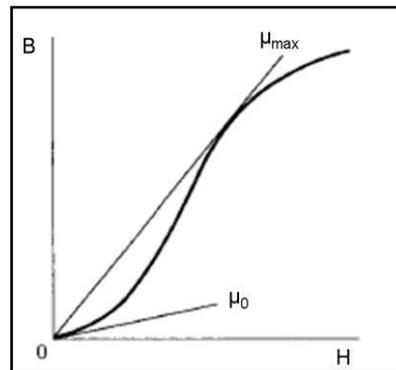


Figure I.19: Représentation de la perméabilité à partir de la courbe de première aimantation.

1.4.2.9. La squareness

Le rapport de squareness (S) est un paramètre magnétique sans unité qui représente le rapport de l'aimantation rémanente à l'aimantation à saturation (M_r/M_s), parfois appelé "rapport de rectangularité". Il peut varier entre 0 et 1, sa valeur renseigne sur la structure des domaines (domaine unique / multi domaine), la texture, ainsi que l'efficacité du stockage magnétique [Melloul 2019, Jotania 2018].

1.4.3. Familles des matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique, χ , cette dernière permet de caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, et elle est définie par la relation suivante :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{Eq. I. 10})$$

Avec : M : Moment magnétique

H : champs magnétique appliqué

I.4.3.1 Les matériaux diamagnétique ($\chi < 0$)

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux qui ne possèdent pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. En présence du champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ provenant de la déformation des orbitales atomiques (figure I.20-a). Ce type de matériau est caractérisé par une perméabilité magnétique relative $\mu_r < 1$ et une susceptibilité magnétique (χ) négative (figure I. 21-b). Le cuivre, le mercure, le zinc et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

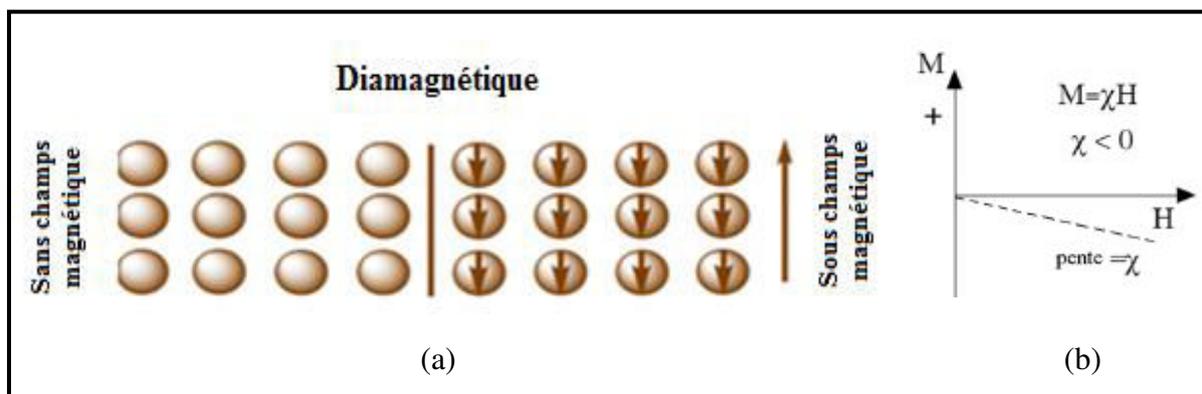


Figure I.20 : (a) Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux diamagnétique, (b) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué [Bensehil 2016].

I.4.3.2. Les matériaux paramagnétiques ($\chi > 0$)

Les matériaux paramagnétiques possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments magnétique, leurs susceptibilité diminue en fonction de la température et sa valeur est comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} [Lamrani 2016]. Ces moments se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. En présence des champs magnétiques appliqués, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ et leurs susceptibilité est positive (un moment magnétique non nul par atome) (figure I.21). L'aluminium, le manganèse, le chrome et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques [Hernandez 2013].

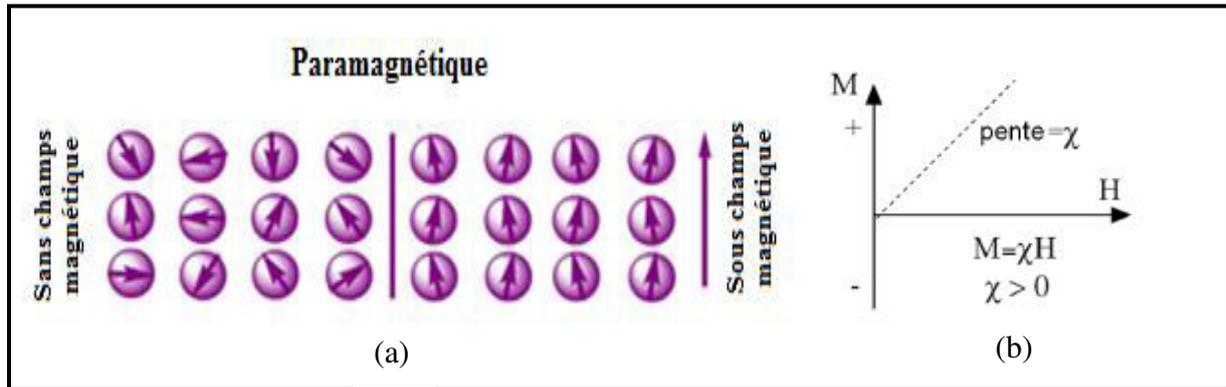


Figure I.21: Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux paramagnétiques, (b) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué [Bensehil 2016].

1.4.3.3. Les matériaux antiferromagnétique ($\chi > 0$)

Dans le cas des matériaux antiferromagnétiques, les moments magnétiques interagissent entre eux, mais ces substances sont constituées en général de deux réseaux magnétiques dont les moments magnétiques sont couplés antiparallèlement (figure I.22-a). Les aimantations des deux réseaux se compensent mais ne présentent pas d'aimantation macroscopique. Ces matériaux ne possèdent pas d'hystérésis, mais une susceptibilité faible et positive [Bogdan 2011]. Le chrome est le seul élément du tableau périodique qui présente un comportement antiferromagnétique à température ambiante [Harris.IR].

1.4.3.4. Les matériaux ferrimagnétisme ($\chi > 0$)

Dans cette classe de matériaux, les moments magnétiques interagissent entre eux et sont constitués de deux sous réseaux magnétiques (antiparallèle dans le cas le plus simple), mais les moments de ces deux réseaux n'ont pas la même aimantation et ne se compensent pas (figure I.22-b). Seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée, les autres types de matériaux n'en présentent pas [Younes 2012].

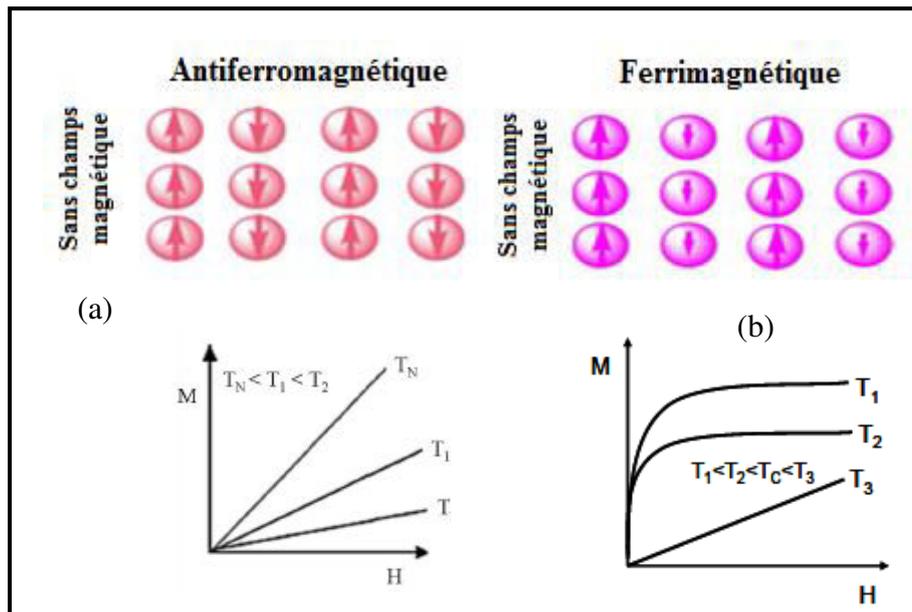


Figure I.22: Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux antiFerromagnétiques et Ferrimagnétiques, (c-d) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué [Bensehil 2016].

I.4.3.5. Les matériaux ferromagnétiques ($\chi > 0$)

Un matériau ferromagnétique est un matériau qui, à l'échelle macroscopique, comporte une forte aimantation sous l'action d'un champ magnétique faible et qui possède même en l'absence de champ magnétique un moment magnétique spontané. En absence de champ magnétique appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries magnétiques complexes, appelées domaines de Weiss (figure I.23). Au sein de chaque domaine, les moments magnétiques des atomes sont orientés dans un même sens. L'interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange.

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ [Hernandez 2013, Mendome 2007]. Le Fer, le Nickel, le Cobalt et leurs alliages représentent les principaux matériaux ferromagnétiques.

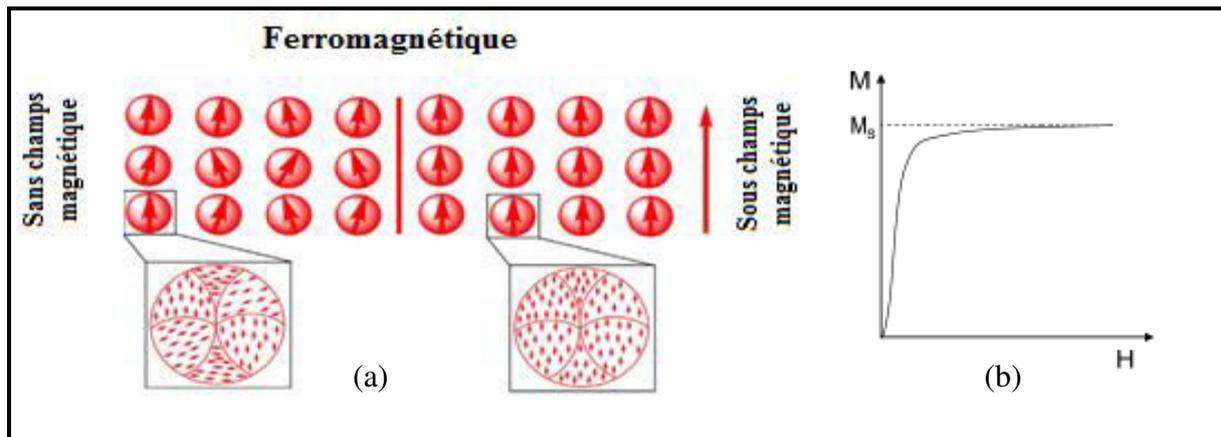


Figure I.23 : Illustration de l'arrangement des dipôles magnétiques dans les matériaux ferromagnétiques, (b) évolution de l'aimantation en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué [Bensehil 2016].

I.4.4. Classification des matériaux ferromagnétiques

I.4.4.1. Matériaux ferromagnétiques doux

Les matériaux ferromagnétiques magnétiques doux sont ceux qui s'aimantent facilement en présence des champs magnétiques et dans lesquels le champ coercitif est faible (en générale inférieur à 1000 A/m). Ces matériaux présentent peu de défauts dans leur structure cristalline, ainsi qu'une anisotropie réduite. Ils sont caractérisés par une très haute perméabilité, une induction à saturation B_s élevée, un faible champ coercitif et des faibles pertes par hystérésis (faible surface du cycle d'hystérésis). Ces matériaux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ.

On utilise un matériau magnétique doux lorsque celui – ci doit canaliser un flux magnétique variable à hautes fréquences. Le matériau magnétique doit réagir rapidement à de faibles variations du champ inducteur sans subir d'échauffement ou sans que sa réaction ne soit trop sensible à la fréquence du champ. Pour cela, les matériaux magnétiques doux sont utilisés dans les noyaux (ou circuits magnétiques) des transformateurs, des moteurs et des générateurs, dans les inductances de précision des circuits électroniques, les écrans magnétiques..., etc [Nahouli 2014, Hernandez 2013].

I.4.4.2. Matériaux ferromagnétiques durs

Contrairement aux matériaux doux, les matériaux magnétiques durs sont caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 kA/m), une induction rémanente élevée et un large cycle d'hystérésis (Figure I.24). Dans ces matériaux, on cherche à entraver au maximum la réorientation des moments magnétiques dans les domaines de Weiss, ainsi

que le déplacement des parois de Bloch. Ces matériaux, sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents. Cependant, un aimant permanent de bonne qualité sera caractérisé par une forte valeur d'anisotropie magnétique qui est nécessaire à la persistance d'une partie importante de l'aimantation spontanée (rémanente) et à la valeur élevée du champ coercitif.

Les matériaux magnétiques durs sont généralement utilisés lorsque le champ magnétique engendré par le matériau reste obligatoirement stable dans le temps et demeure si possible élevé, même en présence des champs magnétiques extérieurs parasites. Ils sont utilisés dans les aimants permanents, les aimants de levage, les noyaux des haut-parleurs, les moteurs électriques de faible puissance, les lentilles magnétiques pour tubes cathodiques [Nahouli 2014].

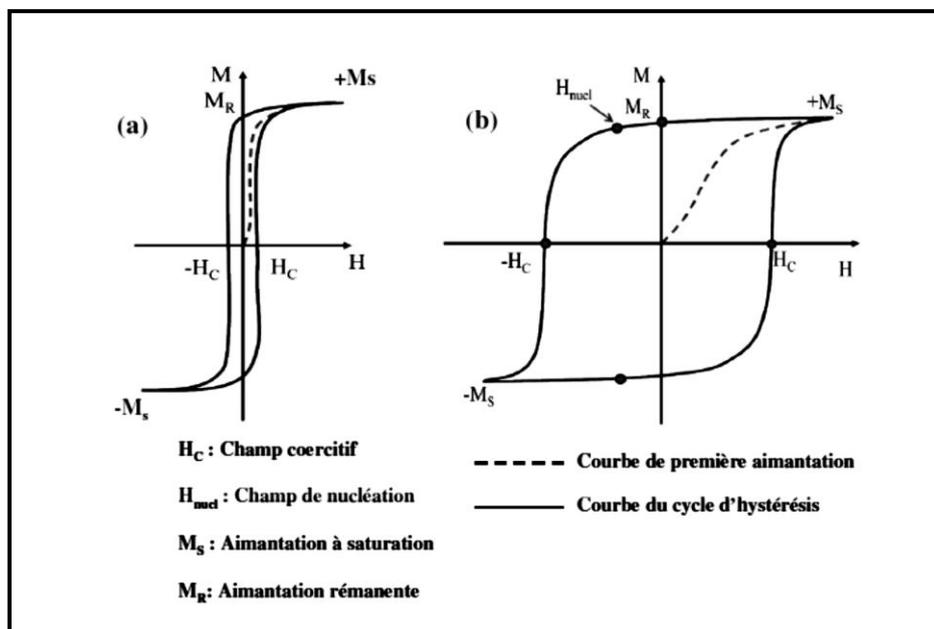


Figure 1.24. Cycles d'hystérésis, (a) matériau magnétique doux (b) matériau magnétique dur.

[James 2015].

I.5. Matériaux étudiés

Le choix d'un matériau est souvent un problème complexe car il doit répondre à de nombreuses exigences qui sont parfois contradictoires. Parmi les diverses propriétés auxquelles nous devons prêter attention, on peut trouver:

- Le coût du matériau brut,
- La disponibilité du matériau (ou de ses composants),
- La facilité de mise en œuvre (mise en forme, usinage, ...),
- Les propriétés mécaniques: il s'agit de propriétés massiques (dureté, résilience, limite élastique, résistance à la fatigue, ...) qui vont conditionner le dimensionnement des pièces.
- La durabilité (résistance à la corrosion, à l'usure, ...),

- L'aspect qui est le critère le moins important sauf dans quelques cas particuliers (joaillerie, ...) [Tlili 2010, Ammouchi 2015].

Dans ce travail nous avons choisi de travailler sur les systèmes Ni-Fe et Ni-Fe-P.

I.5.1. Eléments purs

I.5.1.1. Le Nickel (Ni)

Le Nickel pur de symbole Ni, est un métal gris-blanc argenté à cassure fibreuse. Il est présent dans l'environnement à des concentrations très faibles. Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il a de nombreuses applications, à partir des piles qui alimentent nos télécommandes de télévisions jusqu'au produit à base de métaux comme les bijoux.

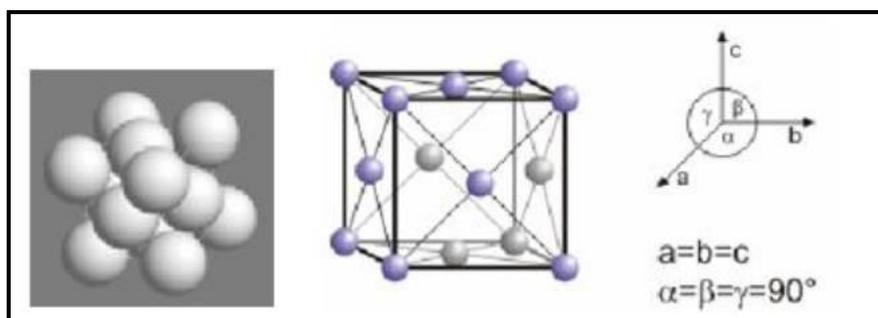


Figure I.25: structure du Nickel.

a- Propriétés physico-chimiques

Le Nickel appartient à la 4^{ème} ligne et à la 10^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev, soit encore la première ligne des éléments de transition et la 8^{ème} colonne du bloc d. Il se range avec le Cobalt et le Fer dans le groupe VIII (métaux de transition). Il est malléable et ductile et plus dur de tous les métaux usuels, il possède une bonne conductivité de chaleur et d'électricité. Ses principales caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le tableau I. 2.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques physicochimiques du Nickel

Propriétés/Élément	Ni
Masse volumique (g/cm ³) à (20 °C)	8.902
Numéro atomique (Z)	28
Configuration électronique	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Rayon métalliques (Å)	1.24
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Point de fusion (°C)	1455
Résistivité (à 20 °C)	7.8
Moment magnétique (μB)/atome	0.6

b- Propriétés électrochimiques

Le Nickel est un matériau conducteur qui se trouve essentiellement sous forme d'ions au degré d'oxydation (+2) et peut se présenter au degré (+3) et très exceptionnellement au degré (+4). Au degré d'oxydation (+2), le Nickel donne de manière générale des composés verts de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau). Le potentiel standard du couple Ni^{+2}/Ni est de -0,25(V/ENH),

Après une attaque oxydante sous air, une couche d'oxyde peut apparaître à sa surface en solution et forme un film passif peu conducteur qui ralentit ainsi 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.

c- Propriétés magnétiques

En ce qui concerne les propriétés magnétiques, le Nickel fait partie des éléments les plus magnétiques du tableau périodique et possède des qualités magnétiques similaires à celles du Fer et du Cobalt. Il présente des avantages sur d'autres éléments purs. En effet, il est ferromagnétique c-à-d possède une aimantation spontanée même en absence du champ magnétique en dessous de la température de Curie T_C . De plus, il s'aimante plus aisément que le Fer pour des forces magnétiques faibles, et moins facilement pour des forces magnétiques plus grandes. Il atteint un moment magnétique de 57.5 emu/g avec une anisotropie magnétique basse. Sa température de curie (température à laquelle il perd son aimantation) est de 354°C [Crittenden 1956].

d- Propriétés structurales

Le Nickel présente une structure cristallographique Cubique à Faces Centrées (CFC), stable, depuis la température ambiante jusqu'à son point de fusion. Cette structure possède intrinsèquement une bonne résistance mécanique, tout en restant ductile, ce qui facilite sa mise en forme. Il se caractérise par un courant d'échange (courant de corrosion) très faible et serait particulièrement sensible au phénomène d'inhibition [Godon 2010]. Son intensité d'inhibition est donc un paramètre empirique difficile à modéliser et qui influence le processus de germination/croissance, et donc la microstructure [Mercadé 2017].

1.5.1.2. Le Fer (Fe)

Le Fer de symbole (Fe) est un métal ductile et malléable de couleur blanc argenté avec reflets gris, rouille en présence de l'humidité. Il constitue l'élément le plus abondant sur terre, représentant 5% de la croûte terrestre externe. C'est le métal le plus important de tous les métaux utilisés, en particulier sous la forme d'acier.

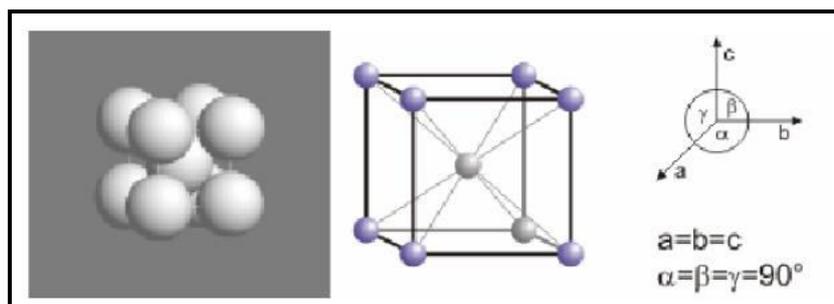


Figure I.26: structure du Fer (α).

b- Propriétés physico chimiques

Le Fer appartient au groupe des éléments de transition, il se situe à la 4^{ème} ligne et à la 8^{ème} colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Il a un comportement réducteur, il existe donc rarement à l'état natif. En solution, on le trouve sous forme oxydée Fe^{2+} et Fe^{3+}

- Fe^{2+} (le Fer Ferreux) qui présente une pale couleur verte;
- Fe^{3+} (le Fer Ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

Ses principales caractéristiques physicochimiques sont résumées ci-après:

Tableau I.3: Principales caractéristiques physicochimiques du Fer

Propriétés/Élément	Fe
Masse volumique (g/cm^3) à (20 °C)	7.874
Masse atomique (g/mole)	55.84
Numéro atomique (Z)	26
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3\text{d}^64\text{s}^2$
Rayon métallique (Å)	1,27
Structure cristalline	Cubique centré & Cubique à faces centrées.
Point de fusion (°C)	1535
Résistivité (à 20 °C)	10
Moment magnétique (μB)/atome	2.27

c- Propriétés électrochimiques

Le Fer à l'état pur est rarement employé, car il est très sensible à la corrosion. En effet, les potentiels redox montrent qu'il s'oxyde facilement:

- $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$, $E^0 = -0,44 \text{ V/ENH}$
- $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, $E^0 = 0,77 \text{ V/ENH}$

Le cation Fe III est assez oxydant et le cation Fe II assez réducteur. À l'air, les composés de Fe II s'oxydent et deviennent des composés de Fe III, surtout s'ils sont en solution, le dioxygène étant oxydant vis-à-vis du Fe II. En effet :

- $O_2 / H_2O, E^0 = 1,23 \text{ V/ENH} > 0,77 \text{ V/ENH}$.

d- Propriétés magnétiques

Le Fer à l'état pur et à température ambiante est magnétiquement très doux. Il se trouve sous la forme α (CC) et possède la propriété ferromagnétique dont le moment magnétique élémentaire est égal à $2,22 \mu_b$ (μ_b : magnéton de Bohr). Cependant, au-delà de la température de 790°C , il perd cette propriété et devient paramagnétique. Les principales caractéristiques magnétiques sont présentées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Caractéristiques magnétiques du Fer [Popa 2008]

Élément	Perméabilité (μ_i)	Perméabilité (μ_m)	Coercivité (Hc (A/m))
Fer pur à 99.95%	5000	180.000	2
Fer industrielle à 99.91%	200	5000	40

e- Propriétés structurales

Le Fer se présente sous trois formes cristallines: A l'état stable en dessous de 912°C , il se trouve sous la forme cristalline cubique centrée (CC) notée Fer α (**alpha**, Ferrite). Entre 912° et 1400°C , il se présente sous la structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) notée Fer γ (**gamma**, austénite), Fer δ (**delta**, ferrite de structure cubique centrée à $1394^\circ\text{C} - 1538^\circ\text{C}$).

I.5.1.3. Le phosphore (P)

Le phosphore, de symbole P est un non-métal. Il constitue le onzième élément de la croûte terrestre (0,12 %) et appartient au groupe des métalloïdes. Il se présente sous plusieurs formes de couleurs différentes dont la plus pure est transparente. Le phosphore est légèrement malléable et peut être obtenu par différentes méthodes. Par exemple, le chauffage du tri-calcium de phosphate en présence de carbone et de silicate qui libère l'élément pur, P. Il joue un grand rôle dans plusieurs industries, telles que les revêtements métalliques, en effet, il a été observé que sa présence en surface des alliages de Fer augmente la dureté et la résistance du revêtement à la friction [Tebib 2009].

a -Propriétés physico chimiques

Le phosphore se place dans la colonne 15 et à la période 3 de la classification périodique. Il se combine avec presque tous les éléments sauf Sb, Bi et les gaz rares, en donnant des phosphures. Le phosphore blanc est très réactif et réagit spontanément à l'air avec le dioxygène ou les halogènes. Les combinaisons avec l'oxygène donnent notamment les acides phosphoreux, phosphoriques et les phosphates.

Tableau I.5: principales caractéristiques physicochimiques du Phosphore.

Propriétés/Elément	P
Masse volumique (g/cm ³) à (20 °C)	1,82 (blanc), 2.16 (rouge), 2,25 à 2,69 (noir)
Numéro atomique (Z)	15
Configuration électronique	(1s ²)(2s ²)(2p ⁶)(3s ²)(3p ³)
Rayon métalliques (pm)	100
Structure cristalline	Cubique centré
Point de fusion (°C)	44.15°C (blanc) 590 °C (rouge)

b- Propriétés électrochimiques

Le phosphore a de nombreux degrés d'oxydation, de (-3) à (+5) : (-3) (PH₃), (-2) (P₂H₄), 0 (P₄), (+1) (H₃PO₂), (+3) (H₃PO₃), (+4) (H₄P₂O₆), (+5) (H₃PO₄).

I.5.2. Le système Ni-Fe

L'intérêt du système Ni-Fe est lié aux propriétés complexes et originales qu'il apporte, notamment la bonne résistance à la corrosion et à l'usure, ainsi qu'une dureté et perméabilité élevées. En effet, le comportement de ce type d'alliages n'est pas banal car d'une part le Fer et le Nickel sont deux métaux de transition présentant certaine similitude, (tels que la structure électronique semblable et les rayons atomiques voisins), d'autre part, ils possèdent les propriétés des ferromagnétiques. Ce type d'alliages est largement utilisé dans les industries de l'électronique, des capteurs, ainsi que l'industrie de la communication et de l'optique [Torabinejad 2017]. En fonction de la teneur en Nickel et en Fer, les alliages Fe-Ni présentent, un certain nombre de propriétés caractéristiques, nous n'en mentionnerons que quelques unes.

a- alliages Fe-Ni riche en Fer (0 à 30 % de Ni)

Ces alliages cristallisent dans le réseau cubique centré α (cas des Ferrites), et la transformation $\alpha \rightleftharpoons \delta$ dépend de la vitesse de refroidissement.

b- alliages Ni-Fe riche en Nickel (>30% Ni)

Les alliages riches en Ni cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées γ (austénite), dans tout le domaine de températures et restent ainsi monophasés à l'état solide. Ces deux caractéristiques confèrent aux alliages Ni-Fe une grande facilité de laminage à froid jusqu'à de très faibles épaisseurs (de l'ordre de 5 à 10 μm) et d'intéressantes possibilités de traitements thermiques à toutes températures sans subir de changements de phase néfastes pour les propriétés magnétiques. Le paramètre de maille des alliages Ni-Fe augmente pour les compositions allant jusqu'à 40 % Nickel dans la région γ [Messal 2013]. La figure I.27 présente le diagramme de phase du système binaire Ni-Fe avec les différentes phases et transformations possibles. Ce diagramme montre la présence de deux phases majeures α et γ avec une région caractérisée par une mixture des deux phases $\alpha+\gamma$. De plus Il présente deux régions avec des solutions solides, un eutectoïde et un composé intermétallique (Ni_3Fe) à température ambiante. En raison de la lente diffusion du Ni dans le Fe-Ni, peu d'informations concernant le système Fe-Ni à basses températures sont présentées.

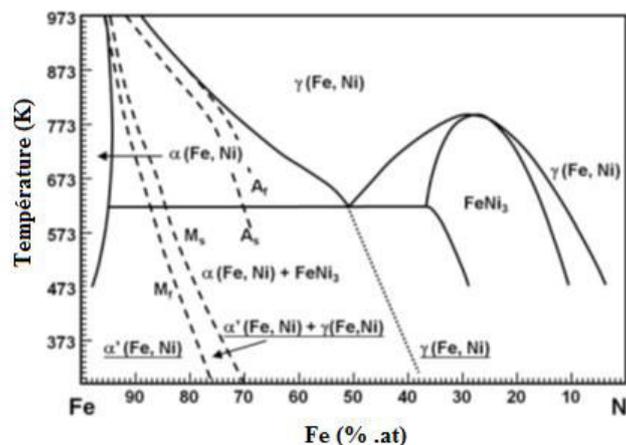


Figure I.27: Diagramme de phase du système Ni-Fe [lee 2012].

Tableau I.6: Variations de la stœchiométrie des différentes phases du système Fe-Ni [Boudrifa 2010].

Phase	Composition (% Ni)
(δFe)	0-3.7
($\gamma\text{Fe, Ni}$)	0-100
(αFe)	0-5.8
Fe_3Ni (metastable)	26
FeNi (metastable)	51
FeNi_3	64-90

Les alliages Fe-Ni sont des matériaux Ferromagnétiques doux pour lesquels les propriétés magnétiques et structurales sont fortement corrélées. Ces alliages ne sont utilisés pour leurs propriétés magnétiques que pour des teneurs en Ni supérieures ou égales à 30%. Ceux contenant plus de 80% de Ni ne présentent également pas d'intérêt d'un point de vue magnétique. Tous les alliages Fe-Ni utilisés dans des applications différents ont ainsi une teneur en Ni comprise entre 30 et 80 % [Messal 2013]. L'apparition de la structure ordonnée à longue portée $L1_2$ pour la composition $FeNi_3$ au-dessous de $500 \pm 5^\circ C$ est d'une grande importance pour les propriétés magnétiques des alliages Ni-Fe.

Les alliages Fe-Ni ont la particularité d'avoir une anisotropie magnétocristalline très faible. Elle diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni et s'annule ensuite vers des pourcentages de Ni~75% (en état ordonné). Les alliages vers 80% de Ni réalisent un très bon compromis entre une anisotropie cristalline nulle et une magnétostriction quasiment nulle. Leur résistivité électrique varie rapidement avec la teneur en Nickel. Les éventuelles impuretés présentes dans l'alliage peuvent significativement modifier ces valeurs. La résistivité électrique des alliages Fe-Ni augmente avec la température et avec la quantité des impuretés présentes dans l'alliage. Elle atteint la valeur maximale à des teneurs de 36 % Ni, dans la région Invar [Boudinar 2011].

I.5.3. système Fe-P

Les phosphures de Fer (FeP , Fe_2P et Fe_3P) ont des propriétés magnétiques diverses et intéressantes qui leurs confèrent la possibilité d'être utilisés dans diverses applications. En effet, il a été observé que la présence du phosphore en surface des alliages de Fer augmente la dureté et la résistance du revêtement à la friction et aussi utilisé en tant que stabilisant dans les alliages amorphes tels que le système Fe-Ni-P.

La figure I.28 présente le diagramme d'équilibre du système Fe-P. Pour des faibles pourcentages en phosphore il y'a formation des phases α -Fe (CC) et γ -Fe (CFC). Au-delà de 15 % de P, plusieurs phases de structures cristallographiques différentes sont observées notamment le Fe_2P et le Fe_3P [Tebib 2009].

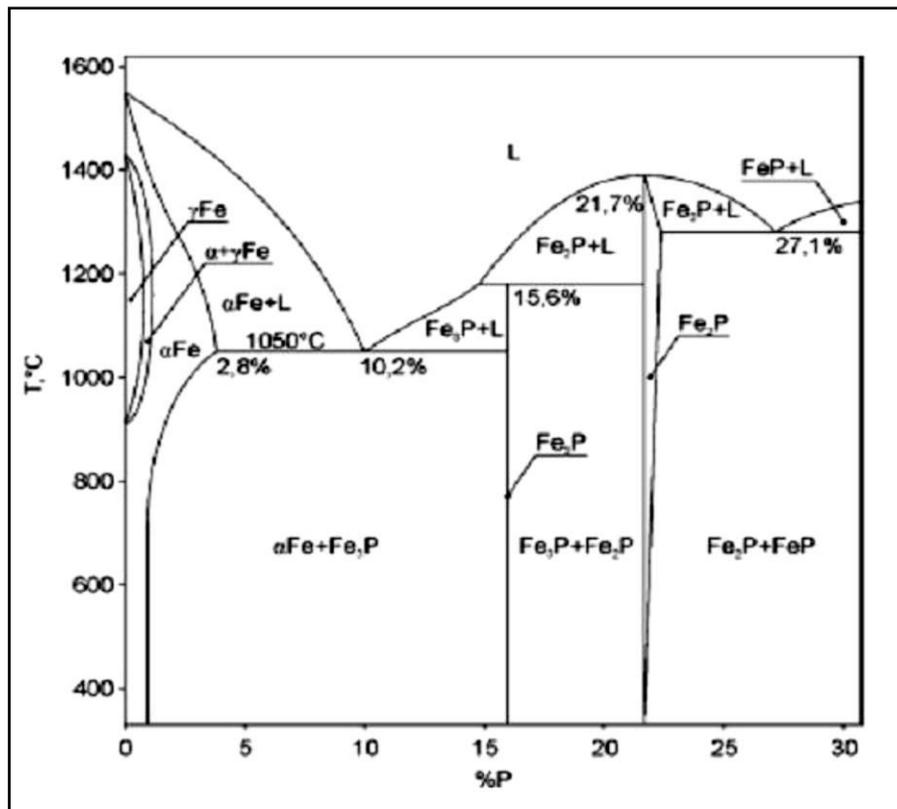


Figure I.28: Diagramme de phase Fe-P [Pagnola et al.].

I.5.4. Système Ni-Fe-P

Les alliages Ni-Fe-P nanocristallins, amorphes ou partiellement amorphes font l'objet de recherches intensives étant donné leurs structures désordonnées ainsi que les propriétés physiques qui en découlent. Ces alliages ont été classifiés en tant que composants de base des minéraux, de plus il a récemment été établi que la phase à base de NiP_3 avec addition de Fer ($\text{Fe}_{0,5} \text{Ni}_{0,5} \text{P}_3$) présente une structure avec des propriétés électriques et magnétique utiles [Torabinejad 2017].

D'autre part, la présence du phosphore entraîne la formation d'une phase eutectique à des températures faibles. La phase liquide ainsi formée assure une vitesse de transfert des atomes de Fer, et de Nickel assez élevée. De plus, il a été approuvé que l'addition du P aux alliages Ni-Fe augmente la possibilité d'amorphisation et permet l'obtention de bonnes propriétés magnétiques, électriques et favorise la stabilité thermique de la phase amorphe [Hamza 2016]. Le diagramme de phase correspondant au système Fe-Ni-P avec les différentes phases et transformations possibles est présenté dans la figure I.29. Selon ce diagramme, on peut noter la formation des trois phases suivantes :

- La phase α (kamacite), il s'agit d'un alliage Fe-Ni dont la teneur de Fe est de l'ordre de 90%.

- La phase γ (taneite) il s'agit de l'alliage Ni-Fe dont la teneur de Ni est comprise entre 20 et 65%.
- Les phosphides Ph (Ni,Fe)₃P.

En diminuant la température, différents changements ont été observés par G.I Goldstein et al [Goldstein 1972], dont:

- Une diminution de la solubilité maximale du Phosphore dans la phase α et γ (phases responsables de la formation de la kamacite, taneite ou phosphides)
- Une augmentation de la solubilité maximale du Nickel dans les phases α , γ , et Ph.
- Une augmentation de la région $\alpha + \gamma + Ph$ en présence du phosphore par rapport au système binaire), (La solubilité maximale du Ni dans Fe-Ni est de 6,1 wt.% et le Ni maximum en Fe-Ni (P saturé) est de 7,8 wt.%).

L'ajout du P stabilise donc la phase α -kamacite et diminue la plage de stabilité de la phase γ -taneite à T=760°C. C'est la présence du P dans le système Fe-Ni qui permet la nucléation de la kamacite au niveau des interfaces et dans les zones de taenite monocristallines. L'addition de plus que 0,1 wt.% de P favorise une nucléation plus rapide à des températures plus élevées [Goldstein 1972].

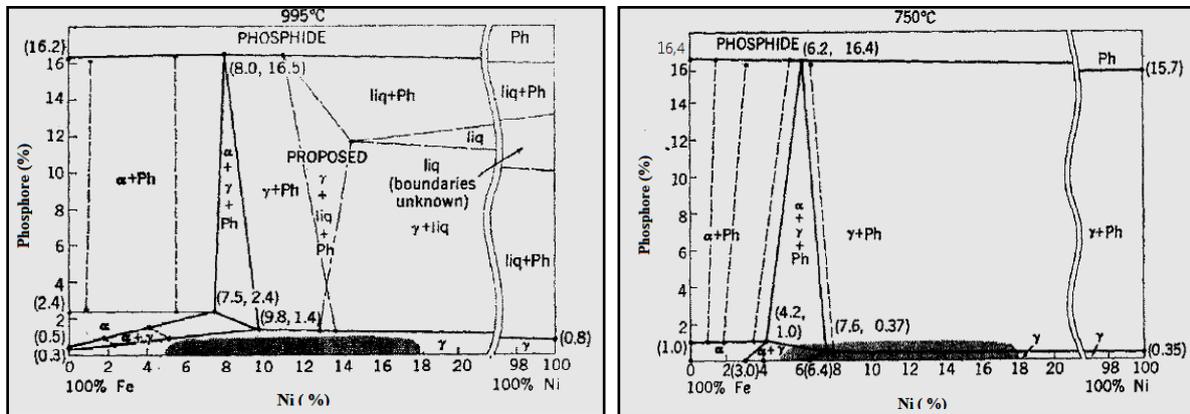


Figure 1.29: Diagramme de phase du système Ni-Fe-P à 750°C et 995°C [Golstein 1972].

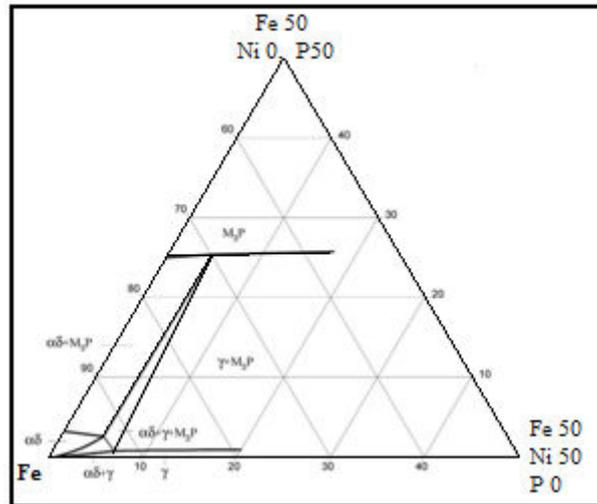


Figure I.30 : Diagramme de phase partiel du système Ni-Fe-P à 875°C [Pagnola 2015].

I.5.5. Travaux antérieurs sur les systèmes Ni-Fe et Ni-Fe-P

L'étude des couches minces nanostructurées à base du système Ni-Fe élaborées par électrodéposition a attiré l'attention dans plusieurs domaines de recherche en raison de leurs propriétés intéressantes [Torabinejad 2017]. L'examen de la littérature a montré que la microstructure ainsi que les différentes propriétés telles que les propriétés mécaniques et magnétiques des alliages Ni-Fe, sont fortement liées aux conditions d'élaboration.

En effet, *G.P. Pavithra et al. 2012*, ont étudié l'influence de la densité de courant sur les propriétés physico-chimiques des dépôts Ni-Fe. Il a été trouvé que l'augmentation de la densité de courant diminue le pourcentage du Fer, conduisant à une diminution de l'aimantation à saturation (~9,5 emu/g) et de la coercivité (14 Oe). D'autre part, les résultats de la dureté ont montré une relation de proportionnalité avec la densité de courant dont un maximum de (~500Hv) a été rapporté. Les résultats de l'étude structurale ont montré que l'utilisation d'une faible densité de courant conduit à la formation de dépôts riches en Fe de structure cubique centrée avec une faible taille des cristallites. Des dépôts riches en Ni ayant une structure cubique à faces centrées et des tailles de cristallites plus importantes ont été préparés sous des densités de courant plus élevées. Une valeur de la densité de courant de 4 A/dm² a été choisie comme résultat optimum conduisant à une meilleure résistance à la corrosion [Pavithra et al. 2012].

Dans le même contexte, *A. Sanaty-Zadeh et al. 2011*, ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des dépôts Ni-Fe élaborés sous courant direct et pulsé. Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que la composition du bain et le mode du courant appliqué, ont une influence directe sur le pourcentage de Fer et qui à son tour,

entraîne la formation de plusieurs variétés de phases notamment les phases : CFC (Fe<60 at%), CFC+ CC (60 at.<Fe<70 at.%), CC (Fe>70 at.%). D'autre part, les résultats des propriétés magnétiques ont révélé de bonnes valeurs pour l'aimantation à saturation (187 emu/g) avec des faibles coercivités (de l'ordre de 100e) et qui sont fortement influencés par le pourcentage du Fer.

Dans un autre travail muni par A. Sanaty-Zadeh et al. 2009, des dépôts Ni-Fe nanocristallins supportés sur le carbone ont été élaborés par électrodéposition, à partir d'un bain chlorhydrique. Ces auteurs se sont intéressés à l'étude de l'influence du rapport Ni/Fe sur le mécanisme de déposition, la structure cristalline ainsi que la dureté des dépôts obtenus. Les résultats trouvés ont montré l'existence de deux types de mécanismes de déposition:

- (i) Déposition anormale : rencontrée dans les dépôts riches en Fer formés d'une solution solide de structure Cubique Centré avec des tailles de cristallites fines et de dureté élevée.
- (ii) Déposition normale : liée aux dépôts réalisés à des rapports molaires Ni/Fe élevés qui présentent la structure Cubique à Faces Centrées et une dureté moins élevée.

Des films minces Ni-Fe ont été synthétisés à partir d'un milieu acide. L'influence du rapport Fe/Ni et la température sur la composition et la morphologie ainsi que les propriétés magnétiques et mécaniques des dépôts ont été étudiés. Il a été trouvé que l'augmentation de la température (T=70°C) élimine le mécanisme de déposition anormale et que l'augmentation de la concentration du Fer (jusqu'à 40 at. %) favorise l'augmentation des contraintes internes (330 MPa). Les résultats de coercivité ont montré un abaissement jusqu' à 100e avec un pourcentage atomique de Fer de 20 at.% [Bonkeup 2010].

L'étude de la co-déposition anormale dans les alliages Fe-Ni sur a été suivie deux types de substrats : le silicium plat et des membranes nano-poreuses. Les résultats obtenus ont montré que la composition est influencée par le type de substrat, et que la co-déposition anormale croit lorsque les couches Ni-Fe sont déposées sur des substrats de structure poreuse. [Llavonaa.et al.2013].

Les résultats des différents travaux concernant l'effet du pH ont rapporté que ce paramètre affect le rendement ainsi que la composition des dépôts. En effet, son augmentation conduit à une augmentation de la teneur du Fe dans les dépôts ainsi qu'à une augmentation du rendement du courant. Ces résultats ont été attribués au fait qu'une solution à pH élevé accélère la formation des hydroxydes de type $Fe_n(OH)_m$ d'une part et conduit à une solution

pauvre en protons (H^+) d'autre part ceci ne nécessite pas une grande consommation de courant pendant la réduction et donc un rendement élevé [Matloz et al.1993].

Des dépôts Ni/Cu, et Ni-Fe/Cu ont été élaborés à partir d'un bain au sulfate dilué. L'influence du pH, du rapport Ni/Fe et de la densité de courant sur le processus d'électrodéposition dans les deux types de dépôts (Ni et Ni-Fe) a été étudiée afin de contrôler les propriétés des dépôts résultants. Les résultats obtenus ont montré que les différentes caractéristiques des couches Ni-Fe obtenues sont principalement influencées par la présence du Fe dont la concentration augmente avec le pH et le rapport Fe/Ni. Les micrographies MEB ont révélé que le mode de nucléation change d'un mode de nucléation progressif dans le cas des dépôts de Ni vers un mode de nucléation instantanée en présence du Fer [Robotin et al. 2013].

La morphologie, la composition chimique, ainsi que les caractéristiques électrochimiques des dépôts Ni-Fe ont été suivies en fonction du rapport molaire Fe/Ni et de la nature du substrat. Les résultats obtenus ont montré que l'incorporation du Fe sous la forme de Fe_2O_3 , ou d'hydroxydes, modifie les propriétés électroniques et améliore, par conséquent, l'activité de la réaction de dégagement d'oxygène. En plus, ils ont trouvé que les substrats en mousse de Ni et en acier présentent les meilleures propriétés en termes d'homogénéité et d'épaisseurs [Perez-Alonso et al. 2014].

Plusieurs études ont montré que l'addition d'un troisième élément aux systèmes binaires améliore considérablement les propriétés structurales, mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion des dépôts Ni-Fe [Zairi 2013]. C'est le cas de l'étude de l'ajout du W dans le système Ni-Fe où une amélioration des propriétés mécaniques, notamment la dureté a été constatée. En effet, l'incorporation du W dans le réseau cristallin (Ni-Fe) empêche le mouvement des dislocations et par conséquent, augmente la résistance mécanique des dépôts [Sriraman 2007]. Aussi, l'étude de l'effet de l'ajout du Cr au système Ni-Fe a révélé une amélioration de la résistance des dépôts à la corrosion [Zhong 2013]. D'autre part, l'ajout des éléments de type métalloïde permet de créer de nouvelles phases et aussi à combiner les bonnes propriétés des éléments présents en vue d'améliorer celles de la couche ternaire ainsi obtenues.

Dans le système Ni-Fe, l'ajout des éléments tels que le P a permis l'amélioration des propriétés des matériaux obtenus. En effet, il a été rapporté que la présence du P permet le contrôle du pourcentage de Fe dans les dépôts grâce à l'inhibition du phénomène de co-déposition anormale et la formation des phases de type Fe-P [Moo Hong Seo et al. 2005, P. Esther et al.2009]. Le même comportement a été rapporté dans le système Ni-Zn-P où une

diminution du coefficient de déposition anormale avec l'augmentation de la teneur en P dans les dépôts a été observée. D'autre part, il a été montré que l'ajout du P aux alliages à base de Fe affecte le comportement électrique et magnétique des dépôts [Jiten 2008]. En effet, il augmente la résistivité du Fer et favorise la réduction de la coercivité de manière significative. D'autres études ont prouvé que le P permet d'augmenter la température à laquelle se produit une croissance rapide des grains [Seo 2005].

Les différentes études par diffraction des rayons X des dépôts Ni-Fe-P ont révélé que l'ajout du P affecte également la structure cristalline du dépôt et favorise l'apparition d'une phase amorphe. Ainsi, l'ajout d'une faible quantité du métalloïde est suffisant pour changer la structure cristalline et former une structure amorphe [Hentschel 2000]. Cette transformation a été aussi observée par d'autres auteurs [Kim et al. 2005, Sen-Lin Wang et al. 2005, Chunyangmaa et al. 2016]. Il a été montré que les structures amorphes obtenues dans le système Ni-Fe-P présentent d'excellentes performances envers les réactions de dégagement d'hydrogène et d'oxygène [Lian et al. 2018].

La cristallisation ainsi que les différentes transformations des phases amorphes obtenues sous traitements thermiques ont été largement étudiées [Sen-Lin Wang et al. 2004, Jianfeng Pang et al. 2012, Zhen-guo An et al. 2009, Wang L et al. 2016]. Il a été rapporté que les meilleures caractéristiques mécaniques (dureté) ainsi qu'une amélioration des propriétés magnétiques (aimantation à saturation, coercivité) sont observées sur les dépôts ayant subi un traitement thermique dans le domaine de 250-500°C. Les résultats structuraux ont révélé la formation des phases Ni₃P, FeNi₃.

D'autres études ont mis aussi en évidence l'effet de l'augmentation de la teneur en P dans les dépôts élaborés par électroless sur la morphologie, la micro-dureté ainsi que les propriétés magnétiques. De plus, il a été approuvé que l'ajout du P contribue à l'amélioration considérable de la dureté des dépôts Ni-Fe-P par rapport aux dépôts de Ni-Fe [K. Sridharan 1994]. Cette amélioration a été attribuée au renforcement de la structure en solution solide d'une part et à l'affinement de la taille des grains due à la formation de la phase amorphe d'autre part. Il a été également observé que l'augmentation de la teneur en P conduit à une réduction significative de la taille des grains des alliages [Dhanapal, et al. 2017]. Par ailleurs, l'augmentation progressive de la teneur du P conduit à une diminution de la taille des particules et aussi à l'apparition des fissures [Zhang 2016]. La présence des fissures a été associée à l'augmentation des contraintes liée à la co-déposition du P [Seo et al. 2005].

Une autre étude a montré une amélioration de la résistance à la corrosion des dépôts Ni-Fe-P présentant une structure amorphe. Cette amélioration a été attribuée à l'absence des

joints de grains dans la phase amorphe et aussi à l'absence des défauts (dislocations, défauts d'empilements, ségrégations) qui sont liés à la phase cristalline Wang *et al.* 2000. Des dépôts avec un pourcentage de P de l'ordre de 3% et un pourcentage élevé en Fe présentent une meilleure résistance à la corrosion. L'addition du P aux alliages à base de Ni peut entraîner d'autres changements tels que l'augmentation de la possibilité d'amorphisation et l'amélioration des propriétés électriques [Keong *et al.* 2002]. De plus, il a été indiqué que le point de fusion du Ni diminue avec la co-déposition du P Sudagar *et al.* 2013. Aussi, pour le système Co-Ni-P, une augmentation de la coercivité avec l'addition du P a été obtenue avec une valeur de l'ordre de 2000 Oe Park *et al.* 2002. Ce résultat a été attribué à la taille des grains et l'orientation cristallographique Homma, *et al.* 1991

Différents travaux ont étudié l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés des couches ternaires de type Ni-X-P (X : Fe, Zn, Co). Seo *et al.* 2005, ont étudié l'influence de la température ainsi que le pH des solutions sur le processus de déposition des couches de Ni-Fe-P préparées à partir d'un bain au sulfamate. Ils ont constaté l'absence du mécanisme de déposition anormale en présence du P. D'autre part, ils ont trouvé que l'augmentation du pH affecte le rendement du courant, la taille des grains ainsi que les contraintes internes des dépôts. Tandis que la température affecte la résistance à la corrosion et la cristallinité des dépôts obtenus. Pang *et al.* 2012, ont préparé des films Ni-Fe-P en utilisant différents rapports Ni/Fe et différentes températures, afin d'évaluer leurs propriétés magnétiques. Les résultats ont montré un caractère magnétique doux avec une faible coercivité à température ambiante et qui par la suite augmentent avec la diminution du rapport Ni/Fe. Wang *et al.* 2004, ont étudié l'influence du pH ainsi que la valeur du rapport Fe/Ni sur la vitesse de déposition et la composition. Ils ont trouvé que le pH augmente le pourcentage du Fer et accélère la vitesse de déposition tandis que le rapport molaire réduit la vitesse de déposition et aussi le pourcentage du Ni dans les dépôts.

Conclusion du chapitre

Le principal objectif abordé dans cette partie est de présenter les notions générales des alliages métalliques nanostructures, et aussi de montrer l'intérêt de leurs développements ainsi que les différentes propriétés qu'ils en dégagent.

Nous avons conclu que ces matériaux constituent un sous-groupe de la famille des matériaux particuliers dont leur création et leur développement sont basés sur le niveau de compréhension des mécanismes fondamentaux conduisant à leur formation ainsi que sur la corrélation de leurs structures et leurs propriétés.

A partir de la synthèse bibliographique basée sur les systèmes Ni-Fe et Ni-Fe-P, nous avons constaté que les différentes propriétés (propriétés structurales, magnétiques, mécaniques, ..etc) sont fortement influencées par la méthode et les conditions d'élaboration.

Dans le chapitre qui suit, nous montrerons le matériel utilisé pour l'élaboration des couches minces ainsi que les différentes techniques de caractérisations expérimentales utilisées pour l'étude des propriétés des couches obtenues.

CHAPITRE II

Matériels et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous décrivons, dans une première partie, le protocole expérimental utilisés pour l'élaboration des couches minces de Ni-Fe et Ni-Fe-P supportées sur des substrats en cuivre, notamment la préparation des solutions ainsi que les traitements de substrat effectués. Nous passons ensuite aux différentes techniques de caractérisation utilisées: la microscopie électronique à balayage (MEB) pour suivre les changements morphologiques, la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) pour l'analyse chimique, la diffraction des rayons X pour l'étude des propriétés structurales des couches minces obtenues et le magnétomètre à gradient de champ alternatif (AGFM) pour l'étude du comportement magnétique de nos dépôts ainsi que le microduromètre pour l'étude des propriétés mécaniques.

Dans une seconde partie, nous abordons la méthode des plans d'expériences à travers un rappel succinct des notions de base de cette méthode.

II.1. Matériel et protocole expérimental

II.1.1. Produits chimiques

Les produits que nous avons utilisés lors de cette étude, sont listés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Différents produits utilisés pour l'élaboration des couches minces.

Type de produit	Nom du produit	Formule chimique	Rôle
Sels Précurseurs	Sulfate de Nickel heptahydraté	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	- Source de Ni^{2+} - Assurer l'oxydation du phosphore
	Sulfate de Fer hexahydraté	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Source de Fe^{2+}
	Acide hypophosphorique	H_3PO_2	Source de P
Additifs	Acide Borique	H_3BO_3	-Tamponner le pH, -Aider à prolonger la durée de vie du bain, -Produire des dépôts uniformes.
	acide Ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	-Diminuer la porosité des dépôts, -Augmenter la stabilisation de Fe^{2+} dans l'électrolyte, -Minimiser l'oxydation des Fe^{2+} - Réduire le Fe(III) en Fe(II),
	Citrate de sodium	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	-Agent complexant pour le Ni
	Acide sulfanilique	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	-Affiner la taille des grains des dépôts, -Empêcher la diffusion de la surface des adatoms vers les centres de croissance préférentielle, -Favoriser la nucléation
	Hydroxyde de sodium	NaOH	-Controler le pH
	Acide sulfurique	H_2SO_4	-Contrôler le pH -Eliminer les oxydes pendant le traitement de surface
	HNO_3	Acide nitrique	-Solubilisation des substrats pour l'analyse chimique par SAA

II.1.2. Bains électrolytiques

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des métaux et des alliages. Dans notre étude, le bain que nous avons utilisé est un bain aux sulfates. Ce dernier possède des propriétés intéressantes par rapport aux autres bains malgré son coût élevé. En particulier, il permet d'avoir des vitesses de dépôt supérieures à celles obtenues par d'autres bains car les densités de courant appliquées peuvent être plus élevées. Mais, le principal intérêt est que les dépôts obtenus présentent de faibles contraintes résiduelles. De plus, la synthèse bibliographique effectuée nous a montré que la majorité des

bains utilisés sont les bains aux sulfates à des concentrations variées. Dans notre cas, nous avons choisi de travailler en mode galvanostatique et en régime continu.

Les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches minces de Ni-Fe et Ni-Fe-P (Composition du bain avec la concentration des différents composés chimiques, le temps et la température de dépôt et la vitesse d'agitation) sont répertoriées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Compositions des bains d'électrodéposition avec les différentes conditions

Bain	Composition	Concentration Mol/L	Conditions fixes
Bain I (Ni-Fe)	NiSO ₄ . 7H ₂ O FeSO ₄ . 6H ₂ O H ₃ BO ₃ C ₆ H ₈ O ₆ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H	0.14 0.014 - 0.07 0.16 0.0056 0.04 0.01	T=60°C
Bain II (Ni-Fe-P)	NiSO ₄ . 7H ₂ O FeSO ₄ . 6H ₂ O H ₃ PO ₂ H ₃ BO ₃ C ₆ H ₈ O ₆ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H	0.14 0.014 - 0.07 0.2 0.16 0.0056 0.04 0.01	T=45°C t=10 min Agitation= 250 tr/min
Bain III (H ₂ SO ₄)	H ₂ SO ₄ C ₂ H ₆ O	5	T=25° t=3min

II.1.3. Dispositif expérimental

II.1.3.1. Electrodes

- *Cathode (électrode de travail, substrat)*

Il s'agit d'une feuille de Cu pur activée, de surface de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ reliée à la borne négative du générateur de courants. Le choix du Cu a été basé sur le fait qu'il est un bon conducteur, de structure monocristalline, sa surface libre présente une maille cristallographique aussi proche que celle du matériau qu'on cherche à déposer sur le substrat.

- *Anode*

Il s'agit d'une mousse de Ni pure reliée à la borne positive du générateur de courant; elle permet de faciliter le transport du courant électrique dans le circuit, aussi elle joue le rôle d'une électrode soluble, qui permet de restituer l'appauvrissement de la solution en ions de Ni.

II.1.3.2. Préparation des électrodes et traitement de surface

Le traitement des surfaces est indispensable avant l'électrodéposition des métaux, pour cela nous avons effectué une série d'étapes de traitement de surface sur les électrodes en cuivre. Tout d'abord nous avons procédé à un nettoyage des substrats dans un bain d'éthanol soumis aux ultrasons avant d'être séchés par un courant d'air puis immergés dans une solution diluée d'acide sulfurique pendant quelques minutes afin d'éliminer toute impureté et finalement un rinçage à l'eau, séchage et introduction immédiate dans la cellule de l'électrodéposition.

II.1.3.3. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts étudiés est représenté sur la figure II.1. Il s'agit d'un montage composé de trois parties essentielles:

- Une source de courant (générateur de courant continu).
- Une cellule d'électrolyse, de 100 mL de volume, contenant l'électrolyte et dans laquelle les deux électrodes sont plongées (cathode et anode). Un système de fixation a été utilisé afin de maintenir les deux électrodes parallèles et séparées de la même distance et aussi pour assurer une bonne répartition des lignes de courant permettant l'obtention des couches uniformes.
- Un ensemble d'appareils de mesure (pH mètre, thermomètre, agitateur magnétique).



Figure II.1: Schéma du dispositif d'électrodéposition utilisé dans cette étude.[LAIGM]

II.2. Méthode des plans d'expériences

Comprendre le comportement d'un processus expérimental dépendant de plusieurs paramètres ainsi que leurs effets sur les propriétés des matériaux obtenus nécessite la variation de l'ensemble de ces paramètres et la réalisation d'un grand nombre d'expériences. Malheureusement, les méthodologies couramment utilisées (méthodes élémentaires, classiques basée sur des variations facteur par facteur) pour mener à bien ces expériences sont souvent nombreuses, informelles, coûteuses et peu performantes. Afin de répondre à toutes ces problématiques, la méthode des plans d'expériences constitue un outil adéquat qui rend l'étude expérimentale simplifiée et permet une organisation expérimentale bien déterminée.

II.2.1. Définition et intérêt des plans d'expériences

Le terme plan d'expériences désigne une technique qui permet une planification raisonnée des essais dans des domaines expérimentaux bien déterminés. Cette technique a pour objectif de décrire le comportement de la réponse étudiée en fonction des variations des facteurs, tout en optimisant le nombre d'essais. Ainsi, grâce à cette technique, il est possible de prévoir la réponse du phénomène étudié dans un domaine d'étude, en fonction des paramètres étudiés lors de l'expérimentation [Vivier 2002, Khoder2011, Wahdame 2006].

II.2.2. Aperçu historique

La stratégie des plans d'expériences constitue une découverte ancienne et récente à la fois. Elle a été développée initialement par R. Fisher au cours de ses travaux d'agronomie dans les années 1920 et 1930, où il avait proposé une méthode avec laquelle on pouvait étudier plusieurs facteurs à la fois. Un peu plus tard, il fut rejoint par Franck Yates qui proposa des notations pour l'étude du plan factoriel [Rabier 2007].

En 1950, cette méthode a été stimulée dans le domaine de l'industrie chimique par les travaux des différents statisticiens et mathématiciens tel que Box et ses collaborateurs sur la conception des surfaces de réponse associées à des plans comme des plans composites centrés [Yahiaoui 2015].

Cependant, dans les années 1960 les grandes entreprises se sont intéressées à cette méthodologie à la suite des travaux du docteur Taguchi et Masuyama qui avaient élaborés des tables permettant de construire des plans d'expériences adaptés à la majorité des problèmes industriels au Japon. Ainsi, grâce à la quantité et la qualité des informations apportées, la méthodologie des plans d'expériences s'est développée dans différents secteurs tels que les domaines de la conception et de l'ingénierie assistées par ordinateur qui utilisent des modèles

informatiques de simulation, y compris des applications dans la fabrication industrielle de l'automobile et des semi-conducteurs, ainsi que dans l'industrie nucléaire.

II.2.3. Terminologie

La construction de toute étude par plan d'expérience exige des termes universels employés quel que soit le problème et le type de plans. Pour cela, il serait judicieux de préciser quelques notions de bases nécessaires pour la compréhension du fonctionnement de cette méthodologie.

➤ La réponse

Elle consiste à une quantification qui caractérise les performances du phénomène étudié, appelée aussi grandeur d'intérêt ou variable de sortie, elle est généralement notée par y , et peut être de natures très variées telles que:

- Des réponses quantitatives continues tels qu'un rendement, une viscosité, une résistance à la traction etc.,
- Des réponses quantitatives discontinues ne pouvant prendre que certaines valeurs discrètes,
- Des réponses qualitatives quantifiables ou au moins ordonnables telles que: très bon, bon, etc.
- Des réponses sous forme de courbe (Exemple: cinétique, profil de température, etc.). [Etsinda 2008].

➤ Les variables

Aussi appelés « facteurs », il s'agit des paramètres que l'on fait varier au cours des essais, ces variables sont censées influencer sur la variation de la réponse [Goupy 1990].

➤ Domaine d'un facteur et domaine d'étude

Un facteur varie généralement entre deux bornes à savoir: la borne inférieure et la borne supérieure. Dans les plans d'expériences, un facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure notée le plus souvent par (-1)) et le niveau haut (borne supérieure notée le plus souvent par (+1)), l'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, est appelé domaine d'un facteur ou bien domaine de variation [Goupy1990]. Cependant, on appelle domaine expérimental, le domaine qui délimite les niveaux inférieurs et supérieurs des facteurs étudiés. [Yahiaoui 2015].

➤ Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur « X_i » sur la réponse « y_i » s'obtient en comparant les valeurs prises par « y » quand X_i passe du niveau (-1) au niveau (+1). Soient y_1 et y_2 ces valeurs (Figure II.2). Nous distinguons :

- L'effet global par $(y_2 - y_1)$
- L'effet moyen par $(y_2 - y_1)/2$

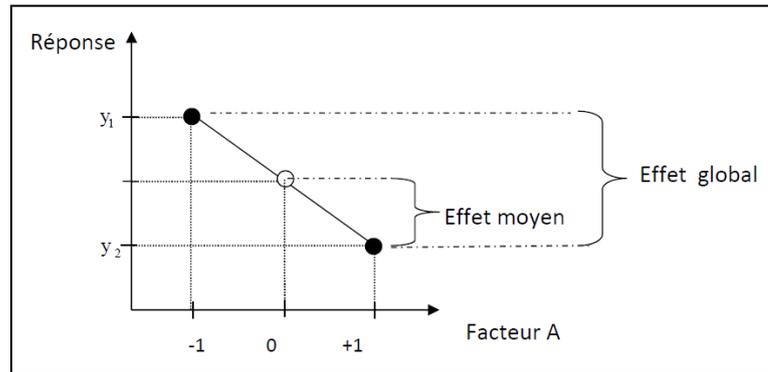


Figure II.2: Illustration de l'effet d'un facteur

➤ Interaction

L'influence apparente d'un facteur sur une variable de réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs. L'interaction indique une incohérence de l'effet principal d'un facteur sur la réponse selon le niveau d'un autre facteur.

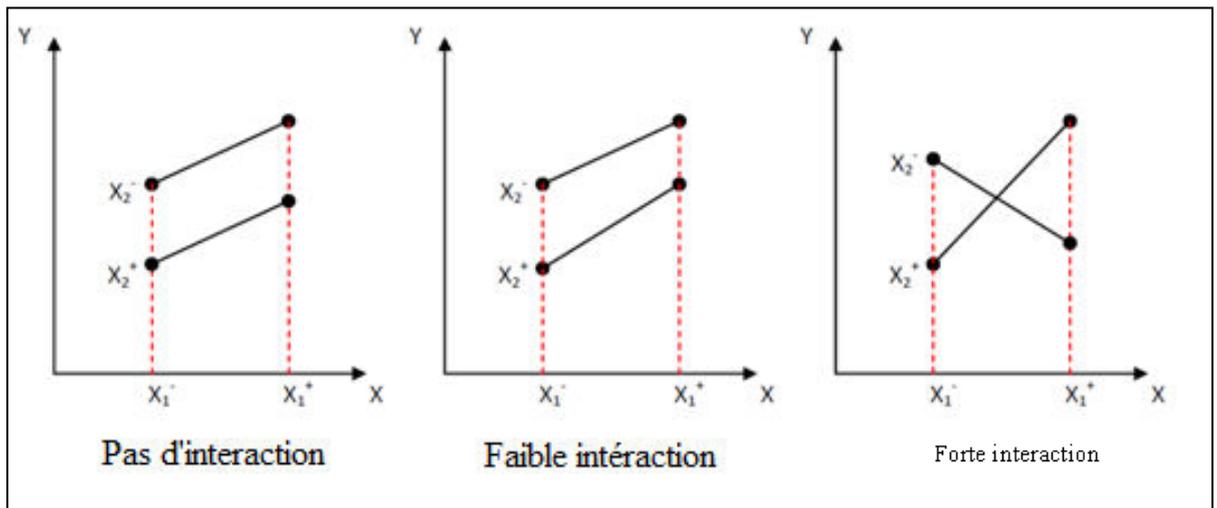


Figure II.3: Illustration des interactions [Bouzaoui 2016].

➤ Notions de surface de réponse

La notion de surface de réponse (RSM) représente une collection de techniques mathématiques et statistiques nécessaires pour le développement, l'amélioration et l'optimisation des processus. Son objectif consiste à, matérialiser les effets des différents facteurs à l'aide d'une représentation géométrique de la variation de la réponse après avoir construit le plan d'expérience. Aussi, elle permet d'identifier la zone du domaine expérimental dans laquelle la réponse est intéressante. Généralement les plans utilisés dans le cadre d'une étude de RSM sont des plans quadratiques tels que le plan central composite.

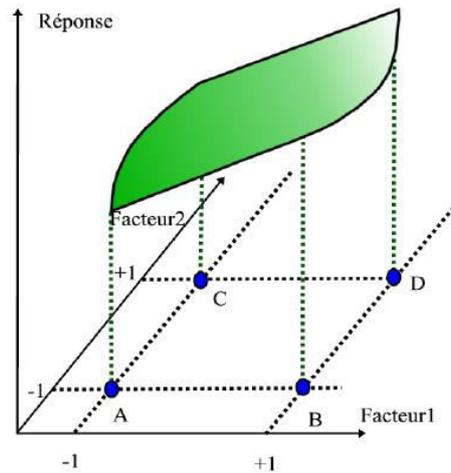


Figure II.4 : Illustration d'une surface de réponse

➤ Notions de modélisation par plan d'expérience

Modéliser une réponse consiste à trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié (la réponse) en fonction des facteurs choisis et calculer par la suite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences [Yahiaoui 2015]. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience s'écrit sous la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$\hat{Y} = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^n b_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq. II.1})$$

Où :

\hat{y} est la valeur prédite,

X_i sont les coordonnées des facteurs,

b_0 , b_i , b_{ij} représentent respectivement le terme constant, les coefficients des termes linéaires, des termes représentant les interactions entre variables et des termes quadratiques.

➤ Notions d'optimisation multi objectifs (désirabilité)

Rappelons que l'optimisation consiste à trouver un compromis entre plusieurs réponses. Une optimisation multi-objectifs ou de type désirabilité traduit le degré de satisfaction des expérimentateurs en fonction du niveau de la réponse observée ou modélisée.

Grace à la fonction de « désirabilité » les critères ayant des unités différentes sont rassemblées par le biais de fonctions de désirabilité élémentaires et variant entre 0 et 1. Une désirabilité de 0, c'est-à-dire une désirabilité élémentaire prenant la valeur nulle, représente une configuration inacceptable pour la réponse sélectionnée, alors qu'une désirabilité prenant la valeur 1 représente le cas très désirable.

II.2.4. Principe de la méthode des plans d'expériences

L'objectif de la planification expérimentale consiste à imposer aux facteurs d'étude des variations simultanées afin de déduire les règles d'évolution entraînées sur une grandeur d'intérêt (la réponse). Ces règles sont exprimées généralement par une équation mathématique qui reflète une présentation approchée du phénomène en fonction des facteurs influents dans l'intervalle expérimental choisi.

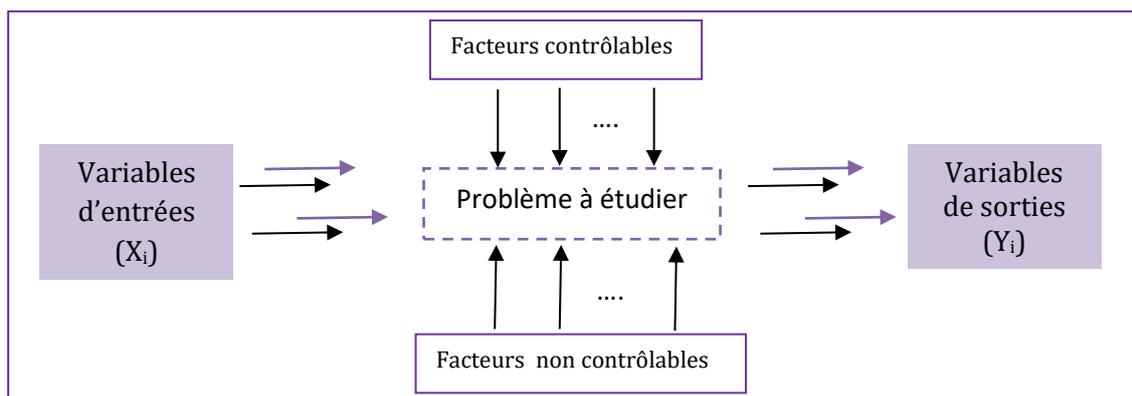


Figure II.5: Schéma simplifié du principe de la technique PE

L'étude par plan d'expériences nécessite un protocole expérimental contenant les démarches méthodologiques suivantes :

- Définition du problème étudié et des différents objectifs visés (Facteurs, domaines expérimentaux, réponses),
- Choix du type de plan d'expériences,
- Réalisation des expériences,
- Modélisation et analyse des résultats,
- Conclusions et recommandations,
- Recherche des paramètres optimaux,
- Validation des résultats.

II.2.5. Différents types de plans

Une des principales étapes de la méthodologie des plans d'expériences est le choix du type de plan expérimental adéquat. Cependant, il existe plusieurs types de plans d'expériences classés suivant le type d'investigation :

- plan de criblage ou screening,
- plans de surface de réponse (MSR).

II.2.5. 1. Plan de criblage

Cette méthode permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. A vrai dire, lorsque l'objectif visé n'est pas une optimisation mais plutôt d'observer les variations d'une ou plusieurs réponses dans un domaine expérimental [Yahiaoui 2015]. Il existe plusieurs plans de criblages, nous en citerons les principaux :

a- Plan factoriel complet

Les plans factoriels ont été développés par les travaux de R.A. Fischer [Goupy 1990]. Ce sont les plus utilisés car ils sont les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont basés sur le fait que chaque facteur est fixé à deux niveaux, un niveau bas noté (-1) et un niveau haut noté (+1). Le nombre d'essais N à accomplir est donné par la relation :

$$y = X^k \quad (\text{Eq. II.2})$$

Où : k nombre de facteurs à X niveaux.

L'étude par ce type de plans permet d'étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Le modèle mathématique correspondant aux plans factoriels complets est un polynôme du premier degré.

Parmi les nombreux avantages des plans factoriels complets, nous citons les points suivants:

- Les plans factoriels complets sont faciles à construire. Comme chaque facteur ne peut prendre que deux niveaux, les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreur sont minimisés.
- Le calcul des effets et des interactions est très simple et ne demande pas d'outils informatiques évolués.
- En les employant, l'expérimentateur est sûr d'avoir la procédure expérimentale optimale puisque ces plans sont basés sur des matrices d'Hadamard et il a été démontré que l'on ne pouvait pas faire mieux.
- L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques.
- La modélisation mathématique est immédiate.
- Les résultats obtenus avec un premier plan peuvent être, utilisés en partie ou en totalité soit, pour explorer une autre zone du domaine expérimental soit, pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé.

Le seul inconvénient de ces plans est le nombre important d'essais à effectuer.

b- Les plans factoriels fractionnaires

Contrairement aux plans factoriels complets, la construction de ces plans fractionnaires repose sur la confusion de certaines interactions jugées insignifiantes avec les facteurs significatifs [Wahdam.2006]. Les plans factoriels fractionnaires sont exprimés par la relation :

$$N= 2^{p-q} \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où:

- N représente le nombre total d'essais
- p représente le nombre de facteurs étudiés
- q est le nombre de colonnes de coupure du plan.

Les avantages des plans factoriels fractionnaires sont les mêmes que ceux des plans factoriels complets. Mais, en plus ils permettent de réaliser des plans factoriels a k facteurs avec moins de 2^k essais [Vivier 2002].

En face de ces avantages, il faut noter que l'expérimentateur doit faire un effort pour apprendre à maîtriser l'emploi des plans factoriels fractionnaires ainsi que leur complexe interprétation. La modélisation mathématique pratique que l'on déduit des résultats n'est qu'une première approximation du modèle physique réel. Il faut passer à des plans contenant un plus grand nombre de niveaux par facteurs pour obtenir des modèles du second degré. Mais nous verrons que les essais effectués pour un plan factoriel fractionnaire ne sont pas perdus et qu'il suffit d'ajouter des points bien choisis pour passer à un modèle du second degré [Goupy 1990].

II.2.5.2. Plans de surfaces de réponse

Dans ce type de plans, les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Le but étant de déterminer comment la réponse varie. Cependant, il existe deux principaux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses [Karam 2004]:

a- Les plans Plackett et Burman

Les plans plackett et burman (PB) quelques fois dits plans de criblage ou matrices d'Hadamard sont utilisés pour sélectionner les facteurs les plus influents sur une réponse Y. Ils attribuent deux niveaux à chaque facteur et négligent toutes les interactions entre facteurs devant les effets principaux. Leurs plans se présentent sous forme de matrices carrées orthogonales contenant uniquement des +1 et des -1.

Ils utilisent comme modèle mathématique des polynômes du premier degré sans interaction dont l'interprétation est analogue à celle des plans factoriels fractionnaires.

Les principaux avantages des PB peuvent être résumés dans les points suivants :

- Ils sont particulièrement économiques pour détecter les effets principaux.
- Si le nombre d'essais est une puissance de 2, le plan est équivalent à un plan factoriel fractionnaire où le nombre de facteurs m , est égal au nombre d'expériences moins un (8 essais pour 7 facteurs par exemple).
- Ils sont orthogonaux, permettant ainsi d'estimer les paramètres du modèle avec une précision optimale.
- Ce sont des plans saturés, car ils comportent autant d'essais que de coefficients (correspondant aux effets principaux) à déterminer dans le modèle mathématique et sont de résolution III.
- Ils permettent d'étudier les interactions de 2 facteurs si le nombre d'essais n'est pas une puissance de deux sans étudier les interactions qui sont confondues avec les facteurs simples. Toutefois, ces plans présentent l'inconvénient d'utilisation de 2 niveaux uniquement, et ne peuvent donc pas étudier les effets non linéaires.
- Les propriétés des plans PB sont basées sur celles des matrices d'Hadamard, cela contraint toutefois l'expérimentateur à un nombre d'essais n qui est un multiple de 4.

b- Plan central composite

Le plan composite centré (CCD : central composite design) est le plan de surface de réponse le plus utilisé pour la modélisation du second ordre. Il est aussi nommé plan Box-Wilson et consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [Yahiaoui 2015], avec un nombre raisonnable d'expériences, N , donné par la relation :

$$N = 2^k + 2K + N_0 \quad (\text{Eq. II.4})$$

Avec :

- 2^k : essais d'un plan factoriel complet,
- $2K$: essais en étoile situés à une distance $\pm\alpha$ du centre du domaine. Ces points contribuent à l'évaluation des termes quadratiques du modèle polynomial [Khoder 2011].
- N_0 : Répétition des essais au centre du domaine, utilisé afin de vérifier la reproductibilité des essais ainsi que l'erreur expérimentale.

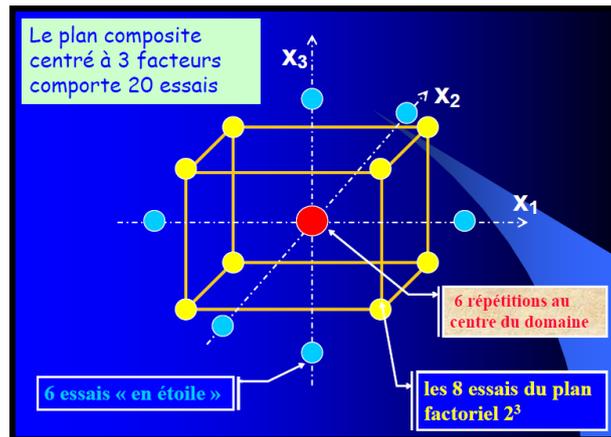


Figure II.6 : Présentation des points expérimentaux du plan CCD à 3 facteurs.

Ces plans se divisent en différentes classes :

- Si les points en étoile sont sur les faces du cube (ou hyper cube), ($\alpha = \pm 1$), le plan est dit plan composite à faces centrées.
- Si les points en étoile sont à l'extérieur du domaine cubique ($\alpha > 1$), le plan est composite centré extérieur (CCE).
- Si les points en étoile sont à l'intérieur du domaine cubique ($\alpha < 1$), le plan est composite centré intérieur (CCI).

Dans ces plans, chaque facteur prends 5 niveaux (+1, 0, -1, + α , - α), ce qui permet de bien évaluer le phénomène étudié et de bien se rapprocher de l'optimal. Ces plans ont aussi l'avantage d'interpréter les réponses étudiées avec des modèles du second degré, ils sont faciles à employer, car ils sont construits en ajoutant des points de mesures à un plan factoriel complet. De plus, ils permettent la modélisation d'une variable de réponse avec courbure en ajoutant des points centraux et axiaux à un plan factoriel précédemment exécuté.

Cependant, le CCD présente quelques inconvénients : (i) Le CCD reste intéressant tant que le nombre de facteurs est petit, mais dès que le nombre de facteurs augmente le nombre d'expériences augmente rapidement et devient inenvisageable. (ii) Il nécessite 5 niveaux par facteur qui sont parfois difficile à réaliser matériellement. (iii) Une attention particulière doit être faite dans le choix du domaine expérimental, de telle sorte que tous les points soient réalisables [Faucher 2006].

II.3. Techniques de caractérisation des couches minces

II.3.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par une longueur d'onde voisine de 0.1 nm. En cristallographie, la technique de diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale non destructive, qui permet d'identifier les phases cristallines formées lors de l'élaboration d'un matériau.

Son principe est décrit par la loi de diffraction de Bragg (Eq. II.5), selon laquelle un faisceau de rayons X arrive parallèlement à la surface de l'échantillon sous un angle de diffraction de Bragg θ . Ce faisceau diffracté est réfléchi ensuite sous le même angle par chacune des familles des plans réticulaires (hkl), conduisant à la production d'un signal. Ce signal est collecté par le détecteur et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles de diffraction bien spécifiques (Figure II.b).

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. II.5})$$

Où:

- d est la distance interréticulaire de deux plans parallèles consécutifs appartenant à la même famille {hkl},
- θ est l'angle de diffraction,
- n est l'ordre de diffraction (nombre entier),
- λ est la longueur d'onde du faisceau diffracté.

Une fois que le spectre est obtenu, les pics de diffraction peuvent être identifiés en comparant avec les fiches des composés référencés dans la base de données, sous forme de PDF - Powder Diffraction File (anciennement JCPDS). Ces fiches listent, pour chaque phase, la distance interréticulaire (calculée à partir de la position 2θ par la loi de Bragg) et l'intensité relative de chaque pic par rapport au pic le plus intense. La taille des cristallites, D , peut être calculée simplement à partir de la relation de Sherrer (Eq. II.6) suivante :

$$D = \frac{0.94 \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. II. 6})$$

Avec :

- λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté
- β est la largeur à mi hauteur du pic
- θ : est l'angle de diffraction

Cette formule est aisée à appliquer mais on ne tient pas compte des contraintes internes du matériau, et donc de l'évolution de la largeur intégrale en fonction de l'angle de diffraction.

Le tableau II.3 récapitule les différentes informations qui peuvent être tirés d'un diffractogramme. Dans notre travail nous avons utilisé un diffractomètre de type D8 Brucker, de l'IPCMS muni d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu-K\alpha}=1.54\text{\AA}$).

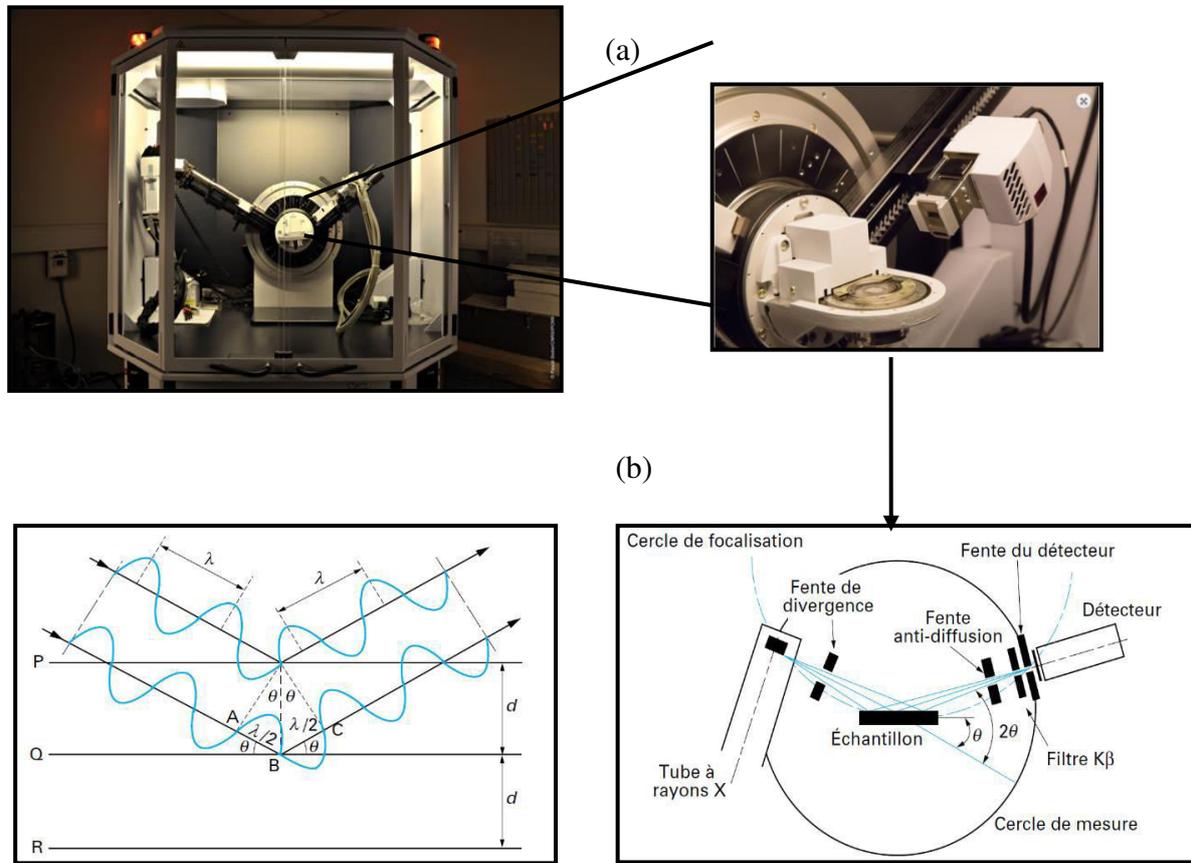


Figure II.7 : (a) : Diffractomètre Bruker D8 (IPCMS), (b): représentation de la Loi de Bragg.

Tableau II.3: différentes informations qui peuvent être tirées d'un diffractogramme. [Tlili 2010]

Paramètres de diffraction	Indications
Position des pics de diffraction (2θ)	-Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique -Composition d'une solution solide -Transformation ordre-désordre
Variation de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$)	-Contrainte résiduelles
Variation de l'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	-Texture cristallographique (orientations privilégiées du cristal) -Mesure de l'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction (étroit/large)	-Taille des cristallites -Microdéformations (taux d'écroutissage)

II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation morphologique [Ammouchi 2015], non destructive, qui permet d'obtenir des images de surfaces de tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission ($\times 500.000$ ou plus). Il permet aussi, de déterminer la taille et la forme des particules élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Son principe consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon. En réponse, l'échantillon renvoie plusieurs rayonnement spécifiques qui sont détectés et analysés.

Dans notre étude, les observations par MEB des échantillons ont été effectuées à l'IPCMS, à l'aide d'un appareil de type « ZEISS ». Les images ainsi obtenues présentent 3 signaux :

- LENTZ : donne des informations sur la morphologie de la surface,
- SE2 : donne des informations sur les reliefs des dépôts,
- BSD : détermine la composition de la surface.

II.3.3. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX)

L'EDX (Energy Dispersive Spectroscopy) couplée au MEB est une technique d'analyse quantitative et qualitative non destructive. Elle permet de mesurer les proportions massiques et atomiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon, par la détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Son principe consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). 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'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

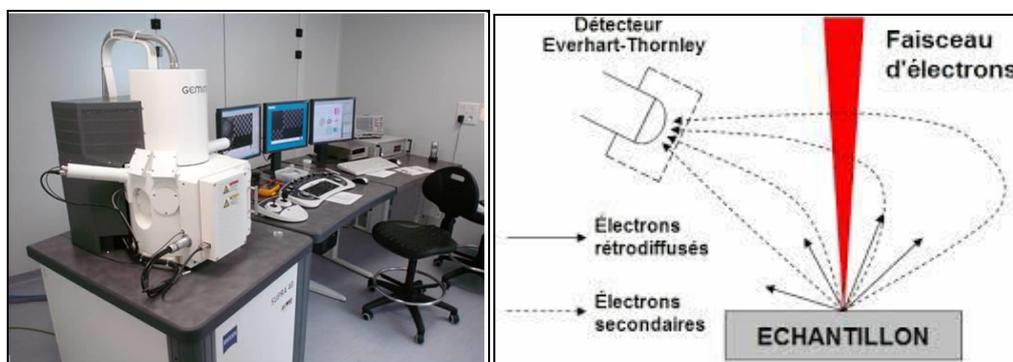


Figure II.8 : Photographie du microscope électronique à balayage (IPCMS).

II.3.4. Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS)

La spectroscopie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire, qualitative et/ou quantitative, qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Son principe consiste à porter l'échantillon à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

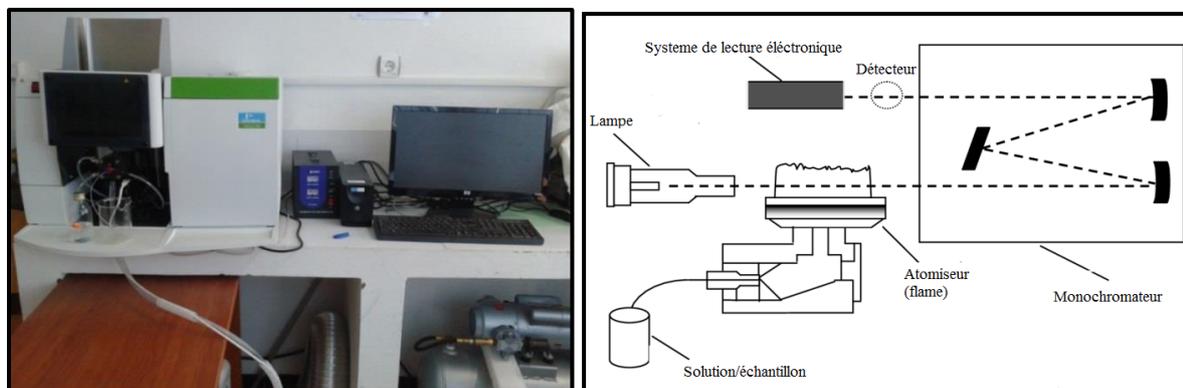


Figure II.9 : Spectromètre d'absorption atomique (LAIGM)

Son principe est basé sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes de l'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

Pour l'étude de la composition de certains échantillons, nous avons opté à une dissolution des dépôts dans l'acide nitrique (HNO_3). Le concentré obtenu a été ensuite dilué avec de l'eau distillée.

II.3.5. Magnéto-métrie à gradient de champ alternatif (AGFM)

a) Description de la technique

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un magnéto-mètre à gradient de champ alternatif (AGFM, type Micro Mag de l'IPCMS) à température ambiante. Il est caractérisé par sa grande sensibilité de mesure des moments magnétiques 10^{-11} A.m^2 (10^{-8} uem) et sa rapidité de mesure (un cycle peut être obtenu en quelques dizaines de secondes [Prejbeanu 2001]). Le magnéto-mètre est constitué des éléments suivants ;

- Un électroaimant qui permet de fournir un champ magnétique.
- Un système de bobine permet de produire un gradient de champ alternatif

- Un élément piézoélectrique solidaire par une tige.

Son principe de mesure consiste à faire osciller l'échantillon magnétique avec une amplitude et une fréquence dans un système de détection constitué par des bobines (Figure II.10). L'échantillon magnétique est soumis à la fois au champ magnétique créé par l'électroaimant et au gradient de champ alternatif fourni par le système de bobinage. La force magnétique générée par le champ alternatif sur l'échantillon provoque une oscillation d'une tige dans laquelle l'échantillon est installé à son extrémité. L'amplitude de l'oscillation est proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon et à la valeur du gradient de champ. La vibration périodique de la tige déforme l'élément piézo-électrique solidaire, ce qui induit une tension de sortie proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon. La mesure s'effectue en détection synchrone à la fréquence d'excitation des bobines de Helmholtz. Le champ magnétique peut être appliqué soit parallèlement soit perpendiculairement au plan de l'échantillon [Mentar 2013].

Son inconvénient est d'être très sensible aux variations thermiques et de n'accepter que des échantillons de faible masse totale et de taille approximative de $3 \times 3 \text{ mm}^2$.

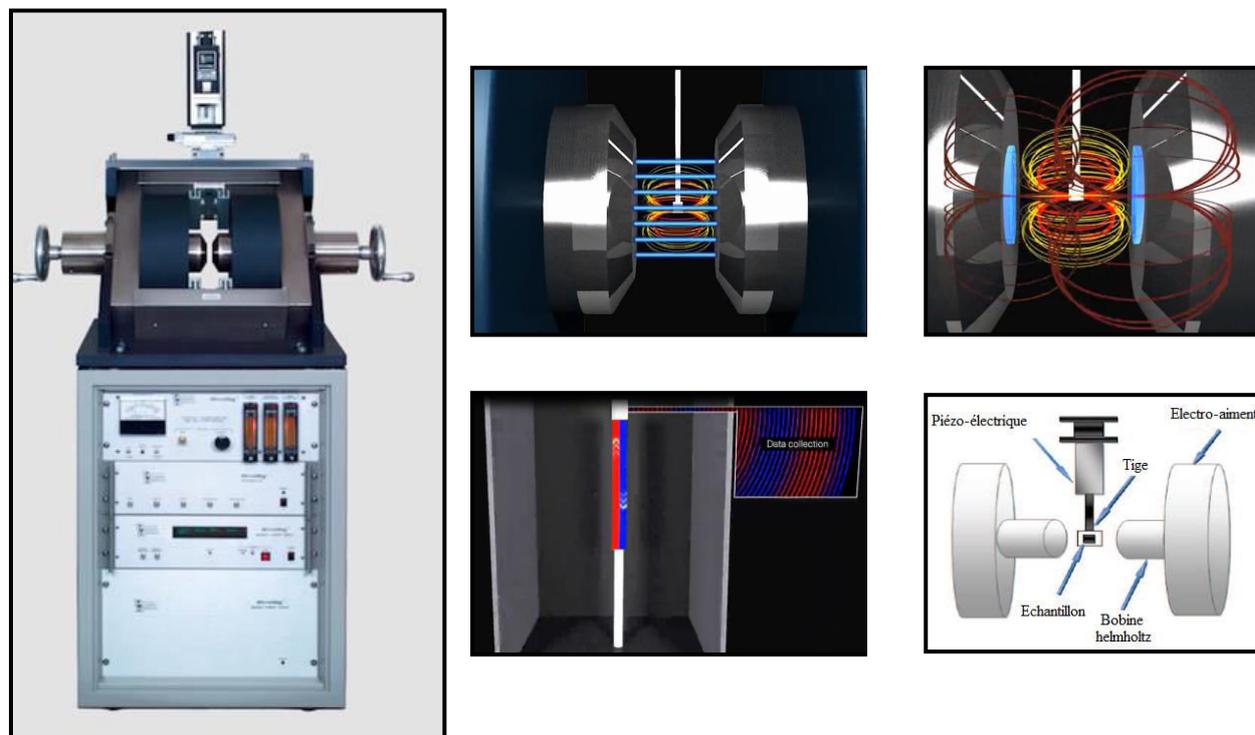


Figure II.10: Magnétomètre à gradient de champs alternatif (IPCMS).

Dans notre étude nous avons appliqué un champ magnétique extérieur parallèle au plan de la couche, pour un enregistrement donné, car le champ perpendiculaire présente un axe de

difficile aimantation (hard axis) c'est-à-dire que l'aimantation n'atteint pas la saturation en dépit de l'application d'un champ magnétique extérieur énorme (jusqu'à 18000 Oe). Lors de la mesure nous avons aussi opté à une élimination de la composante diamagnétique due au substrat qui peut causer une perturbation dans les mesures [Melloul 2019].

b- Mesure du paramètre aimantation à saturation M_s :

L'aimantation est créée par le mouvement des domaines et la rotation des spins, elle s'exprime en (u.e.m/cm³). Dans notre étude, les résultats de l'aimantation à saturation par AGFM ne sont pas directement donnés à partir des cycles d'hystérésis car ces cycles présentent la variation du moment magnétique M en fonction du champ magnétique H . Nous avons alors, calculé l'aimantation à saturation M_s , en divisant la valeur du moment magnétique (M) par le volume de l'échantillon (V), ce dernier étant le produit de l'épaisseur de la couche mince, mesurée à l'aide des mesures des coupes transversales par la surface de celle-ci. Les résultats obtenus donnent l'aimantation à saturation M_s exprimée en (u.e.m/cm³).

II.3.6. Micro-dureté Vickers

La micro dureté est un test rapide qui permet de mettre en évidence le comportement mécanique des matériaux et d'apporter des informations sur la répartition des tensions internes et des précipités en présence.

Le principe de l'essai de dureté consiste à appliquer un indenteur de forme connue (bille, cône ou pyramide) à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge d'indentation « P », l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastique et plastique dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle persiste. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte résiduelle est grande. La relation générale utilisée pour calculer la dureté Vickers HV est définie par la relation [Hamza 2016]:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2.P.\sin 68^\circ}{d^2} \quad (\text{Eq. II.7})$$

Avec : $d = (d_1 + d_2)/2$

Où:

P : La charge appliquée au pénétrateur (Kg),

S : Surface de l'empreinte,

d : La diagonale moyenne de l'empreinte (mm).

Dans notre étude nous avons utilisé un microduromètre modèle DM2-D390 (laboratoire de mécanique, Université de Guelma), dont la gamme des forces utilisables est de (5 à 100 kg) ces valeurs sont généralement applicable pour toutes les dimensions d'échantillons. Le pénétrateur est appliqué pendant une durée de 15 s à la surface du matériau. L'empreinte formée sur la surface permet de déterminer la diagonale moyenne.

Dans notre travail, cinq mesures de micro-dureté par échantillon ont été réalisées afin de pouvoir évaluer la reproductibilité des mesures. Les valeurs extrêmes sont ensuite éliminées et une moyenne de dureté sur les valeurs est calculée.

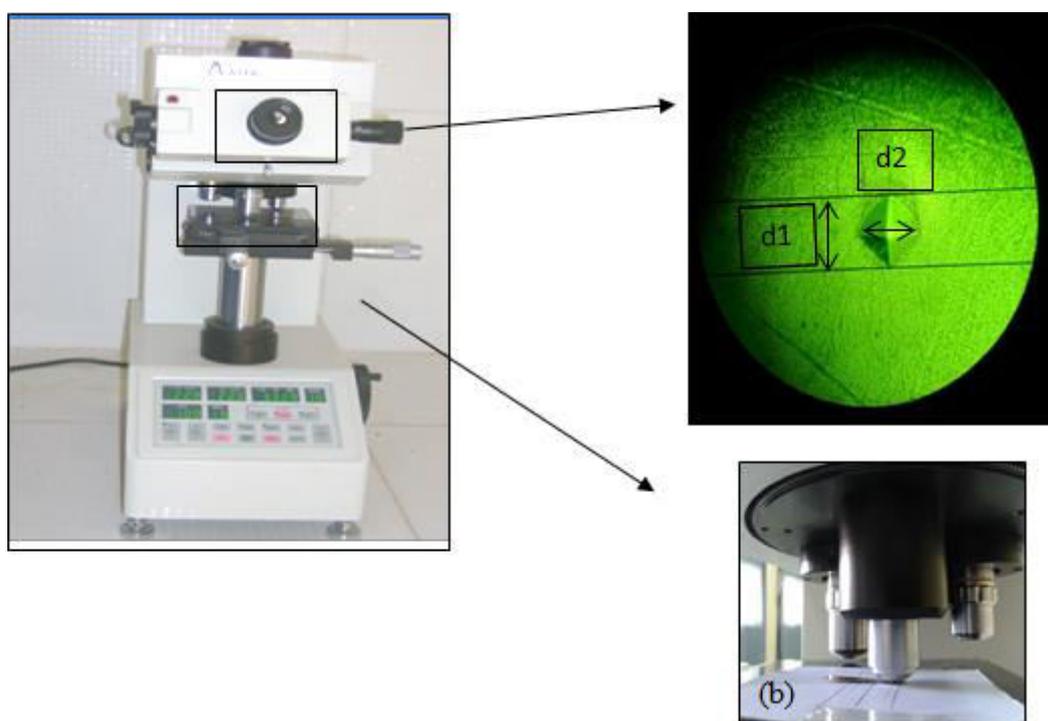


Figure II.11: Microduromètres : (a) indenteur vikers, (b) empreinte laissée

II.3.7. Technique de recuit

Afin d'améliorer les propriétés des dépôts obtenus, nous avons eu recours à un traitement thermique sous azote. Le recuit de nos échantillons a été réalisé à l'aide d'un dispositif qui se compose d'une pompe d'azote utilisée afin d'éviter l'oxydation des dépôts, d'un four tubulaire et d'un thermocouple. L'échantillon à recuire est placé dans un tube dans lequel se trouve également un thermocouple. Le tube contenant l'échantillon est ensuite introduit dans le four à la bonne température de recuit, contrôlée grâce à un thermocouple.

Conclusion du chapitre:

Dans ce chapitre nous avons présenté le matériel utilisé pour l'élaboration des couches mince par la méthode d'électrodéposition. Un aperçu sur les notions de base nécessaire à la compréhension de l'étude effectué en suivant méthodologie des plans d'expérience a été exposé. Nous avons également, présenté le matériel et les techniques expérimentales utilisés pour caractériser les différents dépôts élaborées.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons exposer les résultats des caractérisations obtenus.

CHAPITRE III

Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la structure cristalline et la micro-dureté des couches minces Ni-Fe élaborées par électrodéposition

Dans ce chapitre, notre étude porte essentiellement sur l'évolution de la micro-dureté des couches minces Ni-Fe en fonction des paramètres opératoires: le rapport molaire (Fe/Ni), la densité de courant (I), le pH de la solution (pH), le temps de déposition (t) et la vitesse d'agitation en utilisant la méthodologie des plans fractionnaires à 2^{5-1} essais. Cette étude sera principalement effectuée en trois étapes: (i) dans la première étape, le nombre et les niveaux des paramètres à tester sont choisis, un modèle polynomial sera également proposé et sa validité sera discutée. (ii) La deuxième étape est basée sur l'utilisation des graphes des effets des facteurs et leurs interactions sur les performances du procédé. (iii) La troisième étape porte sur l'optimisation et l'identification des interactions grâce aux graphes de surface de réponses. Enfin, une caractérisation structurale et morphologique du résultat optimum sera discutée.

III.1. Déterminations des facteurs et choix du domaine expérimental

III.1.1. Choix des facteurs et des réponses

Le tableau III.1 regroupe les différents facteurs ainsi que leurs niveaux. En se basant sur une étude préliminaire, le facteur température a été fixé à une valeur constante égale à 60°C.

Tableau III.1 : Facteurs étudiés et leurs niveaux

Variables codées	Facteurs	Niveaux	
		(-1)	(+1)
X ₁	Fe/Ni	0.2	0.4
X ₂	I(mA/cm ²)	30	60
X ₃	pH	2	3.5
X ₄	t(min)	20	40
X ₅	Agitation(tr/min)	0	500

Où : X_i représente les variables codées.

III.1.2. Choix du plan

Le plan fractionnaire permet de réduire le nombre d'essais d'une manière intelligente pour pouvoir exploiter les expériences, il permet d'identifier les facteurs les plus influents sur la réponse. L'idée clef est que les effets principaux ont plus de chance d'être plus importants que les interactions doubles et que les interactions doubles ont plus de chance d'être plus importantes que les interactions triples, etc...

III. 1.3. Construction de la matrice et réalisation des essais

Le tableau III.2 représente la matrice du plan FFD ainsi que les résultats expérimentaux de la micro-dureté (Hv) des dépôts obtenus et le pourcentage massique du Fer dans ces dépôts (wt.% Fe).

Tableau III.2: Matrice des essais et les résultats obtenus d'après le plan FFD.

Essai N°	Valeurs codées					Valeurs réelles					Hv	Fe (wt%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Fe/Ni	I	pH	t	Agitation		
1	+1	-1	-1	+1	+1	0,4	30	2	40	500	358,4	27,8
2	-1	+1	+1	+1	-1	0,2	60	3,5	40	0	561,93	41,11
3	+1	+1	-1	-1	+1	0,4	60	2	20	500	120,13	24,34
4	-1	-1	+1	-1	-1	0,2	30	3,5	20	0	107,86	25,03
5	+1	-1	-1	-1	-1	0,4	30	2	20	0	98,56	53,6
6	-1	+1	+1	-1	+1	0,2	60	3,5	20	500	233,4	52,01
7	-1	-1	-1	+1	-1	0,2	30	2	40	0	308	37,84
8	+1	+1	+1	-1	-1	0,4	60	3,5	20	0	323,16	76
9	-1	-1	+1	+1	+1	0,2	30	3,5	40	500	651,86	55,88
10	+1	-1	+1	-1	+1	0,4	30	3,5	20	500	388,7	69,72
11	+1	-1	+1	+1	-1	0,4	30	3,5	40	0	142,56	40,97
12	-1	+1	-1	+1	+1	0,2	60	2	40	500	143,36	69,23
13	-1	-1	-1	-1	+1	0,2	30	2	20	500	89,2	9,31
14	+1	+1	-1	+1	-1	0,4	60	2	40	0	559,13	45,78
15	-1	+1	-1	-1	-1	0,2	60	2	20	0	285,03	41,118
16	+1	+1	+1	+1	+1	0,4	60	3,5	40	500	447	81,89

III.2. Caractérisations des couches minces Ni-Fe

III.2.1. Analyse chimique des couches minces Ni-Fe

Les résultats de la composition chimique des différentes couches minces Ni-Fe préparées en utilisant différentes conditions opératoires sont reportés dans le tableau III.3. Il est observé que la composition chimique des couches Ni-Fe est fortement influencée par les conditions d'élaboration. Ainsi, en se basant sur les résultats obtenus, les couches minces Ni-Fe préparées sous différentes conditions peuvent être classées en deux grandes catégories : (i) les couches « Ni-Fe permalloy » dont la concentration en Ni est comprise entre 50 at.% et 80

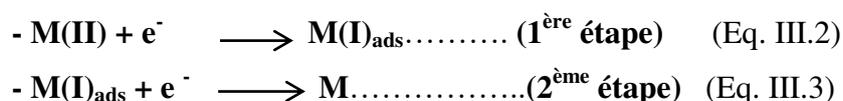
at.% et (ii) les couches « Ni-Fe Invar » avec une concentration en Ni variant entre 30 at.%-40 at.% de Ni [Jing 2016].

Dans ce tableau nous avons également présenté les résultats du coefficient de codéposition anormale (ACR) calculé en utilisant l'équation suivante :

$$ACR = \frac{\frac{Fe}{Ni} \text{ rapport molaire dans le dépôt}}{\frac{Fe}{Ni} \text{ rapport molaire dans l'électrolyte}} \quad (\text{Eq. III. 1})$$

L'ensemble de ces résultats montre que les échantillons élaborés présentent un coefficient ACR supérieur à 1 indiquant que le comportement de déposition est anormal, à l'exception des échantillons 1, 3 et 13 qui ont une valeur d'ACR inférieure à 1.

Le mécanisme de déposition des couches minces Ni-Fe peut être décrit, selon *Matlosz [Chaudhari 2018]*, par deux étapes consécutives résumées par les équations chimiques suivantes:



- **M** : symbolise le métal à déposer (Fe, Ni)
- La première étape correspond à la réduction des ions M(II) c.-à-d. les ions Fe²⁺ ou Ni²⁺ ainsi que la formation et l'adsorption des espèces intermédiaires de M(I)_{ads}, c.-à-d. (Fe⁺)_{ads} ou (Ni⁺)_{ads} respectivement, sur la surface de l'électrode.
- La deuxième étape consiste à la réduction des espèces intermédiaires M(I)_{ads}((Fe⁺)_{ads} et (Ni⁺)_{ads}) en métal M (Fe et Ni). Dans cette étape la vitesse de réduction des ions Fe⁺ est plus importante que celle des ions Ni⁺, ceci conduit à la formation de zones couvertes par les ions Fe⁺ plus que celles couvertes par des ions Ni⁺. Par conséquent, la réduction des ions Ni⁺ se trouve empêchée en raison de la couverture de la surface de l'électrode par des ions Fe⁺ entraînant ainsi une co-déposition anormale où le métal le moins noble qui est le Fe se dépose de façon privilégiée, et conduit par conséquent à un dépôt riche en Fe [Chaudhari 2018].

Les ions métalliques Fe⁺ et Ni⁺ formés se déchargent en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode et forment des atomes métalliques de Fe et de Ni qui vont diffuser par la

suite vers des sites plus stables à la surface de la cathode pour s'intégrer à son réseau cristallin et former celui de la couche déposée.

Au cours du processus d'électrodéposition du système Ni-Fe, en plus de la réduction des ions métalliques sur la surface de l'électrode, on assiste simultanément à la réduction des ions hydrogène, qui affecte les propriétés des dépôts obtenus et dépend des conditions d'élaboration utilisées. Cette réaction est résumée par les réactions chimiques ci-dessous :

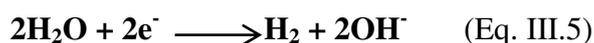
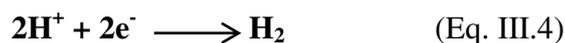


Tableau III.3: Composition chimique et coefficient ACR des couches minces Ni-Fe élaborées sous différentes conditions opératoires.

<i>Essai N°</i>	<i>Fe (wt%)</i>	<i>Ni (wt%)</i>	<i>Fe/Ni bain</i>	<i>Fe/Ni dep</i>	<i>ACR</i>
1	27,8	72,2	0,39	0,38	*0,98
3	24,34	75,66	0,39	0,32	*0,82
4	25,03	74,97	0,195	0,33	1,71
7	37,84	62,16	0,19	0,60	3,12
2	41,11	58,89	0,19	0,69	3,57
11	40,97	59,03	0,39	0,69	1,77
14	45,78	54,22	0,39	0,84	2,16
15	41,118	58,88	0,19	0,69	3,57
5	53,6	46,4	0,39	1,15	2,96
6	52,01	47,99	0,19	1,08	5,55
9	55,88	44,12	0,19	1,26	6,49
10	69,72	30,28	0,39	2,30	5,90
12	69,23	30,77	0,19	2,24	11,53
13	9,31	90,69	0,195	0,10	*0,52
8	76	24	0,39	3,16	8,11
16	81,89	18,11	0,390	4,52	11,58

III. 2. 2. Caractérisation structurale

III.2.2.1. Effet du rapport molaire Fe/Ni

Les changements de la structure cristalline des couches minces Ni-Fe élaborées sous différentes conditions opératoires ont été suivis par DRX, les diffractogrammes ainsi obtenus sont présentés sur la figure III.1. Pour les faibles valeurs du rapport molaire Fe/Ni (Fe/Ni = 0.2) correspondant à une concentration en Fe de l'ordre de 53 at.%, les diffractogrammes de DRX correspondants révèlent la formation de la phase intermétallique Ni₃Fe de structure (cfc) et

d'une phase FeNi riche en Fe de structure (cc). Lorsque le rapport molaire Fe/Ni augmente à la valeur (Fe/Ni = 0.4), il est remarqué que la concentration en Fe dans le dépôt atteint une valeur de l'ordre de 76 at.% conduisant à l'apparition des pics caractéristiques de la phase Fe_{0.71}Ni_{0.28} en plus du pic du substrat de cuivre. Les pics caractéristiques de la phase intermétallique Ni₃Fe ainsi que ceux de la phase FeNi, observés à (Fe/Ni = 0.2), ont complètement disparu.

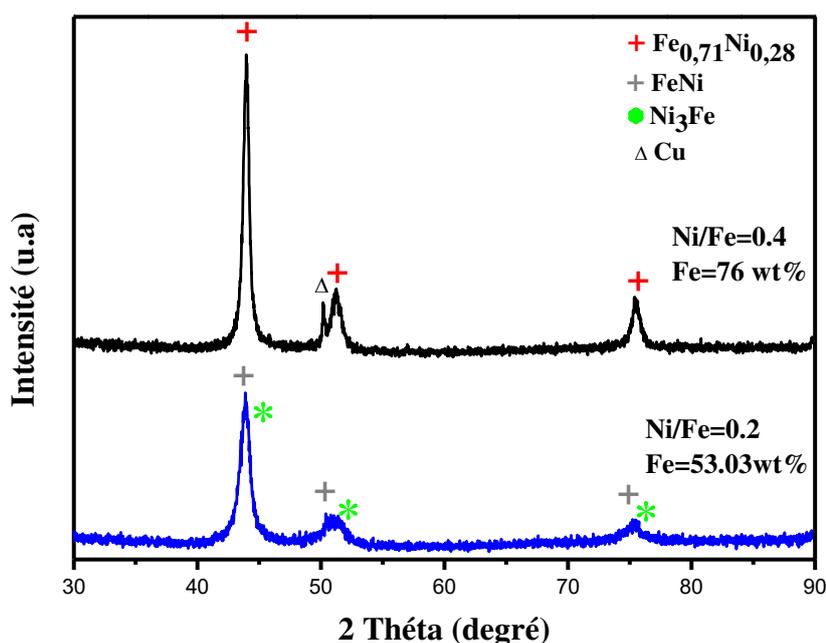


Figure III.1 : Évolution des diffractogrammes des couches minces Ni-Fe en fonction du rapport (Fe/Ni), tout en fixant les autres paramètres à: $I=60\text{mA/cm}^2$, $pH=3.5$, $t=20\text{min}$.

III.2.2.2. Effet de la densité de courant

L'effet de la densité de courant ($I = 30, 60 \text{ mA/cm}^2$) sur le comportement structural des dépôts Ni-Fe est illustré sur la figure III.2. Pour les faibles densités de courant ($I = 30 \text{ mA/cm}^2$), l'analyse des diffractogrammes des dépôts Fe-Ni montre la présence des pics caractéristiques du Cu liés au substrat et ceux de la phase intermétallique Ni₃Fe (cfc). Toutefois, pour la forte densité de courant, $I=60 \text{ mA/cm}^2$, nous avons observé la présence d'un pic supplémentaire liée à la formation de la phase Fe_{0.71}Ni_{0.28} de structure (cc) en plus de la phase Ni₃Fe de structure (cfc).

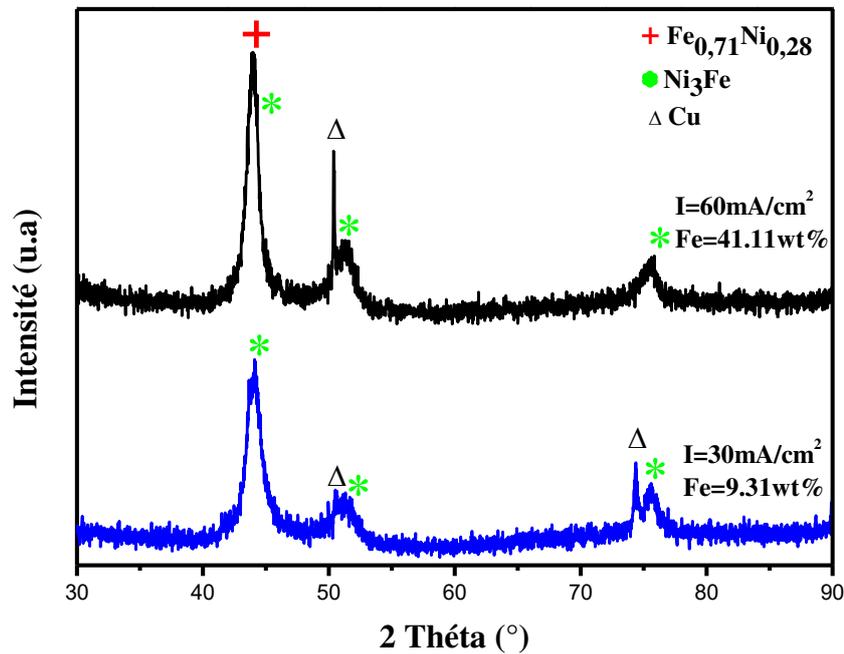


Figure III.2 : Évolution des diffractogrammes de rayons X des couches de Ni-Fe en fonction du de la densité de courant, tout en fixant les autres paramètres à: $Fe/Ni=0.2$, $pH=2$, $t=20min$.

III.2.2.3. Effet du pH de la solution

La figure III.3 montre les diffractogrammes des dépôts Ni-Fe préparés en utilisant des solutions à deux valeurs différentes du pH ($pH=2$ et $pH=3.5$). Il est observé qu'à $pH=2$, les diffractogrammes des dépôts Ni-Fe révèlent la présence des pics caractéristiques de la phase intermétallique Ni_3Fe de structure (cfc) et ceux du Cu lié au substrat. A $pH=3.5$, nous avons observé la disparition des pics relatifs à la phase intermétallique Ni_3Fe et la formation de la phase cubique $Fe_{0,44}Ni_{0,55}$.

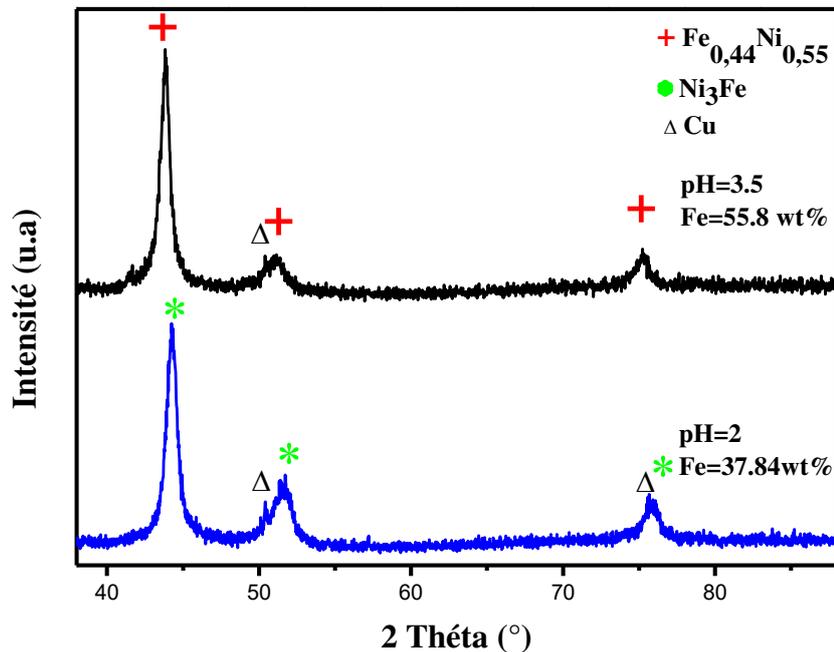


Figure III.3: Évolution des diffractogrammes de rayons X des couches de Ni-Fe en fonction du pH de solution, tout en fixant les autres paramètres à : Fe/Ni=0.2, I=30mA/cm², t=20min.

III.2.2.4. Effet du temps de déposition

L'effet du temps de déposition sur la structure cristalline des dépôts Fe-Ni a été également étudié. Le diagramme de diffraction du dépôt obtenu à faible temps de déposition, (t = 20 min), représenté sur la figure III.4, montre la présence des pics d'une phase Fe_{0,71}Ni_{0,28} de structure (cc) ainsi que ceux du Cu lié au substrat. Lorsque le temps de déposition augmente à t = 40 min, nous avons constaté l'apparition des pics de la phase intermétallique Ni₃Fe de structure (cfc) (fig III.4) en plus du pic relatif à la phase Fe_{0,44}Ni_{0,55}. Le tableau III.4 récapitule les positions des différents pics observés.

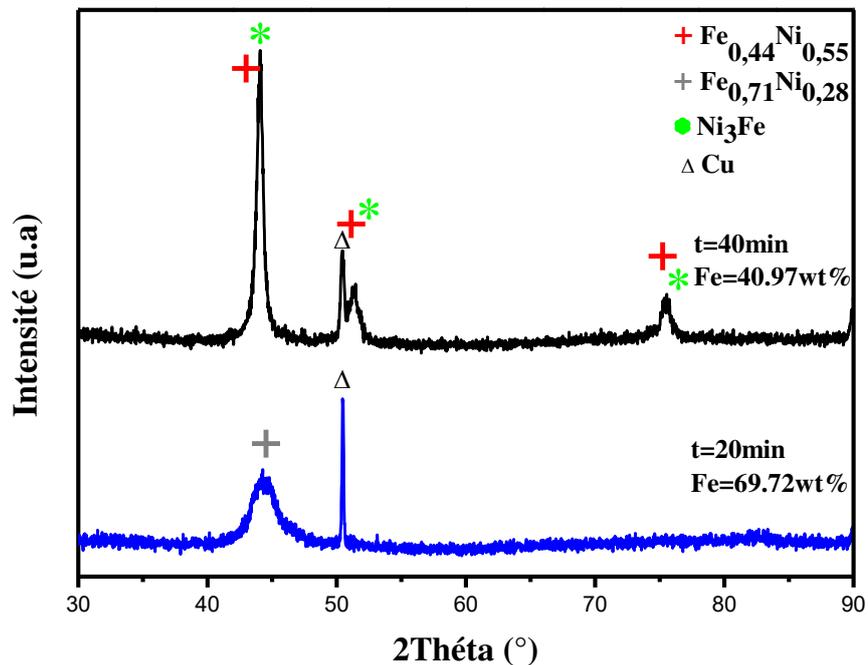


Figure III.4: Évolution des diffractogramme de rayons X des couches de Ni-Fe en fonction du temps de déposition, tout en fixant les autres paramètres à: $Fe/Ni=0.4$, $I=30mA/cm^2$, $pH=3.5$.

Tableau III.4 : Identification des phases obtenues suivant leurs distance interreticulaire « d ».

Phase/ Conditions	<i>d</i> -Ni ₃ Fe (JCPDS :04-004-6754)			<i>d</i> -NiFe Fe _{0,44} Ni _{0,55} : 04-003-2425 <i>d</i> -FeNi: 04-008-82-65 <i>d</i> -Fe _{0,71} Ni _{0,28} : 04-008-8477			<i>d</i> -Cu JCPDS :00-004-0836	
	2,05	1,77	1,25	2,06	1,78	1,26	1,8	1,27
$Fe/Ni=0,2$	2,05	1,77	1,25	2,06	1,78	1,26	1,8	1,27
$Fe/Ni=0,4$	-	-	-	2,06	1,79	1,26	1,8	-
$I=30 (mA/cm^2)$	2,05	1,77	-	-	-	-	1,8	1,27
$I=60 (mA/cm^2)$	2,05	1,77	1,25	2,06	-	-	1,8	-
$pH=2$	2,05	1,77	-	-	-	-	1,8	-
$pH=3,5$	-	-	-	2,06	1,78	1,26	1,8	-
$t=20 (min)$	-	-	-	2,06	-	-	1,8	-
$t=40(min)$	2,05	1,77	1,25	2,06	1,78	1,26	1,8	-

Ces changements de la structure cristalline des dépôts Fe-Ni obtenus peuvent être expliqués par la variation de leur teneur en Fe et en Ni dans les dépôts, en relation avec les conditions d'élaboration utilisées. En effet, un dépôt riche en Fe est caractérisé par la formation, selon les conditions opératoires, des différentes phases cristallines de structure cubique centrée notées: $Fe_{0.44}Ni_{0.55}$ (JCPDS :04-003-2425); $FeNi$ (JCPDS :04-008-82-65); $Fe_{0.71}Ni_{0.28}$ (JCPDS:04-008-8477) ; $Fe_{0.56}Ni_{0.44}$ (JCPDS: 04-017-6681).

Par ailleurs, la formation de la phase intermétallique Ni_3Fe de structure (cfc) est observée dans les dépôts riches en Ni. Ces résultats nous ont permis de classer les structures obtenues en fonction de la teneur en Fe dans trois catégories différentes regroupées dans le tableau III.5

Tableau III.5 : composition chimique des dépôts Ni-Fe avec les différentes structures cristallines obtenues.

<i>Structure cristalline des dépôts</i>	<i>Pourcentage massique en Fe dans les dépôts</i>
<i>Cubique à faces centrées(CFC)</i>	<i>~ 9(wt%)-37(wt%)</i>
<i>Cubique centré/ Cubique à faces centrées</i>	<i>~ 40(wt%)-53(wt%)</i>
<i>Cubique centré(CC)</i>	<i>~ 55(wt%)-81(wt%)</i>

III.2.3 Analyse de la taille des cristallites

La figure III.5 représente les valeurs de la taille des cristallites, déterminées par la méthode de Scherrer, pour les dépôts analysés par DRX. D'après les résultats obtenus, nous avons observé que les valeurs de la taille des cristallites suivent trois types de variations différents selon la teneur du Fer et du Nickel dans les dépôts. Ainsi dans la première région (région I, riche en Ni), dans laquelle la structure est cfc, la taille des cristallites est inversement proportionnelle à la teneur des dépôts en Fer. Dans la région intermédiaire où la structure cristalline est mixte (cfc/cc), la taille des cristallites présente une valeur presque constante de l'ordre de 14 (nm). Pour la région III riche en Fer où la structure cristalline est (cc), la taille des cristallites est directement proportionnelle à la teneur des dépôts en Fer. Ce comportement est bien similaire à celui obtenu par MyungN.V [Myung 2001].

Ces variations de la taille des cristallites peuvent être attribuées à la compétition entre les processus de nucléation et croissance des différentes phases en présence. En effet, dans la plupart des travaux, il a été souvent suggéré que l'augmentation de la teneur du Fer dans les dépôts permet l'obtention de la structure (cc) avec des tailles de cristallites faibles [Sanaty

zadeh 2011, Sanaty-Zadeh 2009, Hongqi 2003]. D'après Kurmanaeva *et al.*, il est supposé que la présence de la phase (cc) dans la couche de transition, favorise le processus de nucléation lors de la formation des différentes couches nanocristallines. Par ailleurs, l'augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la teneur en Fer dans les dépôts observées dans la région riche en Fer de structure (cc) (Région III) peut être due à la diminution de la concentration du Nickel d'une part, et d'autre part, à la co-déposition simultanée des ions d'hydrogène à des vitesses de déposition élevées [Ebrahimi 2003]. Ceci conduit à une modification dans l'interface de croissance et facilite ainsi l'augmentation de la taille des cristallites et la formation de grains plus larges.

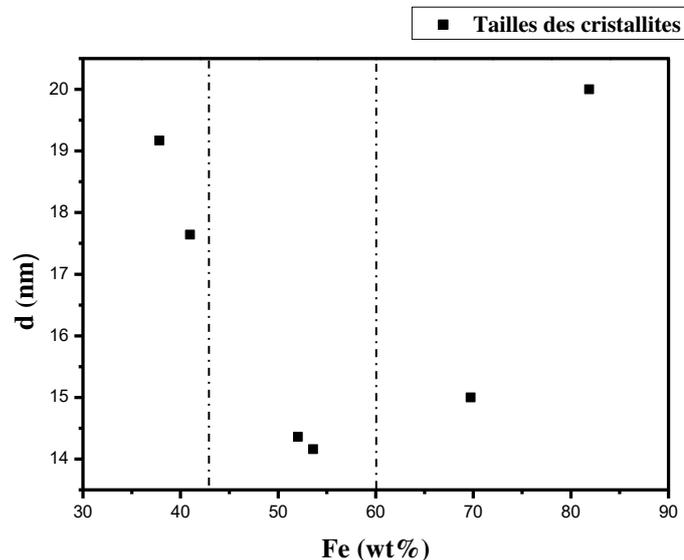


Figure III.5 : Dépendance de la taille des cristallites des dépôts de Ni-Fe électrodéposé et la teneur du Fer.

III.3. Analyse statistique

III.3.1. Analyse de la Variance

L'objectif de l'analyse de la variance est de voir si les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse ou non. Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans les tableaux III.6. Dans ce tableau, nous avons regroupé les valeurs des termes suivants :

- *DDL*: degré de liberté, il représente le nombre de coefficients indépendants que la régression permettra d'estimer [Karam 2004].

- SC : représente la somme des carrés des écarts, utilisé pour estimer le carré de l'écart par rapport à la moyenne. Il est exprimé par l'équation suivante:

$$SC_f = \frac{N}{N_{nf}} \sum_{i=1}^{N_{nf}} (\bar{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{Eq. III. 6})$$

Avec : N_{nf} : niveau de chaque facteur f ,

Y_i : la réponse moyenne observée ou le facteur f prend le niveau $i^{\text{ème}}$.

- F -value : utilisé afin de savoir si l'équation établit bien une relation entre la variation des facteurs de la réponse et de la réponse, ou si c'est dû à un changement aléatoire de la réponse dans le domaine étudié. A noter qu'il faut que la valeur (F -value) soit plus grande pour dire que le modèle apporte de l'information [Karam 2004].
- La probabilité P : indique le niveau de signification des paramètres pour chaque source de variation, elle représente la probabilité d'accepter ou de rejeter l'hypothèse nulle H_0 (H_0 : le modèle ne permet pas de décrire la variation des résultats d'essais). Généralement, un seuil de signification « α » de 0.05 est utilisée, et lorsque α prend des valeurs inférieures à 0.05, l'hypothèse nulle est rejetée et le terme est considéré signifiant.
- ($Cont.$ %): représente la contribution de chaque facteur et interaction, et indique leur degré d'influence sur les résultats. Plus le pourcentage de contribution est grand, plus le facteur a un effet important par rapport aux paramètres étudiés, elle est exprimée par l'équation suivante [Zerti 2018] :

$$Cont. \% = \frac{SC_f}{SC_T} \times 100 \quad (\text{Eq. III. 7})$$

Avec : SC_f : est la somme des carrés des écarts du facteur f ,

SC_T : est la somme des carrés totale.

Le tableau III.6 illustre les résultats de l'analyse de la variance de la micro-dureté des dépôts Ni-Fe. Les résultats obtenus montrent que le temps de déposition, le pH ainsi que la densité de courant présentent un effet signifiant sur la micro-dureté des dépôts Ni-Fe, leurs contributions est respectivement de l'ordre de: 29,04 %, 9,97 % et 3.45 %. On observe aussi que le rapport Fe/Ni ainsi que l'agitation présentent un effet négligeable avec de faibles valeurs de la contribution de l'ordre de 0,04% et 0,02% respectivement. Pour les termes d'interaction, on observe que les combinaisons: Fe/Ni \times I (cont. :1,93%), Fe/Ni \times pH (cont.: 3,96%), Fe/Ni \times t (cont.: 1,73%), Fe/Ni \times agitation (cont.: 1,4%), I \times agitation (cont.:

32,58%), pH × agitation (cont.: 15,78%), ont un effet significatif. Les valeurs de la contribution de chaque terme sont illustrées la figure III.6.

Tableau III.6: Analyse de la variance (ANOVA) pour la micro-dureté

Source	Somme des carrées	ddl	Valeur-F	Prob-P	Cont. %	Remarques
Modèle	501173,52	11	1479,42	< 0.0001	-	signifiant
Fe/Ni	203,0625	1	6,59	0.0621	0,04	Non signifiant
I	17424	1	565,77	< 0.0001	3,45	signifiant
pH	50026,03	1	1624,40	< 0.0001	9,97	signifiant
t	145580,403	1	4727,16	< 0.0001	29,04	signifiant
E-agitation	131,21	1	4,26	0.1079	0,02	Non signifiant
Fe/Ni × I	9721,96	1	315,68	< 0.0001	1,93	signifiant
Fe/Ni × pH	19899,33	1	646,15	< 0.0001	3,96	signifiant
Fe/Ni × t	8701,15	1	282,53	< 0.0001	1,73	signifiant
Fe/Ni × agitation	7048,44	1	228,87	0.0001	1,4	signifiant
I × agitation	163325,09	1	5303,35	< 0.0001	32,58	signifiant
pH × agitation	79112,81	1	2568,88	< 0.0001	15,78	signifiant
Résiduel	123,18	4				

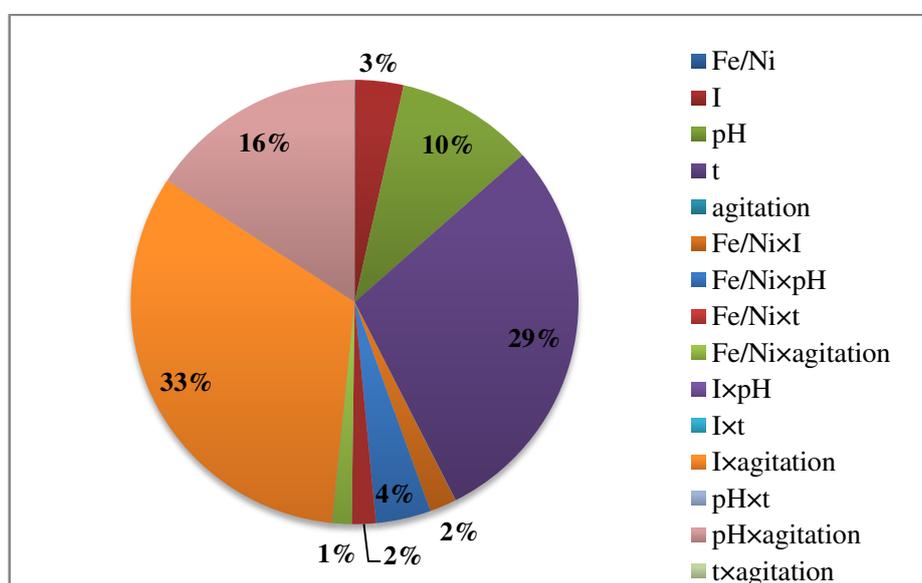


Figure III.6: Contribution des différents facteurs et leurs interactions.

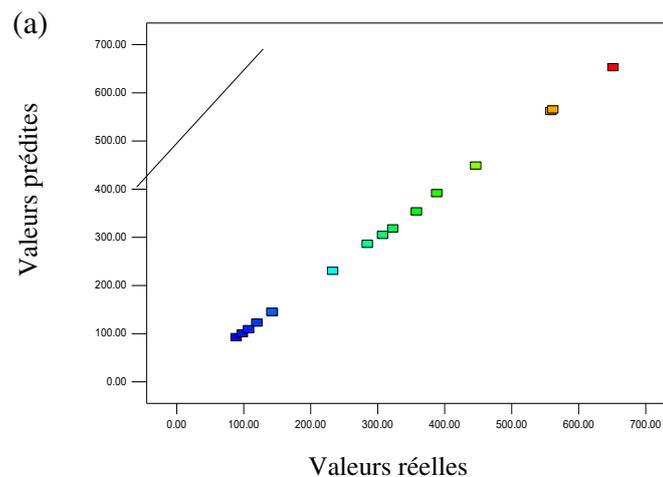
III.3.2. Analyse mathématique

En tenant compte du seuil de signification de 5%, le modèle mathématique global décrivant la micro-dureté (Y) en fonction des paramètres influents ainsi que leurs interactions peut être défini par l'équation suivante :

$$Y = 301,1425 + 3,5625 \times \frac{Fe}{Ni} + 33 \times i + 55,91625 \times pH + 95,3875 \times t + 2,86375 \times agit + 24,65 \times \frac{Fe}{Ni} \times i - 35,26625 \times \frac{Fe}{Ni} \times pH - 23,32 \times \frac{Fe}{Ni} \times t + 20,98875 \times \frac{Fe}{Ni} \times agit - 101,03375 \times i \times agit + 70,3175 \times pH \times agit \quad (\text{Eq.III.8})$$

La valeur du coefficient de détermination, R^2 , pour ce modèle est de l'ordre de $R^2 = 98,98\%$. Cette valeur élevée indique que seulement 1,02% de la variation de la microdureté ne peut être expliquée par le modèle empirique déterminé. La valeur du coefficient de détermination ajustée, R^2_{adj} , est également très élevée, soit $R^2_{adj} = 99,91\%$, suggérant une haute signification du modèle et un bon ajustement de la réponse étudiée avec les données expérimentales.

Afin d'évaluer et confirmer la qualité descriptive du modèle empirique, nous avons eu recours aux tracés des graphes d'adéquation des modèles avec les valeurs expérimentales (fig III.7.a). La figure III.7.b montre que les réponses calculées pour les points expérimentaux sont à peu près les mêmes que les réponses mesurées. Cela nous permet de confirmer que le modèle prédit est en bon accord avec les valeurs expérimentales et qu'il peut être bien adapté pour l'interprétation des résultats obtenus.



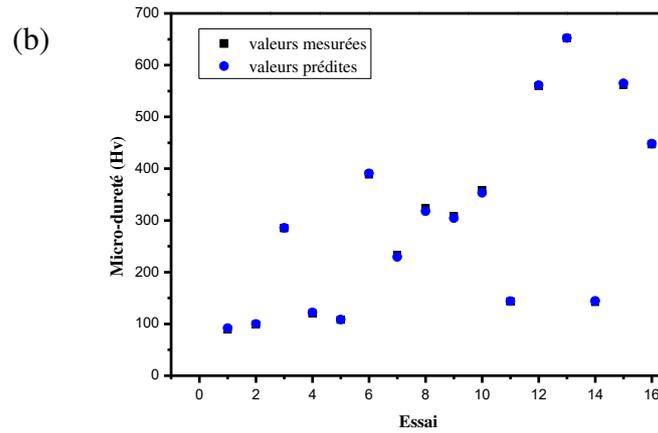
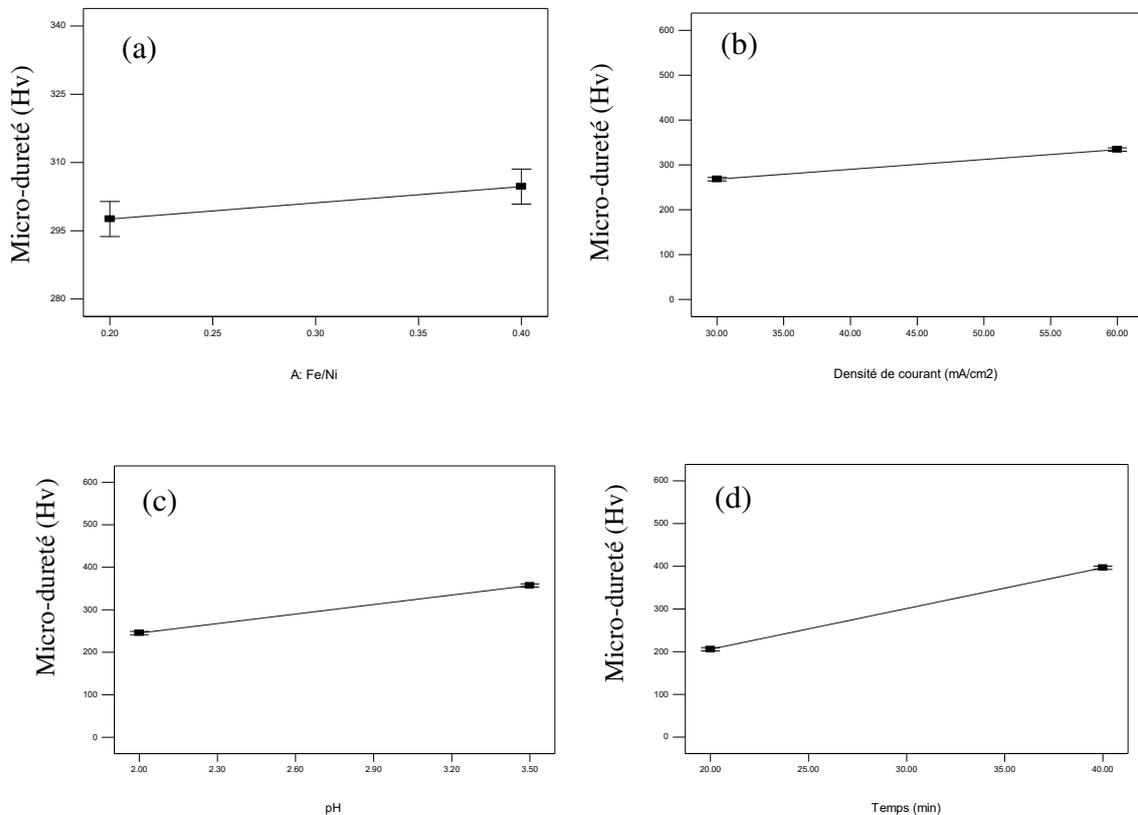


Figure III.7 : Courbe des valeurs de la micro-dureté expérimentales en fonction des valeurs prédites par le modèle.

III.3.3. Analyse graphique

III.3.3.1. Effets principaux des facteurs

La figure III.8, montre les effets principaux des facteurs étudiés sur la micro-dureté des dépôts Ni-Fe obtenus.



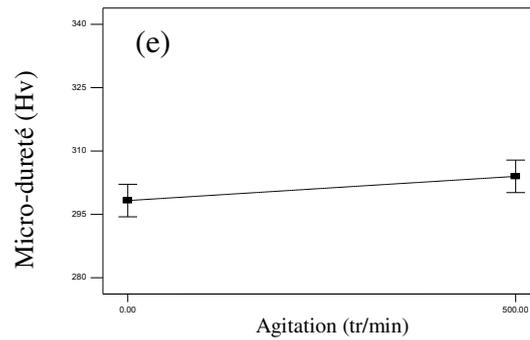


Figure III.8 : Graphes des effets moyens de la micro-dureté pour les 5 facteurs étudiés : a-Fe/Ni, b-I, c-pH, d-t, e- vitesse d'agitation.

D'après la figure III.8-a, on observe que l'augmentation du rapport molaire Fe/Ni présente un effet positif sur la micro-dureté, mais négligeable par rapport aux autres termes. Nous pouvons aussi remarquer que ce paramètre (Fe/Ni) n'affecte la réponse (micro-dureté) seulement lorsqu'il est combiné avec les autres termes (Tableau III.6). Cette légère augmentation de la micro-dureté avec le rapport Fe/Ni peut être attribué aux changements structuraux dans chaque région (présence des phases cfc, cfc/cc, cc) et à la variation de la taille des cristallites dans chaque région.

Plusieurs études effectuées sur l'évolution de la micro-dureté des alliages Ni-Fe ont montré que la dureté de ces dépôts augmente avec l'augmentation progressive du pourcentage du Fer dans les dépôts. Cette augmentation a été souvent attribuée à la diminution de la taille des cristallites de ces dépôts. Ainsi, l'étude de l'effet du rapport (Ni^{2+}/Fe^{2+}) sur la taille des cristallites et la microdureté des couches Fe-Ni obtenues par électrodéposition a montré que pour un dépôt riche en Fer préparé sous faible rapport Ni^{2+}/Fe^{2+} , une morphologie nodulaire de taille très fine associée à une dureté maximale sont obtenues. Il a été également constaté que la micro-dureté des couches Ni-Fe diminue avec l'augmentation de la teneur du Fer dans la région de structure cfc, et augmente avec l'augmentation de la teneur du Fer dans la région de structure cc [Abdelkarim 2011]. De plus, il a été trouvé que la présence du Fer dans les alliages Ni-Fe permet une croissance des grains limitée due à la ségrégation des atomes de Fe dans les joints de grains [Dsai 2016]. Toutefois, il a été montré que l'obtention des tailles de grains plus faibles peut entraîner une augmentation de la fraction volumique des joints de grains qui limitent le mouvement des dislocations permettant ainsi l'obtention d'une dureté plus importante [Cai 2009].

L'effet de la densité de courant (I) et le pH de la solution (pH) représenté sur les figures III.8-b-c montre un effet positif sur la micro-dureté. Ceci peut être lié à l'effet indirect de la densité de courant sur la teneur en Fer et à la relation existante entre la teneur du Fer dans le dépôt, la structure cristalline, la taille des cristallites et la microdureté. En effet, il est bien connu qu'une densité de courant élevée devrait entraîner une surtension plus élevée, ce qui devrait augmenter le taux de nucléation et qu'une augmentation de la densité de courant devrait également favoriser un affinement de la taille des grains et par conséquent une augmentation de la microdureté. Ainsi, l'augmentation de la micro-dureté des dépôts de Ni-Fe avec la densité de courant observée est liée à l'augmentation de la teneur en Fe dans les dépôts. En effet, une densité de courant élevée permet l'augmentation du nombre d'ions libérés par unité de surface, ces ions facilitent la formation des nouveaux germes et puisque le Fe constitue l'élément le plus actif dans le système Ni-Fe, l'augmentation de la vitesse de déposition régie par l'élévation du courant va favoriser l'augmentation dans la teneur du dépôt en Fer en plus de l'augmentation de la vitesse de dégagement de l'hydrogène sous courant élevé et empêche par conséquent la réduction des ions de Nickel suivant un mécanisme de déposition anormale.

D'autre part, comme il a été déjà discuté auparavant, l'augmentation de la teneur en Fer engendre une augmentation modérée des valeurs de la microdureté dans la région (cfc+cc) et très significative dans la région (cc) plus riche en Fer. Il a été rapporté que l'obtention d'un alliage Ni-Fe de structure (cc) permet la génération de contraintes internes qui entraînent par la suite une augmentation de la micro-dureté des dépôts *Hongqi et al.2002*. Ceci a été bien témoigné par les résultats montrés dans les tracés de l'évolution de la micro-dureté avec le pourcentage du Fer, Fig.III.9. Le comportement observé est similaire à celui obtenu par *J.L.McCrea [McCrea 2003]*.

L'effet du pH sur la micro-dureté exhibe un comportement similaire à celui de la densité de courant. On remarque une augmentation de la microdureté des dépôts avec l'augmentation du pH. Ceci est dû à l'augmentation de la teneur en Fer dans les dépôts qui est attribuée à la précipitation des hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) sous un pH élevé *Matloz [Chaudhari 2018]*.

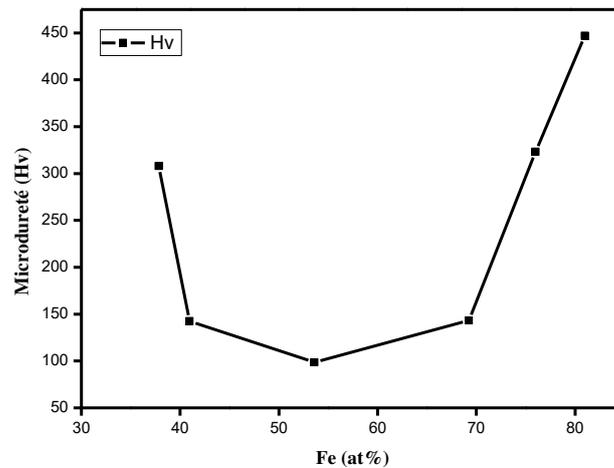


Figure III.9 : Evolution de la micro-dureté des dépôts Ni-Fe en fonction du pourcentage de Fer dans les dépôts.

Selon les travaux de *Su et al. 2012*, effectués sur l'effet du pH sur le mécanisme de déposition des alliages Ni-Fe, il a été rapporté qu'une faible valeur du pH favorise la dissolution des métaux fraîchement déposés et empêche la formation et l'absorption des hydroxydes métalliques (Ni(OH), (Fe(OH))) à la surface de l'électrode. Toutefois, une valeur de pH plus élevée favorise la formation et l'absorption des hydroxydes métalliques et diminue la dissolution des métaux fraîchement déposés. Par conséquent, le processus de déposition se trouve prédominé par le mécanisme de déposition anormal des métaux avec une teneur en Nickel plus faible en raison de l'absorption préférentielle des hydroxydes de Fer dans l'électrolyte. *Horkans et al.* ont observé un comportement similaire où une faible teneur en Fer a été obtenue à pH=2 par rapport à celle obtenue à pH=3.

Pour le temps de déposition, l'augmentation proportionnelle de la micro-dureté des dépôts avec le temps de déposition paraît évidente car lorsque le temps de dépôt augmente, les grains formés commencent à se regrouper entraînant ainsi un taux de recouvrement important et une surface plus dense et par conséquent un dépôt plus dur. Il a été signalé que la vitesse de réduction des couches minces de Ni-Fe déposée sur un substrat en cuivre augmente rapidement pour des temps de déposition plus élevés, car plus on augmente le temps, plus le temps de charge-décharge au niveau de la double couche est petit et l'épaisseur devient plus importante [*Balachandran 2011*]. Pour cela, nous avons également suivi l'évolution de la micro-dureté des dépôts Ni-Fe en fonction de leur épaisseur illustrée sur la figure III.10. Les

calculs de l'épaisseur des dépôts ont été effectués en utilisant la relation déduite de la loi de Faraday selon l'expression ci-dessous:

$$e (\mu\text{m}) = \frac{M \times I \times t \times 10^4}{n \times \rho \times F} \quad (\text{Eq. III.9})$$

Où:

M : masse molaire (g/mole);

I : densité de courant appliquée (A/cm^2);

t : temps de déposition (s);

n : nombre de moles réduites au cours de la réaction électrochimique (moles);

ρ : masse volumique (g/cm^3), $\rho_{\text{Ni}}= 8.902 \text{ g}/\text{cm}^3$. $\rho_{\text{Fe}}=7.874\text{g}/\text{cm}^3$;

F : constante de Faraday ($1F=96485 \text{ C}/\text{mol}$).

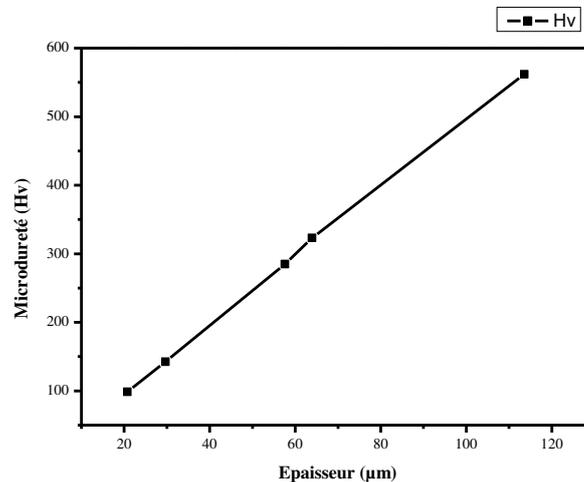


Figure III.10 : Evolution de la micro-dureté des couches Ni-Fe en fonction de l'épaisseur pour quelques essais (5,11,15,8,2)

D'après cette figure nous avons remarqué qu'il y a une variation linéaire entre l'épaisseur de et la microdureté du dépôt, c-à-d plus l'épaisseur augmente plus la couche devient plus dure. La structure du dépôt obtenue dans ces conditions est un mélange de phases cc+cfcc de taille presque constante, ce résultat est en bon accord avec les résultats rapportés par l'étude de *R. Abdel-Karim 2011*, où il a été montré que l'augmentation du temps de déposition n'attribue aucun effet significatif sur la taille des particules. En revanche, *Kurmanaeva et al.*, ont constaté une diminution de la microdureté avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de Ni-Fe déposée et une constante pour des épaisseurs inférieures à 100 nm. La diminution de la microdureté a été attribué à : (1) la diminution de la taille

moyenne des grains, (2) l'augmentation de la fraction volumique des interfaces de la couche, (3) le changement de la composition chimique.

L'effet de la vitesse d'agitation sur la micro-dureté (fig III.8-e) est peu significatif. Ceci peut être lié à la faible contribution de ce facteur par rapport aux autres termes. Différents travaux sur l'effet de la vitesse d'agitation ont montré que l'agitation présente un effet direct sur la teneur du Fer, et que l'augmentation de l'agitation permet une réduction de l'épaisseur de la couche de diffusion. En effet *Li. et al. [Li.A 2018]*, ont rapporté que l'agitation accélère la diffusion des ions de Fer présents dans l'électrolyte vers la cathode et empêche l'adsorption des atomes d'hydrogène à la surface ce qui favorise la cristallisation des atomes de Fer et par conséquent l'augmentation de la teneur en Fer dans l'alliage Ni-Fe. Toutefois, il a été rapporté que pour des vitesses d'agitation élevées (500 tr/min), la teneur en particules dans le revêtement diminue du fait que le temps de séjour de ces particules sur la surface est court et que les particules se trouvent balayées avant d'être réduites [*Chaudhari 2018*].

III.3.3.2. Evolution de microdureté par la méthodologie des Surfaces de réponses

La méthodologie des surfaces de réponses permet de suivre les variations des réponses en fonction de 2 facteurs à la fois, les autres facteurs sont maintenus à une valeur fixe qui est le centre. La figure III.11, représente les variations des surfaces de réponses de la micro-dureté des dépôts Ni-Fe en fonction des paramètres étudiés (Fe/Ni, I, pH, t, Agit). D'après cette figure on observe que :

- Pour les faibles valeurs du rapport Fe/Ni, l'augmentation du pH de la solution (fig. III.11-b) et du temps de déposition (fig. III.11-c) conduisent à une augmentation très significative de la micro-dureté des dépôts, tandis que l'élévation de la densité de courant (fig. III.11-a) et de la vitesse d'agitation (fig. III.11-d) conduisent à une augmentation considérable de la micro-dureté.
- Pour des valeurs élevées du rapport Fe/Ni, l'augmentation de la densité de courant (fig. III.11-a), du pH de la solution (fig. III.11-b) ainsi que du temps de déposition (fig. III.11-c) conduisent à une augmentation très significative de la micro-dureté des dépôts. Tandis que l'augmentation de la vitesse d'agitation (fig. III.11-d) conduit à une faible augmentation de la micro-dureté des dépôts.

D'après ces résultats, on peut conclure que la meilleure surface de réponses se trouve près de la combinaison qui regroupe un pH, une densité de courant et un temps de déposition élevés, et un faible rapport Fe/Ni.

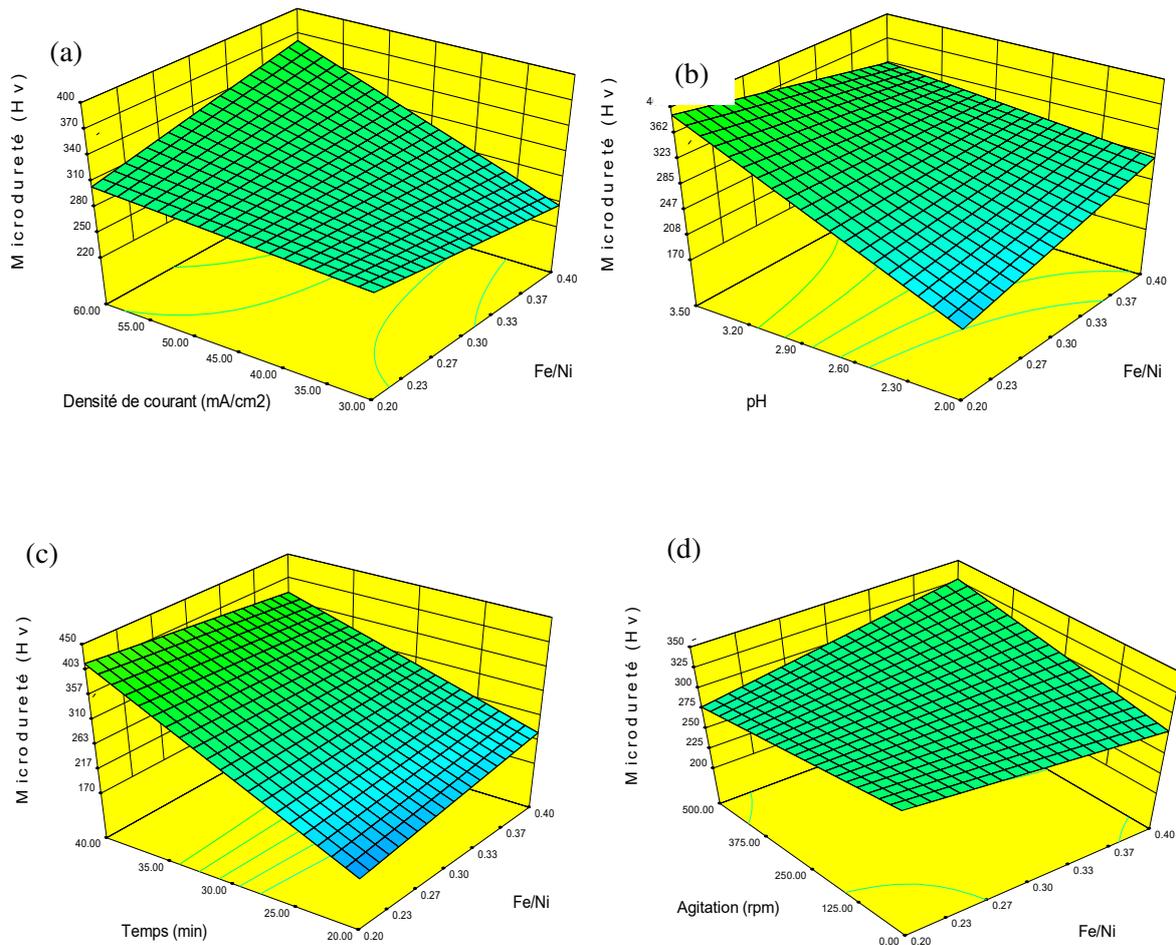


Figure III.11: surfaces de réponse de la variation de la micro-dureté en fonction des paramètres : (a) : I et Fe/Ni, (b) :pH et Fe/Ni, (c) temps et Fe/Ni, (d) agitation et Fe/Ni.

- Pour des faibles valeurs de la vitesse d'agitation, l'augmentation du pH (fig. III.12-f) entraîne une faible augmentation des valeurs de la micro-dureté. Aussi l'augmentation de la densité de courant (fig. III.12-e) conduit à une augmentation très significative de la microdureté.
- Pour des valeurs élevées de la vitesse d'agitation, la diminution de la densité de courant (fig. III.12-e) ainsi que l'augmentation du pH (fig. III.12-f) conduisent à une augmentation très significative de la micro-dureté. A cet effet, on peut dire que la meilleur surface de réponse pour une micro-dureté élevée se trouve dans la zone des dépôts réalisés sous une vitesse d'agitation et à une densité de courant faible.

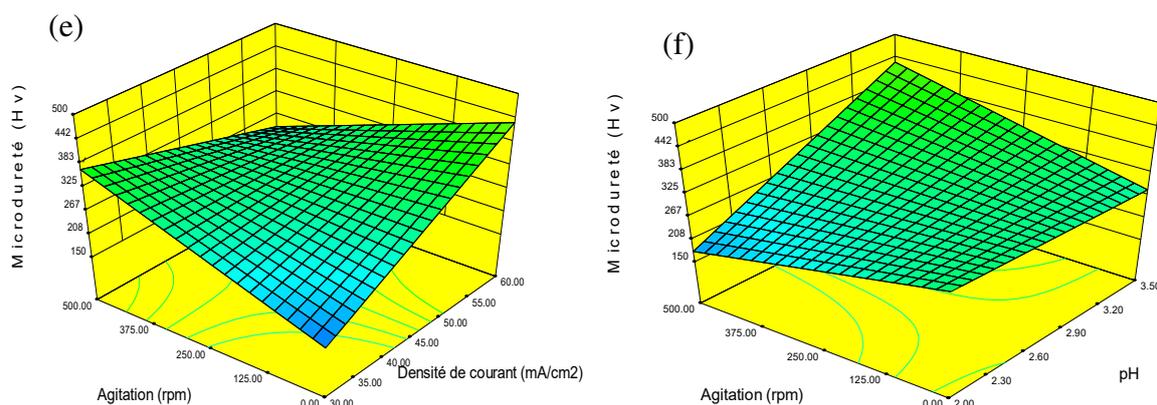


Figure III.12: surfaces de réponses de la variation de la micro-dureté en fonction des paramètres : (e) de la vitesse d'agitation et I , (f) :pH et de la vitesse d'agitation.

III.3.4. Optimisation

L'objectif visé dans cette étape consiste à déterminer un réglage des paramètres conduisant à une réponse unique et qui réponds aux exigences désirées. Parmi les différentes méthodes d'optimisation existantes, nous avons utilisé la méthode d'optimisation par surfaces de réponses. L'objectif était d'obtenir avec les conditions optimales, une micro-dureté élevée. Selon les résultats des analyses effectuées sur les graphes des surfaces de réponses (fig. III.11-12), nous avons décidé de choisir les conditions optimales résumées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Conditions d'optimisation

<i>Nom</i>	<i>Objectifs</i>	<i>Limite inférieur</i>	<i>Limite supérieur</i>
<i>Fe/Ni</i>	minimisé	0,2	0,4
<i>I</i>	minimisé	30	60
<i>pH</i>	maximisé	2	3,5
<i>Temps</i>	maximisé	20	40
<i>Agitation</i>	maximisé	0	500
<i>Fe (%)</i>	Dans l'intervalle	9,31	81,89
<i>Microdureté</i>	Maximisé	89,2	651,86

Les résultats d'optimisation obtenus (tableau III.8) ont montré que la meilleure microdureté calculée est obtenue pour les conditions suivantes: (i) un rapport molaire Fe/Ni de 0.2, (ii) une densité de courant de 30 mA/cm², (iii) un pH de 3.5, (iv) un temps de déposition de 39 min et (v) une de la vitesse d'agitation de 500 tr/min, avec une désirabilité de 1(100%). La figure III.13 représente le profil des surfaces de réponses de la désirabilité en

fonction des paramètres optimaux. Dans cette figure, il est bien montré que l'augmentation du pH à un rapport de 0.2 permet l'obtention d'une désirabilité de 1.

Tableau III.8 : conditions optimales des paramètres proposés par le plan FFD

°essai	Fe/Ni	I	pH	Temps	Agitation	% Fe	Hv	Desirabilité	Remarques
1	0.20	30.00	3.50	39.99	500.00	57.5	652	1	Sélectionnée
2	0.21	30.00	3.50	39.99	499.54	57.7	648	0,996	
3	0.20	30.26	3.50	39.99	500.00	57.8	649	0,993	
4	0.20	30.05	3.44	40.00	498.41	56.9	639	0,986	
5	0.21	30.00	3.50	39.36	500.00	57.5	637	0,985	
6	0.23	30.00	3.49	40.00	499.93	58.9	631	0,9789	
7	0.24	30.10	3.50	40.00	500.00	59.3	629	0,975	
8	0.24	30.00	3.50	39.56	500.00	59.1	621	0,968	
9	0.23	30.00	3.41	40.00	500.00	57.7	618	0,964	
10	0.24	30.10	3.50	38.32	500.00	57.8	612	0,957	

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Desirability
 1.000
 0.000
 X1 = A: Fe/Ni
 X2 = C: pH
 Actual Factors
 B: i = 30.00
 D: temps = 40.00
 E: agitation = 500.00

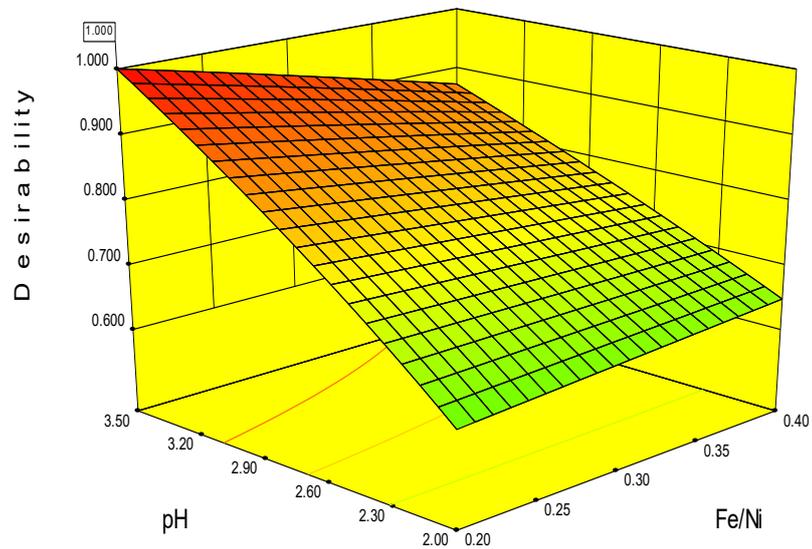


Figure III.13 : Représentation graphique du résultat d'optimisation

III.5. Caractérisation des dépôts élaborés sous les conditions optimales

Dans le but de suivre l'évolution de la formation du dépôt Ni-Fe sous les conditions optimales, nous avons effectué une analyse chimique des éléments Fe et Ni à l'aide du système EDX couplé au MEB.

La figure III. 14. montre le spectre EDX de la couche Ni-Fe préparée sous les conditions optimales, le tableau inset présente les résultats de la composition chimique correspondante. D'après ces résultats, on peut dire que la meilleure microdureté est obtenue à une composition de Fe_{44.38}-Ni_{41.86}.

La figure III. 15-a représente les diagrammes de diffraction de la couche Ni-Fe préparée sous les conditions optimales. Les résultats de l'analyse structurale montrent que la formation de la phase Ni₃Fe de structure cfc et la phase Ni-Fe de structure cc. Cette combinaison des deux structures cristallines est considérée comme la structure adéquate permettant l'obtention d'une meilleure microdureté.

La morphologie de la surface de cette couche présentée sur la figure III. 15-b montre une structure granulaire homogène sans apparition de fissures.

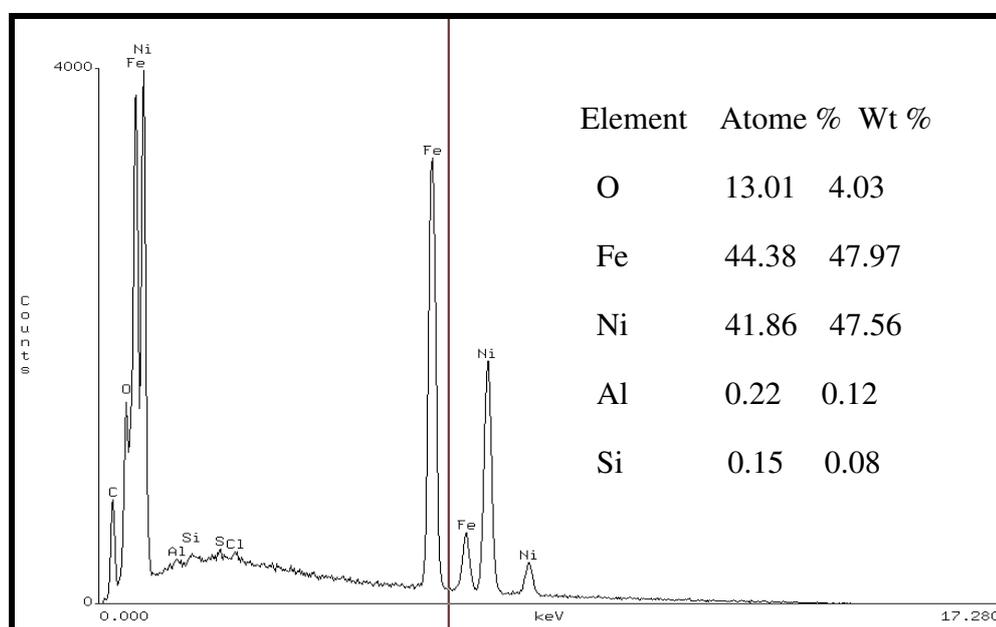


Figure III.14 : Analyse chimique EDX de la couche mince Ni-Fe élaborée sous les conditions optimales

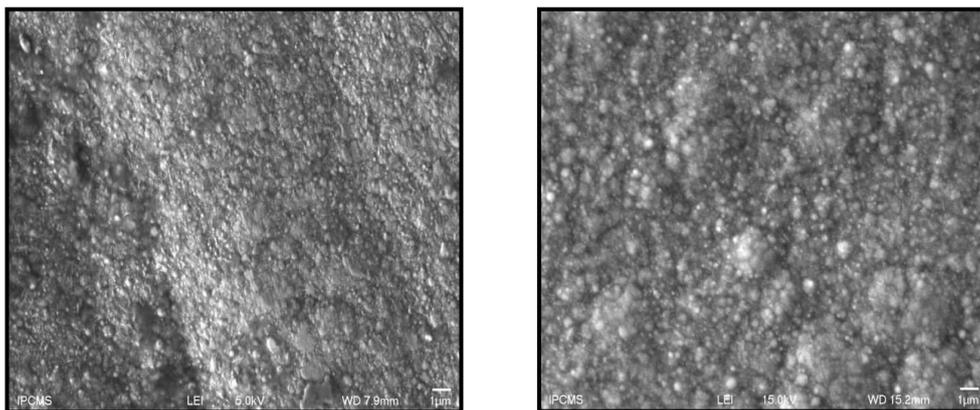
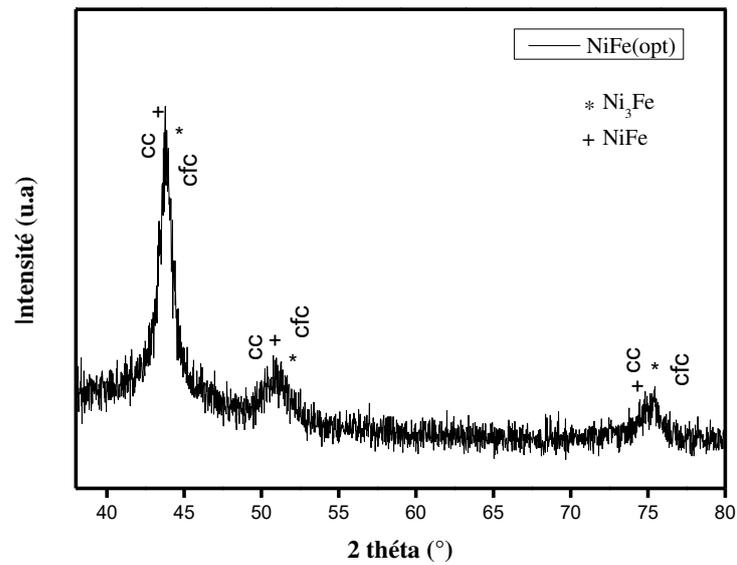


Figure III.15 : (a) diffractogramme RX, (b) : morphologie de la couche Ni-Fe, élaborée sous les conditions optimales.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, des couches minces formées de Ni-Fe préparées sous différentes conditions opératoires (Fe/Ni, I, pH, t, Agitation) ont été préparées par électrodéposition.

Ce chapitre est divisé en deux parties, une étude qui traite les résultats des caractérisations structurales, et une étude qui présente les résultats de l'étude statistique de la variation de la microdureté en fonction des paramètres opératoires effectués par Plan factorielle fractionnaire

A partir des résultats obtenus, nous avons constaté la formation de deux variétés de Ni-Fe, le Ni-Fe permalloy, le Ni-Fe Invar.

A partir des résultats structuraux nous avons constaté la formation des phases intermétalliques de structure CFC près de la région riche en Nickel. Aussi, nous avons remarqué la disparition de cette phase et apparition d'une nouvelle phase de Ni-Fe de structure Cubique centré dans la région riche en Fe.

Nous avons également constaté la formation de la phase mixte de structure CFC-CC dans la région présentant une composition chimique allant de 40-50% en Fe.

Les résultats de l'étude du mécanisme de déposition ont révélé un comportement de déposition anormale pour les dépôts riche en Fer, et c'est autour de cet problématique que le chapitre suivant va porter.

A partir des résultats statistiques, nous avons pu déterminer les conditions optimales permettant l'élaboration d'un alliage formé de Ni-Fe/Cu présentant une dureté importante, reproductible, qui peut être destiné aux applications mécaniques.

CHAPITRE IV

Etude de l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés structurales et magnétiques des dépôts Ni-Fe-P

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude de l'influence des paramètres opératoires notamment, le rapport molaire (Fe/Ni), la densité de courant (I) et le pH de la solution sur les propriétés morphologiques, structurales et magnétiques des différents dépôts synthétisés par électrodéposition, en suivant la méthodologie des plans « central composite design ».

Afin d'optimiser les effets des paramètres d'électrodéposition sur le taux de cristallinité et l'aimantation à saturation des dépôts Ni-Fe-P, une étude statistique comportant l'analyse de la variance ANOVA ainsi qu'une modélisation mathématique et optimisation multi-objectives est présentée.

IV.1. Préparation du plan d'expériences

IV.1.1. Définitions des objectifs visés

Les objectifs visés dans cette partie peuvent être résumés dans les points suivants :

- Recherche des conditions d'élaboration adéquates pour la formation des couches minces Ni-Fe-P.
- Etude de l'influence des paramètres opératoires sur les changements de la structure cristalline et de la morphologie des couches minces Ni-Fe-P.
- Etude de l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés magnétiques des couches minces Ni-Fe-P.
- Optimisation des paramètres.
- Etude des comportements structural et magnétique des échantillons obtenus sous les conditions optimales et sous traitement thermique.

IV.1.2. Détermination des facteurs et choix du domaine expérimental

Très peu de travaux relatifs à l'utilisation des plans d'expérience pour l'étude des effets des conditions opératoires sur les propriétés des couches minces Ni-Fe-P supportées sur des substrats en cuivre ont été rapportés dans la littérature. En effet, la méthodologie des plans d'expériences nécessite, dans une première étape, la fixation des domaines d'étude des différents facteurs étudiés. Pour cela, une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le domaine expérimental propre à chaque facteur et aussi de s'assurer de la possibilité de réaliser des dépôts. Les différents résultats obtenus sont résumés de la manière suivante:

- D'après les observations visuelles des dépôts élaborés, nous avons constaté un décollement des dépôts de la surface des substrats non traités. Afin de remédier à ce problème, nous avons décidé d'effectuer un traitement de surface des substrats avant la déposition.
- La littérature a montré que la température présente un effet direct sur le mécanisme de déposition des couches minces [Bonkeupet al. 2010, Lee et al. 2012, Chang-Wei et al. 2009]. Dans notre étude, en utilisant une température du bain de 60°C, nous avons obtenu des dépôts non homogènes quelque soient les conditions opératoires utilisées. Cependant, nous avons constaté que la diminution de la température du bain nous permet d'améliorer la qualité des dépôts. Ceci nous a conduit à élaborer tous les dépôts sous une température constante $T = 45\text{ °C}$.

- Le rapport molaire Fe/Ni présente un effet important sur le mécanisme de déposition ainsi que la composition et la microstructure des dépôts [Sanaty-Zadeh et al. 2009, Lee et al. 2012, Hongqi et al.2003]. Pour étudier son effet, en détail, nous avons varié ce paramètre sur le domaine (0.1 à 0.5).
- La densité de courant présente un effet significatif sur les propriétés structurales telles que la taille des cristallites ainsi que la composition chimique des dépôts [Pavithra et al.2012]. Pour matérialiser l'effet de ce paramètre, nous l'avons varié dans l'intervalle (15 à 55) mA/cm².
- Le pH de la solution a une grande influence sur la vitesse de réduction ainsi que la microstructure des dépôts [Su et al. 2012, Chang-Wei et al. 2009]. Pour déterminer son influence, nous avons choisi des valeurs de pH dans le domaine (2 à 3.5).

Dans le tableau IV.1, nous présentons la matrice d'expériences avec les différents niveaux choisis.

Tableau IV.1: Facteurs étudiés et leurs niveaux pour le système Ni-Fe-P

Facteurs	Facteurs codés	Niveaux				
		Min (-1)	Centre (0)	Max (+1)	- α (-2)	+ α (+2)
Fe/Ni	X ₁	0.2	0.3	0.4	0.1	0.5
I (mA/cm ²)	X ₂	25	35	45	15	55
pH	X ₃	2.5	3	3.5	2	4

IV.1.3. Choix des réponses

L'analyse structurale par, DRX, des différents dépôts élaborés a révélé que, selon les conditions d'élaboration utilisées, des dépôts de structure amorphe ou cristalline peuvent être obtenus. Pour cela, nous avons choisi de suivre le taux de cristallinité, CP, des dépôts formés afin de déterminer l'ensemble des paramètres conduisant aux structures d'intérêt. D'autre part, nous avons choisi d'étudier les variations de l'aimantation à saturation, Ms, des dépôts en fonction des conditions opératoires afin de suivre les changements du comportement magnétique des dépôts et déterminer, par la suite, la relation entre leurs propriétés structurales et magnétiques.

IV.1.4. Justification du choix du plan d'expériences

Pour une étude d'optimisation de synthèse approfondie, on ne peut se contenter d'un modèle polynomial de degré 1 et donc des plans factoriels complets 2^k ou factoriels fractionnaires 2^{k-p} . Pour cela, il était nécessaire d'utiliser un modèle polynomial de degré au moins égal à 2. Parmi les plans permettant l'utilisation d'un modèle polynomial de degré 2, nous avons choisi, le plan du deuxième degré nommé central composite design (CCD), car en plus de son nombre raisonnable d'essais, il offre l'avantage d'étudier chaque facteur dans un large domaine $(-\alpha, +\alpha, 0, -1, +1)$, avec une bonne prévision de la réponse calculée en tous points du domaine.

IV.2. Construction de la matrice et réalisation des essais

Suivant le nombre de paramètres que nous avons choisi, la construction de la matrice d'essai suivant le plan CCD nécessite un nombre d'essais « n » égal à 17, calculé selon l'équation suivante:

$$n = 2^k + 2.k + N_0 \quad \text{Eq. IV.1}$$

Avec :

k : nombre de facteurs (dans notre étude, $k = 3$),

N_0 : nombre de points au centre (dans notre étude, $N_0=3$)

La matrice est donc, constituée de 8 essais qui représentent le plan de base du plan composite centré. A ce plan on ajoute 3 essais au centre et 6 essais complémentaires (points en étoiles) sur chaque axe des facteurs situés à une distance $(\pm \alpha)$ du centre du domaine, dont α peut être déterminée par la résolution de l'équation:

$$\alpha = n_f^{1/k} \quad \text{Eq. IV.2}$$

Avec:

n_f : nombre de points de la partie factorielle du plan, ce qui donne : $\alpha=1,98$

Selon la faisabilité des dépôts, nous avons choisi : $\alpha = 2$

Les expériences se sont déroulées selon la matrice montrée dans le tableau IV.2

Tableau IV.2: Matrice d'essai d'après le plan CCD

Essai N°	Valeurs codées			Valeurs réelles		
	X ₁	X ₂	X ₃	Fe/Ni	I	pH
1	-1	-1	-1	0.2	25	2.5
2	0	0	α	0.3	35	4
3	-1	-1	1	0.2	25	3.5
4	1	1	1	0.4	45	3.5
5	0	$-\alpha$	0	0.3	15	3
6	α	0	0	0.5	35	3
7	0	α	0	0.3	55	3
8	$-\alpha$	1	1	0.2	45	3.5
9	0	0	0	0.3	35	3
10	1	-1	1	0.4	25	3.5
11	1	1	-1	0.4	45	2.5
12	0	0	$-\alpha$	0.3	35	2
13	1	-1	-1	0.4	25	2.5
14	-1	1	-1	0.2	45	2.5
15	0	0	0	0.3	35	3
16	$-\alpha$	0	0	0.1	35	3
17	0	0	0	0.3	35	3

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Caractérisation des dépôts Ni-Fe-P

IV.3.1.1. Composition chimique

La figure IV.1, présente les spectres EDX des dépôts Ni-Fe-P obtenus sous différentes conditions. Il est observé que les différents pics caractéristiques des atomes de Ni, de Fe et de P sont présents dans tous les échantillons avec des pourcentages différents en relation avec les conditions d'élaboration utilisées, confirmant ainsi la réduction des ions Ni^{2+} , Fe^{2+} et H_2PO_2^- . La présence d'oxygène peut être attribuée d'une part, au fait que les échantillons étaient en contact avec l'atmosphère avant les mesures, et d'autre part, à la quantité de NaOH utilisée

lors de l'ajustement des valeurs du pH, car les solutions fraîchement préparées avaient un pH initial très bas (pH=1.25).

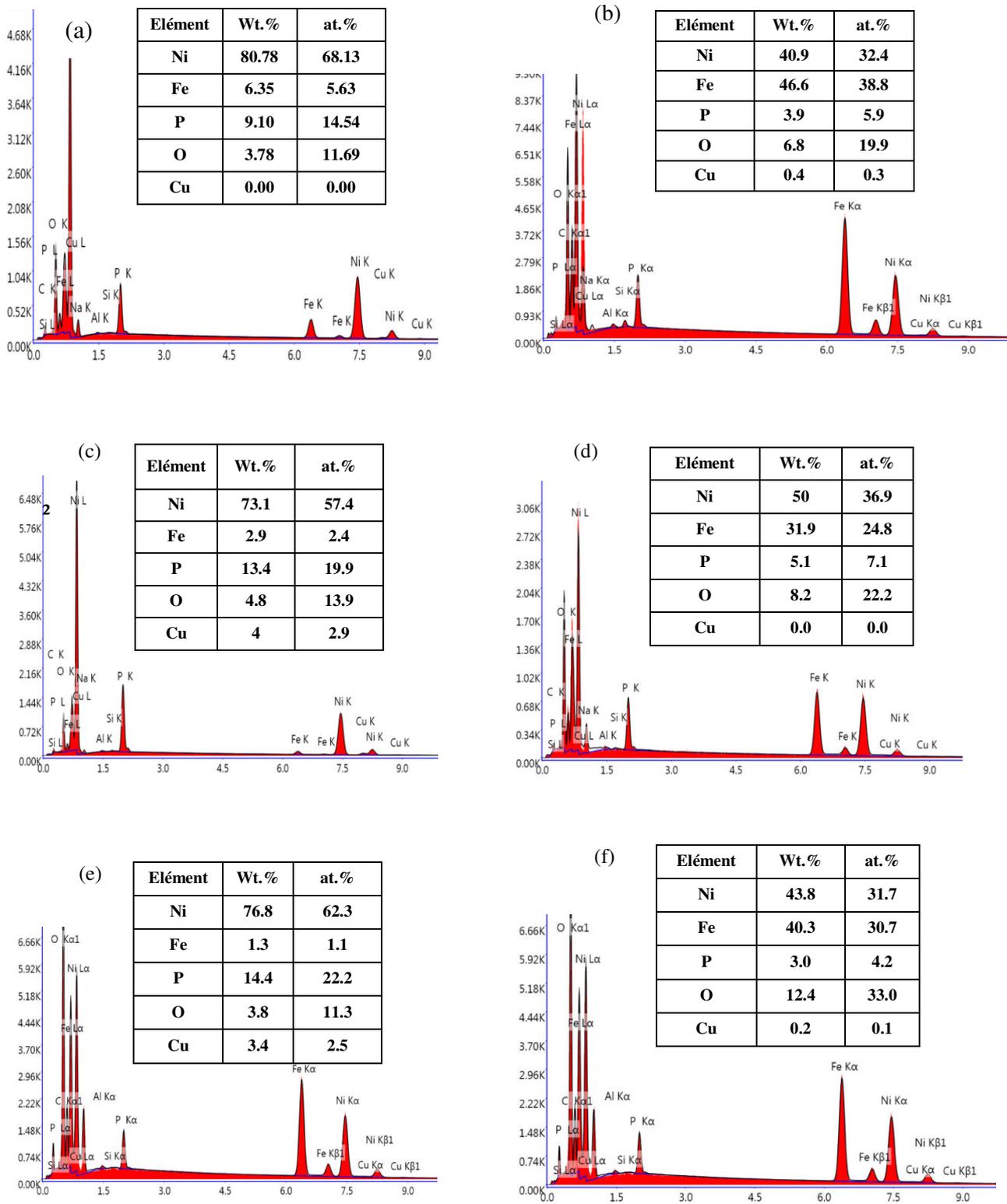


Figure IV.1: Spectres EDX des couches minces Ni-Fe-P déposées sous différentes conditions (a) Essai-16, (b) Essai -6, (c) Essai -5, (d) Essai -7, (e) Essai -12, (f) Essai -2.

Le tableau IV.3, regroupe les pourcentages massiques des différents dépôts. D'après ces résultats on peut constater que la teneur en Ni est toujours élevée et varie de 39,8 à 83,9 wt.% tandis que celles du Fe et du P varient de 1,3 à 50,5 wt.% et de 2,7 à 14,4 wt.% respectivement. Ceci nous a permis de classer les dépôts Ni-Fe-P en deux grandes catégories : (i) Les dépôts à teneur en Fe basse (% Fe: 1,3 – 18,34 wt.%) correspondant aux essais: 1, 3, 5, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 16, 17. (ii) Les dépôts à teneur en Fe élevée (% Fe supérieur à 19 wt. %) correspondant aux essais: 2, 4, 6, 7, 10, 15.

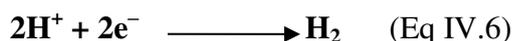
Tableau IV.3: Résultats expérimentaux des pourcentages massiques des différents éléments (Ni, Fe, P) dans les dépôts obtenus.

Essai	Fe (wt.%)	Ni (wt.%)	P (wt.%)
1	7.24	78.41	10.69
2	40.3	43.8	3
3	11.17	83.9	3.46
4	43.6	45.9	2.7
5	2.9	73.1	13.4
6	46.6	40.9	3.9
7	31.9	50	5.1
8	11.37	82.99	4.10
9	18.34	72.02	5.28
10	50.5	39.8	4.7
11	12.12	74.06	8.25
12	1.3	76.8	14.4
13	11	70	9.8
14	10.1	79.6	8.08
15	19.8	57.8	11.6
16	6,35	80,78	9,1
17	11.5	69.8	6.9

IV.3.1.2. Mécanisme de déposition

Le mécanisme réactionnel qui conduit à la formation des dépôts Ni-Fe-P peut être décrit par les réactions chimiques suivantes :





Puisque le phosphore est un non-métal, il ne peut pas être déposé seul. Par contre il peut être réduit par un mécanisme de co-déposition induite en présence des ions de Ni et de Fe, au cours duquel la croissance est assistée par faisceau d'électrons, pour cela l'incorporation du P peut être décrite par les réactions chimiques suivantes [Lew 2008]:



Les alliages métalliques du groupe de Fe font partie des systèmes dont la déposition se fait par un processus de co-déposition anormale dans lequel le métal le moins noble thermodynamiquement est déposé préférentiellement [Afschar et al. 2002, Brenner 1963, Chaudhari et al. 2018, Torabinejad et al.2017]. Le mécanisme peut évoluer vers une co-déposition normale selon le choix des paramètres d'élaboration (composition du bain, pH,.. etc) [Pavithra et al.2012]. Dans notre étude, nous avons suivi le mécanisme de déposition de nos échantillons en se basant sur la valeur du rapport de co-déposition, ACR, défini par l'équation (Eq.IV.9), dont une valeur ≤ 1 exprime une co-déposition normale, tandis qu'une valeur >1 exprime une co-déposition anormale [Srivastava et al.2017]. Les différents résultats sont regroupés dans le tableau IV.4.

$$\text{ACR} = \frac{\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \text{ rapport molaire dans le dépôt}}{\frac{\text{Fe}}{\text{Ni}} \text{ rapport molaire dans l'électrolyte}} \quad (\text{Eq. IV.9})$$

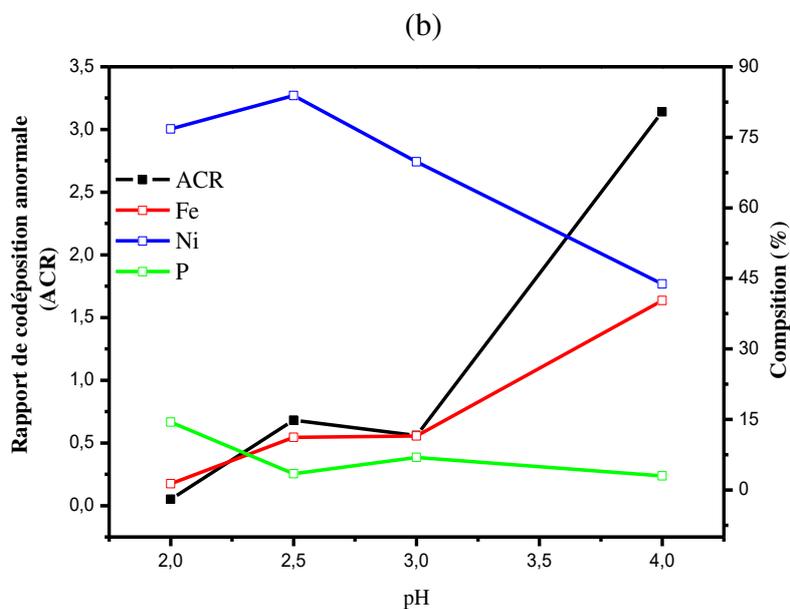
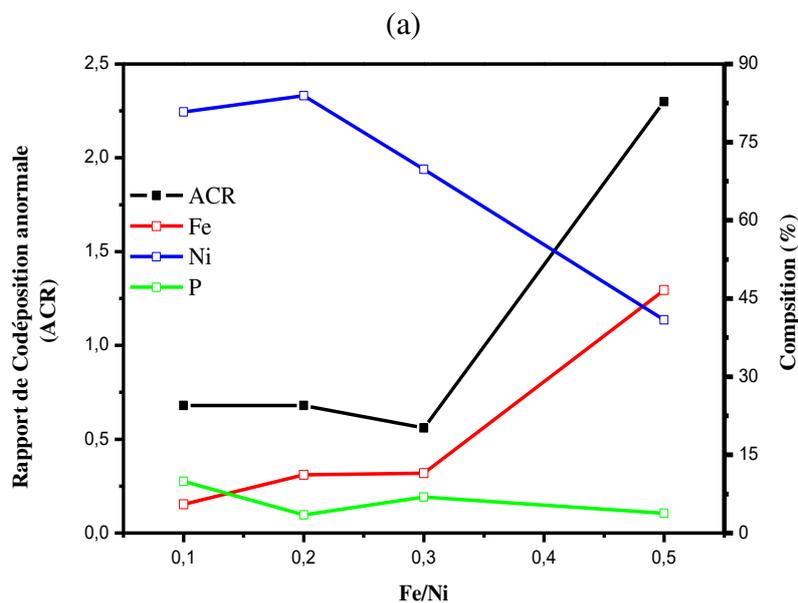
Tableau IV.4: Résultats du rapport de co-déposition ACR

Echantillons	Fe/Ni (Bain)	Fe/Ni (Dépôt)	ACR
Ni _{78.42} Fe _{7.24} P _{10.69}	0.19	0.09	0.47
Ni _{43.8} Fe _{40.3} P ₃	0.29	0.92	3.14
Ni _{83.9} Fe _{11.17} P _{3.46}	0.19	0.13	0.68
Ni _{45.9} Fe _{43.6} P _{2.7}	0.39	0.94	2.43
Ni _{73.1} Fe _{2.9} P _{13.4}	0.29	0.03	0.13
Ni _{40.9} Fe _{46.6} P _{3.8}	0.48	1.13	2.3
Ni ₅₀ Fe _{31.9} P _{5.1}	0.29	0.63	2.18
Ni _{82.99} Fe _{11.37} P _{4.11}	0.19	0.13	0.70
Ni _{72.02} Fe _{18.34} P _{5.28}	0.29	0.25	0.87
Ni _{39.8} Fe _{50.5} P _{4.7}	0.39	1.26	3.25
Ni _{74.06} Fe _{12.12} P _{8.25}	0.39	0.16	0.41
Ni _{76.8} Fe _{1.3} P _{14.4}	0.29	0.016	0.05
Ni ₇₀ Fe ₁₁ P _{9.9}	0.39	0.15	0.40
Ni _{79.6} Fe _{10.1} P _{8.08}	0.19	0.12	0.65
Ni _{57.8} Fe _{19.8} P _{11.6}	0.29	0.34	1.17
Ni _{69.3} Fe _{11.6} P _{6.4}	0.09	0.16	2,19
Ni _{69.8} Fe _{11.5} P _{6.9}	0.29	0.16	0.56

Selon les résultats obtenus, on peut affirmer que les dépôts ayant une faible teneur en Fe subissent un mécanisme de co-déposition normale, sachant que la teneur en P dans ces dépôts est élevée, tandis que les dépôts contenant un pourcentage élevé en Fe (ex, Fe=43.6wt.%, P=2.7wt.%) subissent un mécanisme de co-déposition anormal. Ceci peut être expliqué par le fait que l'enrichissement des dépôts en Fe joue le rôle d'une barrière qui empêche la réduction des ions de Ni et de P et favorisent ainsi la déposition du Fe sous un contrôle diffusionnel. En effet, le diagramme de phase Fe-P confirme l'existence des phases α -Fe et δ -Fe et que la formation des phases Fe-P n'aura lieu qu'à des pourcentages élevés en P dépassant une valeur de l'ordre de ~14%.

La figure IV.2, illustre les variations de la composition chimique des dépôts et les rapports de co-déposition calculés précédemment en fonction des paramètres (Fe/Ni, I, pH). D'après cette figure, on peut remarquer la forte dépendance du rapport de co-déposition et la teneur en Fe. Ainsi, une augmentation simultanée du coefficient ACR et de la teneur en Fe peut être observée, contrairement à ce qui est observé avec les pourcentages du Ni et du P. De plus, on peut remarquer que le phosphore présente une évolution inversement

proportionnelle à la variation du rapport ACR, confirmant ainsi que l'ajout du P peut jouer le rôle d'une barrière, comme il a déjà été rapporté par Torabinejad *et al.*



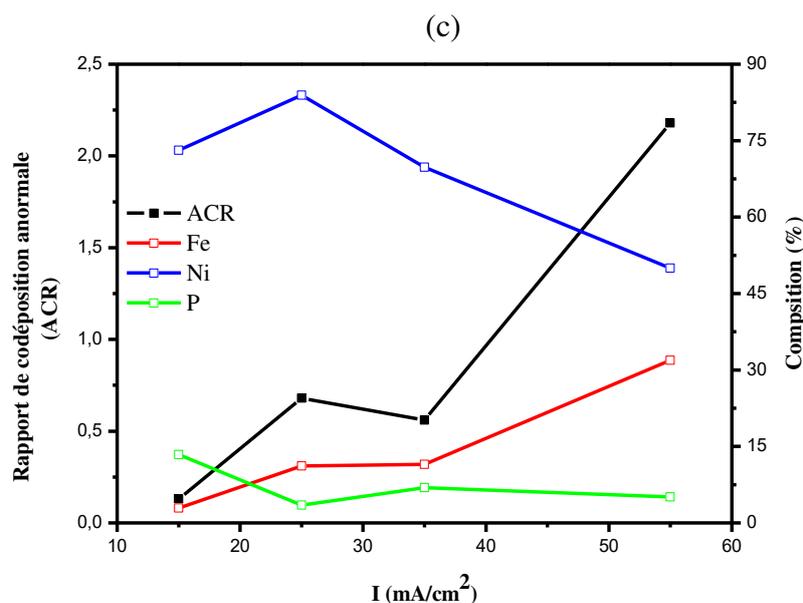


Figure IV.2 : variation du rapport de co-déposition anormale et de la composition chimique des dépôts en fonction des paramètres (Fe/Ni (a), pH (b), I(c)).

IV.3.1.2. Etude morphologique

L'observation au MEB (Figure IV.3) révèle un changement considérable de la morphologie des dépôts et notamment dans la forme et la taille des particules. Ces changements sont attribués à la compétition des phénomènes de nucléation et croissance [Li.N et al.2009, Bouzit et al.2017]. En effet, à des faibles teneurs en Fe correspondant à des valeurs maximales de la teneur en P, le dépôt présente une structure lamellaire, plus fine, constituée de quelques nodules sans apparition de joints de grains. Ceci est expliqué par le phénomène de nucléation instantanée régi par la présence du P qui empêche la croissance des particules formées. De plus, quelques irrégularités résultant des compétitions entre les processus de nucléation et croissance sont observées sur ces dépôts.

L'augmentation de la teneur en Fe dans les dépôts, permet le développement de nodules regroupés sous formes de «colonnes» (figure IV.3-b,) [Malathy et al.1999, Li.N et al.2009]. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation du processus de nucléation favorisé par l'adsorption des ions de Fe sur la cathode et l'augmentation du taux de croissance des grains à faible teneur en P. Pour une teneur en Fe élevée, des particules presque sphériques avec une morphologie semblable à celle d'un chou-fleur peuvent être observées (Fig. IV.3-c-d). Cela peut être expliqué par la croissance rapide des grains au détriment du processus de nucléation.

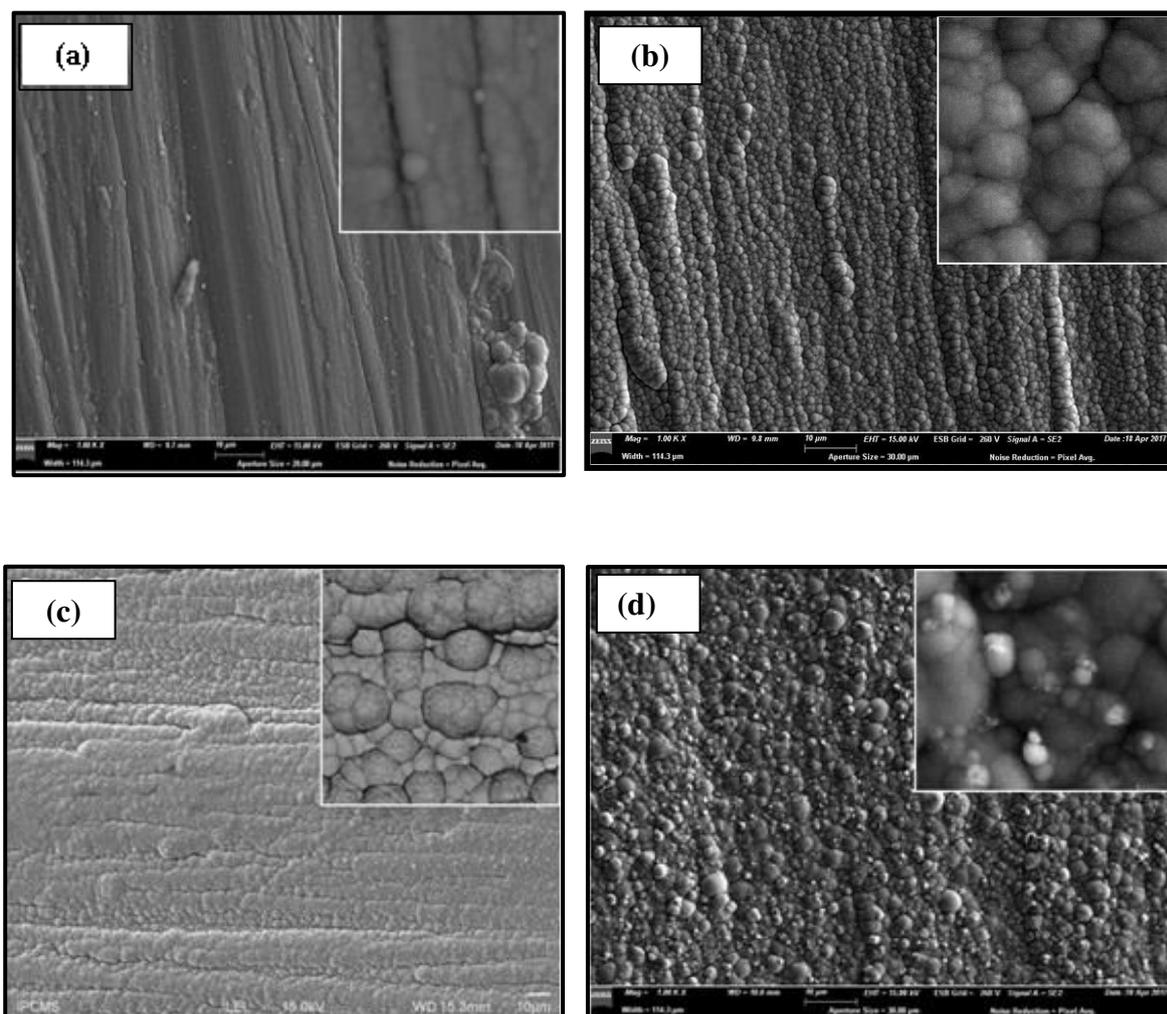


Figure IV.3: Micrographies MEB des couches de Ni-Fe-P déposées sous différentes conditions: (a) Essai-1, (b) Essai-13, (c) Essai -7 and (d) Essai -4.

Les observations au MEB, en coupe transversale, des couches minces Ni-Fe-P représentées sur la figure IV.4 révèlent que les épaisseurs des couches varient entre $0.39 \mu\text{m}$ et $12,5 \mu\text{m}$, et que les dépôts ayant une faible épaisseur sont ceux obtenus avec une teneur en phosphore élevée (teneur en Fe faible) par rapport aux autres.

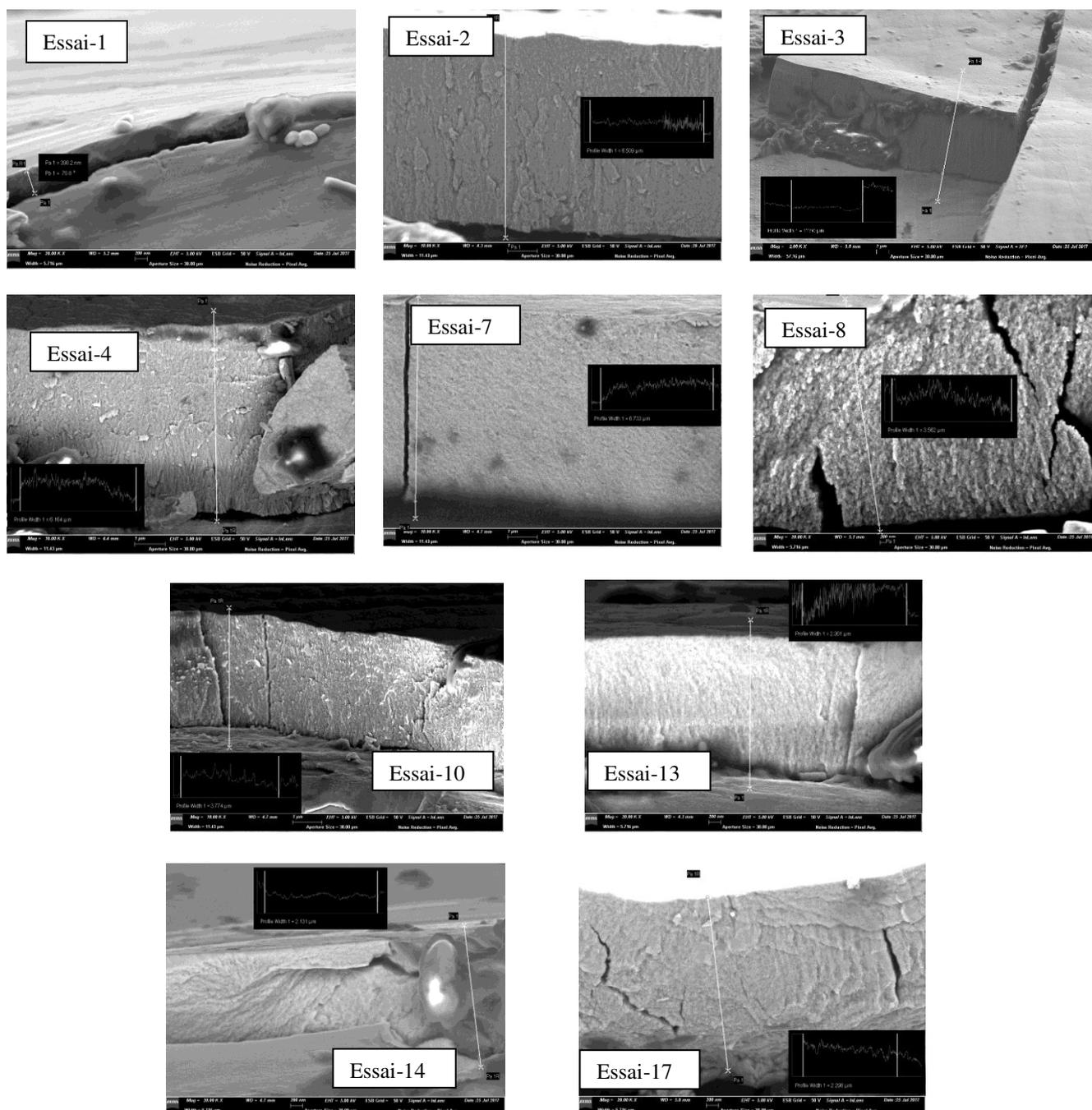


Figure IV.4: Images en coupe transversale des couches minces Ni-Fe-P obtenues sous différentes conditions opératoires.

IV.3.1.3. Analyse structurale

La figure IV.5-a illustre les diffractogrammes des dépôts de Ni et de Ni-P. D'après cette figure, on observe clairement la présence des pics caractéristiques du Ni et que l'introduction du P conduit à la formation d'un large pic qui s'étale sur le domaine angulaire entre $2\theta = 40-45^\circ$ qui remplace le pic le plus intense du Ni. On observe aussi la disparition des

autres pics. Ceci peut être expliqué par le fort désordre dans la structure introduit par la présence du P dans le réseau cristallin du Ni.

La figure IV.5-b illustre les diffractogrammes des dépôts Ni-Fe-P élaborés sous différentes conditions. Dans notre étude, nous avons utilisé un domaine angulaire qui varie entre $30-50^\circ$ et $70-75^\circ$ avec un pas angulaire de 0.02° . D'après les résultats obtenus, on observe que les pics caractéristiques du cuivre sont présents dans tous les échantillons, cela est expliqué par la faible épaisseur des couches déposées par rapport à l'épaisseur du substrat. On observe aussi l'existence d'un large pic entre $2\theta = 40^\circ-50^\circ$ indiquant la formation d'une phase désordonnée de type « amorphe ». Il est remarqué que la proportion de cette phase augmente avec l'augmentation de la teneur en P dans les dépôts. En effet, selon la théorie de chimie structurale, la différence d'électronégativité entre les métaux de transition tel que le Ni et les métalloïdes tel que le P ainsi que leurs importantes interactions, favorisent une forte possibilité d'obtenir un dépôt de structure amorphe [Xie *et al.* 2016].

Pour les dépôts présentant une teneur en Fe considérable, nous avons observé l'existence des pics de diffraction caractéristiques de la phase cristalline (Ni, Fe)₄P (JCPDS 00-058-0496), (Fig. IV.4 -b) de structure cubique centrée. Ces pics apparaissent clairement aux positions angulaires: $2\theta = 45^\circ$ et 83° .

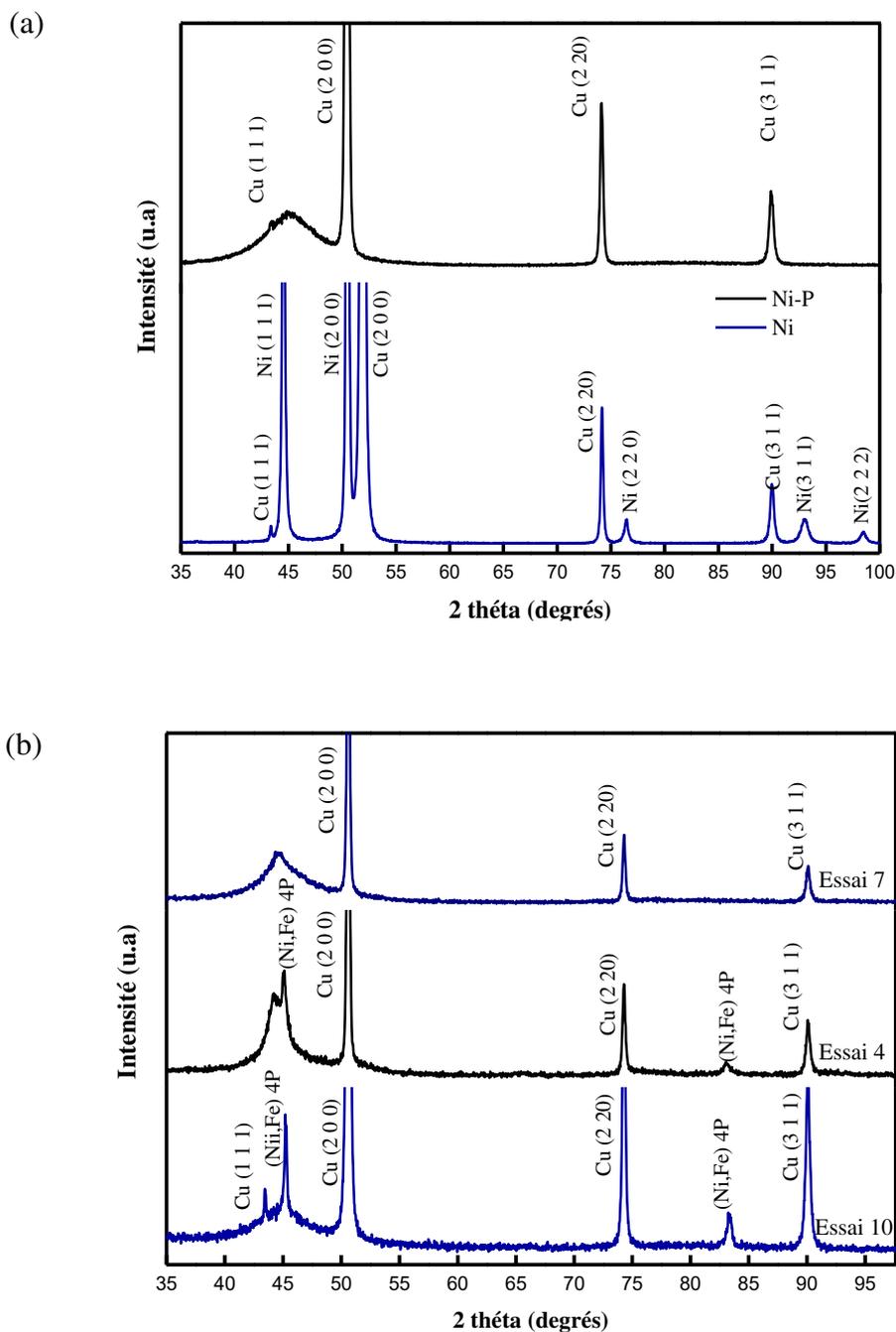


Figure IV.5: Diffractogrammes des couches (a) : Ni, Ni-P,(b): Ni-Fe-P.

IV.3.1.4. Mesures magnétiques

IV.3.1.4.1. Cycles d'hystérésis

Les cycles d'hystérésis des dépôts Ni-Fe-P, mesurés à la température ambiante, sont présentés dans la figure IV.6. Ces courbes montrent un cycle d'hystérésis plus ou moins étroit

de forme sigmoïdale indiquant un comportement ferromagnétique pour tous les échantillons. Il est également observé que l'aimantation à saturation est beaucoup plus grande que l'aimantation rémanente.

Généralement, lorsque le matériau est soumis à l'influence d'une excitation magnétique variable au cours du temps, le matériau magnétique subit une succession d'aimantation et de désaimantation qui absorbent une énergie qui sera transmise par le dispositif liée à la magnétostriction ou à la propagation des parois des domaines, faisant varier ainsi l'excitation. Cette énergie constitue les pertes par hystérésis. Ces pertes sont proportionnelles à la surface du cycle et se traduisent par un dégagement de chaleur et une élévation de la température du matériau magnétique. Plus le cycle est large, plus les pertes par hystérésis sont importantes.

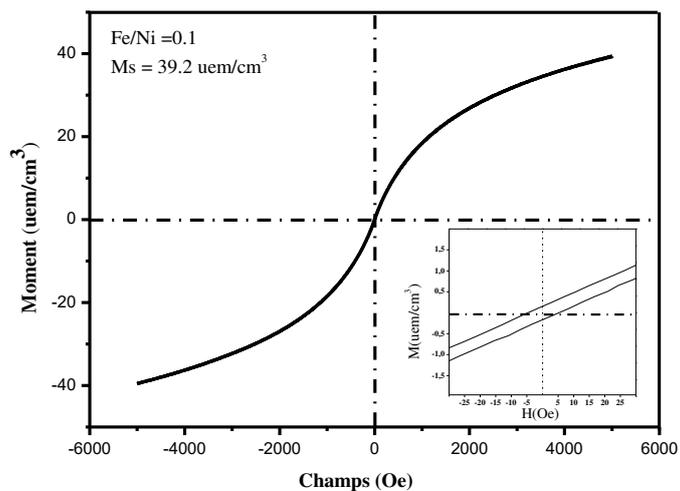
Cependant, nous avons remarqué que pour les échantillons présentant des faibles valeurs de l'aimantation à saturation, l'aire sous la courbe d'aimantation correspondant probablement aux pertes d'énergies est très inférieure, ceci peut indiquer que les pertes d'énergies des dépôts préparés sous faibles conditions du rapport Ni/Fe, I, et pH lors des cycles sont très faibles par rapport autres.

Au fur et à mesure que le pourcentage du Fe augmente et que celui du P diminue, les propriétés magnétiques (aimantation rémanente, aimantation à saturation, coercivité) changent. Le tableau IV.5 récapitule les résultats des paramètres magnétiques des différents dépôts dont les cycles d'hystérésis sont représentés sur la figure IV.6.

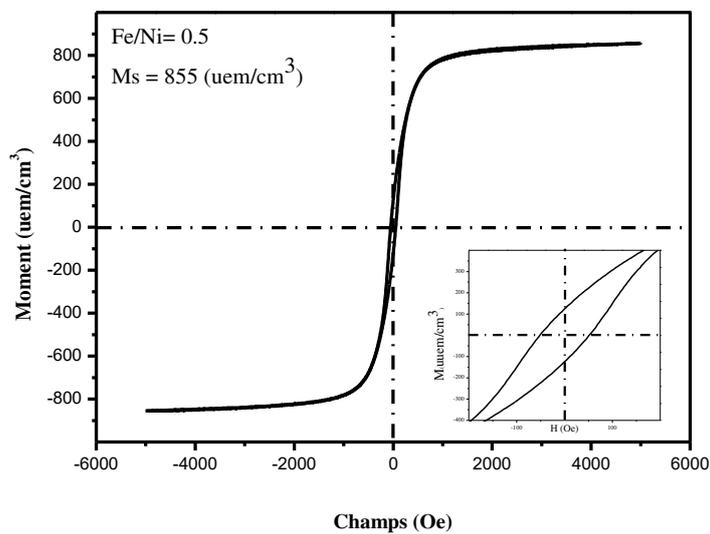
Tableau IV.5: M_s , H_c , CP des dépôts préparés sous différentes conditions : Fe/Ni (0,1-0.5), I (15 - 55mA/cm²), pH(2 - 4)

<i>Echantillon</i>	<i>Paramètres fixés</i>	<i>Paramètres variés</i>	<i>M_s</i> (<i>uem/cm³</i>)	<i>H_c</i> (<i>Oe</i>)	<i>CP</i> (%)
Ni_{80.78}Fe_{6.35}P_{9.1} Essai-16 (a)	I=35 mA/cm ²	Fe/Ni = 0.1	39.2	3.33	1.31
Ni_{40.9}Fe_{46.6}P_{3.9} Essai-6 (b)	pH = 3	Fe/Ni = 0.5	857	50.85	74
Ni_{73.1}Fe_{2.9}P_{13.4} Essai -5 (c)	Fe/Ni = 0.3	I=15 mA/cm ²	4.05	46.2	10.2
Ni₅₀ Fe_{31.9}P_{5.1} Essai -7 (d)	pH = 3	I=55 mA/cm ²	785	14.45	42
Ni_{76.8}Fe_{1.3}P_{14.4} Essai -12 (e)	Fe/Ni = 0.3	pH = 2	14.2	35.9	9.77
Ni_{43.8}Fe_{40.3}P₃ Essai -2 (f)	I=35 mA/cm ²	pH = 4	848	56.5	79

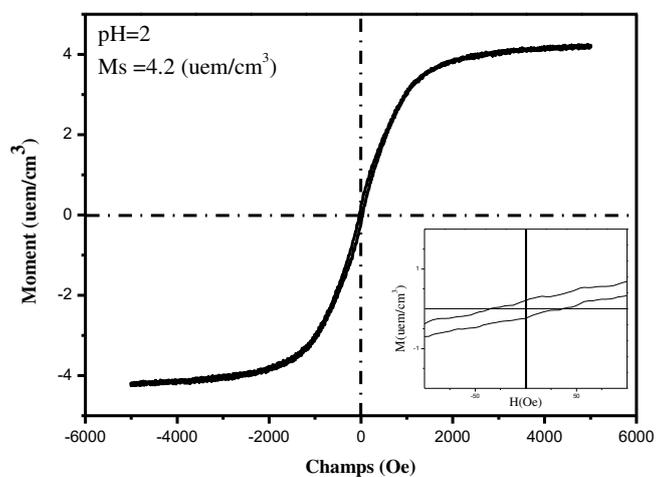
(a)

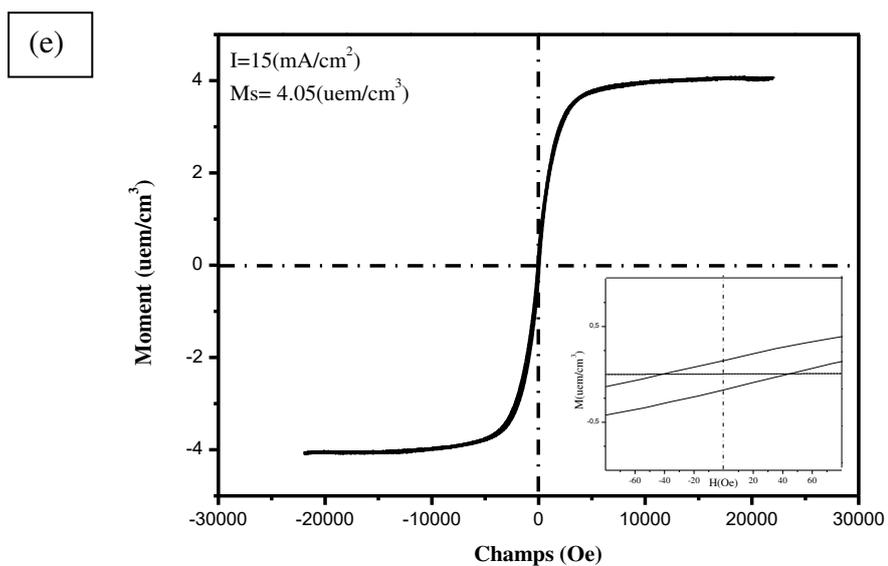
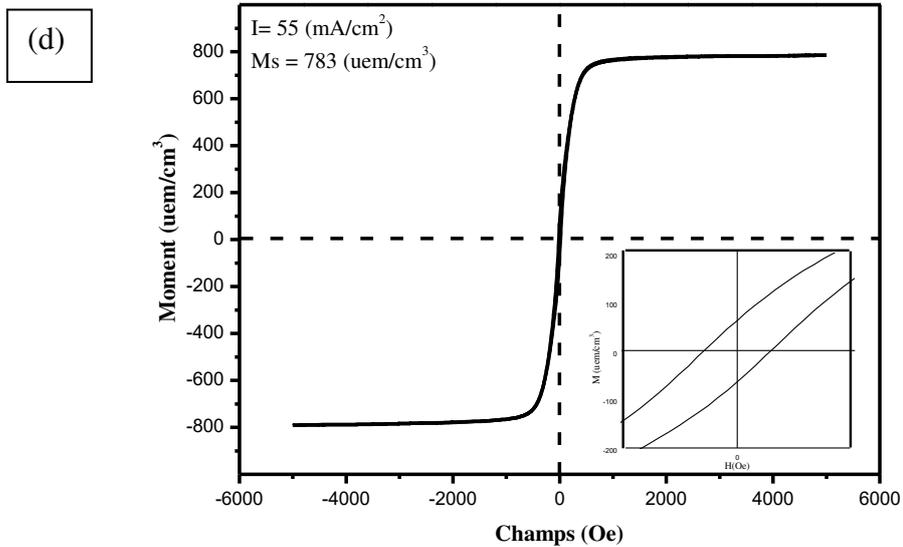


(b)



(c)





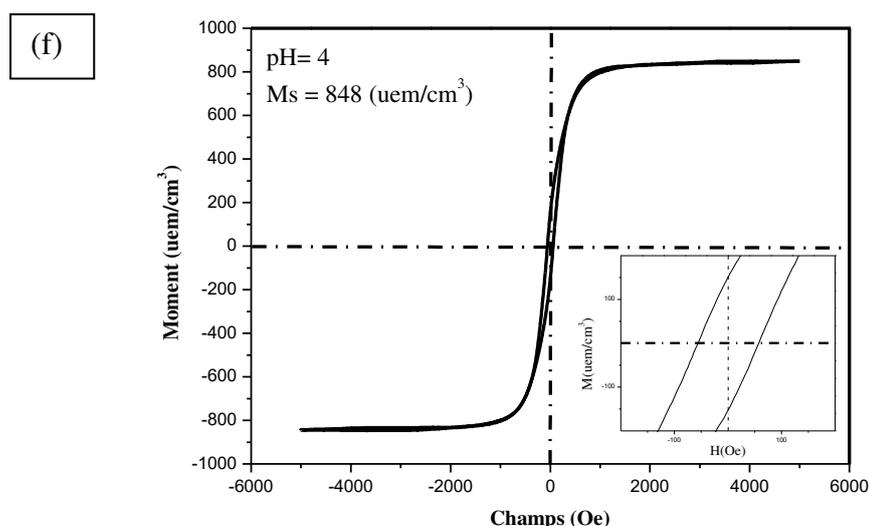


Figure IV.6: Cycle d'hystérésis des dépôts obtenus sous différentes conditions, Echantillons: a-Essai-16, b-Essai-5, c-1Essai-2, d-Essai-6, e-Essai-2, f-Essai-7.

IV.3.1.4.2. Paramètres intrinsèques des couches minces Ni-Fe-P

Tableau IV.6: propriétés magnétiques des dépôts obtenus

Echantillon	Ms (uem/cm ³)	Hc (Oe)	Mr (uem/cm ³)	S (Mr/Ms)	masse (g)
Ni _{78.42} Fe _{7.24} P _{10.69}	2,19	19	0,165	0,07	0,00019
Ni _{43.8} Fe _{40.3} P ₃	848	56,5	154,5	0,18	0,00059
Ni _{83.9} Fe _{11.17} P _{3.46}	109,82	7,04	7,12	0,064	0,00039
Ni _{45.9} Fe _{43.6} P _{2.7}	989	33,75	202	0,20	0,00057
Ni _{73.1} Fe _{2.9} P _{13.4}	4,05	46,2	0,11	0,027	0,0000612
Ni _{40.9} Fe _{46.6} P _{3.8}	857	50,85	126	0,14	0,00027
Ni ₅₀ Fe _{31.9} P _{5.1}	785	14,95	69,25	0,088	0,00066
Ni _{82.99} Fe _{11.37} P _{4.11}	331	7,23	96,4	0,29	0,00071
Ni _{72.02} Fe _{18.34} P _{5.28}	506	2,95	16,68	0,032	0,00049
Ni _{39.8} Fe _{50.5} P _{4.7}	1100	52,9	209,5	0,19	0,00036
Ni _{74.06} Fe _{12.12} P _{8.25}	41,6	15,2	0,47	0,011	0,0005
Ni _{76.8} Fe _{1.3} P _{14.4}	4,2	35,9	0,22	0,052	0,000207
Ni ₇₀ Fe ₁₁ P _{9.9}	141	3,09	5,51	0,039	0,000167
Ni _{79.6} Fe _{10.1} P _{8.08}	105	2,74	36	0,34	0,000504
Ni _{57.8} Fe _{19.8} P _{11.6}	257	6,96	2,43	0,0094	0,00038
Ni _{80.78} Fe _{6.35} P _{9.1}	39,2	3,33	0,175	0,0044	0,00039
Ni _{69.8} Fe _{11.5} P _{6.9}	265	2,83	8,74	0,033	0,00044

A partir des courbes d'hystérésis, nous avons accès à la mesure des paramètres intrinsèques des couches minces Ni-Fe-P, tels que le champ coercitif, l'aimantation à saturation, la rémanence et le coefficient de squareness. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.6.

a. Courbes de première aimantation

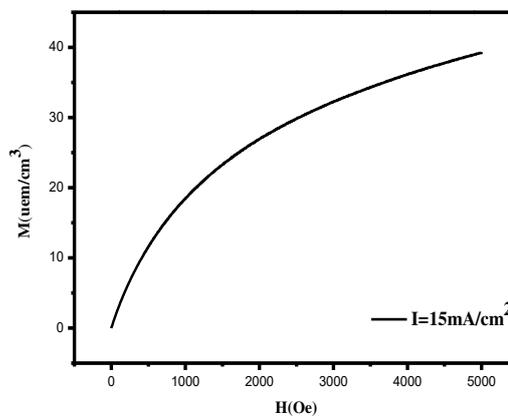
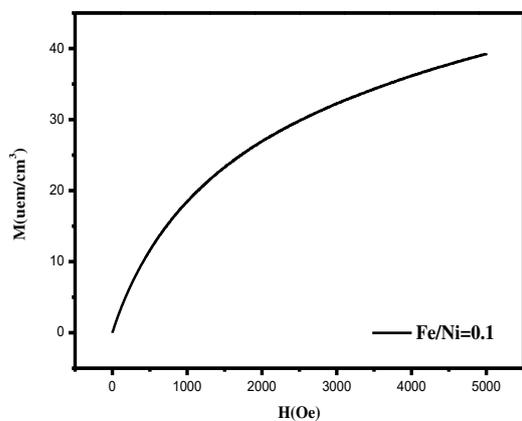
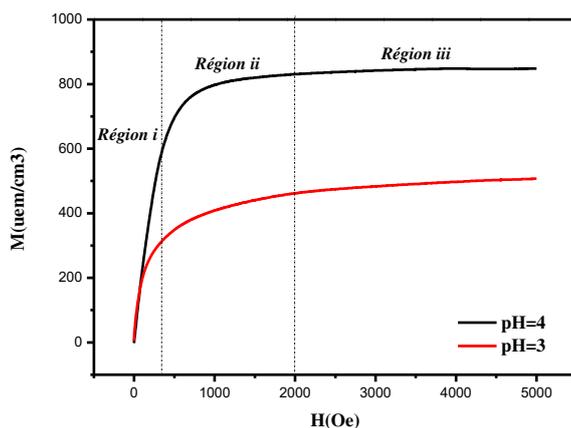
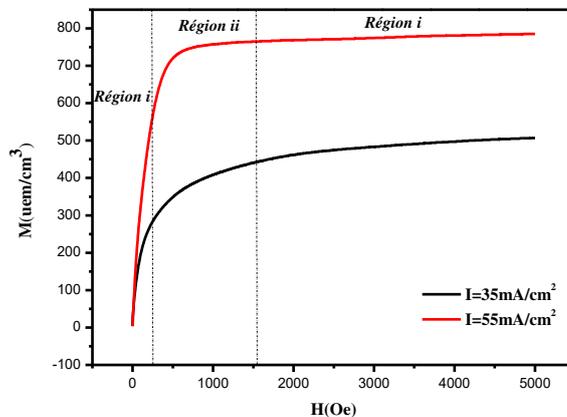
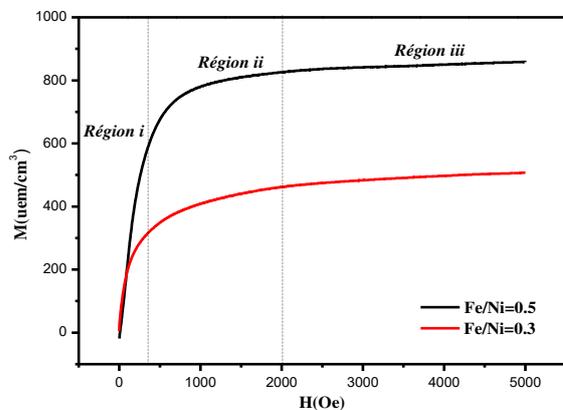
Les courbes de première aimantation des dépôts Ni-Fe-P mesurées à température ambiante en utilisant différents rapports (Fe/Ni=0.1,0.3,0.5) et densités de courants ($I=15, 35, 25$ mA/cm²) ainsi que le pH (pH = 2, 3, 4) sont représentées sur la figure IV.7. D'après ces figures, on observe un comportement identique pour tous les échantillons, on observe aussi que l'évolution des moments magnétiques en fonction des champs magnétiques appliqués suit 3 régions distinctes :

- (i) Une augmentation linéaire du moment magnétique sous l'action du faible champ magnétique (région I), expliquée par le mouvement réversible des parois de Bloch. Cette région est caractérisée par le développement préférentiel et progressif des domaines magnétiques dans une direction voisine du champ appliqué.
- (ii) Une augmentation progressive de l'aimantation avec le champ appliqué (région II) attribuée à la croissance des domaines magnétiques. Ce mécanisme se fait par l'orientation progressive de ces domaines et par l'élimination des parois de Bloch, dans cette région le mouvement des parois de Bloch est irréversible.
- (iii) Stabilisation de l'aimantation pour des champs plus forts qui peut être expliquée par la formation d'un seul domaine magnétique. Dans ce cas, l'orientation du champ magnétique interne devient parallèle au champ appliqué et l'aimantation est à saturation car il n'y a plus de domaines à orienter.

Dans les dépôts préparés sous faibles conditions (Fe/Ni, I, pH) relatifs aux essais (16), (5), (12), nous avons observé que la courbure de variation est relativement lente (2^{ème} région), et que la saturation est atteinte progressivement à des valeurs très faibles (2-4 uem/cm³). Cela peut être lié aux changements de la composition chimique des dépôts et plus précisément à l'augmentation de la teneur en P (10-14 wt.%). Ce dernier modifie l'environnement local des atomes porteurs des moments magnétiques (Fe, Ni) ce qui réduit les interactions d'échange magnétiques et par conséquent, conduit à une diminution de l'aimantation [Boussaha 2018].

La diminution de M_s a été attribuée au changement de la configuration électronique, en effet les spins non –appariés des couches externes du métalloïde (P) captent une partie des

spins non-appariés de la couche 3d des éléments de transition (Ni, Fe) et entraîne par la suite une diminution de l'aimantation [Messal 2013].



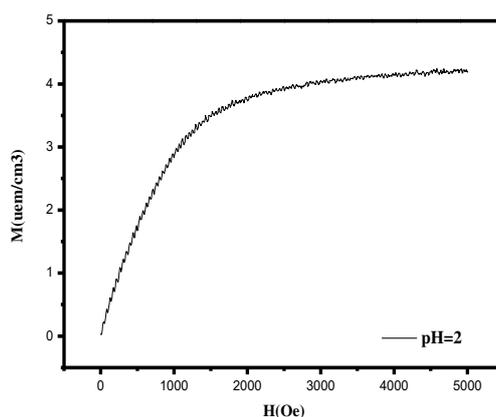


Figure IV.7: Courbes de première aimantation des couches minces Ni-Fe-P pour l'essai-16 ($Fe/Ni=0,1$), Essai-5 ($I=15mA/cm^2$), Essai-12 ($pH=2$).

b. Aimantation à saturation (M_s)

Les différents résultats de l'aimantation à saturation (M_s) sont présentés dans tableau IV.6. Les variations de M_s observées peuvent être expliquées par la dissimilitude des teneurs des éléments magnétiques (Ni, Fe) et celles des éléments non-magnétiques (P) ainsi que leurs arrangements atomiques, ils sont influencés par les conditions d'élaboration notamment le rapport Fe/Ni, le pH ainsi que la densité de courant.

c. Champ coercitif (H_c)

La figure IV.8 représente l'évolution de la coercivité en fonction de la taille des cristallites des dépôts présentant une structure cristalline. D'après cette figure, une augmentation du champ coercitif avec la taille des cristallites est observée. Ce comportement est probablement lié à la présence des défauts structuraux liés à la formation de la phase cristalline au cours du processus d'électrodéposition. En effet, l'augmentation de la taille des cristallites permet une augmentation des limite entre les phases (joints de grain) et à l'apparition des défauts (tels que les dislocations, défauts d'empilements..), ceci peut ralentir la mobilité des parois dans le plan de la couche ferromagnétique et conduit par conséquent à une augmentation progressive de la coercivité. Des études sur l'évolution du champ coercitif en fonction de la taille des grains effectuées sur des poudres à base de FeCo préparées par broyage mécanique [Azzaza 2009, Younes 2012], et d'autres sur des couches minces de CoCr préparées par évaporation

thermique sous vide [Djouada 2016], ont rapporté le même comportement de coercivité pour des tailles de cristallites inférieures à 100 nm.

De plus, il a été trouvé que l'augmentation de la taille des cristallites conduit à une augmentation des moments magnétiques présents dans chaque grain, et ceci peut entraîner une augmentation de l'énergie d'anisotropie magnétique et par conséquent, à une coercivité élevée [Manjusha 2015, Lu1996].

D'autre part, cette proportionnalité entre la coercivité, H_c , et la taille des cristallites, D , indique que la structure magnétique dans cette région est à domaine unique (Single domaine) où la coercivité varie selon la relation suivante [Manjusha et al.2015, Lu et al.1996, Zhang.D et al. 2013],

$$H_c = K/D^{3/2} \quad (\text{Eq. IV.10})$$

Où, K est une constante.

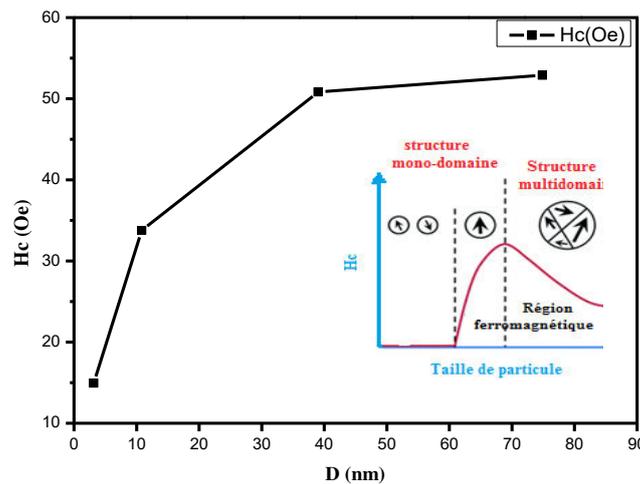


Figure IV.8 : Variation de la coercivité H_c en fonction de la taille des cristallites, pour les échantillons correspondants aux essais : 10- 6- 4- 7.

d. La Squareness (M_r/M_s)

Les résultats du rapport de l'aimantation rémanente (M_r) à l'aimantation à saturation (M_s) obtenus, regroupés dans le tableau IV.5, montrent des faibles valeurs qui varient de 0,0044 à 0,34. Cette variation peut être divisée selon Alleg et al. 2016, en deux domaines différents:

- $S < 0,1$ qui correspond aux essais (1,3,5,9,11,12,13,15,16,17). Cette région indique l'existence d'un état multidomaine, orienté aléatoirement dans les plans de la couche. Elle indique aussi que l'aimantation est supposée produite par déplacement des parois de Bloch,

$-S > 0,1$, qui correspond aux essais (2,4,6,7,8,10,14), indique la formation d'un pseudo single domaine. Dans cette région, l'aimantation est supposée produite par rotation des moments hors de la direction de facile aimantation, la coercivité correspondant à cette région est proportionnelle à la taille des cristallites (Fig IV.8).

IV.3.2. Analyse statistique des résultats

IV.3.2.1. Taux de cristallinité

Le traitement des données expérimentales a été effectué par régression linéaire et multiple à l'aide du logiciel Expert design 7. L'ensemble des conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches minces Ni-Fe-P, suivant le plan CCD, et les résultats expérimentaux obtenus sont regroupés dans le tableau IV-7.

Tableau IV.7 : Conditions opératoires et résultats obtenus.

Essai	Fe/Ni	I (mA/cm ²)	pH	Fe (%)	Ms (u.e.m/cm ³)	CP (%)
1	0.2	25	2.5	7.24	2.19	3.33
2	0.3	35	4	40.3	848	79
3	0.2	25	3.5	11.17	109.82	6.66
4	0.4	45	3.5	43.6	989	73.48
5	0.3	15	3	2.9	6.8	10.2
6	0.5	35	3	46.6	857	74.01
7	0.3	55	3	31.9	785	42
8	0.2	45	3.5	11.37	331	7.42
9	0.3	35	3	18.34	306	4.47
10	0.4	25	3.5	50.5	1100	66.03
11	0.4	45	2.5	12.12	141.6	9.57
12	0.3	35	2	1.3	14.2	9.77
13	0.4	25	2.5	11	141	2.91
14	0.2	45	2.5	10.1	105	4.06
15	0.3	35	3	19.8	357	8.36
16	0.1	35	3	6,35	80.78	9,10
17	0.3	35	3	11.5	265	9.66

a- Analyse de la variance

L'objectif de l'analyse de la variance est de voir si les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse ou non. Les résultats de l'analyse de la variance sont regroupés dans les tableaux IV.8, 9.

Dans ces tableaux, sont mentionnés les valeurs des degrés de liberté (*ddl*), la somme des carrés des écarts (*Sc*), la valeur de la probabilité (*valeur-P*), la propriété statistique (*valeur F*) de chaque facteur et des différentes interactions, ainsi que la colonne de la contribution en pourcent (*Cont%*) de chaque facteur et interactions.

Les résultats de l'analyse de la variance pour le taux de cristallinité (CP) sont reportés dans le tableau IV.8. D'après ces résultats, on remarque que :

Pour un seuil de signification de $P < 0,0001$, $P < 0,0001$ et de $P < 0,0331$ c'est à dire pour un niveau de confiance de 99,99%, 99,99% et 96,69 % respectivement, les facteurs: le rapport molaire (Fe/Ni) et le pH ainsi que la densité de courant ont un effet signifiant sur le taux de cristallinité. Leurs contributions sont respectivement de l'ordre de 30.0 %, 29,21 % et 2,47 %.

Pour les interactions entre les différents facteurs, nous avons observé que l'effet linéaire du produit Fe/Ni \times pH et les effets quadratiques du rapport Fe/Ni (Fe/Ni \times Fe/Ni), du pH (pH \times pH) ainsi que la densité de courant (I \times I) présentent un effet significatif sur la réponse avec un niveau de confiance de 99.93%, 99.62%, 99.88 et 96.19 %, respectivement.

Tableau IV.8: Résultats d'ANalyse de la VAriance pour CP

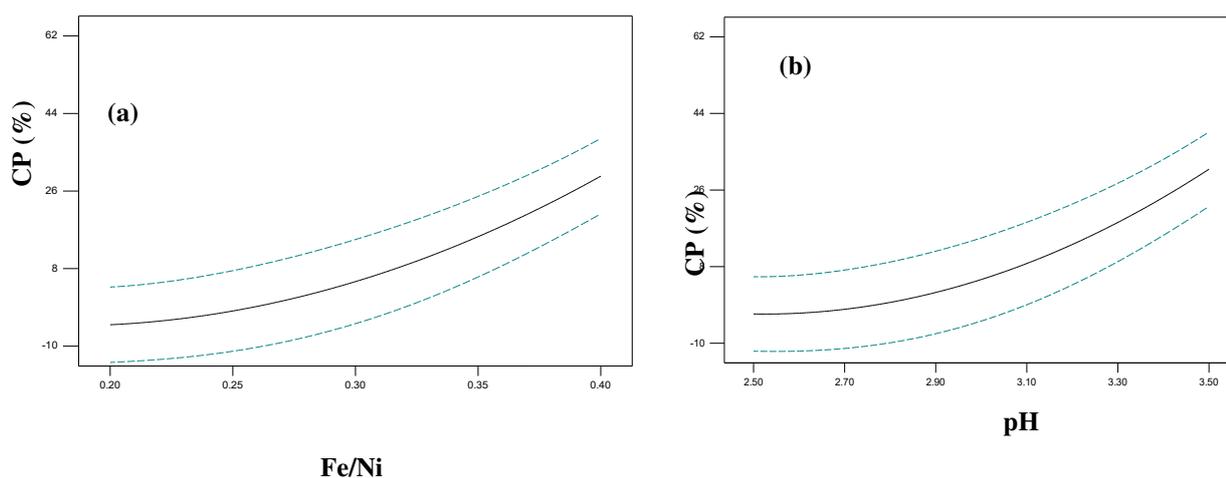
Facteur	SC	Ddl	Valeur-F	Valeur-P	Cont.(%)	Remarque
Modèle	13464.5	9	26.72	0.0001	-	Signifiant
X₁: Fe/Ni	4758.24	1	84.97	< 0.0001	30.03	Signifiant
X₂: I (mA/cm²)	392.04	1	7.001	0.0331	2.47	Signifiant
X₃: pH	4630.12	1	82.69	< 0.0001	29.21	Signifiant
X₁X₂: Fe/Ni\timesI	19.91	1	0.35	0.5698	0.25	Non Signifiant
X₁X₃: Fe/Ni\timespH	1810.21	1	32.33	0.0007	22.85	Signifiant
X₂X₃: I\timespH	0.084	1	0.0015	0.9702	0.001	Non Signifiant
X₁²: Fe/Ni\timesFe/Ni	1011.48	1	18.06	0.0038	5.27	Signifiant
X₂²: I\timesI	364.240	1	6.505	0.0381	1.89	Signifiant
X₃²: pH\timespH	1536.87	1	27.45	0.0012	8.01	Signifiant
Lack of Fit	377.37	5	10.35	0.0905	-	Non Signifiant

b- Facteurs influents

Afin de comparer l'impact des différents facteurs sur le taux de cristallinité des couches minces Ni-Fe-P, nous avons représenté les effets des facteurs sous forme de graphes des effets moyens. La figure IV.9 représente les graphes de la variation du pourcentage de cristallinité en fonction des différents paramètres significatifs. On peut observer un effet positif du rapport Fe/Ni sur le pourcentage de cristallinité, ceci peut être expliqué par la formation de la phase cristalline $(Ni,Fe)_4P$ causée par la grande diffusivité des ions de Fe dans la solution qui augmentent avec l'augmentation du rapport Ni/Fe. Ces ions assurent une croissance rapide des nucléis de Fe sur la surface du substrat.

D'autre part, il est observé une augmentation considérable de CP avec le pH. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la vitesse de déposition, qui conduit à une réduction des espèces les plus actives présentes dans le bain (tels que Ni, P) et à une accélération de la formation des hydroxydes de Fe conduisant à un dépôt cristallin riche en Fe.

De plus, une légère variation du taux de cristallinité avec la densité de courant est également observée. Ceci est probablement dû à la réduction de la taille des cristallites causée par l'augmentation du processus de nucléation par rapport à la croissance, ce qui peut entraîner une perturbation de l'arrangement des adatoms formés, et conduit par conséquent à une légère modification des résultats de la cristallinité.



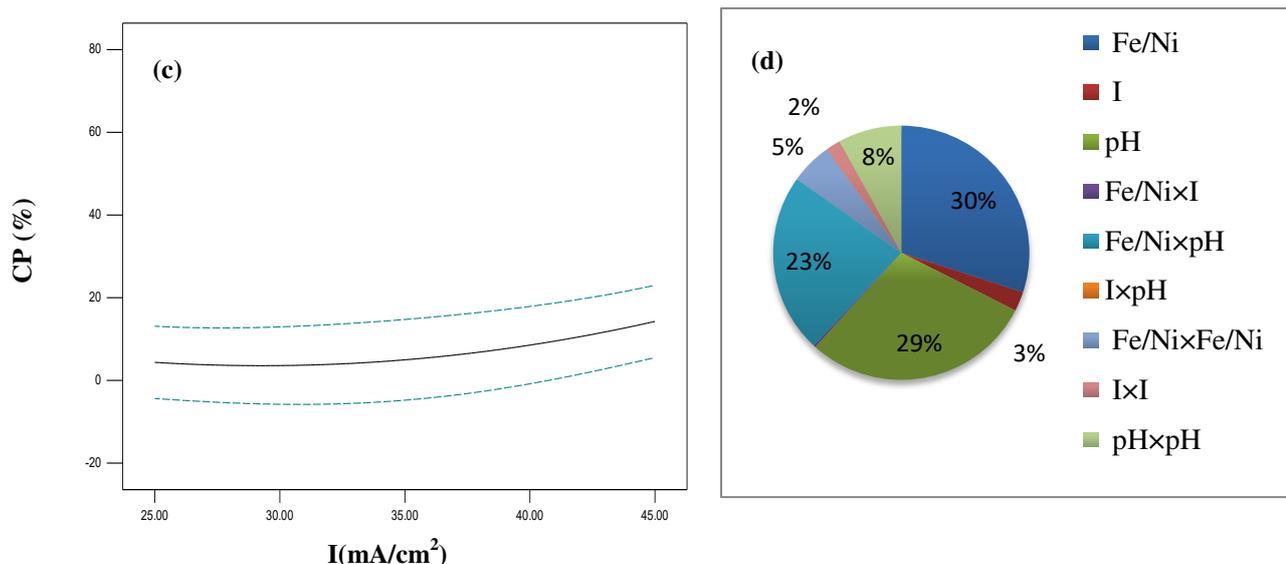


Figure IV.9 :a-c, Graphes des effets moyens du taux de cristallinité (CP) pour les 3 facteurs étudiés, (d), Contribution des termes significatifs.

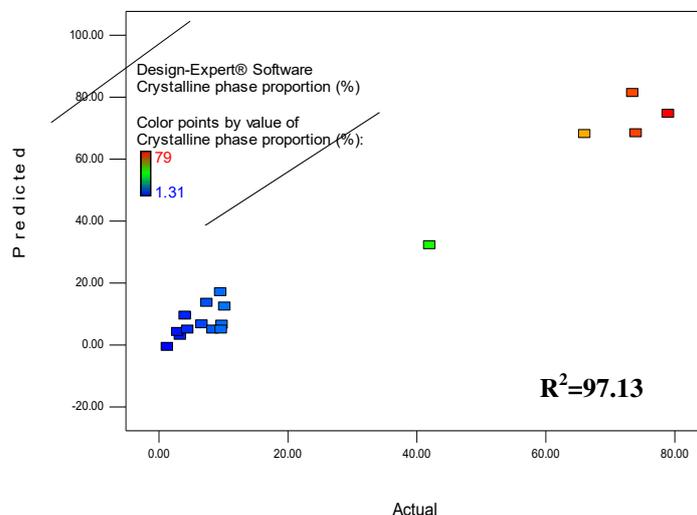
c- Analyse mathématique

La modélisation de la relation de tous les facteurs et leurs interactions avec le taux de cristallinité est donnée par une régression quadratique exprimée par l'équation (Eq.IV.11):

$$CP (\%) = 4.98 + 17.25 X_1 + 4.95 X_2 + 17.01 X_3 + 1.58 X_1 X_2 + 15.04 X_1 X_3 + 0.10 X_2 X_3 + 7.23 X_1^2 + 4.34 X_2^2 + 8.91 X_3^2 \quad (\text{Eq.IV.11})$$

Où: Le coefficient de détermination R^2 est de l'ordre de 97.13%

Ce résultat montre un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle, et que seulement 2.87 % de la variation qui ne peut pas être expliquée par ce modèle.



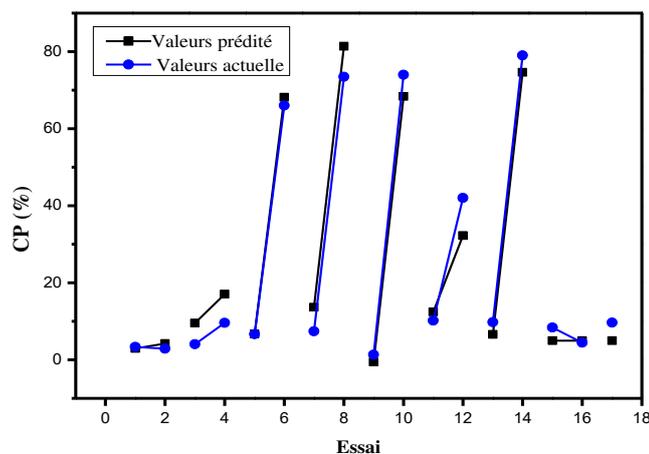


Figure IV.10: valeurs expérimentales du CP en fonction des valeurs prédites par le modèle.

Le tracé des valeurs expérimentales de la réponse « taux de cristallinité » en fonction des valeurs prédites par le modèle est présenté dans la figure IV.10, d'après cette figure on peut observer que les valeurs expérimentales et les valeurs prédites présentent des valeurs très proches. On peut ainsi dire que la régression quadratique avec interaction est adéquate et peut être utilisée pour la prédiction dans cette étude.

La qualité descriptive associée à ce modèle exprimée par le coefficient de détermination $R^2_{ajusté}$, présente une valeur de $R^2_{ajusté}=93.53\%$ ($>50\%$), indiquant ainsi une bonne corrélation du modèle avec les termes significatifs.

d- Evolution du taux de cristallinité par la méthodologie des surfaces de réponses

Les tracés des surfaces de réponse (3D) pour la variation du taux de cristallinité en fonction des termes significatifs munies de leurs graphes de contours (2D) sont présentés dans la figure IV.11. L'objectif de ces graphes est de décrire le comportement de la réponse lorsque deux facteurs sont changés en même temps et aussi de matérialiser la région présentant les meilleurs résultats. D'après ces figures on observe que :

-L'effet de la variation simultanée du rapport Fe/Ni et de la densité de courant I, ainsi que celui de la densité de courant et du pH présentent un effet faible sur le taux de cristallinité par rapport à l'effet de la variation du rapport Fe/Ni et du pH, leurs pente de variation est très faible.

-La figure (IV.11-c) montre qu'un taux de cristallinité maximal de l'ordre de 79 % a été obtenu avec l'augmentation du pH et du rapport Fe/Ni. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la teneur du Fe dans les dépôts, liée à l'augmentation de la concentration du Fe dans le bain (de 0.09 (Essai-16) à 0.48 (Essai-6)) d'une part, et d'autre part à la possibilité de formation d'hydroxydes sous l'effet de l'élévation de la vitesse de déposition par l'augmentation du pH. De plus, il est observé que la teneur du P qui est l'élément responsable de la formation de la phase amorphe est réduite pour des valeurs élevées du pH [Lian et al.2018].

-Pour les faibles valeurs du rapport Fe/Ni et du pH, on observe que le taux de cristallinité atteint des valeurs faibles ce qui indique que la structure est désordonnée et ne présente aucune cristallinité. Ceci peut être lié à l'augmentation de la teneur en P dans les dépôts correspondants qui présente des valeurs élevées dans ces conditions (faible pH-Essai-2, faible Fe/Ni-Essai-16) entraînant la distorsion du réseau cristallin du Ni-Fe au cours du processus de réduction conduisant à la structure amorphe.

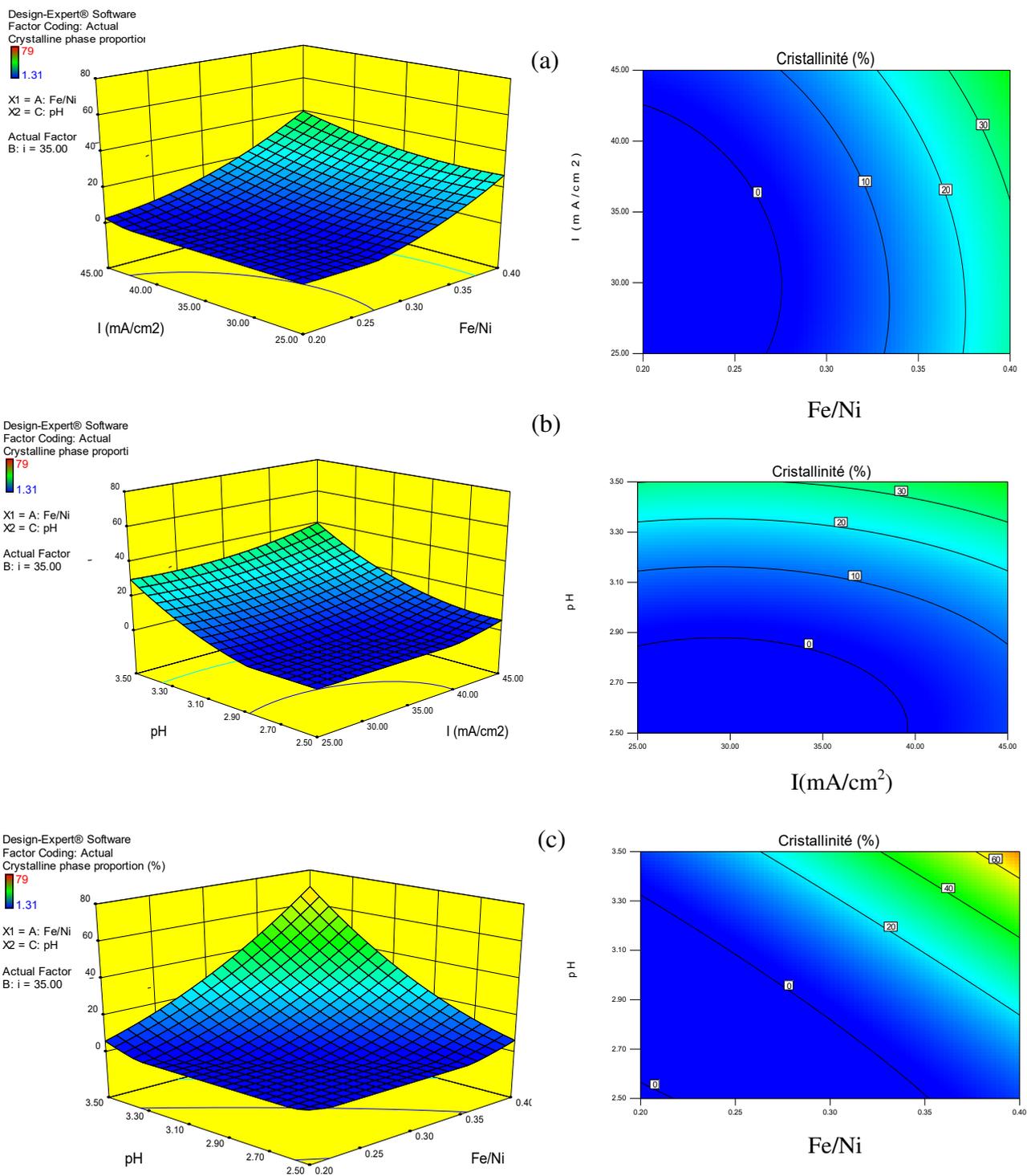


Figure IV.11: Diagramme des surfaces 3D pour le taux de cristallinité en fonction de $I \times Fe/Ni$, $I \times pH$ ainsi que $Fe/Ni \times pH$ et les graphes de contour correspondants.

IV.3.2.2. Aimantation à saturation

a- ANOVA pour l'aimantation à saturation

Les résultats de l'analyse de la variance pour l'aimantation à saturation sont reportés dans le tableau IV.9. D'après ces résultats, on remarque que :

Pour un seuil de signification de $P < 0.0001$, $P < 0.007$ et de $P < 0.0001$ correspondant à un niveau de confiance de 99,99 %, 99,3 % et 99,99 % respectivement, les facteurs: rapport molaire (Fe/Ni), densité de courant (I) et pH présentent un effet signifiant sur l'aimantation à saturation. Leurs pourcentages de contribution sont respectivement de l'ordre de 30.65 %, 8,02 %, 37,14 % et 22,23 % (figure IV.12).

Concernant les interactions, nous avons observé que le terme Fe/Ni \times pH a un effet signifiant sur l'aimantation à saturation avec une contribution de l'ordre de 22,23 %. Toutefois, les autres interactions (Fe/Ni \times I) et (I \times pH) ne présentent aucun effet significatif.

Tableau IV.9: Résultats d'ANalyse de VAriance pour Ms.

Facteurs	Sc	DII	F-value	p-value	Cont. (%)	Remarque
Modèle	2144530.64	6	20.87	< 0.0001	-	Signifiant
X ₁ : Fe/Ni	747874.77	1	43.66	< 0.0001	30.65	Signifiant
X ₂ : I (mA/cm ²)	195804.04	1	11.43	0.0070	8.02	Signifiant
X ₃ : pH	906127.89	1	52.90	< 0.0001	37.14	Signifiant
X ₁ X ₂ : Fe/Ni \times I	23586.83	1	1.38	0.26	1.93	Non Signifiant
X ₁ X ₃ : Fe/Ni \times pH	271131.43	1	15.83	0.0026	22.23	Signifiant
X ₂ X ₃ : I \times pH	5.73	1	0.0003	0.98	0.00047	Non Signifiant
Lack of Fit	167033.9	8	9.82	0.095	-	Non Signifiant

a- Effet des facteurs signifiants

Les graphiques des effets principaux sont présentés sur la figure IV.12. Dans ces figures, on peut observer :

-Un effet positif du paramètre Fe/Ni sur Ms, caractérisé par une augmentation de l'aimantation à saturation avec l'augmentation du rapport Fe/Ni. Ceci est expliqué par le fait que Ms est un paramètre intrinsèque qui dépend de la composition chimique des dépôts et des interactions atomiques entre les éléments qui les constituent. Dans le cas des couches Ni-Fe-P, l'enrichissement des dépôts en Fe, favorisé par l'augmentation de la concentration du Fe dans

le bain, conduit à l'augmentation du nombre des atomes porteurs des moments magnétiques (Fe et Ni).

-Une légère augmentation de M_s avec la densité de courant est également observée. Ceci peut être dû à la diminution de la taille des cristallites, qui conduit à une diminution des moments magnétiques de chaque particule et par conséquent des faibles valeurs de M_s [Pavithra 2012, Kalaivani 2018].

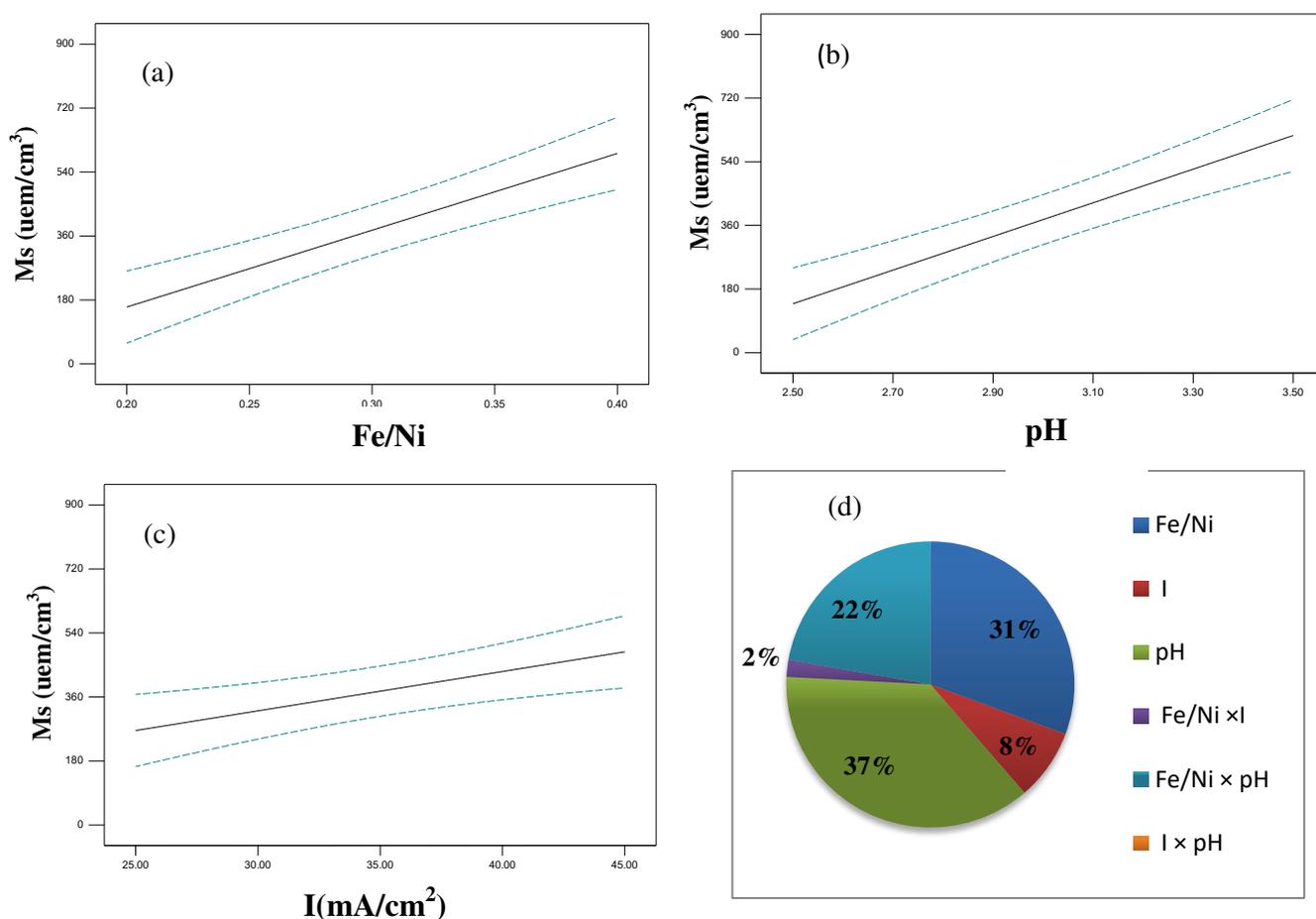


Figure IV.12: Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées.

b- Analyse mathématique

La modélisation de la relation de tous les facteurs et leurs interactions avec l'aimantation à saturation est représentée par une régression linéaire exprimée par l'équation (IV.12). Le coefficient de détermination R^2 est de l'ordre de 92.58 %.

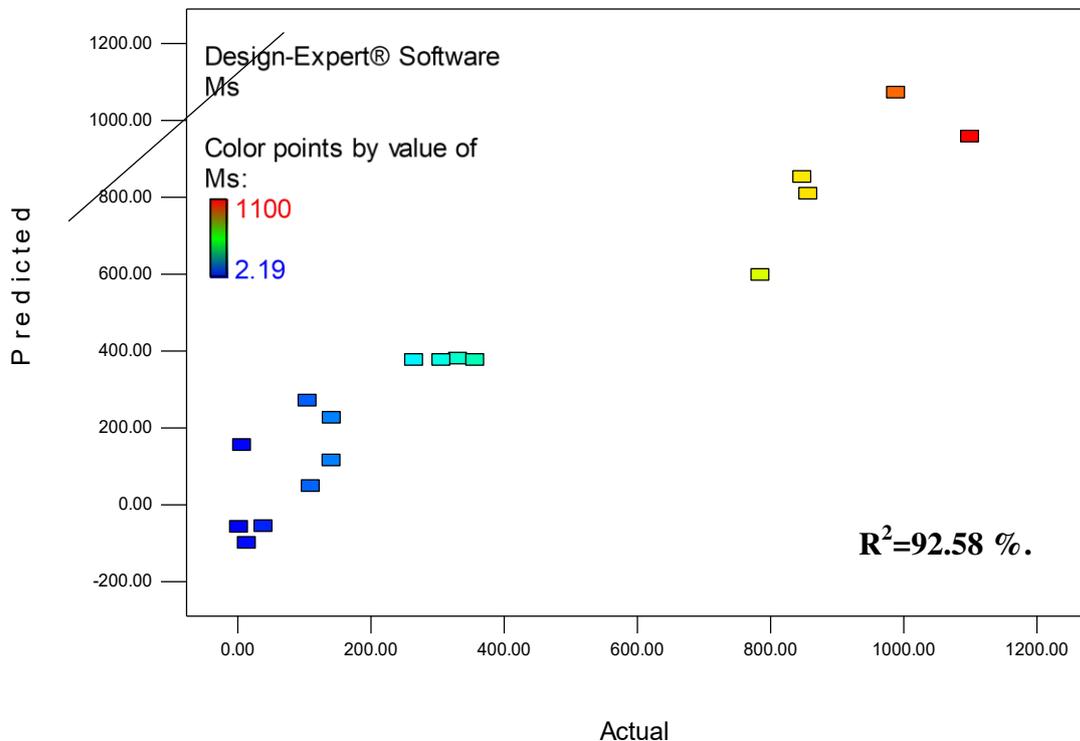
$$M_s \left(\frac{u.e.m}{cm^3} \right) = 376.34 + 216.2 X_1 + 110.62 X_2 + 237.98 X_3 - 54.3 X_1 X_2 + 184.1 X_1 X_3 + 0.85 X_2 X_3 \text{ (Eq. IV. 12)}$$

La qualité descriptive associée à ce modèle exprimée par le coefficient de détermination $R^2_{ajusté}$, présente une valeur de l'ordre de 88.12 % révélant une bonne estimation du modèle avec les termes significants.

Les variations des valeurs expérimentales de M_s en fonction des valeurs prédites par le modèle sont représentées sur la figure IV.13.

On peut observer que la majorité des valeurs expérimentales sont très proches des valeurs prédites. Ceci nous permet de dire que la régression linéaire avec interaction est adéquate et peut être utilisée pour la prédiction des résultats dans cette étude.

D'autre part, la qualité descriptive associée à ce modèle exprimée par le coefficient de détermination $R^2_{ajusté}$, présente une valeur de l'ordre de 93.53% (> 50%), indiquant ainsi une bonne corrélation du modèle avec les termes significants.



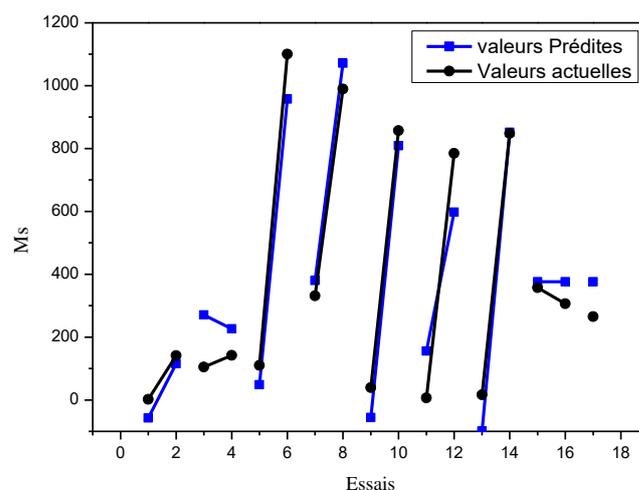


Figure IV.13. valeurs expérimentales du Ms en fonction des valeurs prédites par le modèle

c- Evaluation de Ms par les surfaces de réponses

L'influence de la variation simultanée du pH et du rapport molaire Fe/Ni sur Ms est présenté sur la figure IV.14. Il est observé que Ms augmente avec l'augmentation de ces deux paramètres jusqu'à atteindre une valeur maximale de l'ordre de 1100 uem/cm³ sous les conditions opératoires : Fe/Ni=0.4 et pH =3.5. Cette augmentation de Ms peut être attribuée à l'élévation de la teneur du Fe dans les dépôts Ni-Fe-P. En effet, l'analyse de la composition a révélé une augmentation de la teneur en Fe de 1.3 wt.% à 40.3 wt.% quand le pH augmente de 2 à 4 et de 6.35 wt.% à 46.6 wt.% suite à la variation du rapport molaire Fe/Ni de 0.1 à 0.5.

Il est bien établi que la composition des matériaux est une propriété intrinsèque qui affecte l'aimantation à saturation [Fathy et al. 2015], de plus, le Fe possède un effet efficace sur les propriétés magnétiques en raison de son moment magnétique élevé (221,9 uem/g) par rapport à celui du Ni (57,5 uem/g) [Malathy et al.1999, Pavithra 2012, Islam et al.2010]. Ainsi, l'augmentation de la teneur en Fe conduit à une amélioration de l'interaction atomique entre les atomes magnéto-magnétiques, qui à son tour augmente la Ms des dépôts [Veligatla et al. 2015].

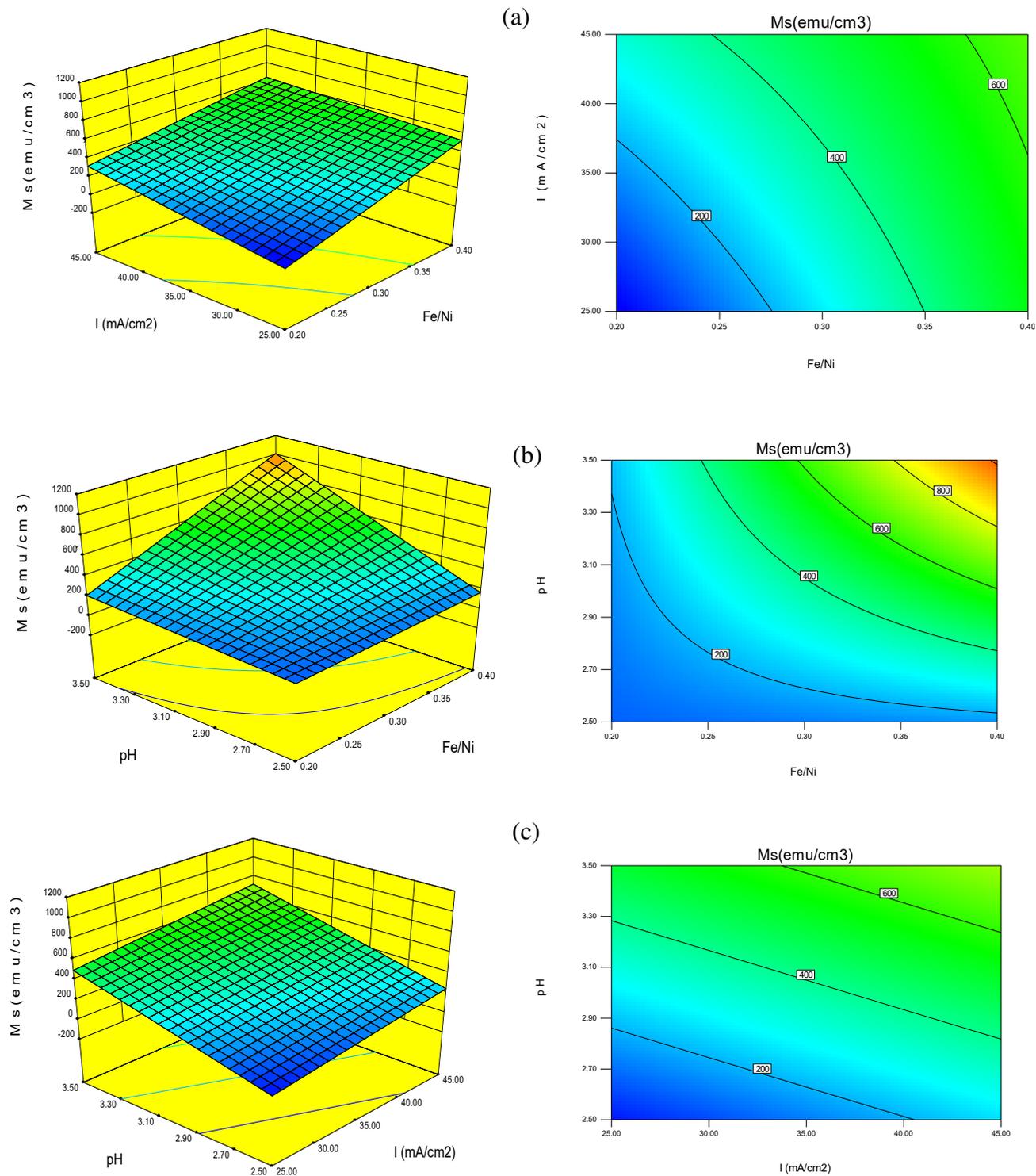


Figure IV.14: Diagramme de surface 3D pour l'aimantation à saturation en fonction de $I \times Fe/Ni$, $Fe/Ni \times pH$, ainsi que $I \times pH$ et les graphes de contour correspondants. ($I=35mA/cm^2$).

On peut également observer que la diminution du rapport Fe/Ni et du pH conduit à la diminution des valeurs de M_s . Cela peut s'expliquer par le fait que la diminution du pH améliore l'inclusion des ions hypophosphite dans les dépôts et empêche la réduction des ions de Fe en changeant son mécanisme de dépôt d'un mécanisme contrôlé par diffusion à un mécanisme contrôlé par activation [Seo et al. 2005]. En conséquence, un enrichissement en teneur en Ni et une augmentation de l'échange de forces entre éléments magnétiques et non magnétiques via la formation de complexes Ni-P peuvent être proposés.

La figure IV.15 montre les cycles d'hystérésis magnétiques pour différentes valeurs du rapport molaire Fe/Ni. Cette figure permet de confirmer la dépendance de l'aimantation à saturation avec la concentration ions de Fe dans le bain. Les valeurs de coercivité, H_c , varient entre 2,83 Oe et 56 Oe, révélant une augmentation du domaine magnétique en augmentant la taille de leurs particules.

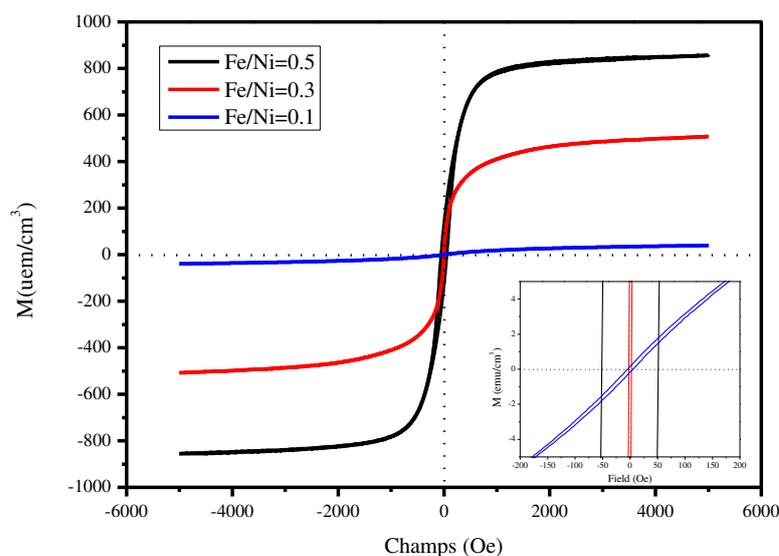


Figure IV.15: cycles d'hystérésis des dépôts Ni-Fe-pour différentes valeurs du rapport molaire Fe/Ni et en fixant les autres paramètres à : $I=35\text{mA/cm}^2$, $\text{pH}=3$.

IV.3.2.3. Optimisation

a- Détermination des conditions optimales

Rappelons que l'objectif visé dans cette étape est de trouver à l'aide d'une optimisation par la méthode des surfaces de réponses, un compromis entre les réponses

étudiées et de déterminer un réglage des facteurs permettant de satisfaire au mieux les exigences énoncées.

Les résultats des différents travaux de recherche ont montré que la cristallisation des alliages ayant une structure initialement amorphe améliore leurs propriétés par rapport aux alliages qui présentent une structure initialement cristalline.

Dans notre étude, l'analyse des résultats des surfaces de réponses obtenues a montré que, selon les conditions expérimentales utilisées, des couches minces Ni-Fe-P avec des caractéristiques multiples (structure amorphe/cristalline avec un comportement ferromagnétique à M_s élevée) peuvent être obtenues. Ainsi, deux optimisations avec deux objectifs ont été considérées. Afin de procéder à l'optimisation simultanée de ces deux réponses (CP et M_s), nous avons utilisé une méthode basée sur la transformation des réponses à partir de la fonction de « désirabilité ». En effet, cette méthode permet de convertir les valeurs codées en une échelle de valeurs qui varie de 0 (moins désirable) à 1 (très désirable) [Ramanujam 2014].

Selon les travaux de Proch-seritan *et al*, les relations mathématiques utilisées pour le calcul de la désirabilité individuelle et globale ((Eq IV.15) dans le cas d'une maximisation (Eq IV.13) ou une minimisation (Eq.IV.14) de réponse sont données par les équations suivantes:

$$d_k = \begin{cases} 0, & \text{if } y_k \leq y_k^{\min} \\ \left[\frac{(y_k - y_k^{\min})}{(y_k^{\max} - y_k^{\min})} \right]^w & \text{if } y_k^{\min} \leq y_k \leq y_k^{\max} \\ 1, & \text{if } y_k \geq y_k^{\max} \end{cases} \quad (\text{Eq.IV.13})$$

$$d_k = \begin{cases} 1, & \text{if } y_k \leq y_k^{\min} \\ \left[\frac{(y_k - y_k^{\max})}{(y_k^{\max} - y_k^{\min})} \right]^w & \text{if } y_k^{\min} \leq y_k \leq y_k^{\max} \\ 0, & \text{if } y_k \geq y_k^{\max} \end{cases} \quad (\text{Eq.IV.14})$$

$$D = \sqrt{(d_1 d_2)^w} \quad (\text{Eq.IV.15})$$

Avec :

- D est la désirabilité globale
- d_1, d_2 représentent la désirabilité individuelle du taux de cristallinité et de l'aimantation à saturation respectivement.
- W est le facteur modifiant l'importance d'une augmentation de la réponse Y_i pour la désirabilité individuelle considérée. Dans notre cas w est égale à 1 puisque les désirabilités individuelles possèdent le même degré d'importance.
- y^k est la réponse de l'essai k
- y_k^{\min} est la réponse minimale de l'essai k

- y_k^{max} est la réponse maximale de l'essai k

Les optimisations envisagées sont :

- (i) *Opt. 1: matériau magnétique doux cristallin (structure cristalline et aimantation à saturation élevée)*
- (ii) *Opt. 2: matériau magnétique doux amorphe (Structure amorphe et aimantation à saturation considérable).*

Tableau IV.10: limites des réponses obtenues

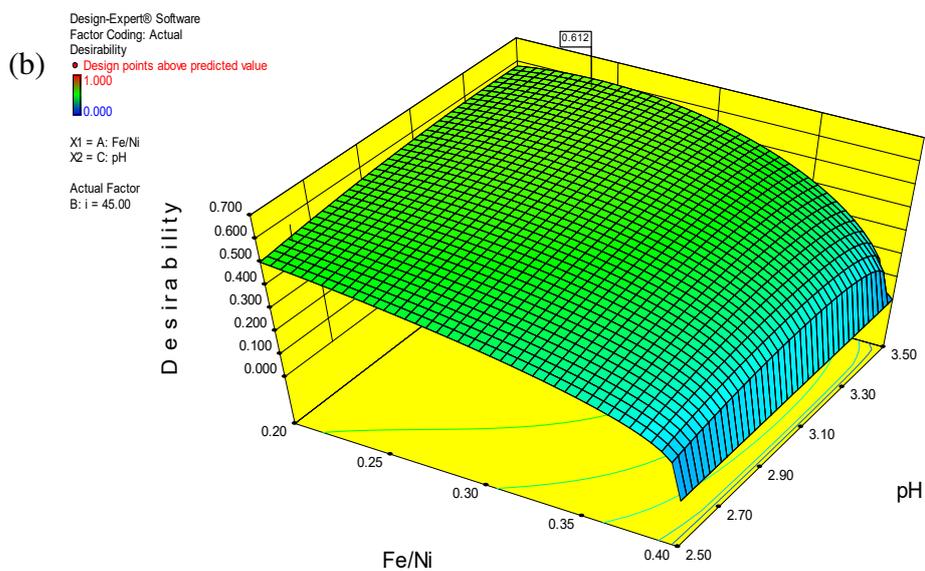
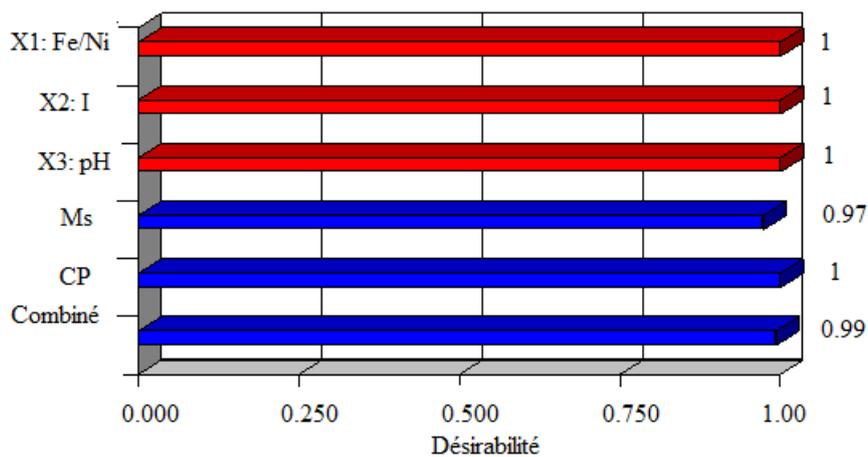
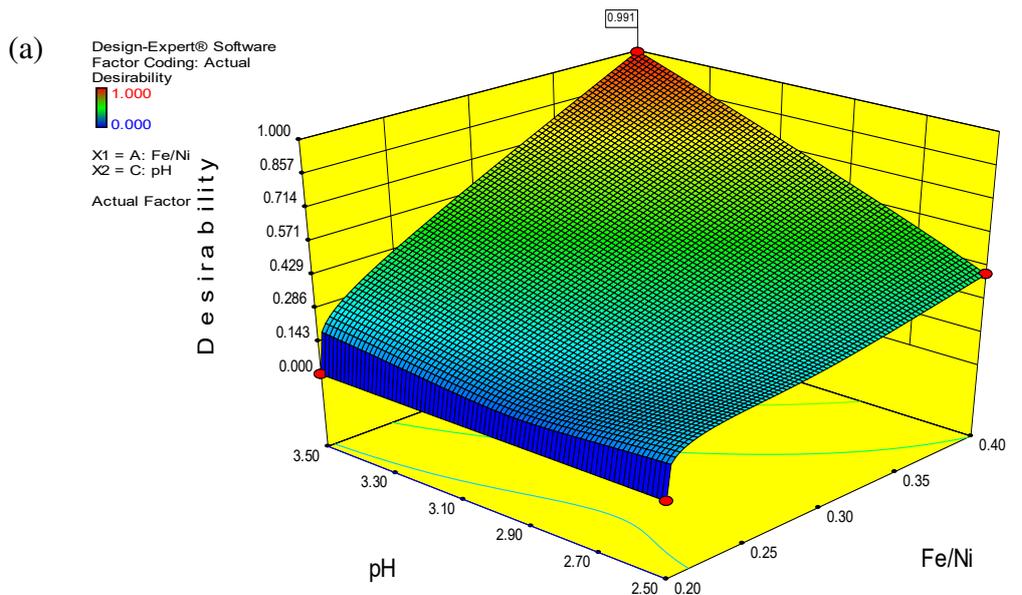
Réponses	y_k^{min}	y_k^{max}
CP (%)	1.31	79
Ms (uem/cm ³)	2.24	1100

En se basant sur les résultats obtenus par la méthode des surfaces de réponses (figure IV.11, 14), la quantité jugée être maximisée pour la première optimisation correspond à un taux de cristallinité élevé avec un maximum de Ms. Les résultats obtenus, représentés sur la figure IV. 16, indiquent une désirabilité de l'ordre de 0.99 correspondant aux conditions de l'essai-4. Effectivement, dans ces résultats, CP et Ms présentent des valeurs élevées de l'ordre de 73.48 % et 989 uem/cm³ respectivement. Dans ce cas, le champ coercitif présente une valeur faible de l'ordre de 37.7 Oe confirmant le caractère ferromagnétique doux du dépôt obtenu.

Pour le deuxième cas d'optimisation, l'objectif est d'avoir une structure amorphe avec un maximum de Ms. Cependant, des conditions optimales similaires à celle de l'essai-8 ont été choisies comme résultats optimum satisfaisant l'objectif de minimisation de la réponse CP (7.42 %), la désirabilité obtenue pour ce cas est de l'ordre de 0.61 (Fig. IV.16-b). Le résultat obtenu confirme la structure amorphe ainsi que le comportement ferromagnétique doux des couches minces Ni-Fe-P.

Tableau IV.11: conditions d'optimisation avec objectifs

	<i>Opt. 1</i>	<i>Opt. 2</i>	<i>Niveau bas</i>	<i>Niveau haut</i>
Fe/Ni	Maximiser	Minimiser	0.2	0.4
I	Dans l'intervale	Dans l'intervale	25	45
pH	Maximiser	Dans l'intervale	2.5	3.5
Ms	Maximiser	Maximiser	2.19	1100
CP	Maximiser	Minimiser	1.31	79



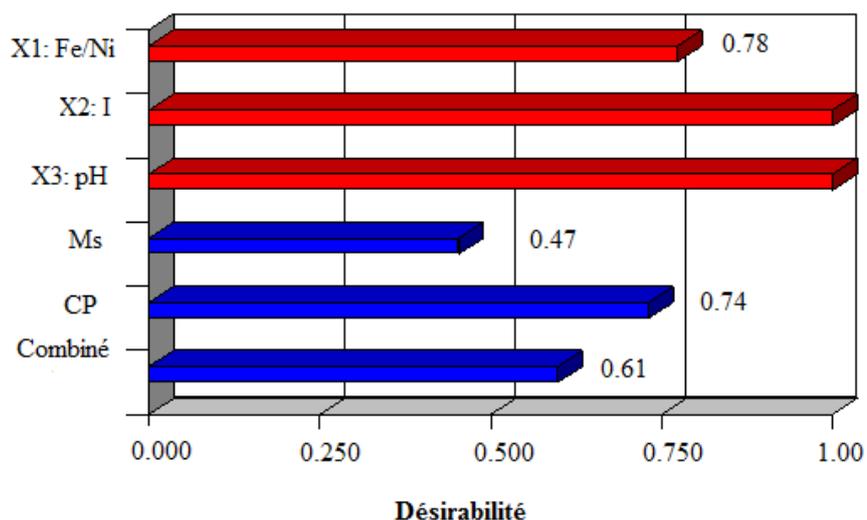


Figure IV.16: Représentation graphique des optimisations 1 et 2 (opt1-a, opt-2b)

b- Validation des résultats

La validation d'un modèle mathématique consiste à s'assurer que les réponses calculées pour les points expérimentaux sont assez proches des réponses mesurées. Afin de confirmer les résultats des échantillons préparés sous les conditions optimales, un test de confirmation a été effectué. Les figures IV.17-18 représentent les diffractogrammes ainsi que les résultats des mesures magnétiques correspondants aux échantillons opt 1-opt 2, réalisés aux conditions optimales. Dans le tableau IV.12, les différentes valeurs correspondant au test de confirmation sont regroupées. Selon ces résultats, un bon accord entre les résultats prédits par le modèle et celle obtenus expérimentalement a été observé. Notons qu'une amélioration a été obtenue pour le résultat opt1.

Tableau IV.12: Résultats de l'optimisation pour les échantillons opt (1) et opt (2)

Conditions	Opt. 1 obtenu	Opt. 1 Predit	Opt. 2 obtenu	Opt. 2 Predit
<i>Fe/Ni</i>	0.40	0.40	0.24	0.24
<i>I</i>	45.00	45.00	45.00	45.00
<i>pH</i>	3.50	3.50	3.46	3.46
<i>Ms</i>	1997	1071,79	504	519.98
<i>CP</i>	92	81.38	20.22	21.43
Desirabilité	99 %		61 %	

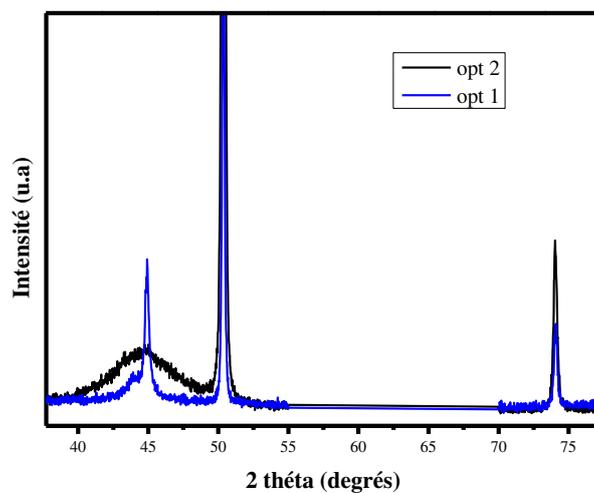
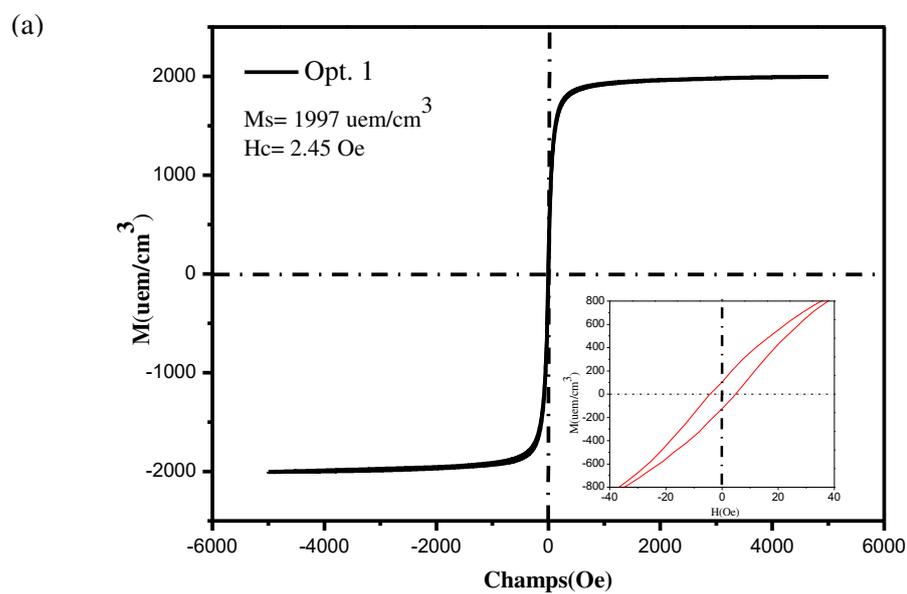


Figure IV.17: Diffractogrammes des dépôts Ni-Fe-P réalisés sous condition optimums (opt1-2)



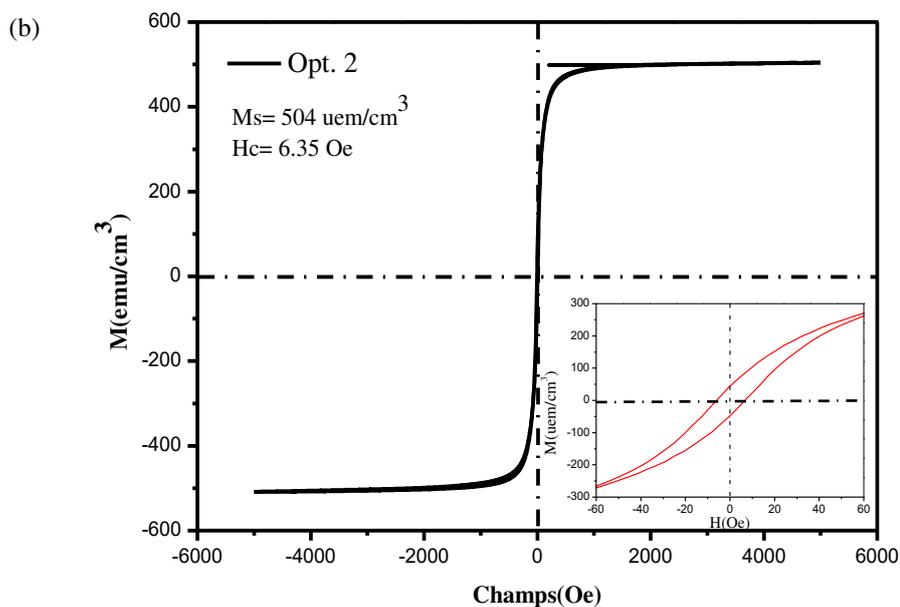


Figure IV.18: Cycle d'hystérésis des dépôts Ni-Fe-P obtenus sous conditions optimales.

IV.3.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés structurale et magnétique des dépôts préparés sous les conditions optimales

Après avoir examiné les différentes conditions de recuit appliquées aux dépôts Ni-Fe-P dans la littérature [Safonov et al. 2015, Zhang D et al. 2013, Cheng-hui et al. 2006, Wang et al. 2004, Maa et al. 2016, An. 2009], nous avons choisi d'effectuer des tests sous une température de 500°C pendant une heure. Toutes les mesures ont été réalisées sous Azote, afin de limiter l'oxydation des échantillons par l'oxygène de l'air,

IV.3.3.1. Comportement structural

Une comparaison entre les diffractogrammes des dépôts opt-1 et opt-2, avant et après le traitement thermique est représentée sur la figure IV.19.

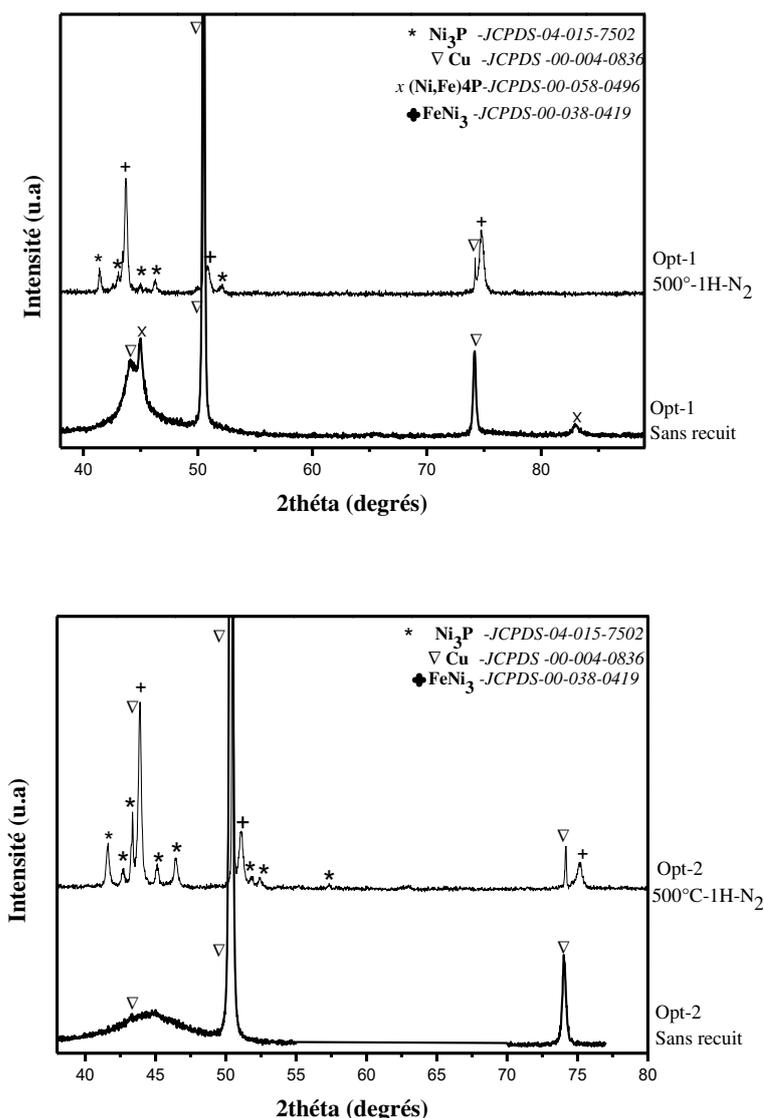


Figure IV.19: Diffractogrammes des dépôts opt-1, Opt-2 avant et après traitement thermique.

D'après la figure on observe, après recuit, la disparition totale des pics de la phase métastable $(\text{Ni,Fe})_4\text{P}$, (notée Ni_4P dans le fichier JPCDS) de structure cubique initialement détectée sur le diffractogramme de l'échantillon (opt 1) ainsi que la bosse de l'échantillon initialement amorphe (opt 2). On observe aussi la formation des phases nanocristallines stables de type FeNi_3 de structure cubique et Ni_3P de structure tétragonale.

L'existence et la disparition du pic $(\text{Ni,Fe})_4\text{P}$ dans les DRX indique la formation d'une phase métastable qui peut être formée à un stade initial de cristallisation de la phase amorphe, indiquant par conséquent la présence des zones de court arrangement atomiques. Chacune de ces zones agit comme des nuclei qui croient et évoluent, sous l'influence du traitement

thermique, vers des états d'équilibre structural formé des phases cristallines Ni₃Fe et Ni₃P plus stables.

On observe aussi, une augmentation de l'intensité des pics des phases FeNi₃ et Ni₃P opt-2 par rapport à leurs intensités dans l'échantillon initialement nanocristallin (opt-1). Ceci indique une meilleure cristallinité d'une part et une augmentation de la taille des cristallites d'autre part. Cela peut être expliqué par le fait que le recuit des dépôts initialement cristallins, permet l'obtention des grains de tailles inférieures à celle obtenues dans la structure amorphe. Ceci est probablement attribué au fait que la densité des noyaux présents dans la structure cristalline est bien plus supérieure que celle de la structure amorphe. Cependant, lors du processus de croissance par recuit, les grains se trouvent gênés par la grande densité de noyaux présents à la surface, ce qui provoque une croissance limitée et des tailles de grains faibles. Par contre dans la phase initialement amorphe, la densité de noyaux est faible ce qui permet une large surface de croissance lors du recuit conduisant par conséquent à des dépôts fins avec des tailles de grains plus grandes.

IV.3.3.2. Comportement magnétique

La figure IV.20 représente l'évolution des cycles d'hystérésis des couches Ni-Fe-P obtenues sous conditions optimales et ayant subi un traitement thermique. D'après la figure on observe un comportement magnétique doux pour tous les échantillons (avec ou sans recuit), ceci peut être lié à l'existence du P qui entraîne une modification de structure et diminue la taille des grains jusqu'à l'amorphisation de l'alliage [Hamza 2016] et conduit par conséquent à une anisotropie très faible (nulle) et à des valeurs de coercitivité faibles.

On remarque aussi, une augmentation de la valeur de l'aimantation spontanée dans les dépôts traités. Ceci peut être expliqué par l'élimination des contraintes internes et la diminution de la densité des défauts lors du recuit. Les résultats montrent également que le traitement thermique a un effet très important sur le champ coercitif, H_c. En effet, une diminution de H_c est observée pour l'échantillon (opt 2) tandis qu'une augmentation de H_c est observée pour l'échantillon (opt 1). Le tableau IV.13 récapitule les résultats des paramètres magnétiques déterminés à partir des cycles d'hystérésis.

Ces changements peuvent être liés aux modifications structurales introduites dans les dépôts à la suite du traitement thermique appliqué [Oko 2014]. En effet, le recuit d'un dépôt cristallin permet une croissance rapide de la taille des cristallites due à la dilatation des mailles cristallines sous l'effet du traitement de recuit et par conséquent à une constante

d'anisotropie élevée, tandis que pour la structure amorphe, la diminution de la coercivité est liée à la cristallisation de la structure qui entraîne une diminution de la densité des défauts et conduit par conséquent à une anisotropie et un champ coercitif faibles.

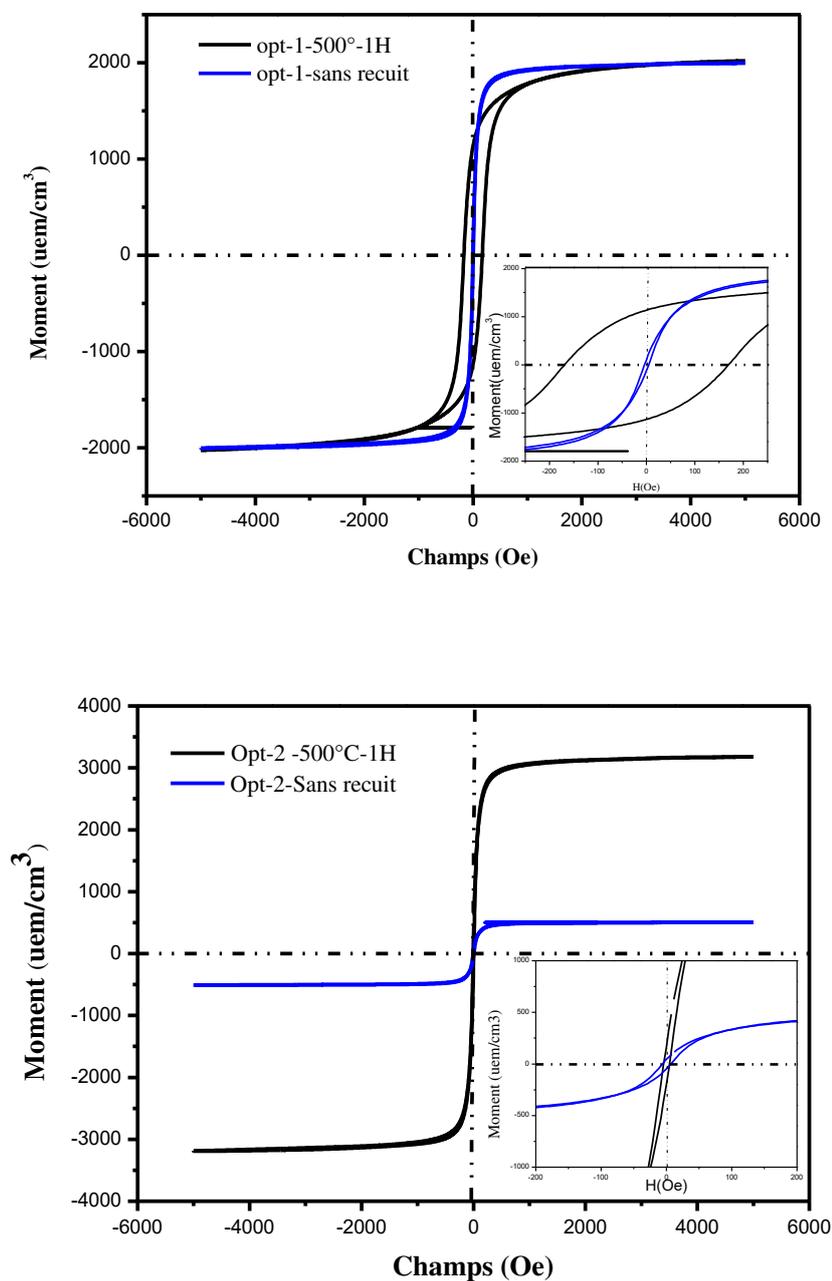


Figure IV.20: Cycles d'hystérésis des couches minces Ni-Fe-P obtenues sous conditions optimales

Tableau IV.13: Résultats des propriétés optimales sous recuit

<i>Echantillon</i>	<i>Ms (uem/cm³)</i>	<i>Hc (Oe)</i>	<i>Mr (uem/cm³)</i>	<i>S(Mr/Ms)</i>
<i>Opt-1-sans recuit</i>	1996,9	-2,49	151,71	0,07
<i>Opt-1-avec recuit</i>	2007,206	-169,5	1139,6	0,56
<i>Opt-2-sans recuit</i>	504,57	-6,39	55,24	0,109
<i>Opt-2-avec recuit</i>	3178,53	2,48	241,48	0,07

Conclusion du chapitre

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des paramètres : rapport molaire (Fe/Ni), densité de courant (I), pH sur les propriétés structurales et magnétiques des couches de Ni-Fe-P. D'après les résultats de composition chimique obtenues, nous avons constaté la formation des couches de Ni-Fe-P avec une teneur en Fe élevée de structure cristalline, et aussi des couches de Ni-Fe-P avec une teneur en Fe faible de structure amorphe.

Les dépôts effectués pour différentes conditions de I, pH, Fe/Ni, ont donné lieu à des films de plusieurs épaisseurs, allant de 16 nm à 90 nm.

A partir des résultats magnétiques, nous avons constaté un comportement ferromagnétique doux pour tous les échantillons, avec une aimantation élevée pour les dépôts présentant une structure cristalline que dans les dépôts présentant une structure amorphe.

Nous avons également observé que Ms dépend très fortement du de la teneur du dépôt en Fer ainsi que du type de structure cristalline obtenue

Les conditions optimales magnétiques pour chaque état structural (cristallin doux/ amorphe doux) ont été déterminées en suivant la méthodologie du plan central composite (CCD).

Les résultats du traitement thermique effectué ont approuvés une amélioration très prononcée dans l'état initialement amorphe que dans l'état initialement cristallin, lié à la croissance régulière des tailles des particules après le recuit thermique d'une part et à la diminution de la densité des défauts engendrée par la structure initialement amorphe.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail était au premier lieu d'élaborer par électrodéposition des couches minces de Ni-Fe et Ni-Fe-P supportées sur un substrat en cuivre à partir d'un bain aux sulfates, et d'étudier par la suite l'influence des conditions opératoires sur le comportement structurale, mécanique et magnétique des couches obtenues. La stratégie adoptée dans cette étude, nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

- Pour le système binaire Ni-Fe, l'étude de l'influence de la densité de courant, le rapport molaire Fe/Ni, le pH ainsi que l'agitation et le temps de déposition, ont montré un effet significatif sur la dureté des dépôts de Ni-Fe lié à l'augmentation de la teneur en Fer. L'analyse chimique et structurale a montré la formation des phases cristallines Ni₃Fe (CFC) riche en Nickel, ainsi que différentes phases de Ni-Fe (CC) riche en Fer. L'analyse de morphologie a montré la formation d'une structure granulaire sans apparition de fissures. Une forte dépendance de la structure cristalline la taille des cristallites et la teneur du dépôt en Fer et en Nickel a été obtenue.
- L'analyse ANOVA a montré que la densité de courant et le pH constituent les facteurs les plus significatifs sur la microdureté. Le rapport Fe/Ni, l'agitation, attribuent une influence significatif seulement lorsqu'ils sont combinés avec les autres paramètres.
- L'augmentation de la teneur des dépôts en Fer a permis l'obtention des résultats de dureté élevée liés à la formation de la phase cubique engendrée par la présence du fer.
- L'optimisation des résultats de microdureté par RSM nous a permis l'obtention des conditions optimales suivantes: Fe/Ni=0.2, I=30 (mA/cm²), pH=3.5, t=40 (min) et agitation=500 (tr/min). La dureté des couches de Ni-Fe sous ces conditions est maximale.
- Pour le système ternaire Ni-Fe-P/Cu, l'analyse EDX a révélé la réduction des ions Ni, Fe et P avec des proportions différentes selon les conditions de déposition. Pour les dépôts à faible teneur en Fe, la déposition des atomes de Fe et de Ni, présente un comportement de co-déposition normale tandis que pour ceux à forte teneur en Fe, ils présentaient un comportement anormal.
- Les résultats de DRX ont montré la formation de deux type de structure amorphes et cristallines avec l'augmentation du rapport Fe/Ni à 0,5, le pH à 4 et la densité de courant à 55 (mA/cm²). Une augmentation du pourcentage de la phase cristalline a été obtenue à un rapport molaire Fe/Ni plus élevé.

-Les valeurs des paramètres magnétiques obtenues ont révélées un caractère magnétique doux pour tous les échantillons.

-L'analyse ANOVA a montré que le Fe/Ni et le pH sont les facteurs les plus influents sur CP et Ms. Les modèles mathématiques reliant les paramètres et les réponses étudiées (CP et Ms) via les modèles linéaires et quadratiques ont été étudiés. Un résultat satisfaisant les données prédites et expérimentales a été obtenu.

-Grâce aux résultats RSM, le voisinage de la combinaison optimale de facteurs requis pour les meilleures propriétés étudiées est déterminé comme suit: Fe/Ni = 0.4, pH =3.5, I= 45 mA/cm² pour la Ms élevée avec un caractère de structure cristalline et Fe/Ni =0.2, pH =3.5 et I =45 (mA/cm²) pour Ms faible avec une structure amorphe. Les valeurs correspondantes de CP et Ms pour les deux optimums sont: CP =81,38%, Ms =1071,79 (uem/cm³), CP = 21,43%, Ms =519,98 (uem/cm³).

- Les résultats du traitement thermique effectué ont approuvés une amélioration très prononcée dans l'état initialement amorphe que dans l'état initialement cristallin.

- En perspective, il serait nécessaire de compléter ce travail par une étude détaillée des propriétés magnétiques des couches Ni-Fe-P vis-à-vis le traitement thermique dans les structures amorphes et cristallines.

[A]

- Aljerf. M** Moustafa Aljerf, Thèse De Doctorat, *Propriétés mécaniques des verres métalliques. Mise en forme et applications*, Université De Grenoble, 2011.
- Alleg.S** S. Alleg, A. W. Boussaha, M. Tebib, Zergoug, J. J. Sunol, *Microstructure and Magnetic Properties of NiP Alloys*, J. Supercond. Nov. Magn, 2016.
- Allemand. M** Morgan Allemand, Thèse De Doctorat, *Synthèse et caractérisation de films minces électrodéposés de cuivre – palladium*, Université Du Québec, Montréal, 2011.
- Amir. N** Amir Nourdine, Thèse De Doctorat, *Modélisation de l'hystérésis dans les matériaux magnétiques et Introduction de modèles dans le logiciel de simulation aux éléments finis Flux3D*, Institut National Polytechnique De Grenoble, 2002.
- Ammouchi. N** Ammouchi.N, Thèse De Doctorat, *Etude morphologique, microstructurale, magnétique d'un alliage nanostructuré $Fe_{65}Si_{20}Cr_{15}$* , Université 20 Aout Skikda1955, 2015.
- An. Z** An Z, Zhang J, Pan S, Low-density core-shell composite hollow microspheres with tunable magnetic properties, *J. Phys. Chem. Solids*. 2009;**70**:1083–1088.
- An Z** An Z, Zhang J, Pan S, Fabrication of glass/Ni-Fe-P ternary alloy core/shell composite hollow microspheres through a modified electroless plating process, *Appl. Surf. Sci.* 2008; **255**: 2219–2224.
- Anijdan.M** Mousavi Anijdan SH, Sabzi M, Roghani Zadeh M, Farzam M.,*The effect of electroless bath parameters and heat treatment on the properties of Ni-P and Ni-P-Cu composite coatings*. Mater Res. 2017.
- Arbenz. L** L. Arbenz, Thèse De Doctorat, *Caractérisation des propriétés électromagnétiques des matériaux magnétiquement doux: application aux roues polaires de machine à griffes*, Université De Lille, 2016.
- Azzaza. S** Sonia Azzaza, These De Doctorat, *Propriétés microstructurales et magnétiques d'un alliage nanostructuré à base de FeCo* , Universite Badji Mokhtar ,Annaba, 2009.
- Afschar.A** A Afshar, A.G. Dolati, M. Ghorbani, *Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions*, J. Mater. Chem. Phys. 77.352. 2002.
- Abdel-karim.R** R. Abdel-Karim, Y. Reda et al., *Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Fe Alloys*, Journal of Nanomaterials, 2011.
- Adam.E** Elisabeth Adam, et al. *Cours, méthodes d'analyse des composés amorphes*, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[B]

- Baptista .A** Augusto-André Baptista, Thèse De Doctorat, *Electrodéposition de zirconium sur le titane en Implantologie*, Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2010.
- Balachandran. R** R.Balachandran, H.K.Yow, B.H.Ong, K.B.Tan, K.Anuar, H.Y.Wong, Surface Morphology and Electrical Properties of Pulse Electrodeposition of NiFe Films on Copper Substrates in Ultrasonic Field, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6,3564 – 3579, 2011.
- Benabdallah** Benabdallah .Chaouni, Thèse De Doctorat, *Etude de l'évolution de la texture*

- .C** *cristallographique des couches minces de cuivre et de tellure de bismuth en fonction des conditions d'électrodéposition*, Université De Metz, 1995.
- Benelmekki. M** M Benelmekki , Chapter, College Of Engineering, Swansea University, 2019.
- Beltowska.L** Beltowska-Lehman, Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Sciences, Poznań 2009.
- Bensehil.I** Ilhem Bensehil, thèse de Doctorat, *Structure et magnétisme de couches minces*, Université Ferhat Abbas - Setif, 2016
- Bogdan.V** Bogdan Viorel, Thèse De Doctorat, *matériaux compacts magnétiques doux obtenus à l'état nanocristallin à partir de poudres d'alliages Ni-Fe-X issues de mécanosynthèse*, Université De Grenoble, 2010.
- Bonkeup K .A** Bonkeup Koo A, Bongyoung Yoo, *Electrodeposition of low-stress NiFe thin films from a highly acidic electrolyte*, Surface & Coatings Technology 205, 740–744, 2010.
- Boudrifa.O** Boudrifa Ouassila, Magister, *mécanisme de formation de couches minces de fer- nickel obtenues par PVD*, Université Ferhat Abbas–Setif, 2010
- Boudinar.N** Boudinar Naoum, Thèse de doctorat, *Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer*, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2011.
- Boussaha .A** Boussaha Asma, Thèse De Doctorat, *Etude des propriétés physiques des couches nanostructurées à base de Ni obtenues par électrodéposition*, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2018.
- Bouzit. F** Bouzit.F, Thèse De Doctorat, *Synthèse par voie électrolytique et caractérisation des couches minces Co-Ni nanostructurees*, Université 8 Mai 45, Guelma, 2018.
- Bouzit. F** Bouzit F, Nemamcha A, Moumeni H, Rehspringer J, Morphology and Rietveld analysis of nanostructured Co-Ni electrodeposited thin films obtained at different current densities, Surf. Coat. Technol.,315:172–180, 2017.
- Bouzaouit.N** Nadia Bouzaouit, Thèse de Doctorat, *Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences*, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2016.
- Bouaoud.M** Bouaoud Moufida, memoire de Majister, *Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable*, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2014.
- Brenner, A** Brenner, A, *Electrodeposition of Alloys. Principles and practice*. Academic Press, New York, London. 1963.
- Bazhan Z** Bazhan Z, Ghodsi F, Mazloom , *Surface morphology, optical, and electrochromic properties of nanostructured nickel ferrite (NiFe₂O₄) prepared by sol–gel method: effects of Ni/Fe molar ratios*, J, Appl. Phys. A., 122:551, 2016
- [C]**
- Cai. F** Cai, F., X. Huang, Q. Yang and D. Nagy, *Effect of Microstructure on the Solid Particle Erosion Properties of Ni Plating*, Journal of Materials Engineering and Performance 18(3): 305-311, 2009.
- Chunyang.** Chunyang Ma X et al., *Synthesis and characterization of Ni–P–TiN nanocomposites*

- M** fabricated by magnetic electrodeposition technology, Ceramics International 42, 2016.
- Chang-Wei.** Chang-Wei Su et al, $Ni_{1-x}Fe_x$ ($0.1 < x < 0.75$) alloy foils prepared from a fluoroborate bath using electrochemical deposition, Journal of Alloys and Compounds 474, 190–194, 2009.
- S**
- Chen** Chen. Chih.wen, livre *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*, Iowa state university, California, 1986
- Cheng-hui.G** GAO Cheng-hui, *Stability of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloys*, Trans. Nonferrous Met. SOCC. China 16, 1325-1330, 2006.
- Chelaghmia** Chelaghmia. M, Thèse De Doctorat, *élaboration et caractérisation d'électrocatalyseurs pour l'oxydation anodique des alcools*, Université 8 Mai 45, Guelma, 2013.
- Chaudhari.** Alok Kumar Chaudhari, V.B. Singh, *A review of fundamental aspects, characterization and applications of electrodeposited nanocrystalline iron group metals, Ni-Fe alloy and oxide ceramics reinforced nanocomposite coatings*, Journal of Alloys and Compounds 751, 194-214, 2018.
- A**
- Crittenden.** E.C. Crittenden, R.W. Hoffman, *Propriétés ferromagnétiques de films minces de nickel*, J. Phys. Radium 17, 270-273, 1956.
- E.C**
- Coello-Vera.A** Coello-Vera.A, Drevon. C, document technique d'ingénieur, *Circuits hybrides - Conception*, Réf : E3925 v1, 1995
- Cojocar P** Cojocar P et al, *Electrodeposition of CoNi and CoNiP alloys in sulphamate electrolytes*, J. Alloys Compd., 503:454–459, 2010.
- Cousi.C** Clem Cousi, diffractogramme, wikipedia.org/wiki/Fichier:DRX_amorphe.png#metadata

[D]

- Daranfad.O** Daranfad Ouarda, Thèse De Doctorat, *Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique*, Université Mentouri-Constantine. 2008
- Dhanapal.K** Dhanapal, K et al., *Phosphorus role on the enhancement in catalytic activity of magnetic Ni-P Alloy*, Surfaces and Interfaces 7 (2017) 58–68.
- Dini. J** Dini.W. Jack, livre, *Electrodeposition, The materials science of coatings and substrates*, USA (1993).
- Djaghout. I** Djaghout.I, Thèse De Doctorat, *étude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, Université 8 Mai 45, Guelma, 2016.
- Djouada.I** Intissar Djouada, Thèse De Doctorat, *Etude de propriétés structurales et magnétiques des couches minces ferromagnétiques à base de métaux de transition*, Université Ferhat Abbas Sétif1, 2012.
- Dsai.J.A** Jay Amrish Desai, and Alok Kumar, *Effect of Iron Alloying in Evolution of Nanostructure and Microstructural Stability in Nickel*, Met. Mater. Int., Vol. 22, No. 3, 451- 458, 2016.

[E]

- Ebrahimi.F** F. ebrahimi, Honqi.L, *Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys*, Adv.mat.sci.5, 134_138, 2003.
- Esther .P** P. Esthera, C. Joseph Kennadyb, et al., *structural and magnetic properties of electrodeposited Ni-Fe-W thin films*, Journal Of Non-Oxide Glasses, Vol. 1, No. 3,

2009.
Etienne. T Etienne du Trémolet, et al., *Livre magnétisme, Tome I-Fondements*, Laboratoire Louis Néel, Grenoble.

[F]

- Fourez.S** Sabrina Fourez. Thèse de Doctorat, *Caractérisation de couches minces par ondes de surface générées et détectées par sources lasers*, Université De Valenciennes Et Du Hainaut-Cambresis, 2013.
- Finazzi.M** M. Finazzi, L. Duò, F.Ciccacci, *Surface Science Reports* 64 ,139-167, 2009.
- Franczak.A** Agnieszka Franczak, Thèse de Doctorat, *Experimental and theoretical studies of the electrodeposition mechanism of Co-based films: modeling and structure properties relationship by a multi-scale approach*, Université De Reims Champagne, Ardenne, 2013.
- Faucher.J** Jerome Faucher, Thèse De Doctorat, *Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue*, Institut National Polytechnique De Toulouse, 2006.
- Fathy .A** Fathy A, Omya E, Mohammed M, *Effect of iron addition on microstructure, mechanical and magnetic properties of Al-matrix composite produced by powder metallurgy route*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2015.

[G]

- Galina .A** Galina Abrosimova And Alexandr Aronin, Book Chapter, *Amorphous And Nanocrystalline Metallic Alloys*, 2016.
- Godon. A** Aurélie Godon, Thèse De Doctorat, *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique*, Université De La Rochelle, 2010.
- Goldstein.J.I** Goldstein.J.I, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* Vol36, *The effect of phosphorus on the formation of the widmatt pattern in iron meteorites*, Leyhigh University, 1972.
- Goupy.J.L** Jacquesl. Goupy, *étude Comparative De Divers Plans D'expériences revue De Statistique Appliquée*, Tome 38, 1990.
- Gurava K** Gurava K, Kima Y, et al., *Pulsed electrodeposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films: Effect of pulse potentials*, *Appl. Surf. Sci.* 2015; **334**:192–196.
- Guittoum.A** Guittoum.A, Thèse De Doctorat, *Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi*, Université Ferhat Abbas-Setif, 2008.

[H]

- Hafaidia.F** Fatima Hafaidia, Magister, *électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété electro-catalytique*, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2010.
- Hamida.K** Kermoune Hamida, Thèse De Doctorat, *électrodéposition du zinc et ses alliages : Zn-Co et Zn-Ni sous champ magnétique*, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2018.
- Hamza.L** Hamza.L, Thèse De Doctorat, *Effet de l'addition du Nb et du Cu sur les propriétés*

structurales et hyperfines des poudres et couches Fe-Si-B nanostructurées, Université Badji Mokhtar- Annaba, 2016.

- Harris.I.R** I.R. Harris, *Materials Science And Engineering – Vol. II – Magnetic Materials*.
- Hentschel. T** Hentschel, T, D. Isheim, R. Kirchheim, F. Müller And H. Kreye, *Nanocrystalline Ni–3.6 at.% P and its transformation sequence studied by atom-probe field-ion microscopy*, Journal of Acta Materialia, V48, 933-941, 2000.
- Hernandez .G** Guillermo Ortiz Hernandez, Thèse De Doctorat, *Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d’alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences*, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2013.
- Homma.T** Homma, T., K. Inoue, H. Asai, K. Ohruï And T. Osaka, *Microstructural study of electroless-plated CoNiP ternary alloy films for perpendicular magnetic recording media*, Journal of IEEE Transactions on Magnetics Vol: 27, 1991.
- Horkans.J** Jean Horkans, *On the Role of Buffers and Anions in NiFe Electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. Vol:126, 1979.
- Hongqi.L** Hongqi Li, Fereshteh Ebrahimi, *Synthesis and characterization of electrodeposited nanocrystalline Nickel - iron alloys*, Materials Science and Engineering A,347 , 93-101, 2003.
- Huang G** Huang G, et al., *Influence of Metal Salt Ratio on Ni-Fe-P Film by Chemical Process*, Int J Electrochem Sci.;2:72–81, 2007.

[I]

- Islam M** Islam M, Moniruzzaman. M., *Anomalous electrodeposition of Fe-Ni alloy coating from simple and complex baths and its magnetic property*, IIUM Eng. J.10, 108–122, 2010.

[J]

- James R** James R, *Materials science: Magnetic alloys break the rules*, Nature. 2015.
- Jiten. D** Jiten Das, *Novel powder metallurgy technique for development of Fe–P-based soft magnetic materials.*, J. Magn. Magn. Mat. 320 906. 2008.
- Jing. P** Panpan Jing et al. *Dependence of phase configurations, microstructures and magnetic properties of iron nickel (Fe-Ni) alloy nanoribbons on deoxidization temperature in hydrogen*, Nature, Sci. Rep. 6, 37701, 2016.
- Jotania.R** Jotania Rajshree, *livre magnetic oxides and composites*, Gujarat University, India, 2018.

[K]

- Karam.S** Sandrine Karam, Thèse De Doctorat, *Application de la méthodologie des plans d’expériences et de l’analyse de données à l’optimisation des processus de dépôt*, Université De Limoges, 2004.
- Kanani.N** Kanani Nacer, Livre, *Electroplating, Basic concepts*, Berlin, Germany, 2004.
- Kalaivani. A** Kalaivani A, Senguttuvan G, Kannan R, *mechanical and magnetic study on galvanostatic electroplated nanocrystalline NiFeP thin films*, Mater. Res. Express. 2018.

- Khoder.K** Khaled Khoder, Thèse De Doctorat, *Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses*, Université De Limoges, 2011.
- Khelladi.M** Mohamed Redha Khelladi, Thèse De Doctorat, *étude des mécanismes de l'électrodeposition des alliages co-cu sur un substrat semi-conducteur*, Université Ferhat Abbas-Setif, 2012.
- Kim D.J** Dong Jin Kim, Yu Mi Roh, Moo Hong Seo, Joung Soo Kim, *Surface & Coatings Technology* 192, 2005.
- Keong. K.G.** K.G. Keong , W. Sha, S. Malinov, *Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content*, *Journal of Alloys and Compounds* 334,192–199, 2002.
- Kirati O** Kirati O, Moumeni H, Nemamcha A. Rehspringer J, *Optimization of electrodeposited Co–Ag coatings microhardness using Taguchi and ANOVA methods*, *Mater. Res. Express.*,6, 2019.
- Kreye.H** Kreye. H. and R. Gutmann, *Metalloberflache*, 47(8): 387-391, Germany, 1993
- Kurmanae va.L** L. Kurmanaeva et al., *Influence of layer thickness on mechanical properties of multilayered NiFe samples processed by electrodeposition*, *Materials and Design* 90 , 389–395, 2016.
- [L]**
- Lamrani .S** Lamrani Sabrina, Thèse De Doctorat, *Etude des propriétés structurales et magnétiques des couches minces de Permalloy élaborées par évaporation sous vide et électrodeposition*, Université Mouloud Mammeri De Tizi Ouzou, 2016.
- Lelevic.A** Lelevic.A, *Electrodeposition of NiP alloy coatings: A review*, Researchgate, 2018.
- Lee.T** Ting-Ruei Lee a, et al., *Effect of electrolyte temperature on composition and phase structure of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by direct current electrodeposition*, *Surface & Coatings Technology* 207, 2012.
- Li. N** Li N, Gao C, *Formation and Crystallization Kinetics of Amorphous Alloys*, *Adv. Tribol.*, Springer 2009.
- Li.A** Anxin Li, et al., *Basic research on electroforming of Fe–Ni shell with low thermal expansion*, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018.
- Lian.J** Jiqiong Lian A et al, *One-step synthesis of amorphous Ni–Fe–P alloy as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline medium*, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2018.
- Llavonaa.A** Ángela Llavonaa et al., *Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe–Ni alloys in nanopores*, *Electrochimica Acta* 106, 392– 397, 2013.
- Lu.K** K. Lu. Revue, *Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties*, *Materials Science And Engeneering*, 1996.
- Lym. Y** Yan Lym, Thèse de Doctorat, Université De Limoges, 2006.
- Lew.K** K.S. Lew, et al., *Effect of pH and current density in electrodeposited Co–Ni–P alloy*

thin films, Mater. Chem. Phys. 2008.

[M]

- Matlosz.M** M. Matlosz, *Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys*, J. Electrochem. Soc. 140, 2272-2279, 1993.
- Mentar. L** Mentar Loubna, Thèse De Doctorat, *Effets des Additifs Organiques sur les Propriétés de Films Minces Granulaires de Co-Cu*, Université De Setif 1, 2013.
- Malathy P** Malathy P, *Electrodeposition of Ni-Fe-P Alloy*, Bull. Electrochem. 1999.
- Manjusha** Manjusha And K. L. Yadav, *Structural, dielectric, magnetic and magnetoelectric characterization of $Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4/Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ composite*, Advanced Materials Letters, Vol:10, 2015.
- Mazaleyrat .F** Frédéric Mazaleyrat, *Matériaux Magnétiques, : Les nouveaux matériaux*, École D'ingénieur. Supélec, Gif-Sur-Yvette, France. 1999.
- Maa.Z** Zizai Maa, et al., *Self-supported porous Ni-Fe-P composite as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in both acidic and alkaline medium*, Electrochimica Acta Vol:219, 194–203, 2016.
- Melloul.A** Ahlem Melloul, Thèse De Doctorat, *Élaboration de couches minces ferromagnétiques de Co_xFe_{100-x} et investigations de leurs propriétés physiques*, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2019.
- Mendome. L** Lény Nzoghe Mendome, Thèse De Doctorat, *Surfaces nanostructurées de nickel électrodéposé sur divers substrats: Etude de la croissance d'interface et des caractéristiques magnétiques*, Université De Reims Champagne-Ardenne, 2007.
- Mercadé.C** Camille Mercadé, Thèse De Doctorat, *Modélisation de la dégradation d'un matériau composite carbone-époxy soumis à une sollicitation thermomécanique couplée. Application aux réservoirs d'hydrogène de type IV*, Ecole Nationale Supérieure De Mécanique Et D'aérotechnique - Poitiers, 2017.
- Messal.O** Oualid Messal, Thèse De Doctorat, *Caractérisation et modélisation du comportement thermomagnétique d'alliages FeNi pour le prototypage virtuel*, Université de Lyon, 2013.
- Messaoudi Yazid** Messaoudi Yazid, Thèse De Doctorat, *Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique*, Université Ferhat Abbas-Setif, 2014.
- Mokhtari. L** Mokhtari L. Thèse de Doctorat, *Etude des Propriétés Physiques des Verres Métalliques*, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2016.
- Myung.N. V** N. V. Myung, K. Nobe, *Electrodeposited Iron Group Thin-Film Alloys: Structure-Property Relationships*, J. Electrochem. Soc., Volume 148, Issue 3, 136-144, 2001.
- McCrea.J. L** J.L McCrea, G Palumbo, GD.Hibbard and U.Erb, *Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline Fe-Ni alloys*, adv.mat.Sci.5, 252-258, 2003.
- Moumeni H** Moumeni H, Nemamcha A, Alleg S and Grenèche J.M, *Hyperfine interactions and structural features of Fe-44Co-6Mo (wt.%) nanostructured powders*, Mater. Chem. Phys; 138: 209–214, 2013.

[N]

Nahouli.N Neimat Nahouli, Mémoire D'ingénieur Cnam en Electrotechnique, *Étude et réalisation d'un hystérésis-graphe d'un système de mesure du cycle d'hystérésis*, Institut Des Sciences Appliquées et Economiques, Université Libanaise Associé au Conservatoire National des Arts et Métiers – Paris, 2014.

Nagayama T Nagayama T, et al., *Properties of electrodeposited invar Fe–Ni alloy/SiC composite film*, Surf. Coat. Technol., 322 :70–75, 2017.

Nia.S Shakibi Nia, Thèse De Doctorat, *Relations état métallurgique-propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés*, Université De La Rochelle, 2014.

[O]

Oliveira A Oliveira A, J. Alloys Compd., *Studies on electrodeposition and characterization of the Ni–W–Fe alloys coatings*, 619:697–703, 2015.

Okó.M Miroslav Oko, Sanja Žonja, and Mile Ivanda, Grain growth from amorphous phase, AIP Advances 4, 2014.

[P]

Pang .J Jianfeng Pang, et al. *Preparation and characterization of electroless Ni-Fe-P alloy films on fly ash cenospheres*, Powder Technology 226 : 246–252, 2012.

Pagnola.M M. Pagnola, Gilabert U., E. Ferrari, A. Ozols, y H. Sirkin, *estudio preliminar: sinterizado en fase liquida de composites magneticos blandos en base Fe - P*, Asociación Argentina de Materiales ,Argentina.

Park. D.-Y Park, D.-Y., N. Myung, M. Schwartz And K. Nobe, *Nanostructured magnetic CoNiP electrodeposits: structure- property Relationships*, 2002.

Pavithra .GP G.P. Pavithra, A. Chitharanjan Hegde, Magnetic property and corrosion resistance of electrodeposited nanocrystalline iron–nickel alloys, Applied Surface Science 258, 2012.

Perez-Alonso F.J. Perez-Alonso, et al., *Ni/Fe electrodes prepared by electrodeposition method over different substrates for oxygen evolution reaction in alkaline medium*, International Journal Of Hydrogen Energy, 2014.

Poirié.T Thomas Poirié, Thèse De Doctorat, *caractérisations tribomécaniques in situ de couches minces hybrides pour l'optique ophthalmique*, Université De Montréal, 2016.

Popa.F Florin Popa, Thèse De Doctorat, *Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.

Prejbeanu I.L Ioan. Lucian Prejbeanu, Thèse De Doctorat, *Configurations de l'aimantation dans des objets magnétiques à dimensionnalité réduite. Relation entre magnétisme et transport*, Université Louis Pasteur De Strasbourg, 2001.

Proch-Seritan - Proch-Seritan M, Gutt S, Gutt G, Cretescu I, C. Cojocar, T. Severin, Design of experiments for statistical modeling and multi-response optimization of nickel electroplating process, *Chem. Eng. Res. Des.* 2011.

- Poroch-Seritan M, Cretescu I, Cojocaru C, Amariei S, Suciuc C, *Chem. Eng. Res. Des.* 2015.

[R]

- Rabier.F** François Rabier, Thèse de Doctorat, *Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire*, Institut National Polytechnique De Toulouse, 2007.
- Ramanujam.R** Ramanujam R, Maiyar L, Vasan K, *Multi Response Optimization Using ANOVA And Desirability Function Analysis: A Case Study In End Milling Of Inconel Alloy*, *J. Eng. Appl. Sci* 9, 457–463, 2014.
- Fisher.R** R. Fisher, *Statistical Methods For Research Workers*, Oliver And Boyd, 1925.
- Ruizhen.X** Ruizhen Xie, et al., *Effect of adding Lanthanum (La^{3+}) on surface performance of Ni-P electroless plating coatings on RB400 support anchor rod steel*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 2016.
- Robotin.B** B. Robotin A, et al., *Nickel recovery from electronic waste II Electrodeposition of Ni and Ni-Fe alloys from diluted sulfate solutions*, *Waste Management* 33, 2381–2389, 2013.

[S]

- Suryanarayana.C** Challapalli Suryanarayana, *review: Mechanical behavior of emerging materials*, vol:15, 486-498, University Of Central Florida, 2012.
- Safonov.V** Safonov V, Safonova O et al., *Chemical state of phosphorus in amorphous Ni-Fe-P electroplates*, *Surf. Coat. Technol.* 2015.
- Sanaty-Zadeh.A** A Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, And A. Saidi, *magnetic properties of nanocrystalline Fe-Ni alloys synthesized by direct and pulse electrodeposition*, *International Journal Of Modern Physics B*, 2031-2038, 2011.
- Sanaty-Zadeh.A** A Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, A. Saidi, *Properties of nanocrystalline iron-nickel alloys fabricated by galvanostatic electrodeposition*, *Journal Of Alloys And Compounds* 485, 2009.
- Santana R** Santana R.A. et al, *Studies on electrodeposition of corrosion resistant Ni-Fe-Mo alloy*, *J. Mater. Sci.*, 42:2290–2296, 2007.
- Sabzi M** Sabzi M, Anijdan SHM, *Microstructural Analysis and Optical Properties Evaluation of Sol-Gel Heterostructured NiOTiO2 Film Used For Solar Panels*, *Ceramics International*. 2018.
- Seo.H** Moo Hong Seo, T, et al., *The effects of pH and temperature on Ni-Fe-P alloy electrodeposition from a sulfamate bath and the material properties of the deposits*, *Thin Solid Films* 489, 2005.
- Sridharan.K** K. Sridharan, K. Sheppard, *Electrodeposition of Amorphous Iron-Nickel Phosphorus Alloy Coatings*, *The International Journal Of Surface Engineering And Coatings* 1994.

- Srivastava.C** C. Srivastava A, et al., *Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni-Zn-P alloys*, Surface & Coatings Technology 313, 2017.
- Sriraman K.R.** K.R. Sriraman, S. et al., *Synthesis and evaluation of hardness and sliding wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-Fe-W alloys*, Mater. Sci. Eng. A, 460-461, 2007.
- Su.X** Xinghua Su, et al., *Influence of pH and bath composition on properties of Ni-Fe alloy films synthesized by electrodeposition*, Mater. Sci., Vol. 35, No. 2, 183-189, 2012.
- Sudagara.J** Jothi Sudagar, et al., *Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review*, Journal of Alloys and Compounds, 571, 183-204, 2013.
- Site web** https://fr.made-in-china.com/co_gict37/company_info.html,
https://fr.made-in-china.com/co_gict37/product_Porous-Metal-Foam-of-Nickel-Foam_eyinsseug.html

[T]

- Tebib.W** Wassila Tebib, Thèse de Doctorat, *Caractérisation de l'alliage nanostructuré Fe-8P élaboré par broyage haute énergie*, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2009.
- Tlili. B** Brahim Tlili, Thèse de Doctorat, *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par Pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés*, Matériaux. Arts Et Métiers Paris tech, 2010.
- Torabinejad.V** Torabinejad V, et al., *A review, Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites, and nano coatingse A review*, J. Alloys Compd. 2017.

[V]

- Veligatla M** Veligatla M, et al., *Effect of iron on the enhancement of magnetic properties for cobalt-based soft magnetic metallic glasses*, Metall. Mater. Trans. A. 2015.
- Vivier.S** Stéphane Vivier, Thèse De Doctorat, *stratégie d'optimisation par la méthode des plans d'expériences, et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis*, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.
- Verite. M** Verite Mark, Thèse De Doctorat, *Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intègres micro-ondes non réciproques*, Université De Limoges, 2002.

[W]

- Wahdame. B** Bouchra Wahdame, Thèse De Doctorat, *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences*, Université De Technologie De Belfort Montbeliard Et De l'Université De Franche-Comte, 2006.
- Wang .S.L** Sen-Lin Wang, *Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits*, Surface & Coatings Technology 186, 2004.
- Wang. L** Wang Lingling, et al., *Composition, structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating*, Thin Films

Physics And Applications, 126: 272-278, 2000.

Wang. M Minghe Wang, Thesis, *Magnetic Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Fe alloys*, McMaster University, 2012.

[X]

Xie.R Ruizhen Xie, et al., *Effect of adding Lanthanum (La³⁺) on surface performance of Ni-P electroless plating coatings on RB400 support anchor rod steel*, International Journal of Electrochemical Science, 11, 3269 – 3284, 2016.

[Y]

Yuan J Yuan J, Li C F, Yang B, Liu Z Q, *crystallization behavior and magnetic property of FeNiP amorphous nanoparticles*, Mater. Charact., 136:94–99, 2018.

Yahiaoui. I Yahiaoui Idris, Thèse de Doctorat, Université A. Mira – Bejaia, 2015.

Younes.A Achour Younes, Thèse De Doctorat, *Etude par spectroscopie Mössbauer, stabilité thermique et évolution des propriétés magnétiques d'un alliage nanocristallin à base de (FeCo)*, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2012.

[Z]

Zainovia. L Zainovia Lockman, Livre, *dimensional metal oxide nanostructure*, Taylor & Francis, 2018.

Zairi.A Amel Zairi, Thèse de Doctorat, *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques*, école Supérieure Nationale des Ingénieurs de Tunis, 2013.

Zhang D Zhang D, et al., *Electromagnetic properties of core-shell particles by way of electroless Ni-Fe-P alloy plating on flake-shaped diatomite*, J. Magn. Magn. Mater. 2013.

Zhang Zhang, Book Chapter, *Surface Morphologies, Amorphous And Nano Alloys Electroless Depositions*, 2016.

Zhong. Q.J Q.J. Zhong, et al. *The electrodeposition of Ni-Fe-Cr alloy coatings on mild steel surfaces and evaluation of corrosion resistance*, Trans. Tech. Publ. 2013.

Zidane.S Zidane Salima, Magistère, *influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique* Université 8 Mai 45, Guelma, 2006.

Zerti.O O Zerti, Thèse de Doctorat, *Investigation expérimentale et analyse multi-objective lors du tournage de l'acier AISI D3 en utilisant les méthodes RSM, ANN, Taguchi et GRA*, Université 8 Mai 45 Guelma, 2018.