

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<sup>ème</sup> CYCLE**

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

Spécialité : **Génie des Procédés**

Présentée par

**Ouarda KIRATI**

*Intitulée*

**Etude expérimentale et optimisation des paramètres  
d'électrodéposition des couches minces Cobalt-Argent en utilisant la  
méthodologie des plans d'expériences**

Soutenue le : **07/07/2020**

Devant le Jury composé de :

<b>Mr Mohamed El H. BENHAMZA</b>	<b>Prof. Univ. 8 Mai 1945 Guelma</b>	<b>Président</b>
<b>M<sup>me</sup> Hayet MOUMENI</b>	<b>Prof. Univ. 8 Mai 1945 Guelma</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Mr Abderrafik NEMAMCHA</b>	<b>Prof. Univ. 8 Mai 1945 Guelma</b>	<b>Co-encadreur</b>
<b>Mr Mohamed CHETTIBI</b>	<b>Prof. Univ. B. Mokhtar - Annaba</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr Mohamed Athmane YALLESE</b>	<b>Prof. Univ. 8 Mai 1945 Guelma</b>	<b>Examineur</b>

**Année Universitaire : 2019-2020**

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, de m'avoir accordé autant de patience et de volonté pour mener à terme ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université 8 Mai 1945 de Guelma.

J'adresse toute ma gratitude et mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, M<sup>me</sup> Hayet MOUMENI, professeur à l'université 8 Mai 1945 Guelma. Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Mr. Abderrafik NEMAMCHA, professeur à l'université 8 Mai 1945 Guelma pour avoir codirigé ce travail de recherche. Qu'ils trouvent ici tout mon respect et ma gratitude pour avoir proposé et dirigé ce travail ainsi que pour leurs aides, la confiance et surtout la patience qu'ils m'ont témoignée tout au long de ces années de thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur professeur et directeur du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Mohamed Elhocine BENHAMZA, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

J'exprime également mes vifs remerciements à Monsieur Mohammed CHETTIBI, professeur à l'Université de Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie de mon jury de soutenance.

Je remercie également le membre du jury, le professeur Mohamed Athmane YALLESE, d'avoir accepté d'évaluer mon travail, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Mes remerciements vont également à Mr. Jean-Luc REHSPRINGER, Directeur de recherche au CNRS (DCMI-IPCMS), Strasbourg, France, pour l'intérêt porté à ce travail de recherche et sa contribution par l'analyse DRX.

Ma gratitude s'adresse également à Mr. S. BELHADI, à Mr. M. L. CHELAGHMIA et à M<sup>me</sup> M. NACEF, Maîtres de conférences à l'université 8 Mai 1945 de Guelma, pour leur disponibilité, pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté concernant les mesures de rugosité et l'analyse électrochimique.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères et en particulier mon conjoint Ahmed et mes enfants pour leur soutien de chaque jour.

Enfin, toute ma reconnaissance s'adresse également à ma grande famille, mes amies, doctorants, tout le personnel technique et administratif du département de Génie des Procédés et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

## RESUME

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude de l'influence des paramètres d'électrodéposition: le rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+]$  (R), le potentiel de déposition (P) et le temps de déposition (t) sur les propriétés mécaniques, la micro-dureté, **HV**, et la rugosité, **Ra**, des couches minces Co-Ag préparées par déposition potentiostatique sur un substrat en Cu à partir d'un électrolyte mixte sulfate-chlorure.

Les résultats de l'étude cinétique par voltampérométrie cyclique ont montré que le mécanisme réactionnel intervenant dans le processus d'électrodéposition des couches minces Co-Ag est quasi réversible et est régi par un transfert de charges accompagné d'une adsorption. L'analyse des transitoires courant-temps des premiers stades de déposition des couches Co-Ag a montré que ces courbes présentent la forme typique d'un processus de nucléation avec une croissance tridimensionnelle des germes limitée par la diffusion des espèces électro-actives. L'analyse structurale des dépôts, par DRX, a révélé la présence des phases Ag-CFC et  $CoAg_3$ -HCP. L'observation morphologique, par MEB, a montré une surface uniforme et compacte avec une morphologie de type nodulaire. Les résultats de l'analyse chimique par EDX ont montré la prédominance de l'argent indiquant que le phénomène de codéposition présente un comportement régulier.

La deuxième partie de ce travail de thèse est réservée à l'optimisation mono et multi-objective en utilisant deux approches différentes: la méthode de Taguchi et la MSR. La qualité descriptive et prédictive de la modélisation des deux réponses (**HV** et **Ra**) peut être confirmée par la valeur élevée du coefficient de corrélation  $R^2$  et l'analyse des résidus tandis que sa précision est prouvée par la bonne corrélation entre les valeurs prédites et expérimentales. Les résultats des analyses statistiques indiquent que l'évolution de HV et Ra est influencée, à un niveau de confiance de l'ordre de 95 %, par la plupart des paramètres d'électrodéposition testés. Les résultats de l'approche de Taguchi indiquent que 97,8 % des variations de **HV** et 99,4% des variations de **Ra** peuvent être expliquées par les modèles linéaires avec interactions proposés. Selon les tests de confirmation, **HV** augmente de 25 %, alors que **Ra** diminue de 55 % par rapport aux conditions initiales. Les résultats de l'optimisation MSR indiquent que les effets principaux, quadratiques et interactifs, sont identifiés par l'analyse des surfaces de réponse et leur tracé de contour. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites par les deux approches Taguchi et MSR révèle que la méthode de Taguchi mono-objective est plus robuste alors que la MSR est plus précise.

**Mots clés:** Couches minces Co-Ag, Electrodéposition, Micro-dureté, Rugosité, conception expérimentale, Optimisation, ANOVA, méthode de Taguchi, RSM, DF.

## ABSTRACT

The present work concerns the study of the influence of the experimental parameters:  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  molar ratio (R), deposition potential (P) and deposition time (t), on the mechanical properties, micro-hardness, *HV*, and surface roughness, *Ra*, of Co-Ag thin films prepared by potentiostatic deposition method from a mixed sulfate chloride bath on a Cu substrate.

The kinetic study by cyclic voltammetry showed that the reaction mechanism involved in the Co-Ag electrodeposition process was typically associated with quasi-reversible electrochemical reactions governed by a charge transfer accompanied by adsorption. The analysis of the current-time transient at the early stages of Co-Ag deposition showed that the transients exhibit the typical shape of a nucleation process with three-dimensional growth of the nuclei limited by the diffusion of the electroactive species.

The XRD results revealed the presence of FCC-Ag and HCP-CoAg<sub>3</sub> phases. The SEM micrograph showed a uniform and compact surface with a nodular type morphology. The chemical analysis results obtained by EDX revealed the predominance of silver indicating that the codeposition phenomenon exhibits a regular behavior.

The second part of this work is devoted to the mono and multi-objective optimization using two different approaches: Taguchi's method and the Response Surface Methodology (RSM). The modeling descriptive and predictive quality of the two responses, *HV*, and *Ra*, can be confirmed by the high correlation coefficients,  $R^2$ , value and the residue analysis while its accuracy is proven by the good correlation between the predicted and experimental values. Statistical analyzes indicated that the evolution of *HV* and *Ra* of the coatings was influenced, at about 95 % confidence level, by most of the tested parameters. The results of the Taguchi approach indicated that 97.8 % and 99.4 % of the total variations of *HV* and *Ra* respectively, can be explained by the proposed linear-interaction models. According to the confirmatory tests, *HV*, increased by 25 % while *Ra* decreased by 55 % as compared to the initial conditions. The results of the RSM optimization indicated that the main effects, quadratic and interactive, are identified by the analysis of the response surfaces and their contour lines. The comparison between the experimental results and the predicted values obtained by the two approaches (Taguchi and RSM) revealed that the mono-objective Taguchi method is more robust whereas that of the MSR is more precise.

**Keywords:** Co-Ag thin films, Electrodeposition, Micro-hardness, Roughness, experimental design, Optimization, ANOVA, Taguchi method, RSM, DF.

## ملخص

يتعلق العمل المقدم في هذه الأطروحة بدراسة تأثير معلمات عملية الترسيب الكهربائي (النسبة المولية  $[Ag^+]/[Co^{2+}]$ ، جهد الترسيب (P) ووقت الترسيب (t)) على الخواص الميكانيكية (الصلابة الدقيقة (HV) وخشونة السطح (Ra)) للطبقات الرفيعة Co-Ag المحضرة بواسطة ترسيب قوي الجهد على مسند من النحاس (Cu) باستعمال محلول مختلط كلوريد- كبريتات.

أظهرت الدراسة الحركية بواسطة الفولط أمترية الدورية (CV) أن آلية التفاعل المتضمنة في عملية الترسيب الكهربائي للرقائق Co-Ag شبه عكوسه (quasi réversible) وتحكمها عملية نقل شحن مصحوبة بامتصاص. أظهر تحليل المنحنيات المؤقتة للمراحل الأولى من ترسيب Co-Ag أن هذه الأخيرة لديها الشكل النموذجي لآلية الانشاء مع نمو ثلاثي الأبعاد يتم التحكم فيها عن طريق الانتشار. كشف تحليل الرقائق Co-Ag بواسطة DRX، عن وجود  $CoAg_3$  و Ag-CFC و HCP. تُظهر الملاحظة المورفولوجية، بواسطة MEB، سطحًا موحدًا مضغوطًا مع مورفولوجيا من نوع العقيدات. تُظهر نتائج التحليل الكيميائي (EDX)، تواجد نسبة عالية من الفضة مما يشير إلى أن ظاهرة الترسيب المشترك تتميز بسلوك منظم. الجزء الثاني من عمل هذه الأطروحة مخصص للتحسين الأحادي ومتعدد الأهداف باستخدام طريقتين مختلفتين:

تصميم Taguchi ومنهجه استجابة السطح (MSR). يمكن تأكيد الجودة الوصفية والتنبؤية لنمذجة الاستجابتين  $HV$  و  $Ra$  من خلال القيمة العالية لمعامل الارتباط  $R^2$  وتحليل الفروق) بين القيم المتوقعة والتجريبية) بينما يتم إثبات دقتها من خلال العلاقة المنسقة بين القيم المتوقعة والتجريبية. تشير نتائج التحليلات الإحصائية إلى أن تطور  $HV$  و  $Ra$  يتأثران عند مستوى ثقة بنسبة 95 %، بمعظم معلمات الطلاء الكهربائي التي تم اختبارها. تشير نتائج منهجه Taguchi إلى أن 97.8% من الاختلافات في  $HV$  و 99.4% من الاختلافات في  $Ra$  يمكن تفسيرها من خلال النماذج الخطية مع التفاعلات المقترحة. وفقًا لاختبارات التأكيد، تزداد الصلابة الدقيقة للطلاءات بنسبة 25 %، بينما تنخفض خشونة سطحها بنسبة 55 % مقارنة بالظروف الأولية. تشير نتائج تحسين MSR إلى أن التأثيرات الرئيسية، التربيعية والتفاعلية، يتم تحديدها من خلال تحليل أسطح الاستجابة ورسم خطوطها العريضة. تثبت النتائج المتحصل عليها بالمقارنة بين النتائج التجريبية والقيم التي تنبأت بها الطريقتين (Taguchi و MSR) أن طريقة Taguchi الأحادية الهدف أكثر فاعلية وقوة في حين أن طريقة MSR أكثر دقة.

**الكلمات المفتاحية:** الطبقات الرقيقة Co-Ag، الترسيب الكهربائي، الصلابة الدقيقة، الخشونة، تصميم تجريبي، التحسين،

ANOVA، منهجية Taguchi، RSM، DF

# TABLE DES MATIÈRES

<i>Liste des abréviations</i>	vii
<i>Liste des figures</i>	ix
<i>Liste des tableaux</i>	xiii
INTRODUCTION GENERALE	1
<b>CHAPITRE I</b> <b><i>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COUCHES MINCES</i></b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>4</b>
<b>I.2. Couches minces</b> .....	<b>4</b>
<b>I.2.1. Les techniques de dépôt des couches minces</b> .....	<b>5</b>
I.2.1.1. Elaboration par voie physique .....	<b>6</b>
I.2.1.1.1. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) .....	<b>6</b>
I.2.1.1.2. L'évaporation sous vide .....	<b>6</b>
I.2.1.1.3. La pulvérisation cathodique .....	<b>7</b>
I.2.1.2. Elaboration par voie chimique et électrochimique .....	<b>8</b>
I.2.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) .....	<b>8</b>
I.2.1.2.2. Dépôt par voie Sol-Gel .....	<b>8</b>
I.2.1.2.3. Dépôt chimique en phase liquide (Electrodéposition) .....	<b>9</b>
<b>I.2.2. Domaines d'applications des couches minces</b> .....	<b>10</b>
<b>I.2.3. Propriétés des couches minces métalliques</b> .....	<b>10</b>
I.2.3.1. Microstructure des couches minces .....	<b>11</b>
I.2.3.2. Propriétés chimiques et électrochimiques des couches minces .....	<b>11</b>
I.2.3.3. Propriétés mécaniques des couches minces .....	<b>12</b>
I.2.3.4. Propriétés magnétiques des couches minces .....	<b>12</b>
<b>I.3. Electrodéposition des couches métalliques</b> .....	<b>13</b>
<b>I.3.1. Introduction</b> .....	<b>13</b>
<b>I.3.2. Principe de l'électrodéposition</b> .....	<b>14</b>
<b>I.3.3. Les différentes étapes d'un mécanisme d'électrodéposition</b> .....	<b>16</b>
<b>I.3.4. Processus d'électro-cristallisation</b> .....	<b>20</b>
I.3.4.1. Mécanismes de l'électrodéposition .....	<b>20</b>
I.3.4.2. Nucléation et croissance des dépôts électrochimiques .....	<b>21</b>
I.3.4.2.1. Nucléation .....	<b>22</b>
I.3.4.2.2. Croissance cristalline .....	<b>22</b>

<b>I.4. Electrodéposition des alliages .....</b>	<b>23</b>
<b>I.4.1. Méthodes de rapprochement des potentiels de déposition des métaux.....</b>	<b>24</b>
I.4.1.1. Action sur les potentiels d'équilibre des métaux .....	24
I.4.1.2. Utilisation du courant limite atteint pour le métal le plus noble .....	24
I.4.1.3. Action sur la surtension .....	24
<b>I.4.2. Classification des processus de co-déposition .....</b>	<b>25</b>
I.4.2.1. Classification de Brenner .....	25
I.4.2.2. Classification de Landolt .....	26
<b>I.4.3. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages .....</b>	<b>27</b>
<b>I.5. Le système binaire Cobalt-Argent (Co-Ag) .....</b>	<b>27</b>
<b>I.5.1. Le cobalt (Co) .....</b>	<b>27</b>
I.5.1.1. Propriétés physiques et chimiques du cobalt .....	27
I.5.1.2. Propriétés électrochimiques du cobalt .....	28
I.5.1.3. Structure cristalline du cobalt .....	30
<b>I.5.2. L'Argent (Ag) .....</b>	<b>31</b>
I.5.2.1. Propriétés physiques et chimiques de l'argent .....	31
I.5.2.2. Propriétés électrochimiques de l'argent .....	32
I.5.2.3. Structure cristalline de l'argent .....	33
<b>I.5.3. Le système binaire Cobalt-Argent (Co-Ag) .....</b>	<b>34</b>
I.5.3.1. Diagramme de phase du système binaire Co-Ag .....	34
I.5.3.2. Structure cristalline des couches minces Co-Ag .....	35
<b>I.5.4. Travaux antérieurs (état de l'art) .....</b>	<b>36</b>

## CHAPITRE II

### METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>41</b>
<b>II.2. Méthodes principales d'expérimentation .....</b>	<b>42</b>
<b>II.2.1. Méthode d'expérimentation uni-factorielle .....</b>	<b>42</b>
<b>II.2.2. Méthode d'expérimentation avec un plan factoriel complet .....</b>	<b>42</b>
<b>II.2.3. Méthode d'expérimentation avec un plan factoriel fractionnaire .....</b>	<b>42</b>
<b>II.3. Choix d'une stratégie de construction d'un plan d'expériences .....</b>	<b>42</b>
<b>II.3.1. Plans de criblage (screening design) .....</b>	<b>43</b>
<b>II.3.2. Plans d'optimisation : méthodologie des surfaces de réponse (MSR) .....</b>	<b>43</b>
<b>II.4. Démarche méthodologique d'un plan d'expérience .....</b>	<b>43</b>
<b>II.4.1. Définition de l'objectif et des réponses .....</b>	<b>43</b>

II.4.2. Définition des facteurs .....	43
II.4.3. Définition du domaine expérimental .....	45
II.4.4. Définition du modèle empirique .....	47
II.4.5. Construction du plan d'expériences .....	48
II.4.6. Expérimentation .....	48
II.4.7. Analyse globale des résultats d'essais .....	48
II.4.7.1. Analyse mathématique des résultats d'essais .....	48
II.4.7. 2. Analyse statistique du modèle .....	49
II.4.7. 3. Analyse graphique des résultats .....	52
<b>II.5. Teste de validité des modèles .....</b>	<b>54</b>
II.5.1. L'analyse de la variance (ANOVA) .....	54
II.5.2. L'analyse de régression (Coefficient de détermination $R^2$ ) .....	55
II.5.3. L'analyse graphique des résidus .....	55
<b>II.6. Méthode taguchi .....</b>	<b>57</b>
II.6.1. Les principes généraux .....	57
II.6.2. Dénomination des tables .....	57
II.6.3. L'analyse du rapport signal-bruit (S/N) .....	57
II.6.3.1. Choix de la table orthogonale de Taguchi .....	58
II.6.3.2. L'analyse du rapport signal-bruit (S/N) .....	59
II.6.3.2.1. Calcul du rapport signal-bruit .....	59
II.6.3.2.2. Calcul des effets des facteurs .....	60
II.6.3.2.3. Détermination de la condition optimale .....	60
II.6.3.2.4. Analyse de la variance .....	60
II.6.3.2.5. Calcul de l'équation de prédiction .....	61
II.6.3.2.6. Test de confirmation .....	61
<b>II.7. Méthodologie de surface de réponse (MSR) .....</b>	<b>61</b>
II.7.1. Les principes généraux .....	61
II.7.2. Les étapes de la MSR .....	62
II.7.2.1. Planification expérimentale .....	62
II.7.2.2. Modélisation .....	62
II.7.2.3. Recherche de l'optimum .....	63
<b>II.8. Fonction de désirabilité pour l'optimisation multicritères .....</b>	<b>64</b>

**CHAPITRE III**  
**PROCEDURE EXPÉRIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

<b>III.1. Matériels et protocole expérimental</b> .....	<b>66</b>
<b>III.1.1. Produits chimiques</b> .....	<b>66</b>
<b>III.1.2. Bains électrolytiques</b> .....	<b>66</b>
<b>III.1.3. Cellule électrochimique</b> .....	<b>68</b>
<b>III.1.4. Electrodes</b> .....	<b>68</b>
III.1.4.1. Electrode de travail (ET) .....	<b>68</b>
III.1.4.2. Contre électrode (CE) .....	<b>69</b>
III.1.4.3. Electrode de référence (ER) .....	<b>69</b>
III.1.4.4. Préparation des substrats .....	<b>69</b>
<b>III.1.5. Dispositifs expérimentaux</b> .....	<b>70</b>
III.1.5.1. Montage expérimental pour l'élaboration des dépôts Co-Ag .....	<b>70</b>
III.1.5.2 Montage expérimental pour l'étude de la cinétique électrochimique	<b>71</b>
<b>III.2. Méthode de planification des expériences</b> .....	<b>72</b>
<b>III.3. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>75</b>
<b>III.3.1. Caractérisation électrochimique des couches</b> .....	<b>75</b>
III.3.1.1. Voltampérométrie cyclique .....	<b>75</b>
III.3.1.2. La chrono-ampérométrie .....	<b>77</b>
<b>III.3.2. Caractérisations morphologique et structurale des couches</b> .....	<b>78</b>
III.3.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	<b>78</b>
III.3.2.2. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX) .....	<b>78</b>
III.3.2.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	<b>79</b>
<b>III.3.3. Caractérisations mécaniques des couches</b> .....	<b>80</b>
III.3.3.1. Technique de mesure de la micro-dureté .....	<b>80</b>
III.3.3.2. Technique de mesure de la rugosité .....	<b>81</b>
<b>III.4. Conclusion</b> .....	<b>82</b>

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATIONS DES DEPOTS Co-Ag**

<b>IV.1. Etude électrochimique du procédé d'électrodéposition Co-Ag</b> .....	<b>83</b>
<b>IV.1.1. Étude par voltampérométrie cyclique (CV).</b> .....	<b>83</b>
IV.1.1.1. Etude de la cinétique d'électrodéposition de Co-Ag .....	<b>83</b>
IV.1.1.2. Etude de l'influence de la vitesse de balayage .....	<b>86</b>
IV.1.1.3. Etude de l'influence du rapport molaire $[Co^{2+}]/[Ag^{+}]$ .....	<b>88</b>

IV.1.2. Etude chronoampérométrique (CA) .....	90
<b>IV.2. Caractérisation des revêtements Co-Ag .....</b>	<b>91</b>
IV.2.1. Etude structurale .....	91
IV.2.3. Etude morphologique .....	94
IV.2.4. Composition chimique .....	94
<b>IV.3. Conclusion .....</b>	<b>95</b>

## **CHAPITRE V**

### **OPTIMISATIONS MONO ET MULTI-OBJECTIVE DES PARAMÈTRES D'EELECTRODEPOSITION**

<b>V.1. Optimisation mono-objective des paramètres d'électrodéposition par la méthode de Taguchi.....</b>	<b>97</b>
V.1.1. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de (HV) ....	98
V.1.1.1. Analyse des effets principaux sur les rapports S/N (HV) .....	98
V.1.1.2. Analyse des effets des interactions sur les rapports S/N (HV) .....	101
V.1.1.3. Analyse de la variance (ANOVA) pour S/N(HV) .....	102
V.1.1.4. Modèle de régression linéaire multiple de la micro-dureté (HV) ....	104
V.1.1.5. Validation du modèle et analyse résiduelle .....	105
V.1.1.6. Tests de confirmation du régime optimale pour S/N (HV) .....	108
V.1.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de (Ra).....	109
V.1.2.1. Analyse des effets principaux pour les rapports S/N (Ra) .....	109
V.1.2.2. Analyse des effets des interactions sur les rapports S/N (Ra) .....	110
V.1.2.3. Analyse de la variance (ANOVA) pour S/N(Ra) .....	112
V.1.2.4. Modèle de régression linéaire multiple de la rugosité (Ra) .....	113
V.1.2.5. Validation du modèle et analyse résiduelle .....	114
V.1.2.6. Tests de confirmation du régime optimal pour S/N (Ra) .....	116
<b>V.2. Optimisation mono-objective des paramètres d'électrodéposition en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses (MSR) .....</b>	<b>117</b>
V.2.1. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de (HV) ....	119
V.2.1. 1. Analyse de la variance pour la micro-dureté (HV) .....	119
V.2.1.2. Graphique des effets principaux pour la micro-dureté (HV) .....	121
V.2.1.3. Analyse des surfaces de réponse pour la micro-dureté (HV) .....	121
V.2.1.4. Analyse de la régression linéaire multiple pour (HV) .....	124
V.2.1.5 Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle HV	125
V.2.1.6. Comparaison entre les valeurs de (HV) expérimentales et estimées	125

V.2.1.7. Optimisation des conditions d'électrodéposition pour (HV) .....	127
<b>V.2.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de (Ra) ....</b>	<b>127</b>
V.1.2.1. Analyse de la variance pour la rugosité de surface (Ra) .....	127
V.2.2.2. Graphique des effets principaux pour la rugosité de surface (Ra) ...	129
V.2.2.3. Analyse des surfaces de réponse pour la rugosité de surface (Ra) ...	129
V.2.2.4 Analyse de la régression linéaire multiple pour la rugosité (Ra) .....	132
V.2.2.5 Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle Ra...	133
V.2.2.6. Comparaison entre les valeurs de (Ra) expérimentales et estimées...	133
V.2.2.7. Optimisation des conditions d'électrodéposition pour (Ra) .....	135
<b>V.3. Optimisation multi-objective des paramètres d'électrodéposition en utilisant</b>	
<b>la fonction de désirabilité (FD) .....</b>	<b>136</b>
<b>V.4. Comparaison entre les modèles de Taguchi et MSR .....</b>	<b>137</b>
<b>V.5. Conclusion .....</b>	<b>141</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>143</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>148</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>156</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

<i>P</i> :	<i>Potentiel appliqué (V)</i>
<i>R</i> :	<i>Rapport molaire [Co<sup>2+</sup>]/[Ag<sup>+</sup>]</i>
<i>t</i> :	<i>Temps de déposition (min)</i>
<i>HV</i> :	<i>Microdureté, kgf/mm<sup>2</sup></i>
<i>Ra</i> :	<i>Rugosité de surface (μm)</i>
<i>VC</i> :	<i>Voltampérométrie cyclique</i>
<i>CA</i> :	<i>Chronoampèremétrie</i>
<i>DRX</i> :	<i>Diffraction des rayons X</i>
<i>MEB</i> :	<i>Microscopie électronique à balayage</i>
<i>EDX</i> :	<i>Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie</i>
<i>2D</i> :	<i>Bidimensionnelle</i>
<i>3D</i> :	<i>Tridimensionnelle</i>
<i>ECS</i> :	<i>Electrode au Calomel Saturé</i>
<i>ENH</i> :	<i>Electrode Normale à Hydrogène</i>
<i>Ag/AgCl</i> :	<i>Electrode au chlorure d'argent saturée</i>
<i>CE</i> :	<i>Contre électrode</i>
<i>ET</i> :	<i>Electrode de Travail</i>
<i>ER</i> :	<i>Electrode de référence</i>
<i>ddp</i> :	<i>Différence de potentiel</i>
<i>Eeq</i> :	<i>Potentiel d'équilibre</i>
<i>η</i> :	<i>Surtension</i>
<i>OPD</i> :	<i>Over Potential Deposition</i>
<i>UPD</i> :	<i>Under Potential Deposition</i>
<i>ANOVA</i> :	<i>ANalysis Of VAriance</i>
<i>S/N</i> :	<i>Rapport signal-bruit (dB)</i>
<i>R<sup>2</sup></i> :	<i>Coefficient de détermination de la régression</i>
<i>R<sup>2</sup> ajusté</i> :	<i>Coefficient de détermination ajusté</i>
<i>PE</i> :	<i>Plans d'expériences</i>
<i>MSR</i> :	<i>Méthodologie de surface de réponse</i>
<i>MT</i> :	<i>Méthode Taguchi</i>

<i>FD :</i>	<i>Fonction de désirabilité</i>
<i>DL :</i>	<i>Degré de liberté</i>
<i>CM :</i>	<i>Carré moyen</i>
<i>SC :</i>	<i>Somme des carrés</i>
<i>P-value:</i>	<i>valeur de la probabilité</i>
<i>F-valeur :</i>	<i>Propriété statistique test-F</i>
<i>Cont.% :</i>	<i>Contribution en pourcentage</i>
<i>DE :</i>	<i>domaine d'étude</i>
<i>DEP :</i>	<i>domaine d'étude possible</i>
<i>GMR :</i>	<i>Magnétorésistance géante</i>
<i>MR :</i>	<i>Magnétorésistance</i>
<i>(F)</i>	<i>Ferromagnétique</i>
<i>(AF)</i>	<i>Anti- Ferromagnétique</i>
<i>Sol-Gel :</i>	<i>Solution-Gélification</i>
<i>PVD :</i>	<i>Physical Vapor Deposition</i>
<i>CVD :</i>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<i>APCVD :</i>	<i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i>
<i>PECVD :</i>	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<i>MOCVD :</i>	<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>
<i>LCVD :</i>	<i>Laser Chemical Vapor Deposition</i>
<i>CFC :</i>	<i>Cubique à faces centrés</i>
<i>HCP :</i>	<i>Hexagonale compact</i>
<i>wt.% :</i>	<i>Pourcentage massique</i>
<i>MAE</i>	<i>Erreur absolue moyenne</i>
<i>MAPE</i>	<i>Erreur absolue moyenne en pourcentage</i>
<i>RSME</i>	<i>Racine de l'erreur quadratique moyenne</i>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b>	<i>Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité.</i>	<b>4</b>
<b>Figure I.2:</b>	<i>Schéma représentatif d'une couche mince déposée sur un substrat</i>	<b>5</b>
<b>Figure I.3:</b>	<i>Les techniques de dépôt des couches minces</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.4:</b>	<i>Diagramme schématique simplifié du procédé PVD</i>	<b>7</b>
<b>Figure I.5:</b>	<i>Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode</i>	<b>7</b>
<b>Figure I.6:</b>	<i>Diagramme schématique simplifié du procédé CVD</i>	<b>8</b>
<b>Figure I.7:</b>	<i>Schéma de principe du procédé sol-gel</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.8:</b>	<i>Types de microstructures pouvant être développées</i>	<b>11</b>
<b>Figure I.9:</b>	<i>Schéma représentatif du montage d'une cellule d'électrolyse</i>	<b>14</b>
<b>Figure I.10:</b>	<i>Illustration des différentes étapes d'une réaction électrochimique</i>	<b>18</b>
<b>Figure I.11:</b>	<i>Schéma des différents mécanismes de l'électro-cristallisation</i>	<b>21</b>
<b>Figure I.12:</b>	<i>Illustration des trois différents modes de croissance</i>	<b>23</b>
<b>Figure I.13:</b>	<i>Influence du courant limite globale dans l'électrodéposition d'un alliage métallique binaire</i>	<b>24</b>
<b>Figure I.14:</b>	<i>Diagramme d'équilibre E-pH du système Co-H<sub>2</sub>O, à 25 °C, pour une concentration de cobalt de 10<sup>-2</sup> mol/l</i>	<b>29</b>
<b>Figure I.15:</b>	<i>Diagramme d'équilibre E-pH de l'Argent, à 25 °C, pour une concentration de l'ion Ag<sup>+</sup> de 10<sup>-1</sup> mol/l. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau</i>	<b>33</b>
<b>Figure I.16:</b>	<i>Micrographies MEB des dépôts d'argent obtenus à partir de 0,01 mol dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> + x mol dm<sup>-3</sup> thiourée + 0,2 mol dm<sup>-3</sup> NaClO<sub>4</sub>, pH= 3.7. (A) x = 0, Edep = 300 mV. (B) x = 0,1, Edep = -450 mV. (C) x = 0,1, Edep = - 700 mV</i>	<b>34</b>
<b>Figure I.17:</b>	<i>Diagramme de phase binaire Ag-Co à l'équilibre thermodynamique</i>	<b>35</b>
<b>Figure II.1:</b>	<i>Schéma simplifié d'un système expérimental donné</i>	<b>41</b>
<b>Figure II.2:</b>	<i>Représentation Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut</i>	<b>44</b>
<b>Figure II.3:</b>	<i>Représentation domaine expérimental (d'étude) continu de deux facteurs 1 et 2 avec 2 modalités chacun</i>	<b>45</b>
<b>Figure II.4:</b>	<i>Domaine d'étude discret de deux facteurs 1 et 2 avec 2 modalités chacun</i>	<b>46</b>
<b>Figure II.5:</b>	<i>Représentation du domaine expérimental sous contraintes pour 2 facteurs (Domaine d'étude possible)</i>	<b>46</b>
<b>Figure II.6:</b>	<i>Surface de réponses associées aux points du DE</i>	<b>47</b>
<b>Figure II.7:</b>	<i>Représentation de la loi de Fisher-Snedecor</i>	<b>52</b>
<b>Figure II.8:</b>	<i>Tracé de l'effet moyen d'un facteur</i>	<b>52</b>
<b>Figure II.9:</b>	<i>Tracé des interactions</i>	<b>53</b>
<b>Figure II.10:</b>	<i>(a) Courbe de surface de réponses, (b) Courbe d'iso-réponses (courbes de niveaux)</i>	<b>54</b>

<b>Figure II.11:</b>	<i>Exemple de Table orthogonale <math>L_8(2^7)</math> avec sa table triangulaire et ses graphes linéaires</i>	<b>59</b>
<b>Figure III.1:</b>	<i>Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts Co-Ag</i>	<b>71</b>
<b>Figure III.2:</b>	<i>Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique électrochimique, A: potentiostat-galvanostat, B : PC pilote, C : cellule électrochimique</i>	<b>72</b>
<b>Figure III.3:</b>	<i>Graphe linéaire utilisé associé à la table L27(313)</i>	<b>73</b>
<b>Figure III.4:</b>	<i>Procédure expérimentale</i>	<b>75</b>
<b>Figure III.5:</b>	<i>Allure d'un voltampérogramme cyclique présentant les données caractéristiques</i>	<b>76</b>
<b>Figure III.6:</b>	<i>Evolution Principe de la chrono-ampérométrie : (a) saut de potentiel appliqué, (b) Réponse en courant correspondante (réponse chrono-ampérométrie)</i>	<b>77</b>
<b>Figure III.7:</b>	<i>Principe de la mesure de microdureté Vickers : (a) indenteur type Vickers et son empreinte, (b) microduremètre Vickers</i>	<b>81</b>
<b>Figure III.8:</b>	<i>(a) Rugosimètre 2D (Surftest 201, Mitutoyo), (b) schéma du profil de la rugosité d'une surface et les variables régissant cette dernière</i>	<b>82</b>
<b>Figure IV.1:</b>	<i>Voltampérogramme d'oxydoréduction du Co-Ag pour un rapport molaire <math>[Co^{2+}]/[Ag^{1+}]</math> 15:1 et une vitesse de balayage de 10 mV/s</i>	<b>84</b>
<b>Figure IV.2:</b>	<i>Schéma illustratif du procédé de la formation du revêtement Co-Ag</i>	<b>86</b>
<b>Figure IV.3:</b>	<i>Voltampérogrammes d'oxydoréduction du Co-Ag en fonction de la vitesse de balayage pour un rapport molaire <math>[Co^{2+}]/[Ag^{1+}]</math> 15:1</i>	<b>87</b>
<b>Figure IV.4:</b>	<i>Variation des courants de pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage</i>	<b>88</b>
<b>Figure IV.5:</b>	<i>Voltampérogrammes réalisés à différents rapports <math>[Co^{2+}]/[Ag^{1+}]</math>, avec une vitesse de balayage de 10 mV/s</i>	<b>89</b>
<b>Figure IV.6:</b>	<i>Variation des courants de pics anodiques en fonction du rapport molaire</i>	<b>90</b>
<b>Figure IV.7:</b>	<i>Courbes transitoires courant-temps de la déposition de l'alliage Co-Ag pour différents potentiels (-0.6, -0.65 et -0.7 V /Ag/AgCl)</i>	<b>91</b>
<b>Figure IV.8:</b>	<i>Diagramme DRX du revêtement Co-Ag obtenu dans des conditions (<math>P = 0.6V</math>, <math>R=15</math> and <math>t = 15</math> min)</i>	<b>92</b>
<b>Figure IV.9:</b>	<i>Evolution des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ag en fonction du rapport molaire <math>[Co^{2+}]/[Ag^{1+}]</math> (<math>R</math>): (a) <math>R = 0</math>, (b) <math>R = 1:1</math>, (c) <math>R = 8:1</math>, (d) <math>R = 15:1</math></i>	<b>93</b>
<b>Figure IV.10:</b>	<i>Micrographies MEB (100 <math>\mu m</math> et 20 <math>\mu m</math>) des revêtements Co-Ag obtenus dans les conditions: <math>P = 0,8 V</math>, <math>R = 8</math> et <math>t = 15</math> min.</i>	<b>94</b>
<b>Figure IV.11:</b>	<i>Spectre EDX de l'alliage Co – Ag électro-déposé obtenu à (<math>P = 0,8V</math>, <math>R = 8</math> et <math>t = 15</math> min).</i>	<b>95</b>
<b>Figure V.1:</b>	<i>Graphique des effets principaux des rapports S/N (HV) pour les facteurs <math>P</math>, <math>R</math> et <math>t</math>.</i>	<b>100</b>
<b>Figure V.2:</b>	<i>Graphique des effets principaux pour les valeurs moyennes de la micro-dureté (HV)</i>	<b>100</b>

<b>Figure V.3 :</b>	<i>Graphique des effets d'interactions du rapport S/N (HV) : (a) <math>P \times R</math>; (b) <math>P \times t</math> et (c) <math>R \times t</math>.</i>	<b>101</b>
<b>Figure V.4 :</b>	<i>Contribution relative de chaque facteur et interaction à l'évolution de la micro-dureté (HV) selon la méthode Taguchi.</i>	<b>104</b>
<b>Figure V.5 :</b>	<i>Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (HV) : (a) test de normalité de la distribution des résidus; (b) valeur résiduelle en fonction des valeurs ajustée et (c) les résidus en fonction de l'ordre des essais.</i>	<b>106</b>
<b>Figure V.6 :</b>	<i>Valeurs prédites vs expérimentales du rapport S/N (HV)</i>	<b>107</b>
<b>Figure V.7 :</b>	<i>Graphique des effets principaux pour les rapports S/N (Ra)</i>	<b>110</b>
<b>Figure V.8 :</b>	<i>Graphique des effets d'interactions du rapport S/N (Ra) : (a) <math>P \times R</math>; (b) <math>P \times t</math> et (c) <math>R \times t</math>.</i>	<b>111</b>
<b>Figure V.9 :</b>	<i>Contribution relative de chaque facteur et interaction à l'évolution de la rugosité (Ra) selon la méthode Taguchi</i>	<b>113</b>
<b>Figure V.10 :</b>	<i>Graphique des valeurs résiduelle pour l'ajustement du modèle pour (Ra) : (a) test de normalité de la distribution des résidus ; (b) valeur résiduelle en fonction des valeurs ajustée et (c) les résidus en fonction de l'ordre des essais.</i>	<b>115</b>
<b>Figure V.11 :</b>	<i>Valeurs prédites vs expérimentales du rapport S/N (Ra)</i>	<b>116</b>
<b>Figure V.12 :</b>	<i>Contributions relatives des différents facteurs et interactions à l'évolution de la micro-dureté (HV) selon (MSR)</i>	<b>120</b>
<b>Figure V.13 :</b>	<i>Graphique des effets principaux pour (HV)</i>	<b>121</b>
<b>Figure V.14 :</b>	<i>Graphiques des surfaces de réponses 3D et des contours de surface 2D pour l'évolution de (HV) en fonction de <math>R</math> et <math>P</math>, (<math>t = 15\text{min}</math>)</i>	<b>122</b>
<b>Figure V.15 :</b>	<i>Graphiques des surfaces de réponses 3D et de contours de surface 2D pour l'évolution de (HV) en fonction de <math>P</math> et <math>t</math>, (<math>R = 8</math>)</i>	<b>123</b>
<b>Figure V.16 :</b>	<i>Graphiques des surfaces de réponse 3D et de contours de surface 2D pour l'évolution de (HV) en fonction de <math>R</math> et <math>t</math>, (<math>P = 0.8V</math>)</i>	<b>123</b>
<b>Figure V.17 :</b>	<i>Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (HV) : (a) test de normalité des résidus ; (b) valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées</i>	<b>126</b>
<b>Figure V.18 :</b>	<i>Comparaison entre les valeurs de la micro-dureté (HV) expérimentales et estimées</i>	<b>126</b>
<b>Figure V.19 :</b>	<i>Diagramme de l'optimisation de la micro-dureté (HV) en utilisant la fonction de désirabilité.</i>	<b>127</b>
<b>Figure V.20 :</b>	<i>Contribution relative de chaque facteur et interaction à l'évolution de la rugosité (Ra) selon (MSR).</i>	<b>128</b>
<b>Figure V.21 :</b>	<i>Graphique des effets principaux pour (Ra)</i>	<b>129</b>
<b>Figure V.22 :</b>	<i>Graphiques des surfaces de réponses 3D et du contour de surface 2D pour l'évolution de (Ra) en fonction de : <math>R</math> et <math>P</math>, (<math>t = 15\text{min}</math>)</i>	<b>130</b>
<b>Figure V.23 :</b>	<i>Graphiques des surfaces de réponses 3D et des contours de surface 2D pour l'évolution de (Ra) en fonction de <math>P</math> et <math>t</math>, (<math>R = 8</math>)</i>	<b>131</b>
<b>Figure V.24 :</b>	<i>Graphiques des surfaces de réponse 3D et des contours de surface 2D pour l'évolution de (Ra) en fonction de <math>R</math> et <math>t</math>, (<math>P = 0.8V</math>)</i>	<b>131</b>

<b>Figure V.25 :</b>	<i>Graphiques des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (Ra) : (a) test de normalité des résidus ; (b) valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées</i>	<b>134</b>
<b>Figure V.26 :</b>	<i>Comparaison entre les valeurs de la rugosité (Ra) expérimentales et estimées</i>	<b>134</b>
<b>Figure V.27 :</b>	<i>Diagramme de l'optimisation de la rugosité de surface (Ra) en utilisant la fonction de désirabilité.</i>	<b>135</b>
<b>Figure V.28 :</b>	<i>Diagramme de l'optimisation simultanée de la micro-dureté (HV) et la rugosité de surface (Ra) en utilisant la fonction de désirabilité.</i>	<b>137</b>
<b>Figure V.29 :</b>	<i>Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par ((MT) et MSR) pour (HV)</i>	<b>140</b>
<b>Figure V.30 :</b>	<i>Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par (Taguchi (MT) et MSR) pour (Ra)</i>	<b>140</b>
<b>Figure V.31:</b>	<i>Comparaison entre les résidus des modèles MT et RSM pour (HV)</i>	<b>141</b>
<b>Figure V.32 :</b>	<i>Comparaison entre les résidus des modèles MT et RSM pour (Ra)</i>	<b>141</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1 :</b>	<i>Principaux domaines d'application des couches minces</i>	<b>10</b>
<b>Tableau I.2 :</b>	<i>Caractéristiques physico-chimiques du Co</i>	<b>28</b>
<b>Tableau I.3 :</b>	<i>Principales caractéristiques physico-chimiques de l'Ag</i>	<b>31</b>
<b>Tableau III.1:</b>	<i>Les produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale</i>	<b>66</b>
<b>Tableau III.2:</b>	<i>La composition des bains et les conditions expérimentales</i>	<b>68</b>
<b>Tableau III.3:</b>	<i>Paramètres du processus d'électrodéposition et leurs niveaux</i>	<b>73</b>
<b>Tableau III.4:</b>	<i>Table orthogonale de Taguchi <math>L^{27}(3^{13})</math> avec facteurs de conception et interactions</i>	<b>74</b>
<b>Tableau IV.1:</b>	<i>Composition chimique du bain électrolytique</i>	<b>83</b>
<b>Tableau IV.2:</b>	<i>Bains électrolytiques utilisés à différents rapports <math>[Co^{2+}] / [Ag^+]</math></i>	<b>88</b>
<b>Tableau V.1 :</b>	<i>Résultats expérimentaux pour <b>HV</b> et <b>Ra</b> et leurs rapports S/N calculés.</i>	<b>98</b>
<b>Tableau V.2 :</b>	<i>Tableau de réponse des rapports S/N pour (<b>HV</b>)</i>	<b>99</b>
<b>Tableau V.3 :</b>	<i>Résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour le rapport S/N (<b>HV</b>)</i>	<b>103</b>
<b>Tableau V.4 :</b>	<i>Coefficients de régression estimés du modèle</i>	<b>105</b>
<b>Tableau V.5 :</b>	<i>Résultats du test de confirmation pour S/N(<b>HV</b>)</i>	<b>108</b>
<b>Tableau V.6 :</b>	<i>Tableau de réponse des rapports S/N pour (<b>Ra</b>)</i>	<b>109</b>
<b>Tableau V.7 :</b>	<i>Résultats de l'analyse de variance pour le rapport S/N (<b>Ra</b>)</i>	<b>112</b>
<b>Tableau V.8 :</b>	<i>Coefficients de régression estimés pour le modèle du rapport S/N (<b>Ra</b>)</i>	<b>113</b>
<b>Tableau V.9 :</b>	<i>Résultats des tests de confirmation pour S/N (<b>Ra</b>)</i>	<b>117</b>
<b>Tableau V.10:</b>	<i>Résultats expérimentaux de la micro-dureté (<b>HV</b>) et la rugosité de la surface (<b>Ra</b>) en fonction des différentes combinaisons des conditions de déposition</i>	<b>119</b>
<b>Tableau V.11:</b>	<i>Résultats de l'analyse de variance pour (<b>HV</b>)</i>	<b>120</b>
<b>Tableau V.12:</b>	<i>Coefficients de régression estimés du modèle pour (<b>HV</b>)</i>	<b>124</b>
<b>Tableau V.13:</b>	<i>ANOVA pour le modèle (<b>HV</b>) ajusté</i>	<b>125</b>
<b>Tableau V.14:</b>	<i>Optimisation par MSR de la réponse (<b>HV</b>)</i>	<b>127</b>
<b>Tableau V.15:</b>	<i>Résultats de l'analyse de la variance pour (<b>Ra</b>)</i>	<b>128</b>
<b>Tableau V.16:</b>	<i>Coefficients de régression estimés du modèle pour (<b>Ra</b>)</i>	<b>132</b>
<b>Tableau V.17:</b>	<i>ANOVA pour le modèle (<b>Ra</b>) ajusté</i>	<b>133</b>
<b>Tableau V.18:</b>	<i>Optimisation par MSR de la réponse (<b>Ra</b>)</i>	<b>135</b>
<b>Tableau V.19:</b>	<i>Conditions d'optimisation</i>	<b>136</b>
<b>Tableau V.20:</b>	<i>Résultats de l'optimisation simultanée de la micro-dureté (<b>HV</b>) et la rugosité de surface (<b>Ra</b>) en utilisant la fonction de désirabilité</i>	<b>137</b>
<b>Tableau V.21:</b>	<i>Comparaison entre MT et MSR</i>	<b>139</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Le développement de nouveaux matériaux jouissant de propriétés exceptionnelles suscite un grand intérêt en raison de leurs applications dans différents domaines [Mridha 2016]. En effet, les matériaux nanostructurés comme les couches minces nanostructurées à base de métaux de transition (Ni, Co, Fe, Ag, etc.) ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés spécifiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs. Certains alliages nanostructurés à base de cobalt, en particulier les alliages cobalt-métaux de transition (Co-Ni, Co-Fe, Co-Ag) présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leur taille réduite [Gomez et al. 2007(a), Garcia-Torres et al. 2010(c)]. Ceci fait d'eux des systèmes appropriés pour d'éventuelles applications technologiques, comme les capteurs magnétiques à haute sensibilité ou les dispositifs de stockage de haute densité [Watanabe 2004, Dacunna et al. 1999, Zaman et al. 1998].

Les propriétés des couches minces sont très sensibles aux méthodes et aux conditions d'élaboration: la température, la densité de courant, le temps et la vitesse de déposition. La réduction de la taille des cristallites jusqu'à atteindre une échelle nanométrique permet la miniaturisation des dispositifs et aussi de produire des effets de surface et d'interface qui sont à l'origine de nouvelles propriétés magnétiques, mécaniques, optiques, catalytiques [Mridha 2016, Watanabe 2004, Nineva et al. 2011(a)].

Le système Co-Ag s'avère très complexe à cause d'une forte immiscibilité de ses constituants, selon le diagramme des phases [Barker 1992], et une grande différence entre les potentiels d'équilibre des deux couples d'ions mis en jeu ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ) [Gomez et al. 2007(a)]. Toutefois, sa synthèse par voie électrochimique se révèle être une méthode simple, efficace et moins onéreuse que les méthodes physico-chimiques [Dacunna et al. 1999, Zaman et al. 1998, Kenane et al. 2002]. L'électrodéposition présente aussi l'avantage de pouvoir contrôler la structure, la composition et l'épaisseur des dépôts en ajustant les paramètres de ce processus. Les effets des conditions d'électrodéposition sur la structure, la morphologie, la composition chimique, la magnéto-résistance, les propriétés catalytiques et d'anticorrosion des films minces Co-Ag ont été largement étudiés [Zaman et al. 1998, Ved et al. 2013, Glushkova et al. 2013].

Lors du processus d'électrodéposition, les résultats des travaux antérieurs ont montré que le rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  et le potentiel appliqué présentent un effet significatif sur la morphologie, la composition chimique, la microstructure et les propriétés magnétiques des films minces Co-Ag [Gomez et al. 2008, Garcia-Torres et al. 2010(b)]. Différentes morphologies, épaisseurs et rugosités ont été obtenues pour les dépôts préparés à différents potentiels et à des

temps de déposition variables. La rugosité de surface,  $R_a$ , est fortement influencée par l'épaisseur du revêtement [Garcia-Torres et al. 2010(b), Garcia-Torres et al. 2009]. La présence des additifs dans le bain affecte aussi d'une manière significative la morphologie, la composition, la structure cristalline et le mécanisme de croissance des dépôts [Garcia-Torres et al. 2010(a), Garcia-Torres et al. 2010(b)].

Le procédé d'électrodéposition est complexe et implique le contrôle d'un grand nombre de paramètres chimiques et opérationnels tels que la composition de l'électrolyte, le pH, la température, les additifs, le potentiel appliqué, la densité de courant et le temps de déposition. Ainsi, l'application de la méthodologie des plans d'expériences est une approche expérimentale appropriée pour optimiser la performance d'un tel processus [Senna et Luna 2012]. En effet, cette stratégie se distingue par une réduction importante du nombre d'essais tout en gardant une bonne précision [Montgomery 2012]. Elle permet aussi d'estimer, non seulement les effets principaux des facteurs de contrôle, mais également certaines de leurs interactions.

L'évaluation statistique des effets des paramètres d'électrodéposition sur les propriétés des couches minces et/ou leurs mécanismes de formation a été largement étudiée. En effet, plusieurs conceptions expérimentales ont été appliquées pour la modélisation statistique et l'optimisation des processus d'électrodéposition des couches minces telles que: la conception factorielle fractionnelle [Bai et al. 2004], la conception composite centrale couplée à la méthodologie des surfaces de réponses [Silva et al. 2008], la conception de Doehlert [Chalumeau et al. 2004] et la méthode de Taguchi [Kim et al. 2004].

La plupart des études réalisées jusqu'à présent sur le système Co-Ag se sont principalement intéressées à l'influence des conditions d'électrodéposition sur ses propriétés magnétiques et en particulier la magnétorésistance géante (GMR) [Kenane et al. 2002, Garcia-Torres et al. 2011, Garcia-Torres et al. 2010(c)-(d), Zaman et al. 1998]. En revanche, peu d'études sur les propriétés mécaniques ont été rapportées dans la littérature [Nineva et al. 2011(a)]. Cependant, il convient de mentionner également que la plupart de ces études portaient sur la méthodologie conventionnelle de l'expérimentation dans laquelle un facteur est varié tandis que d'autres sont fixés à des niveaux constants. Dans notre étude, nous nous sommes orientés vers la mise en œuvre des techniques statistiques de conception expérimentale pour optimiser le processus d'électrodéposition et d'établir une relation entre les conditions expérimentales et les propriétés des matériaux électrodéposés.

L'objectif de notre étude est de mieux comprendre les mécanismes de formation des couches minces Co-Ag et d'évaluer l'influence relative des paramètres d'électrodéposition aussi

bien que leurs interactions sur les propriétés mécaniques, la micro-dureté (*HV*) et la rugosité de surface (*Ra*) des couches minces électro-déposées. Pour cela, nous avons porté une attention particulière à l'optimisation des paramètres d'électrodéposition et la modélisation de ces deux réponses objectives afin d'établir une corrélation entre les deux en adoptant deux approches différentes: la méthode de Taguchi et la méthodologie des surfaces de réponse (MSR).

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux et alliages. Une présentation générale des couches minces, des propriétés physicochimiques et électrochimiques des éléments Co, Ag et Co-Ag ainsi que les travaux antérieurs réalisés sur le système Co-Ag.

Le second chapitre est consacré à la mise en œuvre des plans d'expériences. Il couvre à la fois les aspects théoriques algèbro-statistiques et les démarches méthodologiques de la planification expérimentale. Deux types d'optimisation « mono et multi-objective » ont été abordés.

Un récapitulatif des conditions de déposition qui ont été utilisées ainsi que la stratégie de l'étude (la méthode de planification des expériences) qui a été mise en œuvre pour l'optimisation du processus d'électrodéposition ainsi que les principes fondamentaux des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail sont donnés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre fait l'objet de l'étude électrochimique du processus d'électrodéposition du système Co-Ag sur une électrode en cuivre. Cette étude a été principalement axée sur la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA). Les résultats de la caractérisation morphologique par MEB, l'analyse chimique par EDX et l'analyse structurale par DRX sont exposés.

Le dernier chapitre englobe les résultats des deux optimisations « mono et multi-objective » appliquées sur un plan d'expérience de Taguchi L<sub>27</sub>. L'optimisation mono-objective se base sur deux approches différentes: (i) la méthode de Taguchi (MT) et (ii) la méthodologie des surfaces de réponse (MSR). Par ailleurs, l'optimisation multi-objective a été réalisée par la MSR en utilisant la fonction de désirabilité (FD). En plus, une étude comparative entre les modèles des deux approches basée sur les termes R<sup>2</sup>, RSME, MAE et MAPE comme indicateurs respectifs de la qualité descriptive et prédictive est présentée.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale, résumant les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et les perspectives qui sont envisagées.

---

# CHAPITRE

# I

---

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES COUCHES MINCES

---

*Ce chapitre est une étude bibliographique sur les dépôts électrolytiques des métaux et des alliages. Nous avons commencé par une description de l'interface électrode-électrolyte et des différents phénomènes mis en jeu lors du processus d'électrodéposition. Nous avons également abordés des notions sur les couches minces (leur définition, les techniques de leur élaboration, les mécanismes de leur formation, leurs propriétés et les domaines d'application). Nous traiterons aussi les propriétés physicochimiques, électrochimiques et la structure cristalline des éléments purs (Co et Ag) et de l'alliage binaire Co-Ag. En dernier lieu, un état de l'art est dressé à partir des travaux publiés sur les couches minces Co-Ag.*

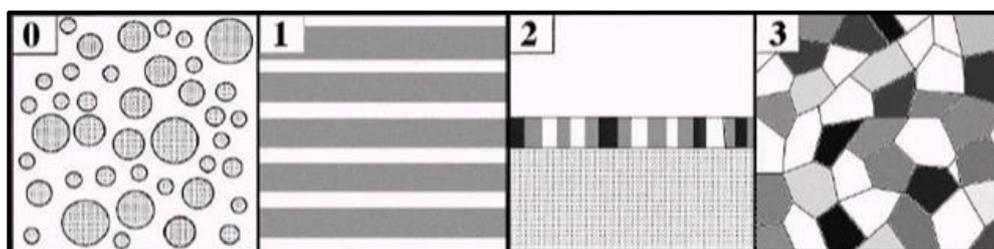
---

## I.1. Introduction

Métaux, plastiques, céramiques ou composites: les nanomatériaux constituent, au cours de la dernière décennie, une alternative prometteuse pour l'amélioration des propriétés physico-chimiques des matériaux destinés à des applications très variées qui vont du secteur de l'automobile à l'électronique [Godon 2010].

Les nanomatériaux sont des matériaux possédant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre (1 à 100 nm). Ils se présentent sous quatre formes différentes (figure I.1) classées par ordre de leurs dimensions externes [Siegel 1993, Carne2011, Gaffet 2004] : nanoparticules (0D), nanofils ou nanotubes (1D), les monocouches superficielles ou incluses/multicouches dont l'épaisseur est nanométrique (2D) ou encore des matériaux tridimensionnels comportant des nanocristallites (3D).

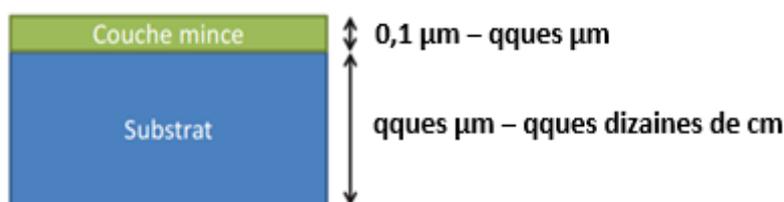
Actuellement l'étude des nanomatériaux métalliques est en pleine expansion. En effet, la réduction de la taille des cristallites jusqu'à l'échelle nanométrique peut induire de nouvelles propriétés physico-chimiques distinctes de celles de leurs homologues microstructurés. Ceci rend leur étude d'un intérêt tant fondamental que pratique [Kataya 2013].



*Figure I.1 : les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité [Gaffet 2004].*

## I.2. Couches minces

Une couche mince est une mise en forme du matériau dont une dimension, l'épaisseur, est fortement réduite jusqu'à atteindre une taille nanométrique figure (I.2). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physico-chimiques. Plus l'épaisseur sera faible, plus les effets d'interface ou de surface, seront prononcés.



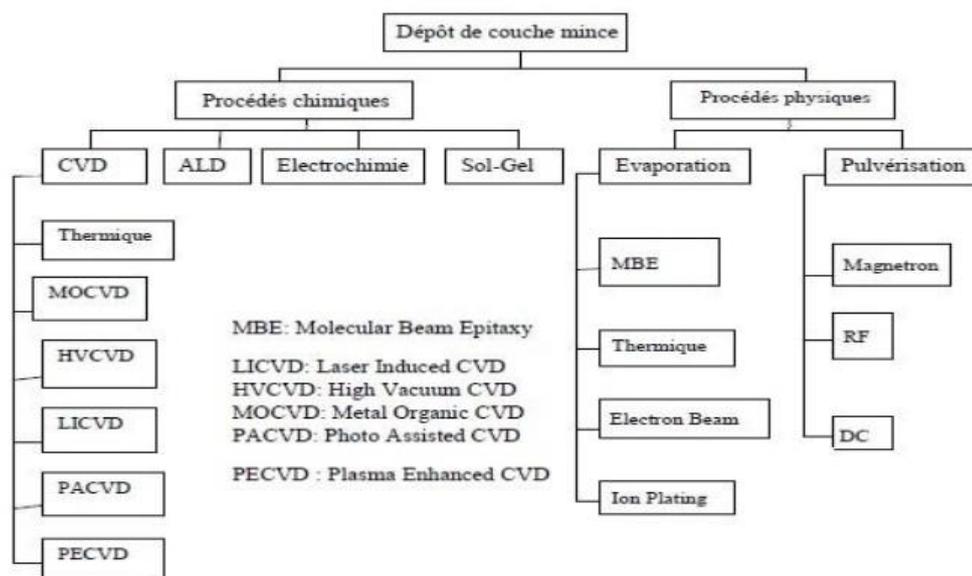
**Figure I.2** : Schéma représentatif d'une couche mince déposée sur un substrat.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire les revêtements sous forme de couches minces tels que: les métaux, les alliages métalliques, les composés intermétallique, les composés réfractaires (oxydes, carbures, nitrures,...) et les polymères. L'intérêt de ces matériaux de faibles dimensions comme les nanostructures ou les couches minces nanostructurées réside dans leurs nouvelles propriétés électriques, optiques, chimiques et magnétiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition.

Les propriétés physiques des couches minces sont très sensibles aux méthodes et conditions de déposition. La nature du substrat influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée [Benshil 2016]. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe, monocristallin, ou polycristallin. En effet, différentes propriétés structurales et magnétiques ont été obtenues pour des couches minces Fe/Ag déposées sur deux types différents de substrats. L'un étant le MgO (001) monocristallin et l'autre Si(100)/SiO<sub>2</sub> polycristallin maintenus à la température ambiante [Boukhalfa 2014].

### I.2.1. Techniques d'élaboration des couches minces

Plusieurs techniques de dépôt de revêtements nano structurés réalisés à partir de nano-couches ou de multi nano-couches sont développées, mais leurs applications peuvent être conditionnées par des conditions opératoires ou restreintes à une surface réduite de substrat. Le choix d'une technique d'élaboration dépend des propriétés des couches déposées pour une application visée. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique ou chimique au moyen des techniques résumées dans la figure (I.3).



**Figure I.3 :** Les techniques de dépôt des couches minces (MBE : Épitaxie par faisceau moléculaire, PECVD : CVD assistée par plasma, LICVD : CVD assistée par laser, HVCVD : CVD à vide poussé, PACVD : CVD assisté par photo, MOCVD : CVD aux organométalliques) [Mennad 2015].

### I.2.1.1. Elaboration par voie physique

#### I.2.1.1.1. Dépôts physiques en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition)

Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par la voie PVD ou par croissance épitaxiale. Différentes techniques PVD peuvent être distinguées, en fonction de la nature des trois composantes suivantes:

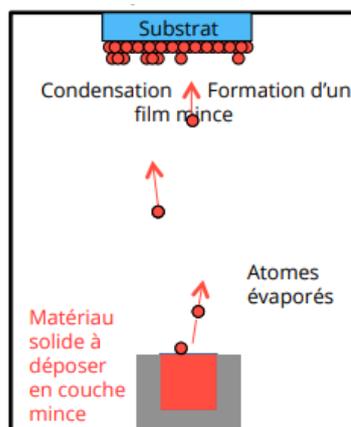
- le mode de la production de la vapeur,
- l'état électrique du substrat,
- la nature du gaz constituant le milieu.

Les deux méthodes de dépôt les plus importantes sont l'évaporation et la pulvérisation.

#### I.2.1.1.2. Évaporation sous vide

L'évaporation des matériaux précurseurs peut être obtenue, soit par chauffage (effet joule ou induction de chaleur), soit par bombardement (ionique ou électronique) ou par faisceau laser. Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte) puis se dépose sur le substrat (figure I. 4). Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Ces techniques, qui se caractérisent par des vitesses de dépôt élevées, une bonne homogénéité des revêtements et d'être non polluantes, sont de plus en plus

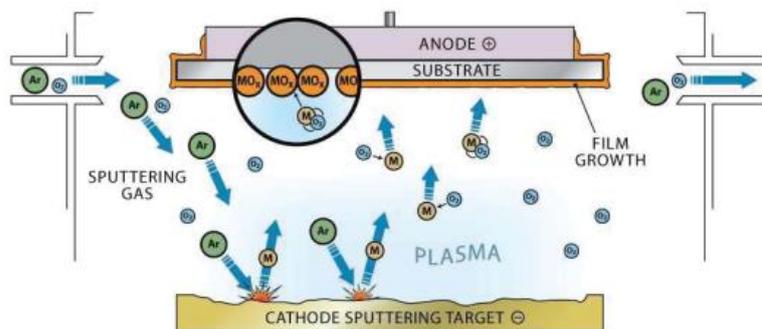
utilisées industriellement. Notamment en décoration, pour le revêtement de substrats en feuilles (emballages, condensateurs,...), en optique (filtres, paraboles de phares de véhicules,...) [Mennad 2015, Messaoudi 2014, Carlach et Hemery 2004].



**Figure I.4 :** Schéma simplifié du procédé PVD [Matzen 2017].

### I.2.1.1.3. Pulvérisation cathodique

L'application d'un champ électrique fort entre deux électrodes provoque l'ionisation d'un gaz inerte (généralement l'argon) et la formation d'un plasma de décharge lumineuse. Le gaz ionisé est accéléré vers la cible (cathode ou source de matériau à déposer) et la pulvérise. La vapeur métallique qui découle de cette pulvérisation se condense sur le substrat correctement choisi en formant une couche mince. La vaporisation se fait par transfert de l'énergie cinétique des ions aux atomes de la cible qui seront éjectés suivant un processus purement mécanique. Divers systèmes de pulvérisation sont appliqués pour contourner certaines limites de cette technique telles que, la pulvérisation DC (diode en tension continue) pour les cibles métalliques (figure I. 5), la pulvérisation RF (diode à courant alternatif) pour les matériaux isolants et la pulvérisation DC (ou RF) magnétron. La pulvérisation cathodique est une technique très utilisée pour les métaux et aussi pour quelques oxydes [Richoux 2008, Mennad 2015].



**Figure I.5 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode [Luders 2018].

### I.2.1.2. Elaboration par voie chimique et électrochimique

Les techniques d'élaboration par voie chimique les plus couramment utilisées sont :

#### I.2.1.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur est une méthode dans laquelle les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits par un gaz porteur dans un réacteur CVD dans lequel les molécules du matériau à déposer sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée (figure I. 6). Ainsi, un film solide est formé sur le substrat, soit par la décomposition thermique des molécules adsorbées, soit par leur réaction avec d'autres gaz ou vapeurs. Les sous-produits de réaction doivent être volatils afin de faciliter leur élimination hors du réacteur [Mennad 2015]. Les dépôts se font à pression variable et nécessitent un apport énergétique pour favoriser ces réactions. Selon le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique, différentes techniques CVD sont obtenues : la CVD thermique, L'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques OMCVD (Organo-Metallic CVD) [Zanella 1991], la CVD assistée par laser LCVD (Laser CVD) [Allen 1981] et la CVD assistée par plasma PECVD (Plasma-Enhanced CVD) [Mennad 2015, Carlach et Hemery 2004].

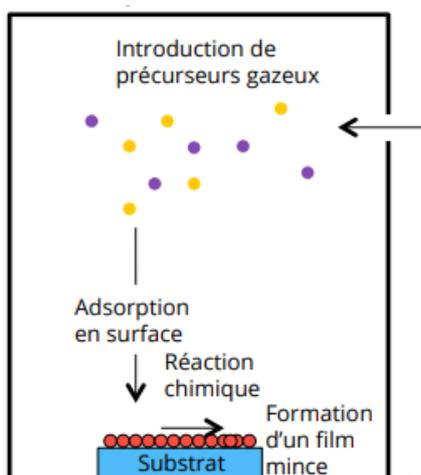


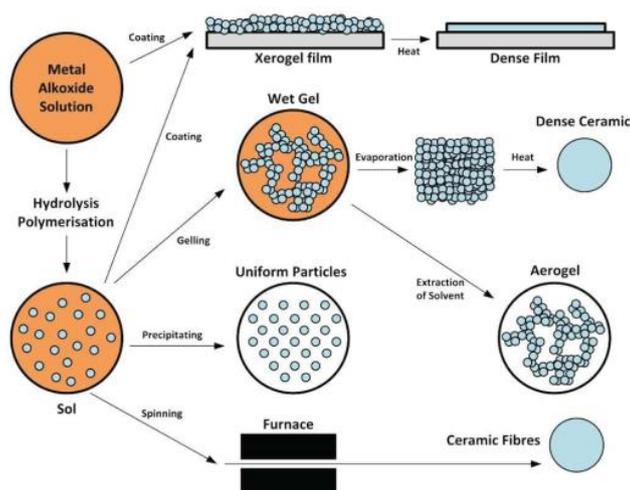
Figure I.6 : Schéma simplifié du procédé CVD [Matzen 2017].

#### I.2.1.2.2. Dépôt par voie Sol-Gel

Basées sur des réactions de polymérisation inorganiques, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Le principe de base du procédé sol-gel peut être décrit par les étapes suivantes (figure I. 7) : [Mennad 2015, Luders 2018]

- Suspension de particules inorganiques (des sels précurseurs généralement des alkoxydes) dans un solvant organique (Sol);
- Hydrolyse de la solution conduisant à la formation d'un réseau 3D (Gel) permettant de donner la forme souhaitée;
- Revêtement du substrat réalisé, soit par trempage-retrait (dip-coating), soit par enduction-centrifuge (spin-coating) ;
- Calcination (traitement thermique) pour densifier la couche déposée sur le substrat.

Une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres) ont été élaborés par la méthode sol-gel. Sa grande diversité, concernant les matériaux, la forme du substrat et l'épaisseur de la couche déposée, a fait que les matériaux issus de ce procédé couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, catalyseurs, capteurs, etc. [Bourezg 2018].



**Figure I. 7 :** Schéma de principe du procédé sol-gel [Luders 2018].

### I.2.1.2.3. Dépôt chimique en phase liquide (Electrodéposition)

La synthèse par voie électrochimique peut être considérée comme une alternative aux différentes techniques sous vide (PVD et CVD) dont la mise en œuvre s'avère relativement compliquée et représente un coût non négligeable qui rend difficile leur utilisation dans le domaine industriel [Godon 2010].

L'électrodéposition est un processus d'oxydo-réduction, permettant de déposer un métal sur une surface à partir d'une solution contenant les ions du métal, par le passage d'un courant électrique. Cette méthode offre la possibilité d'obtenir des couches minces d'épaisseur

nanométrique dont les propriétés peuvent être contrôlées par un choix judicieux de ses paramètres.

### I.2.2. Domaines d'applications des couches minces

Les couches minces sont largement utilisées dans plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique, en optique et aussi pour la protection des surfaces contre la corrosion. Les principaux domaines d'application des couches minces sont regroupés dans le tableau I.1.

*Tableau I.1 : Principaux domaines d'application des couches minces*

Domaines d'application	Exemples
Optique	Revêtements anti-réflexion pour lentilles, revêtements réfléchissants pour miroir, cellules photovoltaïques.
Electronique	Circuits intégrés, condensateurs, résistances, transistors diodes, capteurs piézoélectriques.
Décoration	Revêtements pour horloges, lunettes, bijouterie et orfèvrerie.
Biologie	Micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles.
Protection des surfaces	Anticorrosion, surfaces dures, surfaces de frottement.
Magnétisme	têtes de lecture et d'impression, disques durs, mémoire vive RAM, disques magnéto optiques.
Médical	Revêtements d'implants, capteurs neurologiques.
Mécanique	Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté.
Sciences de matériaux	Synthèse de nouvelles phases.
Chimie	Barrière de diffusion, catalyse, capteurs chimiques.

### I.2.3. Propriétés des couches minces métalliques

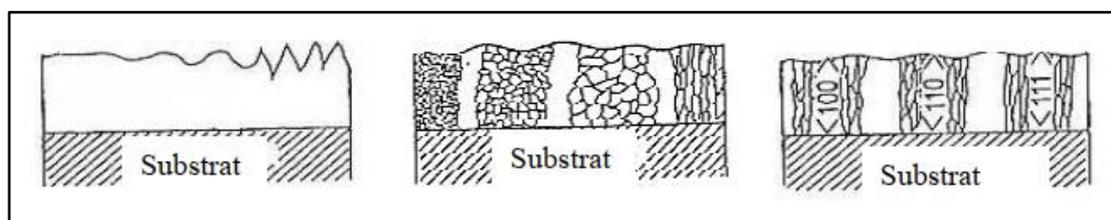
Les propriétés des couches minces sont très sensibles aux méthodes et aux conditions d'élaboration (la température, la densité de courant, le temps et la vitesse de déposition...). Egalement, la réduction de leurs épaisseur jusqu'à une taille nanométrique, permet non

seulement la miniaturisation des dispositifs mais aussi de produire des effets de surface et d'interface qui sont à l'origine de nouvelles propriétés (magnétiques, mécaniques, optiques, électriques ...).

### I.5.1. Microstructure des couches minces

Dépendant de la nature du matériau et des conditions d'élaboration, les couches minces croissent en développant des microstructures particulières pour lesquelles différents types de défauts structuraux peuvent être générés: lacunes, dislocations, macles, joints de grains,.... Lorsque la taille des grains diminue, pour atteindre une taille nanométrique, les propriétés macroscopiques ne sont plus dominées par les interactions atomiques du réseau cristallin mais peuvent être fortement influencées par un nombre de joints de grain important et par les défauts induits lors du procédé d'élaboration [Godon 2010].

La microstructure des couches minces électrodéposées peut être caractérisée par la rugosité, la morphologie de surface, la taille, la répartition et l'orientation des grains (figure I.8) [Watanabe 2004].



**Figure I.8 :** Types de microstructures pouvant être développées [Watanabe 2004].

Plusieurs études rapportent que la microstructure peut être affectée aussi par le phénomène d'inhibition qui est due à la présence, à la surface de l'électrode, des différents anions de l'électrolyte ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...) ou des espèces organiques provenant des additifs qui s'adsorbent sur certains sites, entravant les processus cathodiques. Certains métaux tels que le cobalt ou le nickel sont particulièrement sensibles à ce phénomène d'inhibition [Winand et al. 1994].

### I.2.3.2. Propriétés chimiques et électrochimiques des couches minces

A l'état nanométrique, la catalyse représente l'application la plus importante des nanomatériaux de faibles dimensions en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface spécifique par rapport au volume [Ait

Ahcen 2007]. Les matériaux nanostructurés présentent une forte densité de défauts, notamment un nombre important de joints de grains constituant ainsi des sites préférentiels d'initiation de la corrosion [Koch et al 2007, Kim 2003]. Cependant la forte densité de joints de grains pourrait également avoir un effet bénéfique, en favorisant la passivation du matériau c'est-à-dire la création d'une couche passive protectrice [Koch et al 2007].

### **I.2.3.3. Propriétés mécaniques des couches minces**

Le comportement mécanique des matériaux nanostructurés dépend fortement de la taille des grains et du nombre de joints de grains présents. En effet, il est souvent rapporté que la diminution de la taille des grains conduit à une amélioration des propriétés mécaniques (dureté, ductilité, superplasticité, ...) [Koch et al. 2002]. Cet effet peut être attribué à la formation et la propagation des dislocations à l'intérieur des grains, gouvernant la déformation plastique du matériau [Swygenhoven 2001]. Ce comportement peut être décrit aussi par la loi de Hall-Petch, dans laquelle l'influence de la diminution de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement est prise en compte [Shakibi Nia 2014]. Egalement, la présence des contraintes internes résiduelles dépendant de la taille des grains affecte les constantes élastiques comme le module d'Young ou la limite d'élasticité [Godon 2010]. Ainsi, un durcissement avec un changement de la texture cristallographique est observé par Godon lorsque la taille des grains, dans des dépôts électrodéposés de nickel, diminue de 750 nm à 30 nm [Godon 2010]. De même le cuivre devient six fois plus dur lorsqu'on diminue par dix la taille des grains qui le constituent [Hadjipanayis et Siegel 1993, Ait Ahcen 2007].

### **I.2.3.4. Propriétés magnétiques des couches minces**

Depuis les années 1980, un intérêt croissant s'est manifesté pour le magnétisme des couches minces métalliques. Ceci est essentiellement dû, d'une part aux nouvelles possibilités offertes pour préparer et caractériser ces couches minces, et d'autre part au fait que les couches minces nanostructurées ferromagnétiques présentent des comportements différents et des fonctionnalités nouvelles par rapport aux matériaux massifs [Fruchart 2006].

Les systèmes de faibles dimensions comme les couches minces nanostructurées présentent des caractéristiques structurales et magnétiques tout à fait particulières du fait de leur taille réduite. Les effets d'interface ou de surface, la réduction de symétrie, la contrainte induite par le désaccord de maille entre la couche et le substrat, la possibilité de stabiliser les structures métastables, peuvent profondément modifier les propriétés magnétiques des couches minces en comparaison avec leurs homologues à l'état massif [Finazzi et al. 2009, Bensehil 2016]. En effet.

Grâce à l'énergie magnétique d'interface entre deux matériaux déposés l'un sur l'autre sous forme de multicouches, il est possible d'obtenir une anisotropie magnétique perpendiculaire au plan des couches. En plus, l'effet de couplage direct entre une couche ferromagnétique (F) et une couche antiferromagnétique (AF), induit deux effets sur le cycle d'hystérésis de la couche (F) : d'une part une augmentation de la coercitivité et d'autre part un décalage des cycles par rapport au champ nul [Fruchart 2006]. Pour les couches couplées et les matériaux granulaires [Garcia-Torres et al. 2011], les effets de magnéto-résistance (MR) [Berkowitz et al. 1992, Xiao et al. 1992] et de magnéto-résistance géante (GMR) [Baibich et al. 1988] apparaissent dans les hétérostructures typiquement des tri- ou multicouches. Ainsi, une GMR de l'ordre de 0,5% et 2% a été observée pour les multicouches Co-Ag/Ag électrodéposées respectivement, à température ambiante et à 20 K [Garcia-Torres et al. 2009(a)]. Par ailleurs, l'étude des propriétés magnétiques des multicouches Co/Pt à aimantation perpendiculaire, où l'épaisseur des couches de Co est de l'ordre de 1 nm au plus a montré que la température de Curie ne dépasse pas quelques centaines de degrés, contre 1121°C pour le matériau massif [Fruchart 2006]. La présence de la GMR dans ces nanostructures magnétiques est d'une importance fondamentale dans les applications technologiques, telles que la fabrication de têtes magnéto-résistives très sensibles pour la lecture des bandes magnétiques [Finazzi et al. 2009].

Il est bien connu que les propriétés magnétiques des couches minces de Co et des alliages à base de Co sont très sensibles aux paramètres suivants : l'épaisseur de la couche magnétique, la nature et la température du substrat, la composition de l'alliage et le mode de croissance de la couche magnétique [Jeong et al. 2003, Armyanov et al. 2000]. De même, la forme et la taille des grains modifient l'anisotropie magnétique de surface [Bensheil 2016].

### **I.3. Electrodeposition des couches métalliques**

#### **I.3.1. Introduction**

L'électrochimie est une méthode de choix pour la synthèse des nanomatériaux à basse dimensionnalité telles que les couches minces. En effet, la synthèse par dépôt électrochimique présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration sous vide :

- Simplicité de mise en œuvre;
- Faible coût permettant des applications à l'échelle industrielle;
- Dépôt à température ambiante et à pression atmosphérique;
- Gamme des vitesses de synthèse importante;

- Croissance des couches uniformes sur des épaisseurs allant de l'échelle nanométrique jusqu'à quelques millimètres sur de grandes surfaces (régulières ou non);
- Contrôle facile des différents paramètres comme l'épaisseur et la stœchiométrie des couches grâce aux nombreuses variables chimiques (électrolyte) et électrochimiques (potentiel ou densité de courant appliqués).

### II.3.2. Principe de l'électrodéposition

L'électrodéposition est une méthode permettant de réduire les espèces électroactives présentes en solutions (aqueuses, organiques et des sels fondus) afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (Figure I.9) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.

- Un électrolyte: milieu aqueux conducteur ionique.
- Une anode (ou contre électrode): où siège une réaction anodique qui implique l'oxydation d'une espèce qui cède des électrons à l'anode.
- Une cathode (ou électrode de travail): lieu de la réaction cathodique où se produit la réduction d'une espèce par le gain d'électrons provenant de la cathode.
- Un circuit électrique extérieur: générateur (courant électrique, tension) relié à l'anode et à la cathode.
- Une électrode de référence peut être ajoutée au montage dans le but de contrôler le potentiel appliqué entre l'électrode de référence et l'électrode de travail.

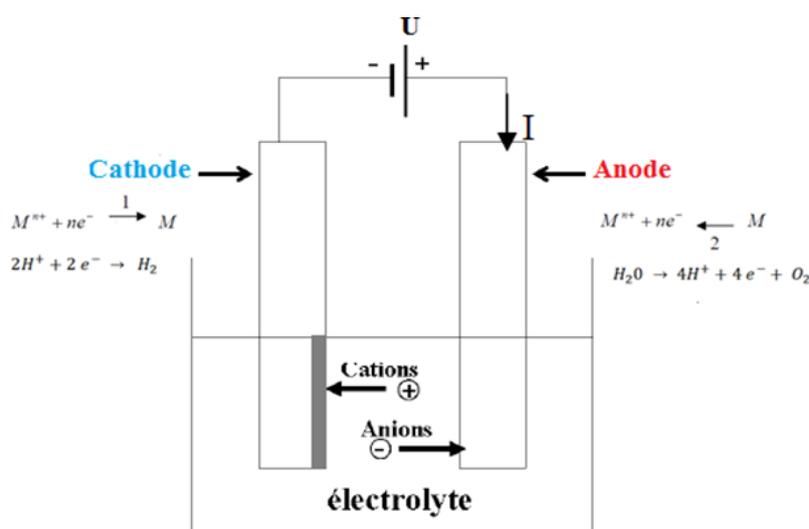
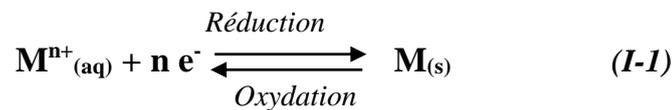


Figure I.9 : Schéma représentatif du montage d'une cellule d'électrolyse.

Pour réaliser une expérience d'électrodéposition, le substrat joue le rôle de la cathode d'une cellule électrochimique qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer. De plus, d'autres espèces sont souvent ajoutées à l'électrolyte pour contrôler le pH (un agent tampon), augmenter la conductivité de la solution (un sel porteur) ou améliorer les caractéristiques des dépôts (des agents complexants ou des additifs). Grâce à un apport d'énergie électrique, la cellule électrochimique permet de provoquer des réactions d'oxydo-réduction caractérisées par des couples redox (couples Ox/Red) et qui se traduit par une transformation chimique qui implique un transfert de charge à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte.

L'électrodéposition des métaux et alliages est basée sur la réduction des ions métalliques à partir des électrolytes aqueux. A l'interface électrode/électrolyte un échange électronique se produit traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique:



Cette réaction électrochimique est associée à un potentiel d'équilibre thermodynamique ( $E_{eq}$ ), qui suit la loi de Nernst [Brenner 1963]:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log_{10}[M^{n+}] \quad (\text{I-2})$$

Où:

$E^{\circ}$ : Potentiel standard du couple redox  $M^{n+}/M$  (V), obtenu à  $P=1\text{atm}$ ,  $T=300^{\circ}\text{K}$ , et  $[M^{n+}]=1\text{M}$ ,

$R$ : Constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$T$ : Température à laquelle s'effectue la réaction (K),

$n$ : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction (I.1),

$F$ : Constante de Faraday ( $F = 96485.34 \text{ C/mole d'électrons}$ ).

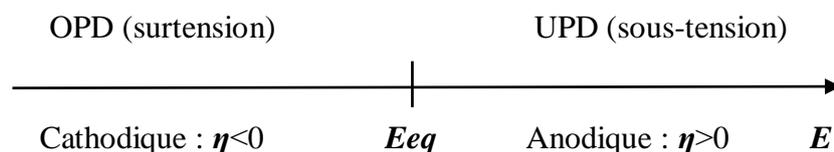
L'activation d'une telle réaction électrochimique (I-1) nécessite la réalisation des conditions rendant le potentiel de l'électrode de travail ( $E$ ) différent de son potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ), c'est-à-dire l'établissement d'un sur-potentiel d'électrode (surtension  $\eta$ ) qui s'exprime par l'équation suivante:

$$\eta = E - E_{eq} - iRs \quad (\text{I-3})$$

Où  $iR_s$  est le terme contribué à la chute ohmique ( $R_s$  : La résistance de solution ( $\Omega$ ) et  $i$  : le courant d'électrolyse (A)).

- Si la surtension est négative ( $\eta < 0$ ), on dit que le potentiel est cathodique et on parle d'un dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Si la surtension est positive ( $\eta > 0$ ), on dit que le potentiel est anodique et on parle d'un dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

La surtension  $\eta$  au cours de l'électrodéposition des métaux dépend de plusieurs facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la densité du courant cathodique et le métal déposé. Elle est exigée pour surmonter l'obstacle de la réaction globale à la surface de l'électrode [Mokhtari 2010, Godon 2010].



La vitesse de formation du dépôt dépend directement de la densité de courant qui traverse la cellule qui est fonction de la surtension. La masse du métal déposée durant un temps de déposition,  $t$ , est calculé à l'aide de la Loi de Faraday, en supposant un rendement faradique de 100%. La relation utilisée est alors:

$$Q = n_{e^-} \times F = I \times t \quad (I-4)$$

$$n_{\text{métal déposé}} = \frac{n_{e^-}}{z} = \frac{Q}{z \times F} = \frac{I \times t}{z \times F} \quad (I-5)$$

Avec :

$Q$  : Quantité d'électricité

$I$  : Courant imposé

$F$  : Constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

$t$  : Temps de dépôt

$n_{e^-}$  : nombre de moles d'électrons échangés

$z$  : Nombre d'électrons échangés

### II.3. Différentes étapes et mécanisme de l'électrodéposition

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les ions métalliques présents dans l'électrolyte se réduisent sur la surface de la cathode pour former le dépôt. La vitesse d'électrodéposition dépend de la vitesse des phénomènes de transport des espèces électroactives

de la solution vers l'interface et de la réaction de transfert de charge [Meudre 2015]. En effet, une réaction électrochimique est la résultante des étapes consécutives suivantes:

- **Transport de matière**

C'est le transfert de la matière (espèces électroactives) du sein de la solution à la surface de l'électrode de travail et l'inverse. Ce transfert de masse régit par des processus diffusionnels décrits par les lois de Fick se déroule selon trois modes de transport qui coexistent:

- ✓ **la migration** : Elle correspond au déplacement des espèces ioniques sous l'effet d'un champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes (les cations se dirigent vers la cathode et les anions vers l'anode) c'est pour cela qu'il est important d'avoir en solution des espèces de grande conductibilité électrique (l'électrolyte support ) lorsque la solution électrolytique est faiblement concentrée en espèces électro actives.
- ✓ **la diffusion** : Elle est due au gradient de potentiel chimique, c'est à-dire au gradient de concentration créé à la suite des réactions électrochimiques des espèces au voisinage de l'interface électrode/électrolyte. Ce transport se limite à la couche de solution proche de la surface de l'électrode appelée "couche limite de diffusion" de faible épaisseur  $\delta$ .
- ✓ **la convection** : elle est caractéristique du mouvement hydrodynamique du fluide sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

- **Transfert de charge**

Le transfert de charge correspond à l'association des électrons du métal aux ions métalliques se trouvant au voisinage de la surface et plus précisément dans la double couche électronique d'Helmholtz. Ces transferts de charge s'accompagnent de modification des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et de leurs propriétés physico-chimiques. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur et crée une polarisation de l'électrode est appelée "étape cinétiquement déterminante"; c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction.

- **Autres réactions intervenant à l'électrode**

Le transfert de charge et le transport de matière ne sont pas les seules étapes déterminantes de la cinétique électrochimique. Il est possible de rencontrer des réactions chimiques qui se déroulent à la surface de l'électrode et qui peuvent influencer la vitesse de la

réaction. Comme par exemple, des réactions de complexation, de déshydratation, d'adsorption ou désorption [Messaouidi 2014]. La complexité du phénomène est illustrée par la figure (I.10).

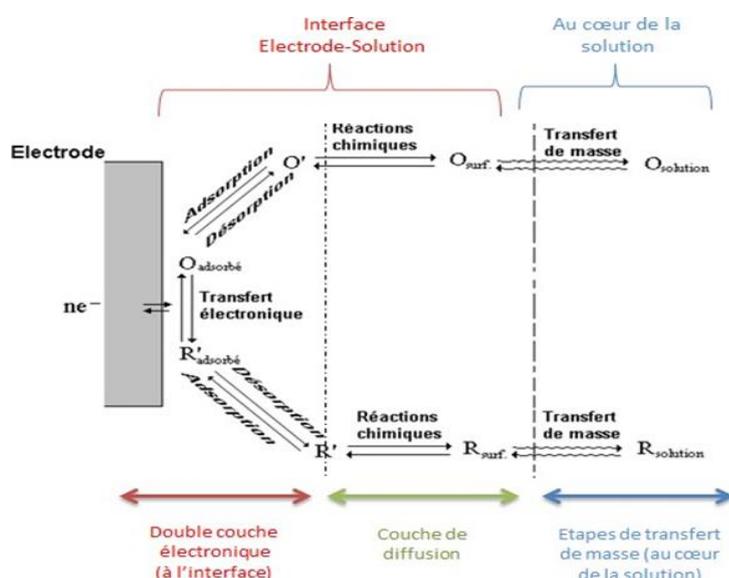


Figure I.10 : Illustration des différentes étapes d'une réaction électrochimique [Meudre 2015].

Chacune des étapes du processus d'électrodéposition possède sa propre cinétique de réaction et la surtension totale, qui est la seule accessible expérimentalement, comprend différentes contributions liées à chacune de ces étapes suivant l'équation suivante:

$$(I-6)\eta_{tot} = \sum \eta_i = \eta_{TM} + \eta_{TC} + \eta_r + \eta_c$$

Avec :

$\eta_{TM}$ : surtension de transfert de masse

$\eta_{TC}$ : surtension de transfert de charge

$\eta_r$ : surtension de réaction

$\eta_c$ : surtension de cristallisation

Lors d'une réaction électrochimique, l'étape la plus lente impose la vitesse de réaction globale, on dit que l'étape est cinétiquement limitante. On distingue deux cas:

- **La limitation par le transfert de matière:** l'apport des espèces électroactives à la surface est plus lent que la réaction de transfert de charge pour toute valeur du potentiel. On est dans le cas d'un système dit rapide ou réversible.

- **La limitation par le transfert de charge:** l'approvisionnement en espèces électroactives à la surface de l'électrode est plus rapide que le transfert de charge. Ici, on parle de système lent ou irréversible.

Lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante de la réaction de réduction des ions métalliques, cette étape est décrite par l'équation de Butler-Volmer qui donne une relation entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel. Dans ce cas, la densité de courant s'écrit:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{R T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta\right) \right] \quad (I-7)$$

$j$  : Densité de courant

$T$  : Température

$j_0$  : Densité de courant d'échange

$R$  : Constante des gaz parfait

$\alpha$  : Coefficient de transfert de charge

$\eta$  : Surtension de l'électrode

$n$  : Nombre d'électrons échangés

$F$  : Constante de Faraday

Selon l'ordre de grandeur de la surtension, l'équation de Butler-Volmer peut être simplifiée :

- Pour de faibles surtensions, (< 10 mV en valeur absolue), quand le potentiel de l'électrode est proche du potentiel d'équilibre, le courant varie linéairement avec la surtension et l'équation de Butler-Volmer devient:

$$j = j_0 \left( \frac{nF}{RT} \eta \right) \quad (I-8)$$

- Pour des valeurs de la surtension suffisamment importantes ( $\eta \gg RT/F$  en valeur absolue), l'un des termes de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable. Par exemple, lors d'un processus de réduction, le terme correspondant à la partie anodique devient souvent négligeable et l'équation (I-7) peut être simplifiée et devient alors :

$$j = -j_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta\right) \quad (I-9)$$

Le transport de masse vers l'électrode joue un rôle essentiel dans le processus de déposition puisque les espèces métalliques présentes à l'interface métal/électrolyte sont continuellement consommées par la réaction de réduction. Cette diminution de la concentration a pour conséquence de limiter le transfert des cations métalliques et donc de diminuer la densité de courant. L'équation de Butler-Volmer devient alors:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \frac{C_e}{C_0} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{I-10})$$

$C_0$  : Concentration au sein de la solution

$C_e$  : Concentration au niveau de l'électrode

Lorsque le mode de transport des espèces électro-actives au voisinage de l'électrode se fait uniquement par diffusion, le flux de ces espèces vers la surface de l'électrode, est donné par la première loi de Fick de la diffusion au travers de la couche limite et la densité de courant cathodique peut s'exprimer par la relation suivante (I-11):

$$j = n F D \frac{(C_0 - C_e)}{\delta_N} \quad (\text{I-11})$$

$D$  : Coefficient de diffusion des espèces électro-actives ( $\text{Cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\delta_N$  : Epaisseur de la couche de diffusion de Nernst.

Dès que l'étape de transfert de matière est prédominante, le courant qui en résulte atteint sa valeur limite (cas extrême où  $C_e$  tend vers 0). Le courant limite de diffusion est caractéristique du transfert électrochimique limité par la diffusion en solution. La densité de courant limite  $j_d$  s'exprime selon l'équation suivante:

$$j_d = n F D \frac{C_0}{\delta_N} \quad (\text{I-12})$$

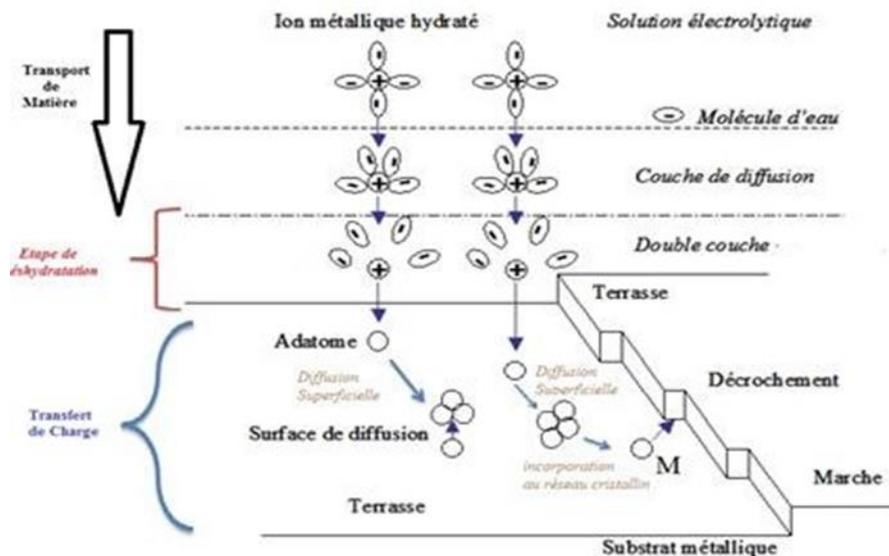
### I.3.4. Processus d'électro-cristallisation

#### I.3.4.1. Mécanismes de l'électrodéposition

Dans le cas d'une électrode solide métallique, la polarisation de celle-ci implique la réduction des ions métalliques en solution et la déposition du métal sur l'électrode: c'est le processus d'électro-cristallisation.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition sont schématisés sur la figure (I.11). Les ions métalliques  $M^{n+}$  présents en solution sont généralement hydratés  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  ou complexés  $[ML_x]^{n+}$ . Ceux-ci sont transportés vers la cathode à travers la couche de diffusion et la double couche d'Helmholtz. En se rapprochant de la cathode, les ions métalliques se déshydratent ou se décomplexent puis s'adsorbent à la surface en subissant des interactions de plus ou moins longues portées (physisorption/chimisorption) et se déchargent

simultanément en combinant leurs électrons avec ceux de la cathode pour former des adatoms métalliques (ou adions) à la surface de la cathode. Par suite, les adatoms formés à la surface peuvent migrer par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin c'est-à-dire vers des sites énergétiquement favorables (marches, coins, émergence de dislocations, ...) afin d'y être incorporés dans les sites d'une couche cristalline en croissance. Les adatoms peuvent aussi se regrouper sous forme de clusters (germes de cristallisation) afin de minimiser l'énergie de surface et donner naissance à de nouveaux noyaux stables ainsi qu'une organisation nouvelle des atomes sur un édifice cristallin existant. Ces clusters vont alors croître parallèlement (2D) et/ou perpendiculairement (3D) par rapport au substrat par incorporation des adatoms au réseau cristallin. La dernière étape de ce processus d'électro-cristallisation est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots formés à la surface commencent à se regrouper afin de donner une couche mince continue.



**Figure I.11** : Schéma des différents mécanismes de l'électro-cristallisation [Meudre 2015].

### I.3.4.2. Nucléation et croissance des dépôts électrochimiques

Le processus d'électro-cristallisation suit une cinétique complexe qui fait intervenir deux phénomènes souvent compétitifs qui sont la nucléation (germination) et la croissance cristalline (développement des germes). Les adatoms peuvent donc soit venir consolider l'édifice cristallin existant, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit effectuer un nouvel arrangement cristallin et donner ainsi naissance à de nouveaux cristaux. La cristallisation d'un métal électrodéposé est une étape très importante de l'électrodéposition car elle influence directement la structure du dépôt et ses propriétés [Budevski et al. 2000].

### I.3.4.2.1. Nucléation

La nucléation est la première étape de formation du dépôt. Elle débute lors du transfert de charge par l'adsorption des cations métalliques à la surface du substrat (adatoms) qui ensuite diffusent à la surface et se regroupent en germes. Les germes les plus probables sont ceux qui ont une configuration et une orientation correspondant à une énergie minimale [Meudre 2015]. La densité des sites actifs  $N_0$  représente le nombre total de sites possible pour la nucléation et il peut dépendre du potentiel appliqué. La densité des nucléides en fonction du temps,  $N(t)$ , est donnée par l'équation suivante :

$$N(t) = N_0(1 - \exp - A_N t) \quad (I-13)$$

Où :

$A_N$  est la constante de vitesse de nucléation.

Deux cas limites se présentent pour cette équation pour les stades initiaux de la nucléation (petites valeurs de  $t$ ) [Messaoudi 2014]:

- ✓ **La nucléation instantanée:** la densité des sites de germination est constante au cours du temps. Tous les sites sont convertis en nucléides instantanément ( $N(t) = N_0$ ).
- ✓ **La nucléation progressive:** la formation des sites de nucléation est permanente au cours du temps et les sites sont générés avec un taux constant ( $N(t) = A_N t N_0$ ).

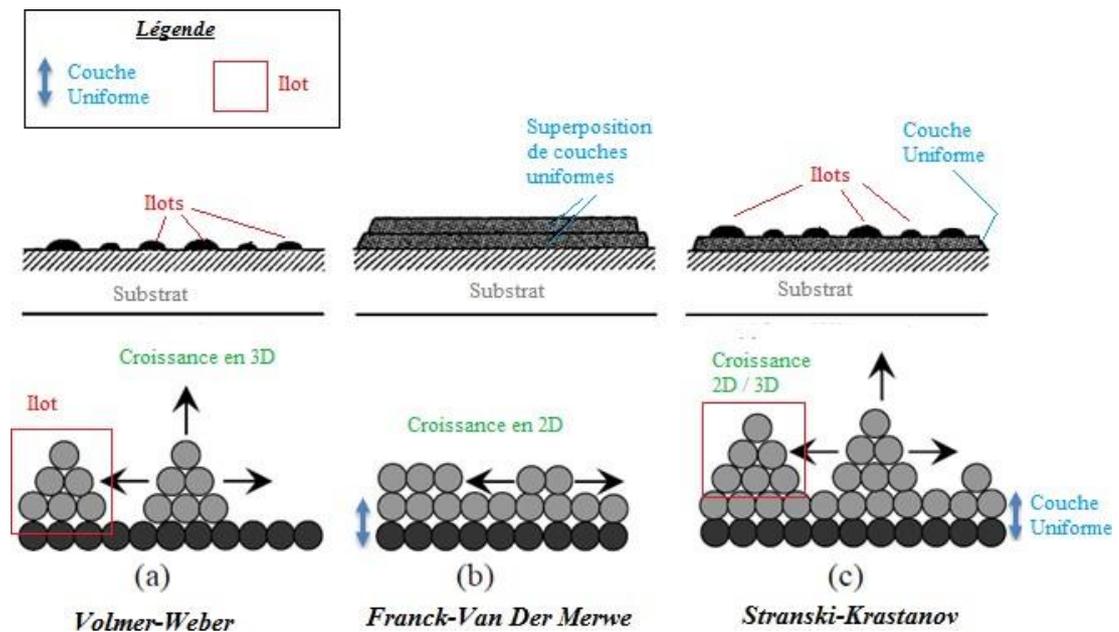
### I.3.4.2.2. Croissance cristalline

Sur des surfaces idéales, les étapes initiales de croissance cristalline d'un métal sur un substrat étranger (hétéro-épitaxie) sont fortement influencées par les énergies d'interactions métal-métal et métal-substrat, le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat et aussi par le surpotentiel imposé [Budevski et al. 2000, Messaoudi 2014]. Trois types principaux de modes de croissance des dépôts sont admis et connus par les noms de leurs principaux investigateurs:

- (i) **Mode Volmer-Weber (croissance 3D):** Les petits germes (adatoms) formés à la surface du substrat croissent pour former des îlots (des agrégats 3D) qui coalescent afin de donner une couche mince continue. La surface cristalline croît alors de façon aléatoire en créant une importante rugosité de surface. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat (figure I-12a).
- (ii) **Mode Franck-Van den Merwe (croissance 2D):** Cette croissance couche par couche se

rencontre généralement dans le cas où les atomes formant l'adsorbat et le substrat ont une taille proche c'est-à-dire un désaccord paramétrique faible (figure I-12b).

(iii) **Mode Stranski-Krastanov (croissance 2D/3D combinées)**: La croissance débute par un mode 2D jusqu'à une épaisseur critique, la formation des îlots devient énergétiquement favorable, d'où une transition d'un mode de croissance 2D vers un mode 3D. Ce mode est favorisé lorsque le désaccord paramétrique entre l'adsorbat et le substrat est important (figure I-12c).



**Figure I.12** : Illustration des trois différents modes de croissance [Meudre 2015].

L'étude de ces deux étapes (nucléation et croissance) permet d'identifier la cinétique des processus d'électrodéposition des métaux qui ont des conséquences sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des dépôts. En effet, si la vitesse de croissance des germes est supérieure à leur vitesse de nucléation, le dépôt se présente sous forme de gros cristaux. Dans le cas contraire, il est constitué par une agglomération de grains de cristaux très fins [Azri 2015].

#### I.4. Electrodeposition des alliages

L'électrodéposition d'un alliage est un phénomène complexe mettant en jeu des mécanismes spécifiques aux espèces métalliques à déposer. La condition thermodynamique nécessaire pour que deux ou plusieurs cations métalliques différents soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode nécessite que la différence entre les potentiels de déposition ( $\Delta E$ ) des divers cations soit faible ( $\Delta E < 0,2V$ ) [Meudre 2015]. Ces potentiels

dépendent des potentiels d'oxydoréduction de leurs éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées telles que l'utilisation des agents complexants (inorganiques alcalins et organiques) ou des additifs (organiques et minérales).

#### I.4.1. Méthodes de rapprochement des potentiels de dépôt des métaux

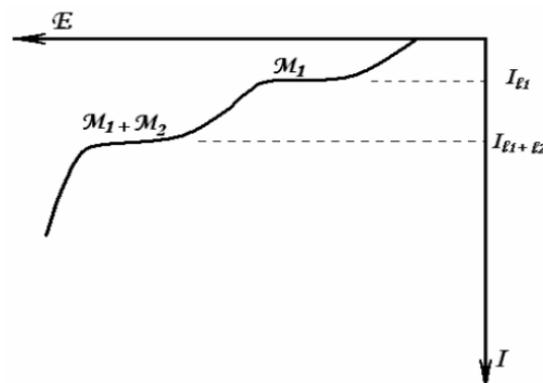
Différents moyens peuvent être utilisés pour rapprocher les potentiels de dépôt de divers métaux.

##### I.4.1.1. Action sur les potentiels d'équilibre des métaux

Par ajustement des concentrations relatives des cations métalliques. C'est à dire, il faut diminuer la concentration de l'espèce métallique la plus noble dans l'électrolyte, ce qui permet d'abaisser son potentiel thermodynamique [Gomez *et al.* 2007(a)-2007(b)].

##### I.4.1.2. Utilisation du courant limite atteint pour le métal le plus noble

On peut déposer simultanément deux métaux différents en utilisant le phénomène du courant limite. Les ions du métal le plus noble commencent à se décharger sur la cathode dès que le potentiel de l'électrode  $E_1$  atteint la décharge correspondante à ce métal. Si l'on augmente la densité de courant au point de dépasser le courant limite  $I_{lim1}$ , alors commencerait la décharge des cations du seconde métal (le moins noble) vers  $E_2$  avec un courant limite  $I_{lim2}$ . La codéposition des deux métaux se produit alors sous le même régime pour un courant limite qui correspond à la somme des deux courants ( $I_{lim} = I_{lim1} + I_{lim2}$ ).



**Figure I. 13:** Influence du courant limite globale dans l'électrodéposition d'un alliage métallique binaire [Derbal 2014].

##### I.4.1.3. Action sur la surtension

Pour accroître ou diminuer la surtension, il est possible d'utiliser des agents complexants qui permettent la formation d'un complexe stable avec les ions du métal le plus noble diminuant

ainsi la concentration en ions métalliques libres présents en solution. Ce mécanisme permet de favoriser le décalage du potentiel de réduction dans le domaine cathodique. Ainsi l'action des additifs complexants permet d'augmenter la surtension et la vitesse de germination tout en ayant un impact sur la structure de l'alliage obtenu [Meudre 2015, Derbal 2014, Gomez et al. 2007(a), Garcia-Torres et al. 2010(a)].

Lors de la complexation, l'équilibre entre le métal M et le ligand L peut être représenté par l'équation suivante :



Et, sa constante de formation (Eq I-15) :

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M] \times [L]} \quad (\text{I-15})$$

[ML] : concentration du complexe

[M] : concentration du métal libre

[L] : concentration en ligand non complexé

#### I.4.2. Classification des processus de codéposition

L'électrocristallisation d'un alliage reste un phénomène complexe à étudier. En se basant sur les aspects théoriques et expérimentaux du processus de codéposition, deux classes sont soulignées selon l'importance relative de la thermodynamique et la cinétique des réactions à l'électrode sur la composition de l'alliage obtenu ainsi que l'évolution de sa microstructure.

##### I.4.2.1. Classification de Brenner

Selon la classification de Brenner [Brenner 1963], qui repose essentiellement sur des considérations thermodynamiques, différents types de codéposition sont distingués :

- (i) **Codéposition régulière** : Ce processus est généralement favorisé pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibre éloignés où les métaux ne forment pas de solution solide et la réduction du métal le plus noble est caractérisée par un contrôle diffusionnel.
- (ii) **Codéposition irrégulière** : Elle s'identifie surtout pour des couples métalliques dont les potentiels de réduction sont très rapprochés et où les métaux forment des composés intermétalliques. Cette codéposition est sous contrôle d'activation et la composition de l'alliage est contrôlée par les facteurs cinétiques et thermodynamiques.
- (iii) **Codéposition à l'équilibre** : Ce type de codéposition est généralement rencontré pour

des faibles surtensions. Ainsi les systèmes électrochimiques considérés restent proches de leur état d'équilibre.

- (iv) **Codéposition anormale** : La codéposition anormale est caractérisée par la réduction dans laquelle le métal le moins noble est déposé préférentiellement et sa concentration dans le dépôt est plus élevée que dans la solution. Ce type de codéposition est généralement rencontré dans les alliages du groupe de fer (Fe, Co et Ni) comme les alliages Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Ni-Co [Liebscher et al. 1999] et Ni-Co [Bouzit et al. 2017].
- (v) **Codéposition induite** : Ce type de codéposition a lieu pour certains éléments qui ne se déposent qu'en présence d'un autre élément dit inducteur. C'est le cas du Mo et du W qui ne peuvent se déposer qu'en présence d'un métal du groupe de fer (Co ou Ni) [Meudre 2015], comme dans le cas des alliages Ni-Mo [Padlaha et al. 1996].

#### I.4.2.2. Classification de Landolt

La classification de Landolt [Landolt et al. 1994] est basée sur la théorie du potentiel mixte. Cette dernière repose non seulement sur les considérations thermodynamiques prise en compte par Brenner, mais en plus, sur la cinétique de réaction du transfert de charge et du transport de matière. Trois types de couplage de réaction partielle dans le dépôt d'alliages sont distingués :

- (i) **Codéposition non interactive** : Dans ce cas, les courants partiels de déposition des systèmes non interactifs sont indépendants les uns des autres : comme si les éléments étaient déchargés séparément. Ce comportement est rencontré dans des conditions particulières de déposition du système Cu-Ni [Ying 1988].
- (ii) **Codéposition couplée par le transfert de charge** : Lors de ce type de codéposition, pour un électrolyte composé de deux espèces métalliques  $M_1$  et  $M_2$ , la vitesse de transfert de charge de l'espèce  $M_1$  dépend de celle de l'espèce  $M_2$  c'est-à-dire que les adatoms de l'espèce  $M_2$  peuvent agir en tant qu'inhibiteurs ou catalyseurs pour le dépôt du métal de l'autre espèce [Winand et al. 1994, Landolt et al. 2001]. Notons par exemple:

*Codéposition inhibée*, où le transfert du métal  $M_1$  est ralenti par celui de  $M_2$ . C'est le cas du système Zn-Ni [Landolt et al. 1994, 2001] où la décharge du nickel est considérablement inhibée par celle du zinc.

*Codéposition catalysée*, où le transfert de l'espèce  $M_1$  est accéléré par celui de  $M_2$ . C'est le cas du dépôt des alliages des métaux du groupe de fer. Ainsi, pour les alliages Fe-Ni, la décharge du Fe est catalysée par celle du Ni [Liebscher et al. 1999].

(iii) **Codéposition couplée par le transport de matière** : Cette codéposition fait référence à des situations où le taux de codéposition d'un composant donné dépend du transport de masse d'une espèce consommée ou produite à la cathode en raison de la codéposition d'un autre composant. Par exemple, la formation simultanée d'hydrogène peut conduire à une augmentation du pH dans la couche de diffusion cathodique et par conséquent, influence la cinétique de dépôt du métal codéposé [Landolt et al. 1994-2001, Messaoudi 2014].

### **I.4.3. Facteurs thermodynamiques affectant l'électrodéposition des alliages**

Différents facteurs affectent le processus d'électrodéposition des alliages. L'effet de chaque paramètre peut être étudié, mais si deux ou plusieurs conditions varient simultanément, il est plus difficile d'estimer l'ampleur des changements qui pourraient se produire. Parmi ces facteurs, on peut distinguer :

- ✓ le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode,
- ✓ la température de l'électrolyse,
- ✓ les conditions hydrodynamiques (agitation),
- ✓ la nature du métal à déposer,
- ✓ La nature du substrat et son état de surface,
- ✓ La nature et la composition du bain,
- ✓ Les additifs organiques ou minéraux,
- ✓ La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

## **I.5. Système binaire Cobalt-Argent (Co-Ag)**

### **I.5.1. Le cobalt (Co)**

Le cobalt est un matériau ferromagnétique bien connu, utilisé depuis l'antiquité pour teinter les verres et la pâte céramique de bleu sombre. Le cobalt natif est très rare, mais il existe dans la nature principalement sous forme de minerais à base d'arséniures, d'arsénio-sulfures, de sulfures et d'oxydes. Ce métal de transition de couleur gris clair ou blanc argent, fait partie du groupe du fer.

Le cobalt est surtout utilisé sous forme d'alliages, tels que: les alliages magnétiques, les alliages résistants à la chaleur, à l'usure et à la corrosion. Avec le carbure de tungstène, le cobalt forme le carboloy, matériau dur utilisé pour couper et usiner l'acier. Le cobalt et surtout certains de ses composés sont également utilisés dans le domaine de la catalyse.

### I.5.1.1. Propriétés physiques et chimiques du cobalt

Le cobalt a des propriétés physiques assez voisines de celles du fer et du nickel. D'un point de vue chimique, il est moins réactif que le fer. Le cobalt massif est inaltérable à l'air froid, il est stable à l'air et l'eau à température ambiante. Il est employé en galvanisation pour son apparence, sa dureté et sa résistance à l'oxydation. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Co sont représentées dans le tableau I. 2.

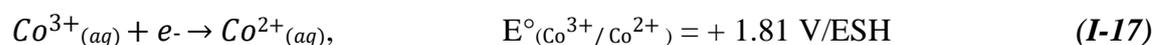
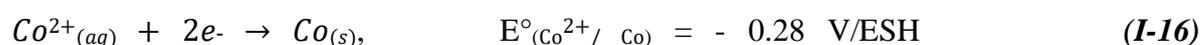
**Tableau I.2** : Caractéristiques physico-chimiques du Co.

<b>Cobalt, symbole Co</b>	
<i>Aspect</i>	Gris argenté, reflet gris bleu
<i>Configuration électronique</i>	[Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
<i>Numéro atomique</i>	27
<i>Masse atomique</i>	58.9332 g.mol <sup>-1</sup>
<i>densité</i>	8,85 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
<i>Point de fusion</i>	1495 °C
<i>Point d'ébullition</i>	2900 °C
<i>température de Curie</i>	1123 °C
<i>Rayon atomique</i>	1.26 (Å)
<i>Structure cristalline</i>	CFC, HCP
<i>conductivité thermique</i>	69,0 W/m·K
<i>module élasticité</i>	210 GPa
<i>coefficient de dilatation thermique</i>	13,8 / K
<i>Energie de première ionisation</i>	kJ.mol <sup>-1</sup>

### I.5.1.2. Propriétés électrochimiques du cobalt

En solution aqueuse à la température ambiante, le cobalt donne des composés correspondant aux degrés d'oxydation +II et +III. Les composés de degré +IV instables en milieu aqueux sont bien plus rares.

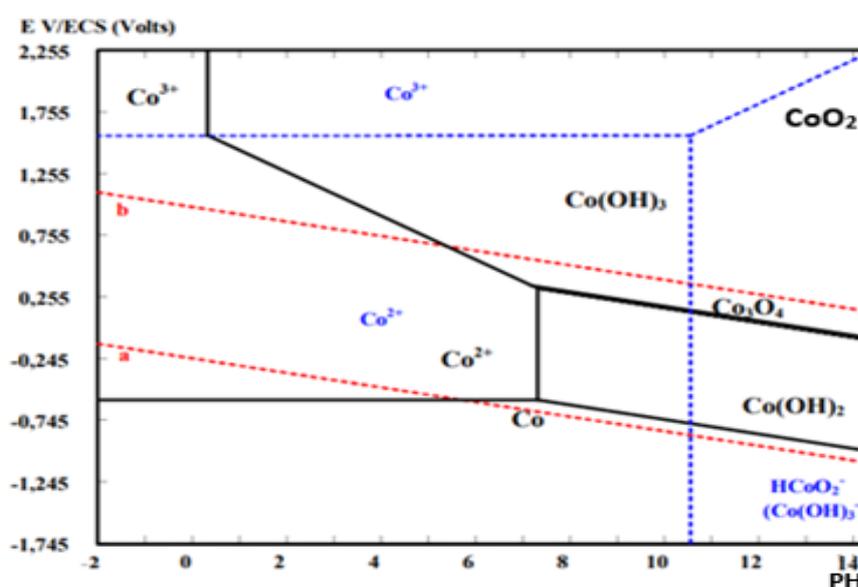
Les potentiels standards des couples Co<sup>2+</sup>/Co et Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> à 25 °C, correspondent aux réactions suivantes:



La figure (I.14) représente le diagramme de Pourbaix (E-pH) du système Co-H<sub>2</sub>O correspondant à une concentration de  $[\text{Co}^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  et un domaine de pH compris entre -2 et 16 [Pourbaix 1963]. Ce diagramme va nous permettre de connaître les conditions de stabilité thermodynamique des espèces solides et dissoutes du métal en présence d'eau. Dans le diagramme d'équilibre potentiel-pH (E-pH), les espèces chimiques suivantes sont considérées:

- (i) les composés solides  $\text{Co(s)}$ ,  $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{Co(OH)}_3(\text{s})$  et  $\text{CoO}_2(\text{s})$  (nombre d'oxydation 0) dont les domaines de stabilité sont délimités par les tracés des lignes pleines (noir).
- (ii) les espèces dissoutes  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{HCoO}_2^-$  (ou  $\text{Co(OH)}_3^-$ ) dont les domaines de prédominance sont délimités par les tracés des lignes en pointillé (bleu). En solution aqueuse, les ions cobalteux (+II) sont stables. Leur forme ionique ( $\text{Co}^{2+}$ ) existe en milieux acide et neutre. Il précipite sous forme d'hydroxyde cobalteux  $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$  vers une valeur du  $\text{pH} = 7,5$ . Les ions cobaltiques (+III), non complexés, sont des oxydants forts peu stables dans l'eau. Le cation  $\text{Co}^{3+}$  n'existe sous cette forme qu'en milieu très acide, il précipite vers une valeur du  $\text{pH} = 0$  [Pourbaix 1963].

Les lignes a et b tracées en pointillé (rouge) sur le diagramme délimitent le domaine de stabilité de l'eau. C'est-à-dire qu'au-dessous de la ligne a, l'évolution de l'hydrogène se manifeste alors qu'au-dessus de la ligne b, de l'oxygène se dégage [Mendoza Blanco 2005]. Ainsi, d'après le diagramme, pour un potentiel appliqué  $E_0(\text{Co}^{2+}/\text{Co})$  inférieur à  $-0,52 \text{ V/ECS}$ , et à un pH acide, la réaction de dégagement d'hydrogène lors des dépôts est inévitable [Mechhoud 2016].



**Figure. I. 14:** Diagramme d'équilibre E-pH du système Co-H<sub>2</sub>O, à 25 °C, pour une concentration de cobalt de  $10^{-2} \text{ mol/l}$  [Pourbaix 1963, Mendoza Blanco 2005].

### I.5.1.3. Structure cristalline du cobalt

Le cobalt pur présente deux formes allotropiques différentes, le Co hexagonal compact (Co-HCP) (phase  $\alpha$ ) de paramètres de réseau  $a=2.51 \text{ \AA}$  et  $c=4.08 \text{ \AA}$  et le Co cubique à faces centrées (Co-CFC) (phase  $\beta$ ) avec un paramètre cristallin  $a=3.55 \text{ \AA}$ . Thermodynamiquement, la phase hexagonale est la phase ferromagnétique stable en dessous de  $450^\circ\text{C}$ , tandis que le Co-CFC se forme à des températures plus élevées [Dinega et Bawendi 1999]. Bien que les deux phases possèdent une forte anisotropie magnétocristalline, l'énergie d'anisotropie de la forme HCP est dix fois plus grande que celle de la forme CFC [Armyanov et al. 1978]. La phase CFC qui est ferromagnétique, devient paramagnétique à la pression atmosphérique et aux températures supérieures à la température de Curie ( $T_c = 1123^\circ\text{C}$ ).

Cependant à l'échelle nanométrique, le cobalt a été identifié avec différentes structures qui dépendent principalement de la méthode d'élaboration. En effet, bien que la thermodynamique prédise la stabilité de la structure HCP à température ambiante, l'électrodéposition peut induire la phase CFC du cobalt et ainsi, les deux phases peuvent coexister à la température ambiante [Bouzit 2018, Garcia-Torres et al. 2009(b), Armyanov et al. 1978].

De plus, une nouvelle phase métastable peut également être formée, c'est une phase cubique primitive ( $\epsilon$ -Co) avec un paramètre de maille  $a = 6.093 \text{ \AA}$ , qui présente une structure de type  $\beta$ -Manganèse et qui est légèrement moins compacte (environ 3%) que les structures compactes habituelles (HCP et CFC) du cobalt. Une telle structure inhabituelle du Co a été principalement observée sur des couches minces obtenues par électrodéposition en utilisant un bain électrolytique contenant du perchlorate, de la thiourée, du gluconate et de l'acide borique [Garcia-Torres et al. 2009(b)]. La disparition de la phase ( $\epsilon$ -Co) après recuit a conduit à la structure stable HCP du cobalt, révélant la nature métastable de la structure déposée [Garcia-Torres et al. 2009(b)].

Des changements remarquables dans la structure des couches minces de Co nanostructurées déposées sur des substrats en silicone avec couche de Ti / Ni (Si / Ti (100 nm) / Ni (50 nm)) ont été également détectés en fonction de l'incorporation des impuretés, en particulier le soufre. À faible teneur en soufre (environ 6 wt. %), le Co présente la structure HCP. Les incorporations à haute teneur en soufre (jusqu'à 11 wt.%) conduisent à la formation d'un composé amorphe [Garcia-Torres et al. 2010(b)]. L'incorporation du soufre dans les dépôts

de cobalt modifie non seulement leur morphologie et leur structure cristalline, mais aussi, influence leurs propriétés magnétiques [Garcia-Torres et al. 2010(b)].

### I.5.2. L'Argent (Ag)

On rencontre l'argent aussi bien à l'état natif (sous forme de métal) que dans des composés minéraux (Argentite  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Dyscarasite  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ , Antimonite d'argent  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ...). Ce métal précieux, blanc et brillant, compte comme l'un des premiers métaux connus, ses qualités font qu'il est utilisé dans de nombreux domaines de l'industrie. Vue sa bonne malléabilité, l'argent seul ou souvent allié à de faibles quantités de cuivre ou d'or, est couramment utilisé en bijouterie et en orfèvrerie. A l'échelle nanométrique, l'argent sous forme de nanoparticules protéinées, d'ions argent ou de colloïdes est utilisé comme biocide ou bactéricide [Alonso et al. 2011]. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie.

#### I.5.2.1. Propriétés physiques et chimiques de l'argent

L'argent est un métal noble mais plus réactif que l'or, assez ductile et malléable, il est plus dur que l'or mais plus tendre que le cuivre. Sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre, il a une excellente conductivité électrique, propriété utilisée en électronique et en contacts électriques. L'argent est un excellent catalyseur en chimie, il présente une résistance chimique aux agents chimiques parfois à températures élevées. Il peut être inoxydable dans certaines atmosphères contrôlées, il est attaqué, toutefois, par les sulfures pour former le composé  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

**Tableau I.3 :** Principales caractéristiques physico-chimiques de l'Ag.

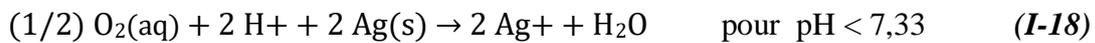
<i>Argent, symbole Ag</i>	
<i>Aspect</i>	Blanc argenté métallique
<i>Configuration électronique</i>	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
<i>Numéro atomique</i>	47
<i>Masse atomique</i>	$107,87 \text{ g.mol}^{-1}$
<i>densité</i>	$10,5 \text{ g/cm}^3 (20^\circ\text{C})$
<i>Point de fusion</i>	$961,78^\circ\text{C}$
<i>Point d'ébullition</i>	$2162^\circ\text{C}$
<i>Rayon atomique</i>	$1,53 (\text{Å})$
<i>conductivité électrique</i>	$63 \cdot 10^6 \text{ s m}^{-1}$

<i>Structure cristalline</i>	CFC
<i>conductivité thermique</i>	429 W/m·K
<i>module élasticité</i>	83 GPa
<i>coefficient de dilatation thermique</i>	19. 10 <sup>-6</sup> / K
<i>Energie de première ionisation</i>	758 kJ.mol <sup>-1</sup>

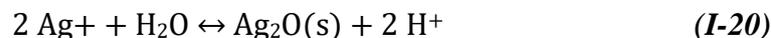
### 1.5.2.2. Propriétés électrochimiques de l'argent

La figure (I. 15) illustre le diagramme potentiel-pH de l'argent superposé avec celui de l'eau, établi à 25° C, pour une concentration totale en élément argent en solution égale à 10<sup>-1</sup> mol/L. Le diagramme permet de prévoir le comportement des espèces Ag(s), Ag<sup>+</sup>(aq) et Ag<sub>2</sub>O(s) dans cette solution pour toute valeur du pH [Le Gorrec 2005].

D'une manière générale, on peut constater, à partir du diagramme E-PH de l'Argent, qu'à toute valeur du pH, le potentiel thermodynamique du couple O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (droite (a)) est supérieur à celui du couple Ag<sup>+</sup>/Ag (droites (13) et (6)) et par conséquent, le dioxygène dissout dans la solution est capable d'oxyder spontanément l'argent selon les réactions d'oxydoréduction suivantes:



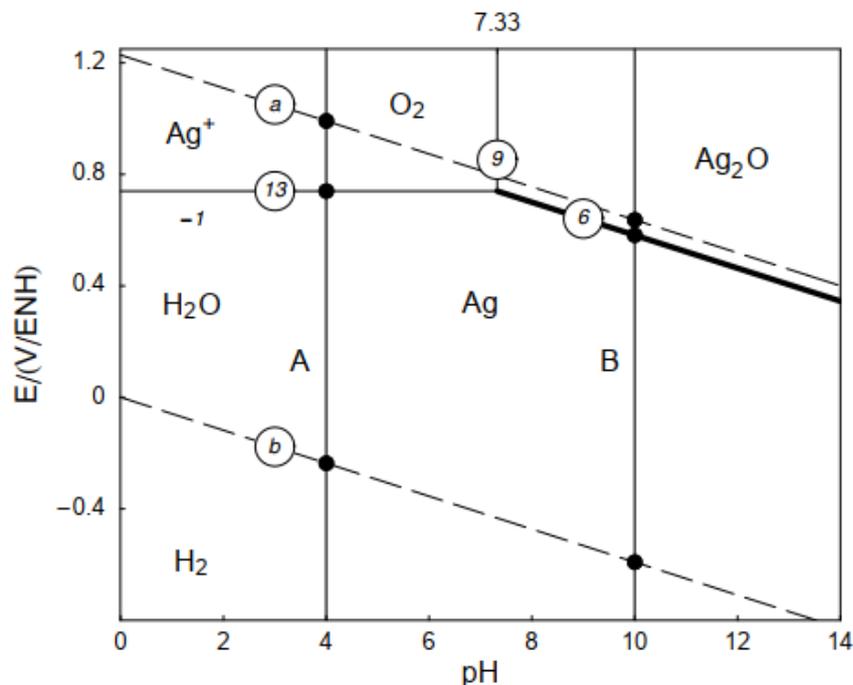
Comme on peut prévoir à partir du même diagramme, que l'ion Ag<sup>+</sup>, pour une valeur de pH égale à 7,33, peut se transformer en Ag<sub>2</sub>O(s) selon la réaction de précipitation suivante:



On peut constater, par ailleurs, que le potentiel thermodynamique du couple Ag<sup>+</sup>/Ag reste supérieur à celui du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (droite (b)) à toute valeur du pH et la réaction chimique correspondante n'est pas thermodynamiquement possible de manière spontanée contrairement à de nombreux métaux:



Par conséquent, l'argent n'est pas oxydé par les ions  $H^+$  de la solution. Ce comportement, quasi noble, explique son utilisation en bijouterie et en électronique comme revêtement de contacts électriques [Le Gorrec 2005].



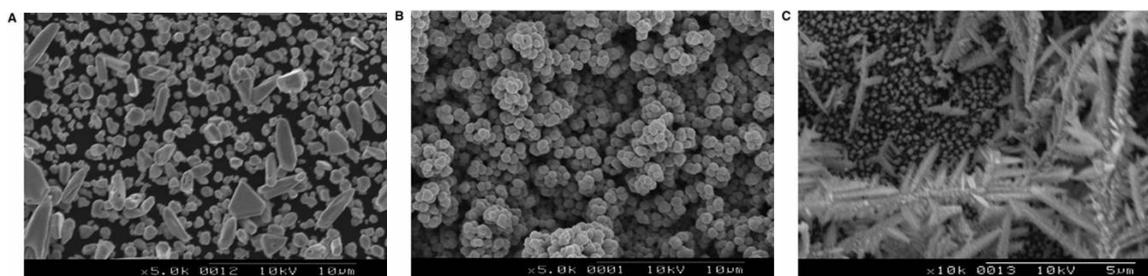
**Figure I.15** : Diagramme d'équilibre  $E-pH$  de l'Argent, à 25 °C, pour une concentration de l'ion  $Ag^+$  de  $10^{-1}$  mol/l. Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau [Le Gorrec 2005].

### I.5.2.3. Structure cristalline de l'argent

L'Argent est un métal noble, il cristallise, à l'état pur, dans un réseau compact cubique à faces centrées (CFC) de paramètre de maille  $a = 4,086 \text{ \AA}$ . Cette phase est nettement diamagnétique.

Les dépôts d'argent sont principalement obtenus par électrodéposition [Gomez et al. 2006- 2007]. Cette méthode permet de modifier la morphologie et/ou la structure des dépôts en faisant varier les conditions d'électrodéposition (composition de l'électrolyte, température, pH de la solution et paramètres électrochimiques). En effet, les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (figure I.16) sont assez révélatrices et montrent l'importance relative des additifs en particulier l'agent complexant (thio-urée) et le potentiel de déposition sur l'évolution de la morphologie des dépôts d'Argent. A partir d'un bain sans la thio-urée, des dépôts non cohérents sont obtenus (figure I.16 (A)). L'ajout de la thio-urée a provoqué

un changement bénéfique de la morphologie et des dépôts compacts et à grains fins ont été observés (figure I.16 (B)). En diminuant le potentiel de déposition, les dépôts sont devenus plus lisses et uniformes. Mais, un potentiel plus négatif favorise une croissance dendritique (figure. I.16 (C)). [Gomez et al. 2006-2007].



**Figure I.16:** Micrographies MEB des dépôts d'argent obtenus à partir de  $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3 + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ thiourée} + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ ,  $\text{pH} = 3,7$ . (A)  $x = 0$ ,  $E_{\text{dep}} = 300 \text{ mV}$ . (B)  $x = 0,1$ ,  $E_{\text{dep}} = -450 \text{ mV}$ . (C)  $x = 0,1$ ,  $E_{\text{dep}} = -700 \text{ mV}$  [Gomez et al. 2006].

L'analyse structurale des dépôts obtenus sous différentes conditions d'élaboration a montré que les dépôts conservaient leur structure CFC et que dans le bain contenant de la thiourée et de l'acide borique, une légère orientation préférentielle (111) a été observée. La variation de la température ne produit pas de modification structurale mais influence la taille des grains [Gomez et al. 2007].

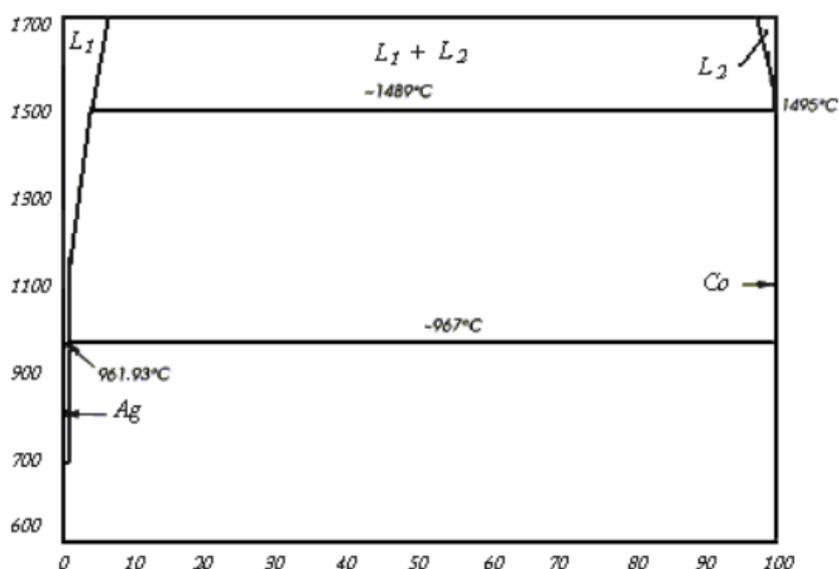
### I.5.3. Le système binaire Cobalt-Argent (Co-Ag)

L'alliage binaire **Co-Ag** est composé de deux métaux de transition: un élément ferromagnétique le Co (3d) et un élément non magnétique Ag (4d). Les études par voltamétrie cyclique montrent que le dépôt électrochimique de ce système est de type régulier, selon Brenner [Brenner 1963], c'est-à-dire que le métal le plus noble (Ag) se dépose principalement [Nineva et al. 2008].

#### I.5.3.1. Diagramme de phase du système binaire Co-Ag

Le diagramme d'équilibre du système Co-Ag [Barker 1992, Naceur 2006] illustré dans la figure (I. 17) présente une importante lacune de miscibilité. C'est-à-dire que le Co et l'Ag sont presque insolubles l'un dans l'autre, qu'ils soient à l'état solide ou à l'état liquide et qu'ils ne forment aucun composé intermétallique. Ceci est dû, d'une part, à l'énergie libre de surface du Co ( $2,71 \text{ J/m}^2$ ) qui est le double de celle de l'Ag ( $1,30 \text{ J/m}^2$ ) et d'autre part au désaccord paramétrique de 15% qui existe entre les paramètres des deux phases CFC des deux éléments [Wang et al. 2002]. Il en résulte que la chaleur de formation entre Co et Ag est fortement

positive ( $\Delta H_f = +28$  KJ/g d'atome) [Garcia-Torres et al. 2009(b)]. Ce diagramme de phase présente deux transformations invariantes l'une est péritectique où une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie qui se situe à la température  $T = 967$  °C avec un équilibre entre les trois phases. La deuxième est une réaction monotectique qui a lieu à la température  $T = 1489$  °C décrite par la réaction invariante suivante:



**Figure I.17:** Diagramme de phase binaire Ag-Co à l'équilibre thermodynamique [Naceur 2006].

### I.5.3.2. Structure cristalline des couches minces Co-Ag

Les revêtements Co-Ag croissent en développant des microstructures particulières qui dépendent des conditions d'élaboration et présentent un comportement ferromagnétique. Selon le diagramme d'équilibre thermodynamique [Barker 1992], le Co et l'Ag sont immiscibles ce qui permet de réaliser des alliages granulaires composés d'une matrice pure en (Ag) et de précipités de (Co) purs [Chen et al. 1998]. Il a été montré que l'Ag est une excellente matrice pour l'inclusion des métaux ferromagnétiques (Ni, Co, Fe) [Gomez et al. 2006].

Bien que le système Co-Ag soit totalement immiscible, il a été constaté que l'électrodéposition produisait des phases métastables de films de cobalt avec une structure cubique primitive ( $\epsilon$ -Co) et de cobalt-argent avec une phase  $CoAg_3$  de structure HCP [Garcia-Torres 2010, Garcia-Torres et al. 2009(b)]. Selon l'hypothèse de Garcia-Torres sur la formation de la phase métastable  $CoAg_3$ -HCP, le cobalt cristallise dans une structure cubique primitive

( $\epsilon$ -Co) où les sites interstitiels ont une taille plus grande, ce qui permettra l'incorporation des atomes d'argent dans celle-ci. Ainsi la distorsion du réseau cristallin du Co par l'argent pourrait conduire à la phase hexagonale compacte désordonnée  $\text{CoAg}_3$  [Garcia-Torres 2010]. Cette phase inhabituelle est similaire à celle trouvée dans les alliages immiscibles à base d'argent, telles que les phases  $\text{NiAg}_3$  [Li et al. 2000] et  $\text{GeAg}_3$  [Pandey et al. 1987].

#### I.5.4. Travaux antérieurs (état de l'art)

Bien que les données de la littérature sur l'électrodéposition des alliages Co-Ag sont relativement insuffisantes, une tentative de synthèse des données actuelles de la littérature sur les électrolytes d'Ag, de Co et de Co-Ag principalement utilisés a été présentée [Nineva et al. 2008, Nineva et al. 2011(a)]. Les alliages Co-Ag sont principalement préparés par des méthodes physiques [Flores et al. 1998, Loual et al. 2003]. Certains auteurs ont également proposé l'électrodéposition comme une alternative aux méthodes physique, permettant de faire croître des matériaux nanostructurés Co-Ag de haute qualité, sous différentes configurations: films granulaires Co-Ag [Zaman et al. 1997, Kenan et al. 2002, Garcia-Torres et al. 2010(a)], multicouches Co-Ag ou Co-Ag/Ag [Garcia-Torres et al. 2011, Fedosyuk et al. 2000] et nanofils granulaires Co-Ag et nanofils multicouches Co-Ag / Ag [Garcia-Torres et al. 2012, Fedosyuk et al. 1999, Valizadeh et al. 1998].

L'électrodéposition des films granulaires Co-Ag a été rapportée pour la première fois par **Zaman et al.** qui ont étudié la préparation des dépôts granulaires de Co-Ag par déposition galvanostatique à partir de solutions alcalines contenant, en plus des sels métalliques, du citrate de sodium comme agent complexant. L'analyse structurale a révélé que le cobalt et l'argent présentent la structure CFC. De plus, aucune formation de solution solide n'a été détectée pour toute la gamme de composition étudiée. La seule différence structurale était la réduction de la taille des cristallites détectée avec l'augmentation de la densité de courant. De plus, des valeurs de magnétorésistance géante maximale (GMR) allant jusqu'à 5% pour un champ magnétique appliqué de 21 kOe ont été mesurées à la température ambiante pour des échantillons déposés à une densité de courant de  $10 \text{ mA/cm}^2$  [Zaman et al. 1997, Zaman et al. 1998].

Une nouvelle solution électrolytique pour la préparation de ce système a été présentée par **Kenane et al.** [Kenane et al. 2002, Kenane et al. 2006], mais au moyen d'un dépôt par impulsions. Ils ont utilisé un électrolyte acide à  $\text{pH} = 2$  contenant les sels métalliques et le chlorure de sodium pour faire croître les films. La caractérisation structurale a révélé la nature

CFC des deux métaux. Une augmentation de la taille des cristallites de cobalt avec la teneur en cobalt dans les dépôts a été observée, allant de 3 à 9 nm à 5 at.% et 40 at.%, respectivement. Une GMR d'environ 4% a été mesurée à la température ambiante dans un champ de 21 kOe pour l'échantillon  $\text{Co}_{0.20}\text{Ag}_{0.80}$  alors qu'elle atteint 14% à basse température.

**Valizadeh et al.** ont réussi à préparer des multicouches Co-Ag en contrôlant en courant les couches magnétiques et non magnétiques. En effet, à partir d'un électrolyte à base de cyanure ( $\text{AgCN}$ ), des multicouches  $\text{Co}_{97}\text{-Ag}_3$  (5 nm)/ $\text{Ag}_{100}$  (5 nm) ont été obtenues. La taille des cristallites a été estimée à 4 nm pour les couches d'Ag et à 3 nm pour les couches de Co [Valizadeh et al. 1998].

**Fedosyuk et al.** ont également étudié la préparation des multicouches Co-Ag par contrôle intentionnel à partir d'un bain contenant du sulfate de Co ( $\text{CoSO}_4$ ) et du nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ . L'analyse de la structure et de la composition ont révélé respectivement, la formation du Co et de l'Ag de structure CFC et que la concentration en Ag dans la couche de Co atteignait 15 at.%. La valeur de la GMR maximale mesurée dans ces multicouches était de 0,7 % à la température ambiante dans un champ magnétique de 8 kOe [Fedosyuk et al. 2000]. En revanche, elle était de 0,2 % pour des nanofils Co-Ag préparés à une densité de courant constante de  $3,75 \text{ mA/cm}^2$  [Fedosyuk et al. 1999].

D'un point de vue électrochimique, la grande différence entre les potentiels standard des deux métaux ( $E^\circ_{\text{Co}} = -0.28 \text{ V}$ ;  $E^\circ_{\text{Ag}} = +0.80 \text{ V}$ ) représente un problème majeur lors de la codéposition du Co et de l'Ag. Pour surmonter ce problème, **Gomez et al.** ont mis au point un bain électrolytique à base de perchlorate capable de décaler l'électrodéposition de l'argent, la réduction des protons à des potentiels négatifs et d'obtenir des dépôts d'argent ou de Co-Ag de haute qualité (croissance non dendritique). Ceci a été réalisé en ajoutant la thiourée comme agent complexant. En plus, de l'effet bénéfique de la thiourée, la présence simultanée des additifs tels que le gluconate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$ ) et l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), permet d'élargir la gamme de potentiel où des dépôts de bonne qualité ont été obtenus [Gomez et al. 2006, Gomez et al. 2007(a)].

**Garcia-Torres et al.** ont réalisé une étude dont le but est de déterminer l'effet des conditions expérimentales telles que: le taux de déposition, le temps de déposition et la nature du substrat sur la morphologie, la composition chimique, la structure cristalline et les propriétés magnétiques des couches minces Co-Ag obtenues par électrodéposition. Les résultats obtenus montrent que, indépendamment de la nature du substrat utilisé, une première couche d'argent

diamagnétique d'épaisseur nanométrique a été obtenue. Sur cette dernière, une codéposition du Co–Ag s'est produite, conduisant à des films ferromagnétiques. Les dépôts ont atteint une composition constante après un certain temps de déposition dépendant de la nature du substrat utilisé. En plus, les phases Co-HCP et Ag-CFC ont été détectées, une phase métastable  $\text{CoAg}_3$  de structure HCP était présente uniquement dans les dépôts Co–Ag préparés sur le substrat Si/Ti/Ni. Aucune différence significative dans la morphologie des dépôts obtenus sur les substrats testés n'a été observée, seule une légère différence dans la granulométrie, qui était plus élevée dans le cas du substrat Si/Ti/Ni que dans celui du substrat Si/Cr/Cu [Garcia-Torres et al. 2009(c)].

L'effet néfaste de l'incorporation du soufre sur les propriétés structurales et magnétiques des films Co–Ag préparés à partir de solutions complexes d'espèces soufrées a été signalé par **Garcia-Torres et al.** Ainsi, une faible teneur en soufre (< 2 wt.%) a été détectée dans le dépôt en raison de la présence de la thiourée dans le bain [Garcia-Torres et al. 2010(a)]. Alors qu'une forte incorporation de soufre (6 à 11 wt.%) a été détectée dans les dépôts obtenus à partir du bain à base de thiosulfate [Garcia-Torres et al. 2010(b)]. La présence du soufre dans les dépôts Co et Co–Ag modifie leurs propriétés magnétiques et structurales. En effet, une transition des revêtements cristallins de Co avec  $H_c = 240$  Oe à des films amorphes avec ( $H_c = 1$  à 5 Oe) a été observée lorsque la teneur en S a augmenté [Garcia-Torres et al. 2010(b)]. On peut noter également, qu'à certaines combinaisons de vitesse de dépôt, de température ou de composition du bain, une phase métastable de  $\text{CoAg}_3$ -HCP a été détectée, donnant lieu à des valeurs de coercivité de l'ordre de 115 Oe. Par contre, en l'absence de cette phase métastable, les valeurs de  $H_c$  sont de l'ordre de 50 Oe [Garcia-Torres et al. 2010(a)]. En plus, ces dépôts ne montrent pas de GMR à la température ambiante, cela était principalement attribué à la présence de soufre à l'interface magnétique/non magnétique, empêchant ainsi l'effet de la magnétorésistance [Garcia-Torres et al. 2010(c)].

Récemment, **Garcia-Torres et al.** ont proposé un autre bain à base de chlorure sans additifs contenant  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$  et  $\text{NaCl}$  afin d'éviter la contamination des interfaces par l'inclusion des impuretés notamment le soufre [Garcia-Torres et al. 2010(e), Garcia-Torres et al. 2011]. A partir de ce bain où les ions chlorures agissent comme agent complexant pour l'argent, des films hétérogènes Co–Ag ont été déposés par deux techniques électrochimiques différentes, la chronoampérométrie [Garcia-Torres et al. 2010(c)] et la déposition par impulsion [Garcia-Torres et al. 2010(d)]. L'étude de l'évolution de leurs propriétés structurales, magnétiques et de magnéto-transport en fonction des conditions de dépôt montre la présence de

l'Ag-CFC et d'un mélange de Co-HCP et de Co-CFC et que l'effet GMR dépendait fortement de la teneur en Co dans le dépôt, de la concentration du bain en ions  $\text{Co}^{2+}$ , de l'épaisseur du film et de la technique électrochimique utilisée. En effet, des valeurs de GMR allant jusqu'à 5,85% et 7% ont été mesurées à la température ambiante des films obtenus par des techniques continues et par impulsions respectivement. De telles valeurs étaient pratiquement le double de celles rapportées par certains auteurs [Kenane et al. 2006, Zaman et al. 1998]. De plus, une nette augmentation des valeurs de GMR jusqu'à des valeurs de l'ordre de 12% et 14% ont été mesurées à 20 K, respectivement.

L'influence de la température du recuit sur les propriétés magnétiques des films Co–Ag a été également étudiée [Garcia-Torres et al. 2010(e)]. Indépendamment du traitement thermique, la magnétorésistance augmente initialement avec la teneur en Co jusqu'à un maximum, puis diminue pour les teneurs plus élevées en Co. Cependant, une forte décroissance des valeurs de magnétorésistance après le recuit est soulignée.

Une étude expérimentale sur l'effet de la densité du courant et la teneur en Co sur les propriétés physico-mécaniques (contraintes internes, microdureté, forces d'insertion, résistance à l'abrasion) et électriques (résistance de contact, magnétorésistance) a été réalisé sur des revêtements Ag–Co déposés à partir d'électrolytes de cyanure-pyrophosphate avec et sans additifs (oxalate de diammonium monohydrate et 2-Butyne-1,4-diol) [Nineva et al. 2011 (a), Nineva et al. 2011 (b)]. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la densité de courant a entraîné l'augmentation de la teneur en Co dans les revêtements et une diminution de la taille des cristallites des phases Ag et Co. Il a été également trouvé que la microdureté, la résistance à l'abrasion et les forces d'insertion des dépôts dépendent presque linéairement de la teneur en Co. Des dépôts à structure granulaire avec une magnétorésistance d'environ 4% ont été obtenus.

L'étude de la cinétique de la réduction électrochimique ainsi que l'influence du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  et le mode de polarisation sur la composition, la morphologie et les propriétés fonctionnelles des alliages binaires Co-Ag a été présenté [Ved et al. 2014]. Les résultats trouvés ont montré que la cinétique du processus cathodique à partir de l'électrolyte citrate-pyrophosphate est caractérisée par une étape de limitation par transfert de charge, compliquée par des réactions chimiques de décomplexation et d'adsorption.

Il a été constaté que les revêtements binaires Co-Ag contenant 60 à 80 wt. % Co [Ved et al. 2014] et ternaires (particulièrement Co-Ag-Bi et Co-Ag-Zr) [Ved et al. 2013] présentent une

activité électrocatalytique élevée à la fois dans la réaction de dégagement d'hydrogène et dans la réaction d'oxydation catalytique de CO en CO<sub>2</sub>. les alliages Co–Ag avec une teneur en Ag de 6 à 38 wt.% obtenus pour des rapports molaires [Co<sup>2+</sup>]/[Ag<sup>+</sup>] de 1:1 et 10:1 respectivement, possèdent une résistance élevée à la corrosion avec un indice de profondeur de corrosion compris entre 0,01 et 0,05 mm/an. Ainsi, ils sont classés dans le groupe des matériaux très stables [Ved et al. 2013, Glushkova et al. 2013].

L'optimisation du bain électrolytique et des conditions de l'électrodéposition pulsée du système immiscible Ag–Co à partir d'un bain à base de gluconate a été étudiée [Santhi et al. 2017]. Les résultats obtenus montrent clairement que les variations de structure, de morphologie et des propriétés magnétiques des dépôts sont attribuées à la composition du bain et la densité du courant. En effet, la teneur en Co augmente avec l'augmentation de la densité de courant (30 mA/cm<sup>2</sup>). Les micrographies obtenues par MEB sur les couches minces Ag–Co déposées à partir d'un électrolyte où le rapport molaire Ag<sup>+</sup>/Co<sup>2+</sup> = 1:14, en appliquant différentes densités de courant (10, 20 et 30 mA/cm<sup>2</sup>), présentent des différences significatives dans la morphologie ainsi que dans la taille des particules.

---

# CHAPITRE II

---

## METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

---

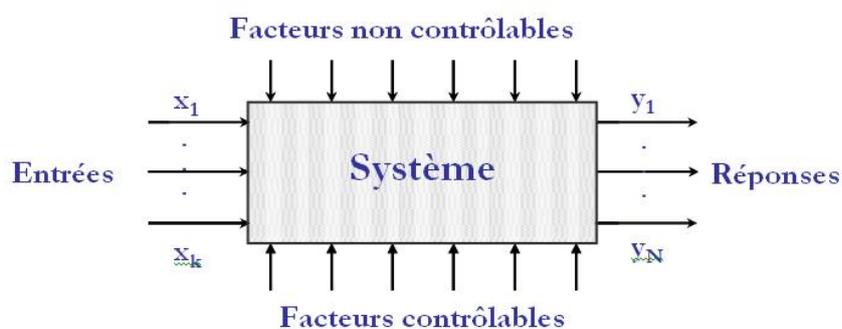
*Ce chapitre est consacré à la mise en œuvre des plans d'expériences (PE). Il couvre à la fois les aspects théoriques algébro-statistiques et les démarches méthodologiques de la planification expérimentale. Une analyse aussi bien qualitative (détermination des facteurs influents) que quantitative (variation des réponses en fonction des facteurs influents) est abordée. Elle a pour but la détermination de modèles mathématiques approchés des réponses exprimées en fonction des facteurs. Nous aborderons également, deux types d'optimisation: (i) l'optimisation mono-objective, se base sur deux méthodes différentes: la méthode de Taguchi (MT) basée sur la stratégie de qualité, les tables orthogonales et le rapport signal-bruit (S/N), et la méthodologie des surfaces de réponses (MSR) et (ii) l'optimisation multi-objective en utilisant la fonction de désirabilité.*

---

## II.1. Introduction

Lors des études expérimentales multiparamétriques, le nombre de variables est souvent élevé. Ainsi, pour optimiser l'organisation des expériences et exploiter efficacement les résultats obtenus, la stratégie des PE se révèle plus efficace que les démarches habituelles car elle permet d'obtenir un maximum d'informations en ne réalisant qu'un minimum d'essais, tout en assurant à l'expérimentateur plus de sûreté et de précision sur les résultats attendus. Dans le domaine industriel, l'utilisation des PE est en développement constant et peut servir de support pour l'optimisation et l'amélioration de la qualité des produits et des procédés.

La planification expérimentale regroupe un ensemble de techniques statistiques destinées à analyser le comportement d'un système expérimental dans le but de comprendre et d'améliorer son fonctionnement. La prédiction du comportement d'un système complexe, de procédé et/ou de produit, nécessite une étude expérimentale multiparamétrique. Les problèmes expérimentaux peuvent être illustrés par la figure (II-1) où interviennent en entrée des facteurs contrôlables ou difficilement contrôlables, susceptibles d'influer sur les réponses, jouant le rôle de causes potentielles, et en sortie un certain nombre de réponses mesurables, assimilables à des conséquences [Pillet 1997].



**Figure II-1 :** Schéma simplifié d'un système expérimental donné

D'une manière générale, la méthodologie des plans d'expériences est un ensemble homogène d'outils et de méthodes algèbro-statistiques visant à établir et à analyser les relations qui existent entre les grandeurs physiques étudiées (réponses) et leurs sources de variations supposées (facteurs) [Vivier 2002].

La construction d'un PE consiste à extraire, du domaine expérimental, un nombre suffisant,  $N$ , de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale

mais aussi homogène, les  $p$  inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude [Rabier 2007].

## **II.2. Méthodes principales d'expérimentation**

La méthodologie des plans d'expériences est basée sur trois méthodes principales d'expérimentation qui diffèrent dans la manière de traiter les facteurs étudiés, les niveaux associés à ces facteurs et les interactions qui peuvent exister.

### **II.2.1. Méthode d'expérimentation uni-factorielle**

Dans cette méthode, on ne fait varier qu'un seul facteur à la fois. Cette stratégie traditionnelle semble réellement objective mais dans les conditions industrielles réelles, elle est à éviter car les effets mesurés sont peu représentatifs des effets réels recherchés car les interactions ne sont pas considérées [Pillet 1992].

### **II.2.2. Méthode d'expérimentation avec un plan factoriel complet**

C'est un plan plus efficace dans lequel toutes les combinaisons possibles sont testées de façon simultanée et les effets de tous les facteurs et de leurs interactions éventuelles sont déterminés. Le principal inconvénient de ce plan réside dans le fait que les coûts et les délais d'expérimentation deviennent prohibitifs lorsque le nombre de facteurs devient important (supérieur à 3 facteurs) [Gaupy 1996].

### **II.2.3. Méthode d'expérimentation avec un plan factoriel fractionnaire**

Cette méthode utilise seulement une fraction, judicieusement choisie, de toutes les combinaisons possibles des différentes modalités des facteurs étudiés. Les avantages de ces plans fractionnaires résident dans le fait qu'ils sont beaucoup plus économiques, plus rapides et demandent moins d'essais. Toutefois, l'inconvénient majeur est qu'ils occasionnent des risques potentiels d'erreurs (notion de confusion d'effets) [Pillet 1992].

D'autres plans, non factoriels, peuvent être envisagés, en vue notamment d'atteindre d'autres objectifs que l'étude des effets principaux et des interactions. Tels que les plans relatifs à l'étude des surfaces de réponse [Goupy 1999], des mélanges [Goupy 2000], les plans optimaux [Goupy 2006], les plans séquentiels, etc.

### **II.3. Choix d'une stratégie de construction d'un plan d'expériences**

Les plans d'expériences peuvent être choisis en fonction des objectifs de l'étude à effectuer. Les deux principales utilisations possibles de la méthode des plans d'expériences sont [Vivier 2002, Rabier 2007, Wahdame 2006] :

#### **II.3.1. Plans de criblage (*screening design*)**

Le criblage des facteurs consiste à distinguer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui sont effectivement influents dans un domaine d'étude fixé. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. Parmi les PE largement utilisées pour le criblage, on peut citer les plans de: Plackett et Burman [Plackett et Burman 1964], Taguchi [Pillet 1992] et les plans super saturés [Booth et al. 1962].

#### **II.3.2. Plans d'optimisation : méthodologie des surfaces de réponse (MSR)**

Dans une application de la MSR, les variations de la réponse sont calculées d'une façon quantitative en fonction des facteurs et des interactions précédemment jugés influents, à partir d'un modèle mathématique polynomial postulé a priori [Goupy 1999, Box et al. 1987].

### **II.4. Démarche méthodologique d'un PE**

Dans les deux cas, criblage et optimisation MSR, les étapes de la démarche méthodologique d'un PE se déroulent dans un ordre similaire qui se résume de la manière suivante:

#### **II.4.1. Définition de l'objectif et des réponses**

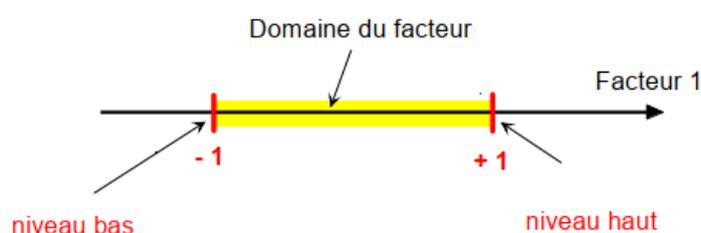
La première étape de cette démarche consiste à bien décrire le problème. La construction du plan dépend étroitement de l'objectif visé. Il est également nécessaire de définir les réponses caractérisant l'objectif de façon précise. En outre, les réponses doivent être représentatives, les moins dispersées possible pour des variables d'entrées maîtrisées et constantes. Elles doivent être aussi exprimées sous forme quantitative afin de permettre l'utilisation des méthodes d'analyses statistiques, telles que l'analyse de la variance ou de régression. Ces dernières s'appuient sur des données exclusivement quantitatives et dont les hypothèses sont généralement admises lors de la mise en œuvre d'un PE [Karam 2004, Rabier 2007, Goupy 1999].

### II.4.2. Définition des facteurs

Les facteurs sont les grandeurs supposées influencer sur les variations des réponses. Un facteur peut être qualitatif ou quantitatif, continu ou discontinu, contrôlable ou non contrôlable. Les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées niveaux ou modalités. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes :

- la *borne inférieure* (niveau bas que l'on note le plus souvent -1),
- la *borne supérieure* (niveau haut représenté généralement par +1).

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement domaine du facteur. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation.



**Figure II.2 :** *Domaine de variation du facteur, constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [Goupy 2006]*

Comme les facteurs sont en général exprimés dans des unités différentes, leurs effets ne sont comparables que si leurs variations sont standardisées. Pour cela, on utilise une relation de codage unique qui convertit les valeurs initiales en des valeurs centrées réduites (valeurs codées), elles sont dites centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Cela revient par conséquent à attribuer la valeur -1 aux valeurs décrivant la limite basse de chaque domaine de variation; de même, on donne la valeur 1 aux limites hautes. Cela offre de plus des simplifications mathématiques importantes par la suite [Goupy 1999, Wahdame 2006]. La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante [Gillon 1997] :

$$X_j = \frac{x_j - \bar{x}_j}{\Delta x_j} \quad (II - 1)$$

$X_j$  : Variable centrée réduite.

$x_j$  : Variable courante (brute).

$\bar{x}_j$  : Valeur moyenne des variables courantes.

$\Delta x_j$ : Pas de variation (variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine).

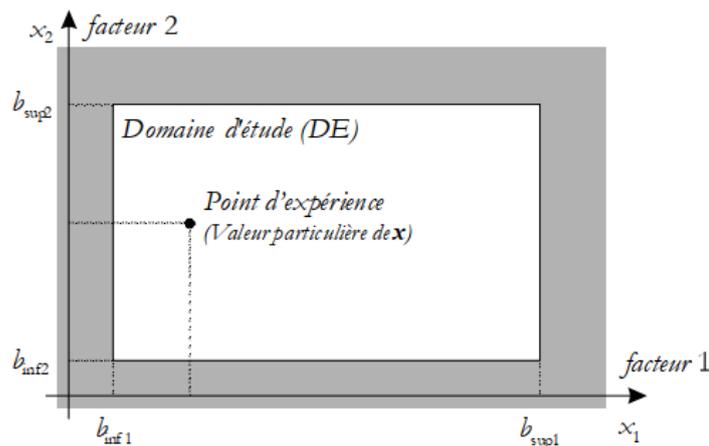
### II.4.3. Définition du domaine expérimental

Le domaine expérimental ou domaine d'étude (DE) peut être défini comme l'ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, un espace  $k$ -dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les  $k$  facteurs. Ainsi, pour deux facteurs ( $k=2$ ), on peut représenter le DE comme une zone rectangulaire limitée par les bornes prises par les 2 facteurs 1 et 2 [Vivier 2002, Wahdame 2006].

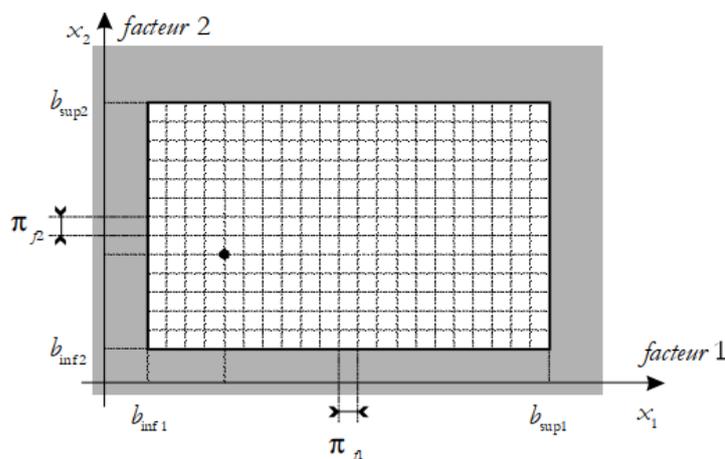
On distingue deux types de domaine:

- Le domaine continu où les variables peuvent prendre n'importe quelle valeur dans le domaine d'étude (figure II-3).
- Le domaine discret où les réponses sont étudiées relativement à des facteurs discrets ou qualitatifs. Le domaine d'étude n'est pas un ensemble infini de valeurs mais une grille déterminée de points (figure II-4).

Les points intérieurs à ce domaine sont les points d'expériences car ils sont la traduction mathématique, par leurs coordonnées, des combinaisons de valeurs des grandeurs physiques correspondantes. Ainsi, le modèle n'est pas valide à l'extérieur du DE.

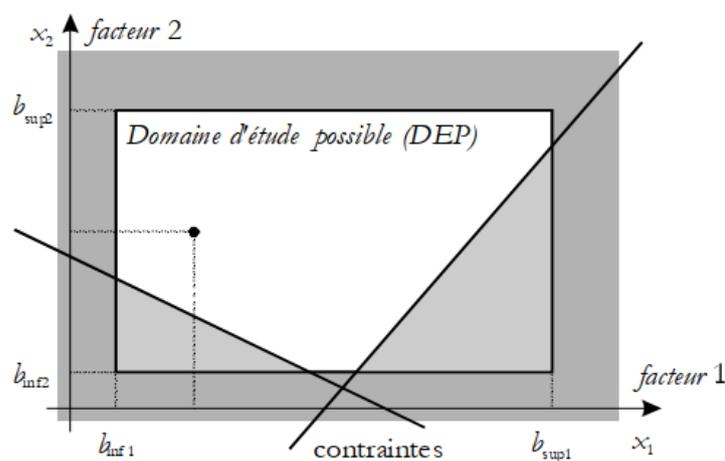


**Figure II.3 :** *Domaine expérimental (d'étude) continu de deux facteurs 1 et 2 avec 2 modalités chacun [Vivier 2002]*



**Figure II.4 :** *Domaine d'étude discret de deux facteurs 1 et 2 avec 2 modalités chacun [Vivier 2002]*

Aux limites inférieures et supérieures de chaque facteur, viennent souvent s'ajouter les contraintes, c'est-à-dire les conditions pratiques particulières pour lesquelles il est exclu de réaliser des expériences. Ces contraintes peuvent être dues à des expériences impossibles à mettre en œuvre ou encore à des combinaisons de facteurs improbables [Vivier 2002]. Si de telles limitations sont actives, le DE prend alors la forme d'un domaine d'étude possible (DEP) (Figure II-5). Lorsque tous les facteurs ont le même nombre de modalités, le domaine est dit symétrique, dans le cas contraire, il est asymétrique.

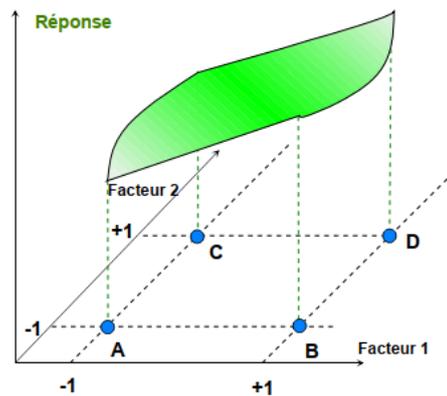


**Figure II.5 :** *Représentation du domaine expérimental sous contraintes pour 2 facteurs (Domaine d'étude possible) [Vivier 2002]*

En plus de la représentation géométrique de l'expérimentation par des points dans un espace cartésien, une autre représentation géométrique d'un PE et des réponses associées est plus commode et très parlante. Les niveaux  $X_i$  représentent les coordonnées d'un point expérimental et  $Y$  est la valeur de la réponse en ce point. On attribue à la réponse un axe orthogonal à l'espace

expérimental. La représentation géométrique de l'étude nécessite donc un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Pour un plan à deux facteurs la représentation géométrique des résultats nécessite un espace à trois dimensions: une pour la réponse, deux pour les facteurs [Goupy 2006].

À chaque point du DE correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du DE correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure II- 6).



**Figure II.6 :** Surface de réponses associées aux points du DE [Goupy 2006].

#### II.4.4. Définition du modèle empirique

Toute analyse repose sur un modèle qu'il faut spécifier c'est-à-dire établir la relation de cause à effet entre la variation d'une réponse et les variations des facteurs. Cette étape revient à choisir une forme de modèle la plus adaptée aux objectifs de l'étude c'est-à-dire que le modèle doit bien représenter la réponse expérimentale étudiée dans le domaine expérimental d'intérêt. Il doit ainsi permettre d'aboutir au nombre d'inconnues,  $p$ , associées au modèle avec une estimation de qualité acceptable [Wahdame 2006]. Ce modèle est de la forme générale suivante:

$$f(\text{facteurs}) = \text{Réponses}$$

Il peut être de 2 types:

- (i) *Modèle additif (avec ou sans interactions)* : modèle utilisé pour estimer et comparer les effets des facteurs.
- (ii) *Modèle polynomial* : modèle utilisé pour estimer une surface de réponse.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de réaliser les expériences [Goupy 2006].

### II.4.5. Construction du PE

Le choix de la matrice X du PE dépend de la forme du modèle proposé ou plus généralement des objectifs fixés. La construction d'un PE pour l'étude des effets des facteurs peut s'appuyer sur deux types de critères [Rabier 2007]:

- (i) *Les critères d'orthogonalité*: la construction des plans se fait à partir de règles combinatoires (des règles algébriques).
- (ii) *Les critères d'optimalité*: la construction des plans se fait à partir de règles algorithmiques.

On peut citer parmi les plans basés sur le critère d'orthogonalité les plans en carré gréco-latin de Fisher [Fisher 1949, Goupy 2006], les plans de Plackett et Burman [Plackett et al. 1964], les plans de Box et Hunter [Box-Hunter 1962] et les plans de Taguchi [Pillet 1992]. Parmi les critères d'optimalité les plus fréquemment utilisés, on peut citer les critères de D-Optimalité, A-Optimalité, et G-Optimalité [Gauchi 2005, Silvey 1980].

### II.4.6. Expérimentation

Les expériences doivent être menées en respectant scrupuleusement le plan d'expérimentation choisi. Cette étape est très importante, puisque c'est de la bonne réalisation des expériences que l'on pourra tirer les informations capitales qui seront exploitées par la suite. Il est également conseillé de randomiser l'ordre des essais et de créer dès que possible des répétitions d'expériences.

### II.4.7. Analyse globale des résultats d'essais

#### II.4.7.1. Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique des résultats d'essais a pour objectif de calculer les coefficients du modèle et par la suite les résidus qu'engendre ce modèle. L'estimation d'un modèle mathématique est souvent gérée à l'aide d'un outil informatique (dans notre cas Minitab V17). L'estimation des coefficients des modèles s'effectue à partir de la méthode des moindres carrés qui est basée sur la minimisation de la somme des carrés de ces résidus.

Pour analyser les résultats d'un PE, il est indispensable de recourir à une notation vectorielle, matricielle et mathématique de façon à simplifier l'analyse des résultats.

Le PE peut se retranscrire sous la forme [Rabier 2007, Karam 2004]:

$$(\mathbf{Y}) = (\mathbf{X}) (\mathbf{B}) + (\mathbf{E}) \quad (\text{II-2})$$

Avec :

3             $(\mathbf{X})$  : matrice du modèle,

$(\mathbf{Y})$  : matrice des résultats d'essais pour une réponse donnée,

$(\mathbf{B})$  : vecteur des estimateurs des coefficients,

$(\mathbf{E})$  : matrice des résidus.

L'ajustement des coefficients du modèle correspond à l'estimation des coefficients en utilisant la méthode des moindres carrés qui fait appel à l'équation matricielle suivante :

$$(\mathbf{B}) = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} (\mathbf{X}^T \mathbf{Y}) \quad (\text{II-3})$$

Avec :

$(\mathbf{X}^T)$  : la transposée de la matrice du modèle  $(\mathbf{X})$ ,

$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$  : la matrice d'information,

$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$  : la matrice de dispersion.

Les réponses estimées par le modèle sont alors obtenues à partir de l'équation suivante :

$$(\hat{\mathbf{Y}}) = (\mathbf{X})(\mathbf{B}) \quad (\text{II-4})$$

Par suite, pour une combinaison donnée,  $i$ , du plan PE, le résidu,  $e_i$ , est défini par la déviation de la valeur de donnée observée ( $y_i$ ) par rapport à la valeur prédite ( $\hat{y}_i$ ) et peut être exprimé par l'équation suivante:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{II} - 5)$$

La comparaison des réponses mesurées ( $y_i$ ) et des réponses calculées ( $\hat{y}_i$ ) permet de conclure sur la qualité du modèle.

#### **II.4.7. 2. Analyse statistique du modèle**

L'analyse statistique du modèle est l'étape principale de l'analyse des résultats. On peut estimer la qualité descriptive et prédictive du modèle obtenu par l'utilisation des tests statistiques qui sont étroitement liés à la connaissance de l'écart type expérimental,  $\sigma^2$ , estimé par des essais de répétabilité. Si la variance expérimentale (la variation due à l'erreur expérimentale) est connue, les effets significatifs (des facteurs et des interactions) sont déterminés sur la base des tests statistiques de signification classiques (test-t de Student, test- F de Fisher) pour un niveau de confiance choisi. En revanche, en l'absence d'estimation de la variance expérimentale,

l'analyse statistique des résultats se base sur d'autres méthodes, telles que la méthode de Daniel [Goupy 1996], de Lenth ou de Pareto [Chaabouni 2012, Rabier 2007]. Chacune de ces méthodes repose sur l'hypothèse qui stipule que 20% seulement des facteurs expliquent 80% de la variation de la réponse. En cas de non-respect de cette hypothèse, il sera plus hasardeux de différencier les facteurs influents des non influents [Rabier 2007]. Il est alors préférable d'analyser ces résultats à l'aide de la méthode de l'analyse de la variance, qui est la plus précise. Les tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle (descriptive et prédictive), sa validation (Analyse de la variance) et la significativité de ses coefficients (test de Student). Leur mise en œuvre doit permettre de porter un jugement sur les résultats obtenus.

### a) Analyse de la variance

Le principe de l'analyse de la variance (en anglais: **AN**alysis **Of** **V**ariance) couramment abrégée en **ANOVA**, consiste à subdiviser la variation totale en une composante factorielle relative au modèle utilisé et une composante résiduelle, la première doit être testée par rapport à la deuxième. Les deux composantes factorielle et résiduelle seront mathématiquement représentées par des carrés moyens, c'est-à-dire des variances. La variance des facteurs s'obtient en calculant la somme des carrés des écarts, (SC), que l'on divise par le nombre de degrés de liberté, (ddl), associé au facteur f considéré. Le nombre de degrés de liberté associé à un facteur f,  $ddl_f$ , est le nombre de niveaux qu'il prend lors de la réalisation du plan, minoré de 1.

La somme des carrés totale, SCT, est la somme des carrés des écarts entre les mesures de la réponse et leur moyenne:

$$SCT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{II} - 6)$$

Cette somme peut être décomposée en la somme de deux termes :

*SCM*, la somme des carrés due à la régression ou variation expliquée par le modèle,

*SCE*, la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle.

$$SCT = SCM + SCE \quad (\text{II-7})$$

*SCM* est la somme des carrés des écarts entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{II} - 8)$$

$SCE$  est le plus souvent calculée comme étant la somme des carrés des résidus, i.e. des écarts entre les réponses mesurées et les réponses calculées correspondantes [Pillet 1994].

Il s'agit donc de :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (\text{II} - 9)$$

Nous déduisons les carrés moyens en divisant les sommes de carrés ainsi définies par les degrés de liberté correspondants respectifs  $(p-1)$  et  $(N-p)$ .

Ainsi, les carrés moyens CMM dus à la régression sont :  $CMM = SCM / p-1$

Et les carrés moyens CME associés aux écarts valent :  $CME = SCE / N-p$

Avec la condition liée aux degrés de liberté  $N \geq p$ , c'est-à-dire que le nombre d'expériences  $N$  doit être supérieur ou égale au nombre de coefficients du modèle  $p$  (nombre d'inconnues).

### b) Test de Fisher-Snedecor

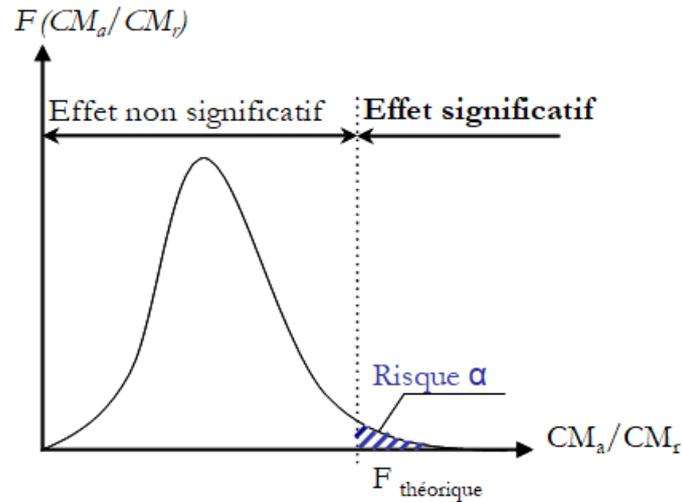
Le test Fisher-Snedecor permet de comparer deux variances. Il est donc parfaitement adapté à comparer les deux variances expliquée et inexpliquée par le modèle en utilisant la loi statistique de Fisher-Snedecor (Figure II.7) [Pillet 1997]. Pour effectuer ce test, on calcule le rapport suivant pour chaque terme du modèle considéré ( $a$ : indique facteur ou interaction):

$$F_{obs} = C_{Ma} / C_{Mr} \quad (\text{II-10})$$

Pour conclure sur un effet, il faut donc prendre le risque de conclure que cet effet est significatif alors que nous sommes dans le cadre de l'hypothèse nulle (l'hypothèse nulle  $H_0$ , consiste à vérifier qu'aucun des facteurs étudiés n'est significatif. Alors que l'hypothèse alternative  $H_1$ , consiste à vérifier qu'au moins un facteur est significatif). C'est le risque de rejeter à tort l'hypothèse nulle qui est généralement noté  $\alpha$  et fixé à 5%. Selon le risque choisi, un seuil de refus de l'hypothèse nulle est déterminé par la loi de Fisher-Snedecor que l'on appellera  $F_{theo}$ . Le test consiste donc à comparer la valeur  $F_{obs}$  à la valeur  $F_{theo}$  extraite de la table de la loi Fisher-Snedecor (Annexe II), en fonction des degrés de liberté du facteur étudié ( $ddla$ ) et de la résiduelle ( $ddlr$ ) et aussi du risque que l'on choisit ( $\alpha$ ). Ainsi, l'hypothèse nulle ( $H_0$ ) sera alors rejetée au seuil de signification  $\alpha$  si  $F_{obs}$  est supérieure ou égale à  $F_{theo}$  [Pillet 1997].

La Probabilité ou « valeur-p » est le fractile  $F_{ddla, ddlr, 1-\alpha}$  de la loi de Fisher Snedecor. C'est la probabilité en faveur de l'hypothèse nulle. Elle peut être utilisée comme repère de la confiance qu'on peut avoir dans un résultat particulier.

$$\text{prob}\{F_{obs} > F_{ddla, ddlr, 1-\alpha}\} = 1 - \alpha \quad (\text{II-11})$$



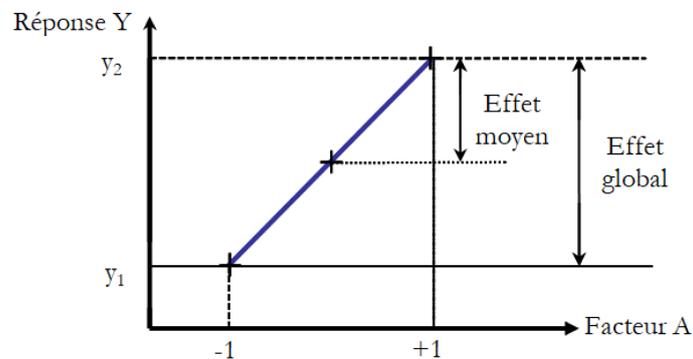
**Figure II.7 :** Représentation de la loi de Fisher-Snedecor [Pillet 1997]

### II.4.7. 3. Analyse graphique des résultats

L'analyse graphique des résultats d'essais permet une restitution plus visuelle des résultats et de leur analyse. Généralement, l'analyse statistique est complétée par l'étude graphique des effets des facteurs et de leurs interactions sur la réponse étudiée au moyen du diagramme des effets et des diagrammes des interactions [Chaabouni 2012].

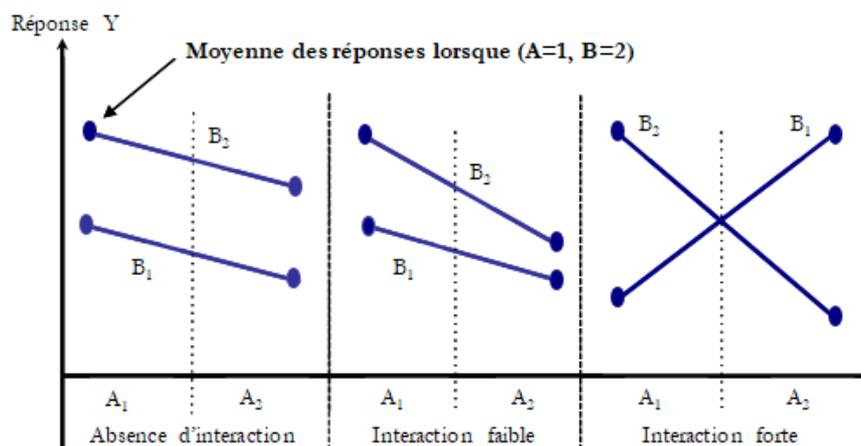
#### Graphique des effets des facteurs et de leurs interactions

Il est usuel de présenter l'effet d'un facteur par un segment de droite dont le coefficient directeur vaut cet effet. On y indique les valeurs moyennes de la réponse lorsque le facteur prend respectivement deux niveaux différents. Un segment de droite les relie afin de souligner leur correspondance commune avec le même facteur [Vivier 2002]. Plus la pente de la droite caractérisant l'effet est grande, plus le poids du facteur est important. Une représentation graphique d'un effet est donnée par la figure (II.8).



**Figure II.8 :** Tracé de l'effet moyen d'un facteur [Wahdame 2006].

Dans le cas des interactions entre les facteurs, seules celles d'ordre 2 sont facilement représentables. Lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur, cela se traduit par une interaction entre les deux facteurs. Comme pour les effets principaux, nous pouvons représenter les interactions sur un graphe qui facilite l'interprétation des résultats du PE (Figure II-9).



**Figure II.9 :** Tracé des interactions [Wahdame 2006]

D'un point de vue graphique, les effets réels sont matérialisés par des droites parallèles. L'effet moyen est égal aux effets réels s'il y a absence de couplage ou d'interaction. La présence d'une interaction faible se traduit graphiquement par des droites non parallèles. En pratique, la présence de couplages faibles perturbe peu l'additivité des effets moyens. Une interaction forte est décelée sur ce graphe lorsque les deux droites se croisent. Dans ce cas, les couplages forts perturbent de manière importante l'additivité des effets moyens [Wahdame 2006].

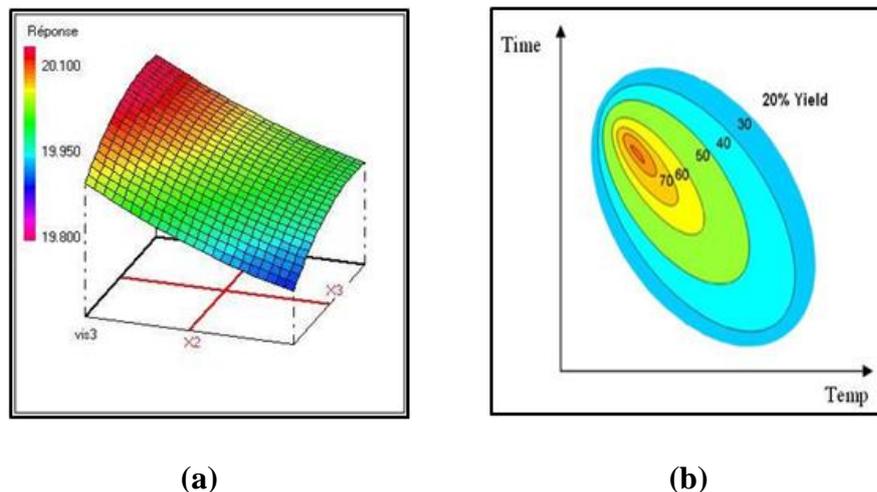
Il existe d'autres types de graphiques disponibles, par exemple la construction du diagramme de Pareto peut offrir une alternative intéressante au tracé des effets moyens des facteurs [Rabier 2007]. Les effets des facteurs et des interactions peuvent être également représentés par un histogramme, pour lequel chaque barre a une hauteur proportionnelle à la valeur de l'effet correspondant. Ces affichages n'apportent que peu d'intérêt, parce que bien qu'ils facilitent la comparaison des effets entre eux, il n'est pas possible de savoir si un facteur représenté par son effet est significatif ou non [Vivier 2002].

Dans le contexte des PE pour l'étude des surfaces de réponse, la représentation graphique s'effectue essentiellement sous deux formes [Goupy 1999]:

- (i) **La surface de réponse:** c'est une représentation en 3D, qui matérialise la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à trois dimensions. Le plan

horizontal de la figure illustre le domaine de variation de deux facteurs alors que l'axe vertical illustre la variation de la réponse à partir du modèle (figure II.10 (a)). Au-delà de deux facteurs, ceux dont les variations ne sont pas décrites dans le plan horizontal, sont maintenues à un niveau constant.

- (ii) **Les courbes iso-réponses:** c'est une représentation à 2D où les courbes constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. Elles s'interprètent comme les courbes de contours (niveaux), dessinées sur une carte topographique permettant non seulement de visualiser la surface de réponse mais aussi d'établir les valeurs de réponse (figure II.10(b)). Cette représentation graphique ne fait intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres devant être fixés à un niveau constant.



**Figure II.10 :** (a) Courbe de surface de réponses, (b) Courbe d'iso-réponses (courbes de niveaux).

## II.5. Test de validité des modèles

La validation du modèle est primordiale afin de capitaliser, par la suite, les résultats et les conclusions du PE [Rabier 2007]. Ainsi, avant d'accepter le modèle postulé, il est impératif de vérifier que ce dernier décrit correctement la variation de la réponse étudiée en fonction des facteurs sélectionnés et cela en vérifiant les tests d'analyses suivants:

### II.5.1. Analyse de la variance (ANOVA)

L'ANOVA est utilisée pour estimer l'influence des effets et des interactions simultanées sur les variations constatées de la réponse. Des tests statistiques permettent d'évaluer la qualité du modèle et la significativité des coefficients [Pillet 1997].

### II.5.2. Analyse de régression (Coefficient de détermination $R^2$ )

Le coefficient de détermination  $R^2$  est utilisé pour juger la qualité de l'ajustement du modèle (qualité de la régression). Il peut s'interpréter comme la fraction de la variabilité de la réponse expliquée par le modèle. Sa valeur varie entre 0 et 1. Plus le coefficient de détermination est proche de 1 ( $\geq 0,75$ ), plus le modèle est meilleur avec un très bon pouvoir prédictif. Ainsi, pour  $R^2 = 0.8$ , 80% de la variation des essais est expliquée par le modèle.

Le coefficient de détermination de la régression  $R^2$  mesure le pourcentage de la variation totale expliquée par le modèle, donné par la relation suivante :

$$R^2 = \frac{\text{Variation expliquée}}{\text{Variation totale}} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II} - 12)$$

Le coefficient de détermination ajusté ( $R^2_{aju}$ ) est considéré en tenant compte des ddl avec lesquels sont estimées les sommes des carrés ( $ddl_{SCE} = N-P$  et  $ddl_{SCT} = N-1$ ). On définit  $R^2_{aju}$  par:

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - p)}{\sum(y_i - \bar{y})^2 / (N - 1)} \quad (\text{II} - 13)$$

Plus la valeur de  $R^2_{aju}$  est proche de l'unité, meilleur est l'ajustement.

### II.5.3. Analyse graphique des résidus

L'analyse des résidus est utile pour déterminer si le modèle vérifie bien les hypothèses statistiques de l'analyse retenues au départ du PE [Ross 1996]. Les résidus,  $e_i$ , sont supposés être des variables aléatoires indépendantes et distribués suivant une loi normale (gaussienne) avec une moyenne nulle et un écart type constant [Montgomery 2012, Yadolah 2007].

Les méthodes d'analyse des résidus sont principalement des méthodes graphiques, parmi lesquelles nous pouvons citer :

- Le graphique des valeurs ajustées en fonction des valeurs résiduelles qui est l'un des plus utilisés pour vérifier la validité du modèle et l'examen de l'hypothèse d'homogénéité (Variance constante).
- Le graphique des résidus en fonction de l'ordre d'exécution de l'expérience, il est utilisé pour vérifier l'hypothèse d'indépendance des résidus.
- Le graphique de probabilité normale des résidus (Test de normalité).

Parmi les tests de normalité classiques habituellement utilisés celui d'Anderson-Darling [Anderson 1952] est une alternative plus efficace à la statistique de test de chi-carré ou de

Kolmogorov-Smirnov. Il est appliqué afin de vérifier l'adéquation à une loi normale. Pour ce test, les valeurs critiques dépendent de la distribution théorique testée (normale, exponentielle, log-normale ....)

Le test d'Anderson-Darling est basé principalement sur les deux hypothèses suivantes :

- L'hypothèse nulle  $H_0$  (celle que l'on considère vraie a priori): les données suivent une distribution normale.
- L'hypothèse alternative  $H_1$ : les données ne suivent pas une distribution normale.

La statistique du test d'Anderson Darling est donnée par :

$$A^2 = -N - S \quad (II - 14)$$

Où :  $N$  est la taille de l'échantillon.

$$S = \sum_{i=1}^N \frac{(2i-1)}{N} [\log F(Y_i) + \log(1 - F(Y_{N+1-i}))] \quad (II - 15)$$

Où:  $F$  est la fonction de répartition de la distribution spécifiée.

La statistique de test peut ensuite être comparée aux valeurs critiques de la distribution théorique. Les valeurs de  $P$  sont souvent utilisées dans les tests d'hypothèses dans lesquels on peut ou non rejeter une hypothèse nulle. Le test proposé par Anderson-Darling calcule une probabilité  $P$  de faire une erreur de type 1, c'est-à-dire de rejeter à tort l'hypothèse  $H_0$  qui stipule que la population testée suit une loi normale. Plus la valeur de  $P$  est petite, plus la probabilité de faire une erreur en rejetant l'hypothèse nulle est faible. Une valeur limite  $\alpha$  généralement fixé à 5% est utilisée comme un seuil de refus de l'hypothèse nulle. Autrement dit, rejeter l'hypothèse nulle si la valeur de  $P$  est inférieure à 0.05 [Anderson 1952, Rabier 2007, Hessainia 2014].

Pour prendre une décision, on choisit le niveau de signification,  $\alpha$  (alpha), avant le test:

Si  $P$  est inférieur ou égal à  $\alpha$ , on rejette  $H_0$  en faveur de  $H_1$ .

Si  $P$  est supérieur à  $\alpha$ , on ne rejette pas  $H_0$ .

La comparaison des réponses mesurées ( $y_i$ ) et des réponses calculées ( $\hat{y}_i$ ) permet aussi de conclure sur la qualité du modèle.

Par conséquent, si le modèle est validé les objectifs sont donc atteints et nous pouvons l'utiliser pour faire de la prévision en n'importe quel point du DE. En revanche, si le modèle n'est pas validé il faut donc s'acheminer vers la proposition d'un modèle différent.

## II.6. Méthode de Taguchi

### II.6.1. Principes généraux

La méthode de Taguchi, (MT), vient pour enrichir les méthodes des PE en apportant une amélioration considérable aux plans factoriels complets et fractionnaires. Elle a pour but de simplifier le protocole expérimental en utilisant des tables standards tabulées comme matrices d'expériences afin de mettre en évidence, non seulement les effets des facteurs sur la réponse, mais également certaines de leurs interactions [Sabre 2007]. La méthode de Taguchi se distingue par une réduction importante du nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. Son aspect original réside dans l'utilisation d'une mesure statistique appelée rapport signal sur bruit, (S/N), comme indicateur de la performance de la qualité (produit et/ou procédé) [Phadke 1989]. Le rapport S/N tient compte à la fois de la moyenne et de la variabilité [Ross 1988]. Il est utilisé comme fonction objective à maximiser dans une conception robuste [Phadke 1989]. La méthode de Taguchi a prouvé son efficacité dans divers domaines du secteur industriel, en particulier dans le domaine de l'automobile, de l'électronique ainsi que dans la production de produits et la conception de processus de production [Peace 1993, Ross 1996, Roy 2001, Cheikhi 2008].

### II.6.2. Dénomination des tables

Dans le cas où tous les facteurs ont le même nombre de niveaux, la table peut être identifiée par la notation  $L_i(j^k)$  [Sabre 2007].

Où :

$i$  : nombre de lignes (nombre d'expériences à réaliser)

$j$  : nombre de modalités (niveaux des facteurs)

$k$  : nombre de colonnes qui correspond au nombre de facteurs et d'interactions que nous souhaitons étudier.

Exp: Les tables de Taguchi  $L_9(3^4)$ ,  $L_8(2^7)$

Si les facteurs ont un nombre de niveaux différent, la table de Taguchi sera notée  $L_i(j^k l^m)$ . Exp la table de Taguchi  $L_{18}(2^1 3^7)$ .

### II.6.3. Analyse du rapport signal-bruit (S/N)

L'analyse des résultats du PE dans l'approche de Taguchi se base essentiellement sur l'analyse du rapport signal-bruit et le choix de la table orthogonale la plus adaptée.

### II.6.3.1. Choix de la table orthogonale de Taguchi

Le choix de la table orthogonale prend en considération le nombre de facteurs, leurs niveaux et les interactions, s'il y a lieu. En effet, pour choisir la table appropriée à la construction du plan, il faut d'abord déterminer ses dimensions, c'est-à-dire le nombre de ses lignes et le nombre de ses colonnes. Pour déterminer les dimensions de la table à choisir, il faut que le nombre de degrés de liberté du plan étudié soit toujours inférieur à celui de la table orthogonale sélectionnée [Beauchamp 2005, Sabre 2007].

#### a) Degré de liberté de la table orthogonale de Taguchi

Chaque table orthogonale proposée par Taguchi possède son degré de liberté qui lui est propre. Le calcul du degré de liberté (ddl) d'une table orthogonale de Taguchi se fait de la manière suivante [Beauchamp 2005, Peace 1993] :

*Degré de liberté* = Nombre de colonnes x Degré de liberté par colonne

*Degré par colonne* = Nombre de niveaux par colonne - 1

#### b) Degré de liberté du plan étudié

Le degré de liberté du plan étudié (modèle postulé) est défini comme suit [Peace 1993]:

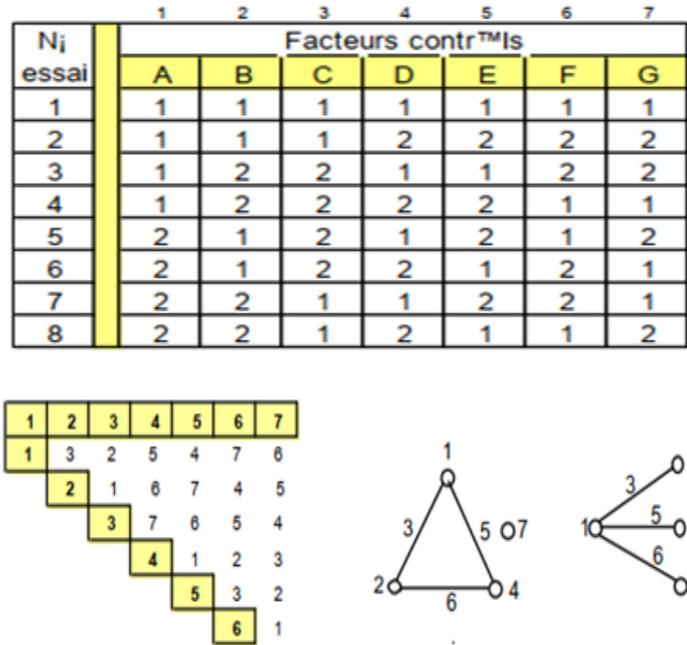
*Degré de liberté du plan étudié* =  $\sum$  des degrés de liberté de chaque facteur +  $\sum$  des degrés de liberté de chaque interaction

*Degré de liberté d'un facteur* = Nombre de niveaux du facteur - 1

*Degré de liberté d'une interaction (AB)* = (Nombre de niveaux du facteur A - 1) x (Nombre de niveaux du facteur B - 1)

Ainsi, la table choisie constitue la matrice d'expériences (essais) à effectuer pour le plan étudié.

La MT permet de regrouper les facteurs par degrés de difficulté de leur réalisation dans l'expérience [Sabre 2007] et pour faciliter leur assignation aux colonnes, les tables orthogonales sont accompagnées de graphes linéaires et de tables triangulaires résumant les relations combinatoires entre les colonnes (Figure II.11). Ceci permet de repérer facilement les colonnes représentant les interactions entre les facteurs [Chaabouni 2012].



**Figure II.11:** Exemple de Table orthogonale  $L_8(2^7)$  avec sa table triangulaire et ses graphes linéaires.

**II.6.3.2. Analyse du rapport signal-bruit**

L'analyse du rapport signal-bruit se fait en suivant les étapes suivantes :

**II.6.3.2.1. Calcul du rapport signal-bruit**

Dans le calcul du rapport S/N, Taguchi propose trois catégories possibles de caractéristiques de qualité où les rapports S/N les plus largement utilisés sont donnés par les équations suivantes [Chaabouni 2012]:

L'optimum est un minimum (smaller-the-better).

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \tag{II - 16}$$

L'optimum est un maximum (larger-the-better).

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \tag{II - 17}$$

L'optimum est le nominal (nominal-the-better).

$$\frac{S}{N} = 10 \log \left( \sum_{i=1}^n \frac{\bar{y}_i}{S_y^2} \right) \tag{II - 18}$$

Où :

$y_i$  : est le résultat expérimental de la  $i$ ème expérience

$n$  : est le nombre total d'expériences.

$S_y^2$  : est la variance de  $y$

$\bar{y}_i$  : est la moyenne des données observées.

En général, le calcul du rapport S/N est effectué pour chaque essai de la matrice d'expériences en fonction des réponses de l'essai. Ces rapports ainsi calculés sont utiles dans le calcul de la valeur moyenne des rapports S/N pour chaque niveau de chaque facteur du plan étudié et, par la suite, le calcul de l'effet du facteur.

#### ***II.6.3.2.2. Calcul des effets des facteurs***

Il est indispensable qu'un plan fractionnaire soit orthogonal pour que chaque effet d'un facteur puisse être calculé indépendamment des autres [Gillon 1997].

La moyenne des rapports S/N pour un niveau d'un facteur (ou d'une interaction) correspond à la somme des valeurs des rapports S/N pour le même niveau du facteur (ou de l'interaction) divisée par le nombre de rapports pour le niveau du facteur (ou de l'interaction) en question [Cheikhi 2008].

L'effet d'un facteur (ou interaction) est obtenu en calculant la différence entre la moyenne des rapports S/N la plus élevée et la moyenne des rapports S/N la plus basse (Delta). Plus la valeur du delta est grande, plus l'effet du facteur est important [Peace 1993].

#### ***II.6.3.2.3. Détermination de la condition optimale***

La combinaison optimale représente les niveaux optimaux des facteurs du plan étudié. Selon l'analyse du rapport S/N, le niveau optimum d'un facteur représente le niveau du facteur qui possède la plus grande valeur de la moyenne des rapports S/N, quelle que soit la caractéristique de qualité utilisée (l'optimum est un minimum ou l'optimum est un maximum) [Montgomery 2012, Taguchi 1986]. En outre, la représentation graphique des effets principaux permet d'identifier aisément le paramétrage optimal de chaque facteur.

#### ***II.6.3.2.4. Analyse de la variance***

L'ANOVA est une technique statistique habituellement appliquée aux résultats de l'expérience afin de déterminer le pourcentage de contribution de chaque facteur. Ce dernier est utilisé pour évaluer l'importance relative de chaque facteur [Roy 1990]. Ainsi, plus le

pourcentage de contribution du facteur est grand, plus grande est son influence sur le résultat [Phadke 1989].

#### II.6.3.2.5. Calcul de l'équation de prédiction

Une fois la combinaison des niveaux optimaux est déterminée, il faut calculer l'équation de prédiction, désigné par  $[S/N]_{\text{prédit}}$ . Cette équation prévue à la condition optimale se calcule donc à base des niveaux optimums des facteurs les plus influents [Peace 1993, Roy 2001]. Cette dernière est donnée par l'équation suivante [Kim 2004, Mahapatre 2009]:

$$[S/N]_{\text{prédit}} = [S/N]_m + \sum_{i=1}^q ([S/N]_i - [S/N]_m) \quad (\text{II} - 19)$$

Avec :

$[S/N]_{\text{prédit}}$  : est la réponse prévue (rapport S/N)

$[S/N]_m$  : la moyenne globale des rapports S/N du plan étudié

$[S/N]_i$  : la moyenne des rapports S/N au niveau optimal, q est le nombre de paramètres du processus qui affectent de manière significative la caractéristique de performance.

#### II.6.3.2.6. Test de confirmation

Le test de confirmation est la dernière étape de l'approche de conception de Taguchi. Il consiste à réaliser un ensemble d'expériences avec la condition optimale déterminée pour le plan étudié, puis calculer le rapport S/N du test de confirmation. Afin de vérifier la validité de la caractéristique de qualité optimisée, le résultat obtenu doit être comparé à celui prédit par l'équation (II-19) [Roy 2001].

## II.7. Méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

### II.7.1. Principes généraux

La méthode des surfaces de réponse (MSR) est un ensemble de techniques statistiques et mathématiques utilisées pour développer, améliorer et optimiser des procédés. Son principe consiste à modéliser la surface de réponses expérimentale, c'est-à-dire l'évolution du critère sélectionné sur le domaine de variation des facteurs et de chercher l'optimum de la surface estimée [Faucher 2006]. Pratiquement, les plans permettant d'étudier les surfaces de réponses sont souvent utilisés en complément d'une première étude de criblage identifiant les effets des facteurs les plus influents [Goupy 1999, Box 1987].

## II.7.2. Etapes de la MSR

Les étapes à suivre dans le cas d'une étude de surface de réponse sont les mêmes que celles réalisées lors d'une étude de criblage (Voire section II. 3) mais, on peut souligner les étapes principales suivantes :

### II.7.2.1. Planification expérimentale

Pour une bonne planification expérimentale, il faut positionner judicieusement les essais au sein du DE afin de pouvoir modéliser en un nombre réduit d'expériences la surface expérimentale étudiée. Pour ce faire, il faut déterminer le PE le plus approprié dont le choix repose sur le type de modèle qui va être utilisé pour estimer la surface expérimentale [Faucher 2006]. Les plans d'expériences typiques utilisés pour la MSR sont des plans quadratiques tels que les plans centraux composites de Box-Wilson (CCD) [Box 1951], les plans de Box-Behnken (BBD) [Box 1960] et les réseaux uniformes proposés par Doehlert [Doehlert 1970]. Si des contraintes rendent ces modèles standards impraticables, des conceptions optimales peuvent être utilisées [Silvey1980, Gauchi 2005].

### II.7.2.2. Modélisation

Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante et continue  $y$ , dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes, continues et contrôlées (facteurs),  $X_1, X_2, \dots, X_k$ , permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) + e_i \quad (\text{II} - 20)$$

En général, la forme précise de la fonction de réponse  $f$  n'est pas connue, on s'en approche au moyen d'un modèle polynomial (approximations de série de Taylor). Celles-ci sont caractérisées comme des modèles empiriques [Kamoun 2011].

Un modèle linéaire du premier ordre avec interaction pour  $k$  variables indépendantes est exprimé par la relation simple :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} X_i X_j + e_i \quad (\text{II} - 21)$$

Lorsque ce modèle est insuffisant pour décrire avec efficacité la réalité expérimentale, il est courant d'utiliser un modèle du second degré incluant les effets quadratiques des facteurs qui,

dans la plupart des cas, est suffisant pour modéliser correctement les phénomènes étudiés [Cheikhi 2008].

Un modèle de surface de réponses du second degré avec  $k$  variables est donné par l'équation (II-22):

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} X_i X_j + e_i \quad (\text{II} - 22)$$

Où:

$Y$ : est la grandeur d'intérêt à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. C'est la réponse mesurée au cours de l'expérimentation avec une précision donnée.

$a_0$ : est constante,  $a_i$ ,  $a_{ii}$ , et  $a_{ij}$  représentent respectivement les coefficients des termes linéaire, quadratique et d'interaction. Ils sont inconnus et doivent être estimés à partir des résultats des expériences.

$X_i$ : représente le niveau attribué au facteur  $i$ . C'est la valeur de la coordonnée du facteur  $i$  retenue par l'expérimentateur pour réaliser l'essai. Cette valeur doit être connue avec précision.

$e_i$ : est l'erreur totale qui est la différence entre les valeurs observées et les valeurs estimées de la réponse.

Une fois le modèle mathématique établi, il est nécessaire de vérifier que la surface de régression ainsi obtenue possède une qualité descriptive et prédictive devant être la meilleure possible au sein du DE. Enfin, la surface obtenue sera analysée pour trouver le réglage optimal [Faucher 2006].

### II.7.2.3. Recherche de l'optimum

La recherche de l'optimum consiste à déterminer analytiquement ses coordonnées et sa nature (minimum ou maximum) sur le DE étudié. Ainsi, les modèles validés peuvent être exploités mathématiquement et graphiquement afin de déterminer l'optimum, ou un compromis acceptable dans le cas d'une optimisation multicritères [Kamoun 2011, Faucher 2006]. Pour ce faire, plusieurs outils mathématiques d'aide à l'interprétation peuvent être utilisés tels que:

- l'analyse canonique;
- l'analyse du chemin optimal;
- la représentation graphique des courbes d'iso-réponses et des surfaces de réponses;
- l'étude de la fonction de désirabilité dans le cas de réponses multiples [Chaabouni 2012].

## II.8. Fonction de désirabilité pour l'optimisation multicritères

L'optimisation des réponses par MSR aide à identifier la combinaison des paramètres des variables d'entrées qui optimisent une réponse unique ou un ensemble de réponses [Hamzaoui et al 2008]. L'optimisation d'une réponse ou la recherche d'un compromis entre plusieurs réponses consiste à définir, au sein du DE, une combinaison des niveaux des facteurs permettant de satisfaire au mieux les exigences énoncées en termes de réponse.

L'optimisation des réponses multiples est une méthode permettant un compromis entre diverses réponses grâce à la fonction de désirabilité qui permet d'agrèger en un unique critère composite plusieurs autres critères [Harrington 1965].

La recherche d'un optimum multicritère avec la fonction désirabilité se fait en trois étapes :

**Etape 1** : consiste à rassembler des critères ayant des grandeurs de nature différente par le biais de fonctions de désirabilité individuelle ( $d_i$ ), adimensionnelles et variant entre 0 et 1. Ainsi, à chaque critère  $Y_i$  est associée une fonction de désirabilité élémentaire ( $d_i$ ) exprimant le pourcentage de satisfaction en fonction de la valeur de la réponse [Faucher 2006]. Une désirabilité de 0, c'est-à-dire une désirabilité élémentaire minimale lorsqu'elle est hors des limites de spécifications, alors qu'une désirabilité élémentaire maximale prenant la valeur 1 lorsqu'elle remplit toutes les conditions requises [Kamoun 2011].

Pour transformer les critères en fonctions de désirabilités élémentaires ( $d_i$ ), plusieurs fonctions de types différents sont proposées selon l'objectif de chaque critère et chaque transformation donne lieu à une représentation graphique [Myers 2002]:

Pour un objectif de recherche d'une valeur particulière  $T_i$  (valeur cible) de la réponse, la désirabilité ( $d_i$ ) est exprimée par :

$$d_i = \begin{cases} 0 & \text{si } y_i \leq y_{i \min} \\ \left( \frac{y_i - y_{i \min}}{T_i - y_{i \min}} \right) & \text{si } y_{i \min} \leq y_i \leq T_i \\ \left( \frac{y_i - y_{i \max}}{T_i - y_{i \max}} \right) & \text{si } T_i \leq y_i \leq y_{i \max} \\ 0 & \text{si } y_i \geq y_{i \max} \end{cases} \quad (\text{II} - 23)$$

Pour un objectif de recherche d'une maximisation de la réponse, la désirabilité ( $d_i$ ) est donnée par :

$$di = \begin{bmatrix} 0 & si & y_i \leq y_{i \min} \\ \left( \frac{y_i - y_{i \min}}{y_{i \max} - y_{i \min}} \right) & si & y_{i \min} \leq y_i \leq y_{i \max} \\ 1 & si & y_i \geq y_{i \max} \end{bmatrix} \quad (II - 24)$$

Pour un objectif de recherche d'une minimisation de la réponse, la désirabilité ( $di$ ) peut être définie par les formules suivantes :

$$di = \begin{bmatrix} 1 & si & y_i \leq y_{i \min} \\ \left( \frac{y_{i \max} - y_i}{y_{i \max} - y_{i \min}} \right) & si & y_{i \min} \leq y_i \leq y_{i \max} \\ 0 & si & y_i \geq y_{i \max} \end{bmatrix} \quad (II - 25)$$

**Etape 2** : consiste à définir une fonction de désirabilité globale qui est un critère objectif que l'on va ensuite chercher à optimiser afin de trouver les coordonnées d'un compromis acceptable. Ainsi, l'ensemble des fonctions de désirabilités élémentaires ( $di$ ) est rassemblé en désirabilité globale (composite),  $DF$ , définie par l'équation [Faucher 2006, Myers 2002]:

$$DF = \left( \prod_{i=1}^n d_i^{w_i} \right)^{\frac{1}{\sum w_i}} \quad (II - 26)$$

Où  $di$  est la désirabilité définie pour le critère  $y_i$  et  $w_i$  sont les paramètres permettant de pondérer l'importance relative des différentes désirabilités élémentaires dans le critère global.

**Etape 3** : la recherche de l'optimum multicritère qui consiste à trouver les coordonnées du compromis acceptable c'est-à-dire le niveau des facteurs qui maximise la valeur de la fonction de désirabilité composite  $DF$ .

Au moyen de cette méthode, il est tout à fait possible d'utiliser la méthodologie des plans d'expériences pour l'étude de plusieurs critères tout en ne mettant en œuvre qu'un seul plan d'expériences.

---

# CHAPITRE

## III

---

### PROCEDURE EXPÉRIMENTALE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

---

*La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des dispositifs expérimentaux et méthodes utilisées dans le cadre de cette étude pour l'élaboration des dépôts Co-Ag sous différentes conditions. Une description de ces conditions permettra, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Dans la seconde partie, est présentée la méthode de planification des expériences qui conduit à la mise en œuvre d'un plan adopté pour l'optimisation du processus d'électrodéposition. Enfin, la dernière partie porte sur les techniques de caractérisation électrochimique, morphologique, compositionnelle et structurale des dépôts Co-Ag élaborés, En plus, des mesures de micro-dureté et de rugosité ont été effectuées.*

---

### III.1. Matériels et protocole expérimental

#### III.1.1. Produits chimiques

Dans le cadre de cette étude, les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus, aucune purification quelle que soit sa nature n'a été jugée utile. Les différents réactifs utilisés sont listés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Les produits chimiques utilisés dans la partie expérimentale

<i>Nom du produit</i>	<i>Formule brute et pureté (%)</i>	<i>Fournisseurs</i>	<i>Fonction</i>
<b>Sulfate d'argent</b>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (100%)	Fluka	Précurseur des cations Ag <sup>+</sup>
<b>Chlorure de cobalt</b>	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, (98%)	Sigma-Aldrich	Précurseur des cations Co <sup>2+</sup>
<b>Thiosulfate de sodium</b>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (99,5%)	Prolabo	Agent complexant
<b>Sulfate de sodium</b>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , (99%)	Merck	Electrolyte support
<b>Acide borique</b>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , (99.5%)	Sigma-Aldrich	Agent tampon

#### III.1.2. Bains électrolytiques

L'électrolyte est une solution dont le rôle essentiel est celui de fournir les espèces nécessaires aux réactions électrochimiques. Il est obtenu par dissolution des différents composants dans l'eau distillée. Le bain électrolytique que nous avons utilisé dans le cadre de notre étude se caractérise par la présence des composants suivants :

- **Sulfate d'argent / Chlorure de cobalt (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / CoCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O) en tant que précurseurs de cations métalliques**

Les dépôts Co-Ag peuvent être déposés à partir d'une variété d'électrolytes (sulfate, perchlorate, cyanure, mélange chlorure-nitrate, etc.) [Dacuna et al. 1999, Garcia-Torres et al. 2010 (a), Kenan et al. 2006, Nineva et al. 2008]. Les sels de base tels que les sulfates et les chlorures améliorent la conductivité ionique du bain électrolytique et permettent d'obtenir des grains de cobalt plus fins. Leur stabilité et leur bonne solubilité favorisent leur usage industriel. En revanche, Les bains à base de sulfate présentent une plus grande stabilité et un rendement en courant plus élevé par rapport aux bains à base de chlorure [Valizadeh et al. 1998].

La complexité du système Co-Ag étudié est caractérisée par une forte immiscibilité selon le diagramme de phase [Barker 1992] et une grande différence entre les potentiels d'équilibre

des deux couples d'ions mis en jeux ( $E^{\circ}_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0.28 \text{ V/NHE}$ ;  $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0.80 \text{ V/NHE}$ ) [Gomez et al. 2007(a)]. L'argent étant plus noble que le cobalt c'est-à-dire son potentiel standard est plus électropositif, il est donc introduit en faible quantité dans le bain pour éviter la formation d'un dépôt trop riche en argent d'une part et d'autre part pour abaisser son potentiel thermodynamique afin de réduire la différence entre les potentiels d'équilibre des deux métaux dans une large mesure [Gomez et al. 2007(a)-2007(b)]. Dans cette étude, seul le rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Ag}^+]$  des deux sels a été changé pour varier la composition de l'électrolyte, en maintenant la concentration en ions  $[\text{Ag}^+]$  constante et en faisant varier celle des ions  $[\text{Co}^{2+}]$ .

➤ **Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) comme électrolyte support**

Le sulfate de sodium est un composé ionique fortement dissocié, non électroactif, qui assure principalement la migration des espèces électro-actives dans la solution. Il est souvent utilisé dans les procédés d'électrodéposition afin d'améliorer la conductivité de l'électrolyte et le pouvoir de répartition du dépôt [Zaman et al. 1998, Meudre 2015].

➤ **Thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) en tant qu'agent complexant**

Le thiosulfate est un additif complexant ajouté dans le bain afin de former un complexe stable avec les ions du métal le plus noble diminuant ainsi la concentration en ions d'argent libres présents en solution. Ce mécanisme permet de favoriser le décalage du potentiel de réduction dans le domaine cathodique et par conséquent la déposition simultanée des atomes d'argent et de cobalt. Ainsi, l'action de cet additif permet d'augmenter la surtension et la vitesse de germination tout en ayant un impact sur la structure de l'alliage obtenu [Meudre 2015, Derbal 2014, Garcia-Torres et al. 2010 (b)].

En outre, le thiosulfate est le complexe inorganique le plus efficace qui conduit à la formation de films Co–Ag uniformes et compacts avec une nette réduction de la rugosité de surface par rapport à ceux préparés à partir d'autres électrolytes contenant des espèces soufrées telles que la thio-urée [Gomez et al. 2008, Garcia-Torres et al. 2010 (b)].

➤ **Acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) comme agent tampon de pH**

Lors du procédé d'électrodéposition, des variations de pH à proximité de la surface de l'électrode sont possibles suite aux réactions de dégagement d'hydrogène. L'addition d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) dans l'électrolyte permet de limiter, localement, ces variations de pH en libérant ses propres ions d'hydrogène selon la réaction suivante [Godon 2010]:



Ainsi, l'acide borique est couramment utilisé comme agent tampon de pH dans les bains d'électrodéposition empêchant ainsi la formation d'espèces hydroxydes [Gomez *et al.* 2006, Gomez *et al.* 2007, Ji *et al.* 1995]. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition [Yin *et al.* 1996] et accélérateur pour la croissance des dépôts [Abyaneh *et al.* 1993].

Le bain d'électrodéposition est régulièrement changé afin d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats. Les différents bains utilisés pour l'électrodéposition des dépôts Co-Ag ainsi que les valeurs des paramètres d'électrolyse sont présentés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** La composition des bains et les conditions expérimentales.

<i>Les paramètres constants</i>	<i>Valeurs</i>	<i>Les paramètres variables</i>	<i>Valeurs</i>
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mol/l	0.01 M	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O, mol/l	0.01, 0.08, 0.15 M
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mol/l	0.1 M		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mol/l	0.1 M	Différence de potentiel, <i>P</i> (V)	0.6, 0.8 et 1.0
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , mol/l	0.3 M		
Température, T(°C)	25± 2	Temps de déposition, <i>t</i> (min)	10, 15 et 20
pH	3.5-3.7		

### III.1.3. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est un récipient contenant le bain électrolytique dont les compositions sont données dans le tableau III.2 où sont immergées les différentes électrodes. Pour qu'une réaction puisse avoir lieu, il est nécessaire d'utiliser deux électrodes: l'électrode de travail (Cathode), qui définit l'interface où siège la réaction étudiée et une contre-électrode (Anode) qui permet à un courant ionique de s'établir en fournissant les électrons nécessaires à l'équilibre des réactions chimiques. Pour l'étude des processus électrochimiques, on a introduit une troisième électrode, par laquelle ne passe aucun courant, qui fournit un potentiel de référence.

### III.1.4. Electrodes

#### III.1.4.1. Electrode de travail

Pour réaliser le processus d'électrodéposition des dépôts Co-Ag, nous avons utilisé une électrode de travail (cathode) en cuivre sous forme de plaques rectangulaires (0.5 × 3 cm) dont la

surface active est de  $1,5 \text{ cm}^2$  à l'interface de laquelle se produisent les réactions électrochimiques. Sa nature chimique et son état de surface conditionnent ces réactions interfaciales. Avant chaque manipulation, les électrodes de travail doivent subir des traitements préliminaires indispensables.

#### III.1.4.2. Contre électrode

La contre électrode (ou électrode auxiliaire ou anode) assure le passage du courant électrique dans la cellule électrochimique et permet sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone. Elle possède généralement une large surface par rapport à l'électrode de travail afin de faciliter le passage du courant électrique engendré par les réactions qui ont lieu à la cathode. Elle est maintenue parallèlement à l'électrode de travail pour assurer une répartition, aussi homogène que possible des lignes de courant, ce qui favorise l'obtention de dépôts plus ou moins uniformes.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de contre électrodes, l'une est un fil de platine de 1mm de diamètre pour l'étude de la cinétique électrochimique et l'autre est une tige en graphite utilisée pour l'électrodéposition des dépôts Co-Ag.

#### III.1.4.3. Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode impolarisable (à potentiel fixe) ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Les électrodes de référence se différencient principalement par la nature de l'élément de référence. Celles qui sont couramment utilisées dans les solutions aqueuses, sont :

- L'électrode au calomel saturée (ECS) :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$
- L'électrode au chlorure d'argent saturée :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ ,  $E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})} = 199 \text{ mV}$ .

Dans notre étude, toutes les valeurs de potentiels sont calculées par rapport à l'électrode au chlorure d'argent saturée (Ag/AgCl) et seules leurs valeurs seront mentionnées.

L'électrode (Ag/AgCl) utilisée est toujours placée dans un capillaire (allonge) contenant une solution de KCl saturée et située à proximité de l'électrode de travail afin de minimiser la chute ohmique (résistance de l'électrolyte) entre ces deux électrodes. De plus, l'utilisation d'un tel dispositif permet d'éviter une contamination indésirable par les ions chlorures du compartiment dans lequel est polarisée l'électrode de travail.

#### III.1.4.4. Préparation des substrats

La qualité d'un dépôt électrochimique est, dans un premier temps, conditionnée par la qualité du substrat. En effet, pour obtenir une couche possédant une faible rugosité de surface, il est nécessaire que le substrat soit le plus plan possible et le plus propre possible.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail subit régulièrement un polissage mécanique, cette opération consiste à éroder la surface successivement avec des papiers sablés de particules abrasives en carbure de silicium (SiC), de granulométries décroissantes (800, 2000, 2400) puis décapée chimiquement avec de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué (50%) pendant 1 min. Enfin, le substrat est dégraissé dans un bain d'acétone suivi d'un rinçage à l'eau distillée et soigneusement séché au papier absorbant et conservé à l'abri de l'air. Egalement, après chaque utilisation, la surface de la tige en graphite utilisée comme anode est soigneusement traitée (polissage, nettoyage à l'acétone, et rinçage à l'eau distillée).

#### III.1.5. Dispositifs expérimentaux

Deux montages expérimentaux ont été utilisés, un montage à deux électrodes pour l'élaboration électrochimique des dépôts Co-Ag et un autre à trois électrodes pour l'étude de la cinétique électrochimique.

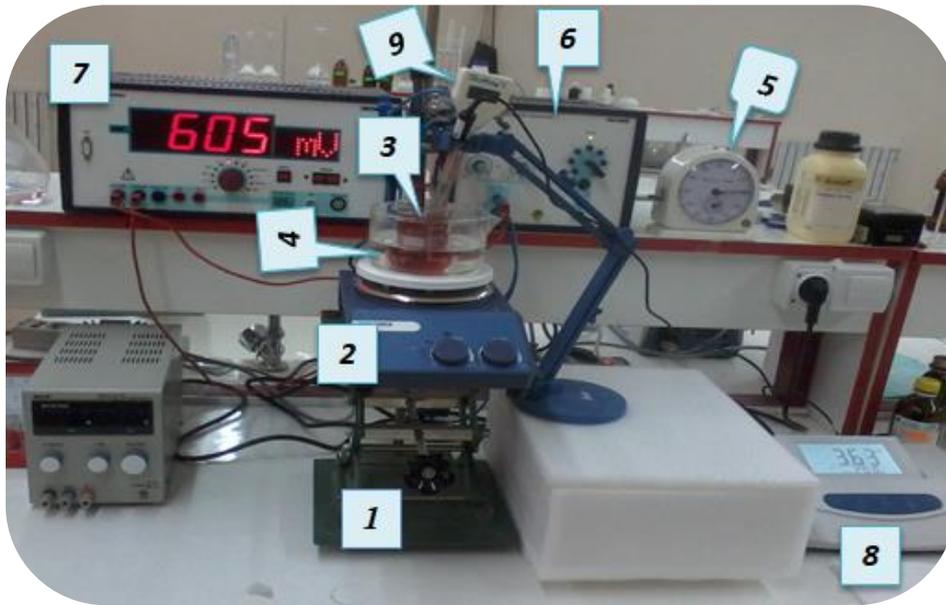
##### III.1.5.1. Montage expérimental pour l'élaboration des dépôts Co-Ag

L'électrodéposition des dépôts Co-Ag a été réalisée dans une cellule électrochimique conventionnelle à deux électrodes (cathode et anode) qui consiste à appliquer une différence de potentiel constante entre ces deux dernières en utilisant un générateur de tension [*Dharmadasa et al 2006, Bouraiou et al 2011*]. Un tel système simplifié, permet de simuler les conditions dans des situations industrielles pratiques. L'élaboration est effectuée sous agitation magnétique afin d'éviter l'épuisement de l'espèce électroactive sur l'électrode. Le dispositif expérimental utilisé (figure III.1) comprend :

- Un support mobile, utilisé pour l'ajustement de la surface immergée (1);
- Une plaque chauffante avec un agitateur magnétique (2);
- Un compartiment en verre contenant l'électrolyte étudié, dans lequel est immergé le substrat en cuivre branché au pôle négatif et une tige en graphite branchée au pôle positif du générateur (3);
- Un bain marie à température contrôlée (4);
- Un chronomètre utilisé pour mesurer le temps de déposition (5);

- Un générateur de tension (6), connecté à un multimètre (7) ;
- Un PH-mètre (8) et un thermomètre (9) permettant de mesurer, respectivement, les valeurs du pH et de la température de l'électrolyte à chaque instant.

Un système de fixation a été utilisé pour contrôler la distance entre l'électrode de travail et la contre-électrode fixée à 1,2 cm.



**Figure III.1 :** *Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des dépôts Co-Ag (Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)).*

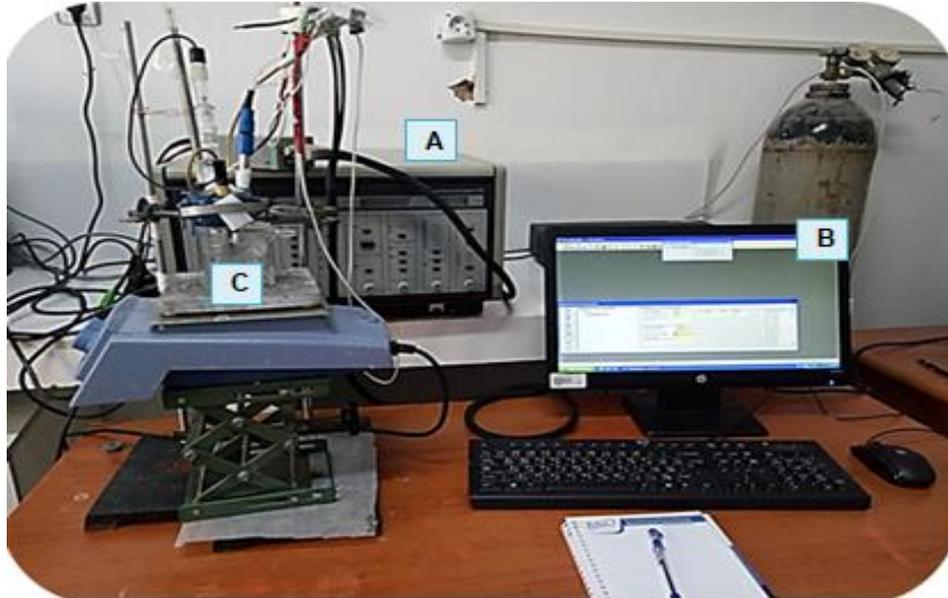
### **III.1.5.2. Montage expérimental pour l'étude de la cinétique électrochimique**

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude thermodynamique et la cinétique des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du processus d'électrodéposition du système Co-Ag est représenté sur la figure (III. 2). Il s'agit d'un montage typique à trois électrodes contrôlé par un potentiostat/galvanostat.

Ce montage comporte un potentiostat/galvanostat (modèle 273A, EG&G Princeton Applied Research) permettant d'imposer selon la fonction qui lui est assignée, une intensité (mode galvanostatique) ou un potentiel (mode potentiostatique).

La cellule d'électrolyse utilisée est en verre pyrex à double paroi, d'une capacité de 75 ml, munie d'un couvercle à cinq orifices dont trois permettent le passage des électrodes. Les deux autres sont réservés à l'entrée et à la sortie de gaz inerte (azote ou argon) permettant de travailler en milieu désaéré.

Les électrodes de travail (Cu), de référence (Ag/AgCl) avec une allonge et la contre électrode (Pt) sont connectées au Potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre. Le tout est piloté par un micro-ordinateur grâce au logiciel d'application «Power Suite ». Ce logiciel assure l'acquisition des données selon la méthode de déposition choisie (la voltampérométrie cyclique ou la chrono-ampérométrie).



**Figure III.2 :** *Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la cinétique électrochimique, A:potentiostat-galvanostat, B : PC pilote, C : cellule électrochimique*

### III.2. Méthode de planification des expériences

Le procédé d'électrodéposition est complexe et implique le contrôle d'un grand nombre de paramètres chimiques et opérationnels tels que la composition de l'électrolyte, la valeur du pH, la température, les additifs, le potentiel appliqué, la densité de courant et le temps de dépôt.

L'application de la méthodologie des plans d'expériences est une approche expérimentale appropriée pour optimiser la performance d'un tel processus. En effet, cette stratégie se distingue par une réduction importante du nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. Elle permet aussi d'estimer, non seulement, les effets principaux des facteurs de contrôle, mais également certaines de leurs interactions [Senna 2012].

Selon la démarche méthodologique d'un plan d'expérience détaillée dans le chapitre II, l'objectif principal visé par la présente étude est l'optimisation des paramètres du procédé d'électrodéposition des dépôts Co-Ag. La performance de ce procédé a été évaluée par deux

fonctions objectives (deux réponses) qui sont la micro-dureté Vickers,  $HV$ , et la rugosité de surface,  $Ra$ , (la moyenne arithmétique).

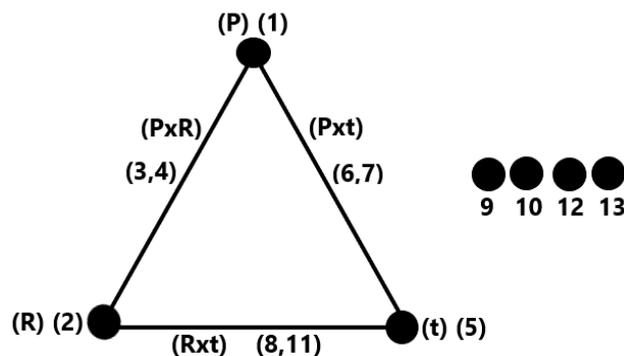
L'étude porte sur l'effet des trois paramètres d'entrée: le potentiel appliqué ( $P$ ), le rapport molaire  $[Co^{2+}] / [Ag^{+}]$  ( $R$ ) et le temps de déposition ( $t$ ) ainsi que leurs interactions. Les paramètres à étudier et l'attribution de leurs niveaux respectifs sont indiqués dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Paramètres du processus d'électrodéposition et leurs niveaux

Niveau	Potentiel de dépôt, $P$ (V)	Rapport molaire, $R$	Temps de dépôt, $t$ (min)
1 (bas)	0,6	1	10
2 (moyen)	0,8	8	15
3 (haut)	1,0	15	20

La stratégie de recherche expérimentale consiste à déterminer tout d'abord le nombre d'essais nécessaires. Ce nombre prend en considération le nombre de facteurs, leurs niveaux et les interactions considérées. La notion de degré de liberté (ddl) permet de déterminer laquelle des tables orthogonales de Taguchi est à choisir pour le plan étudié. Ainsi, le degré de liberté du plan étudié est égal à 18 ddl (voir section II.5.3.1) [Beauchamp 2005, Sabre 2007] et la table orthogonale à choisir est  $L_{27}(3^{13})$  avec 26 degrés de liberté, c'est-à-dire 27 essais correspondant au nombre de combinaisons des paramètres (Tableau III.4).

Selon le graphe linéaire associé à la table  $L_{27}(3^{13})$  représenté sur la figure III.3, les facteurs  $P$ ,  $R$  et  $t$  sont attribués aux colonnes 1, 2 et 5, les six autres colonnes (3, 4, 6, 7, 8, 11) sont affectées aux interactions binaires des facteurs, tandis que les colonnes restantes, elles sont réservées aux termes d'erreur comme indiqué dans le tableau III.4 [Ross 1988].



**Figure III.3 :** Graphe linéaire utilisé associé à la table  $L_{27}(3^{13})$

Ainsi, la table  $L_{27}(3^{13})$  constitue la matrice d'expériences (essais) à effectuer pour les plans d'optimisation étudiés. En effet, deux types d'optimisation « mono et multi-objective » ont été effectués. L'optimisation mono-objective, basée sur deux approches différentes : (i) la méthode de Taguchi en utilisant des modèles linéaires avec interactions et (ii) la méthodologie de surface de réponse (MSR) en utilisant des modèles quadratiques. L'optimisation multi-objective, basée sur la MSR en utilisant la fonction de désirabilité (FD) afin d'optimiser simultanément les deux réponses objectives, ( $HV$ ) et ( $Ra$ ) des dépôts.

**Tableau III. 4 :** Table orthogonale de Taguchi  $L_{27}(3^{13})$  avec facteurs de conception et interactions [Ross 1988]

$L_{27}(3^{13})$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	$P$	$R$	$P \times R$	$P \times R$	$t$	$P \times t$	$P \times t$	$R \times t$	-	-	$R \times t$	-	-
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2

La figure III.4 illustre la procédure expérimentale et les instruments utilisés pour la mesure de ( $HV$ ) et ( $Ra$ ) ainsi que la démarche méthodologique des plans d'expériences adoptée pour analyser les résultats expérimentaux et établir les relations qui existent entre les réponses mesurables ( $HV$  et  $Ra$ ) et les facteurs contrôlables ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ).

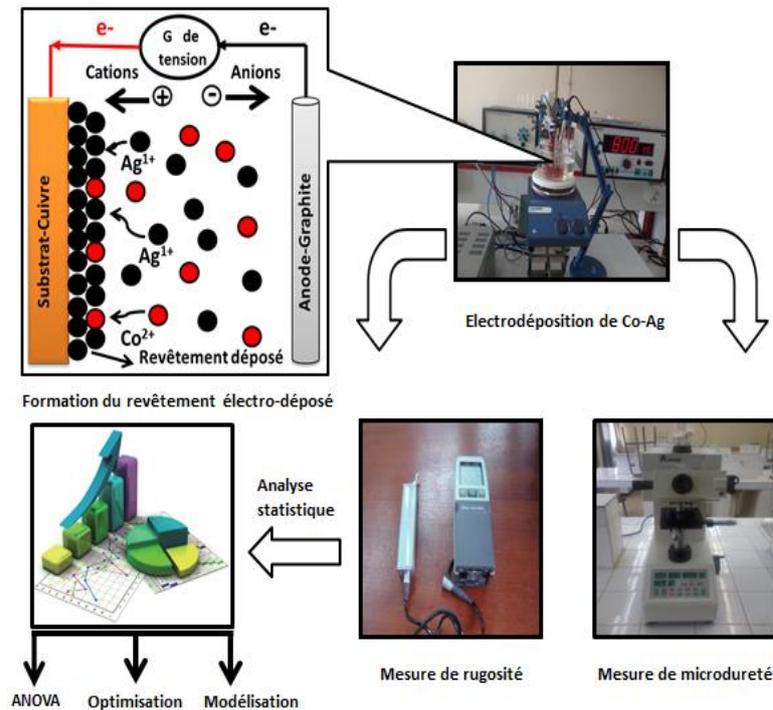


Figure III.4 : Procédure expérimentale

### III.3. Techniques de caractérisation

#### III.3.1. Caractérisation électrochimique des couches

Nous allons, au cours de cette section, présenter un certain nombre de techniques d'analyse électrochimiques. Elles peuvent être utilisées pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition du système Co-Ag. Les méthodes utilisées dans notre travail sont la voltampérométrie cyclique (VC) et la chronoampérométrie (CA). Ces deux techniques ont été effectuées au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) du département de génie des procédés de l'université 08 Mai 1945 de Guelma.

##### III.3.1.1. Voltampérométrie cyclique

L'analyse voltampérométrique est une méthode potentiodynamique dont le principe consiste à imposer à l'électrode de travail, un balayage linéaire aller-retour en potentiels  $E(t)$  et à mesurer l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques [Girault 2007].

Les paramètres caractéristiques d'une expérience voltammétrique sont :

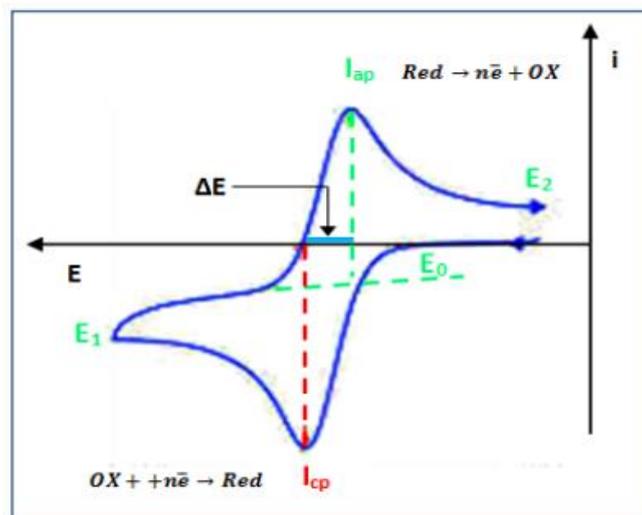
- La vitesse de balayage en potentiel  $V_b$  (mV/s).

- Le potentiel initial ( $E_0$ ) qui est le plus souvent le potentiel de circuit ouvert ou d'équilibre de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte.
- Le potentiel d'inversion ( $E_1$ ) du sens de balayage, imposé par l'expérimentateur.
- Le potentiel final ( $E_2$ ) qui peut être égal au potentiel d'abandon ou supérieur à celui-ci.

Cette variation de potentiel conduit à une modification du courant suite aux réactions d'oxydation et de réduction des espèces électro-actives à l'interface métal/électrolyte. Les courbes de polarisation  $I = f(E)$  représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode ainsi obtenues sont appelées voltampérogrammes cycliques (Figure III. 5), leur allure générale est régie par la réversibilité de la réaction des électrodes [Boudinar 2015].

L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle permet d'apporter des informations quantitatives concernant la thermodynamique des processus redox, la cinétique des réactions hétérogènes de transfert d'électrons (réversibilité des réactions et leur rapidité) et les réactions chimiques couplées identifiant les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires.

Les voltampérogrammes obtenus au cours de cette étude ont été enregistrés à partir d'électrolytes mixte chlorure-sulfate avec différents rapports molaires  $[Co^{+2}] / [Ag^+]$  ( $R = 1: 1, 8: 1$  et  $15: 1$ ), en l'absence de toute convection (électrode de travail immobile et électrolyte non agitée), dans un domaine de potentiel compris entre  $-1,200$  V et  $+ 0,500$  V, avec une vitesse de balayage  $V_b = 10$  mV / s.

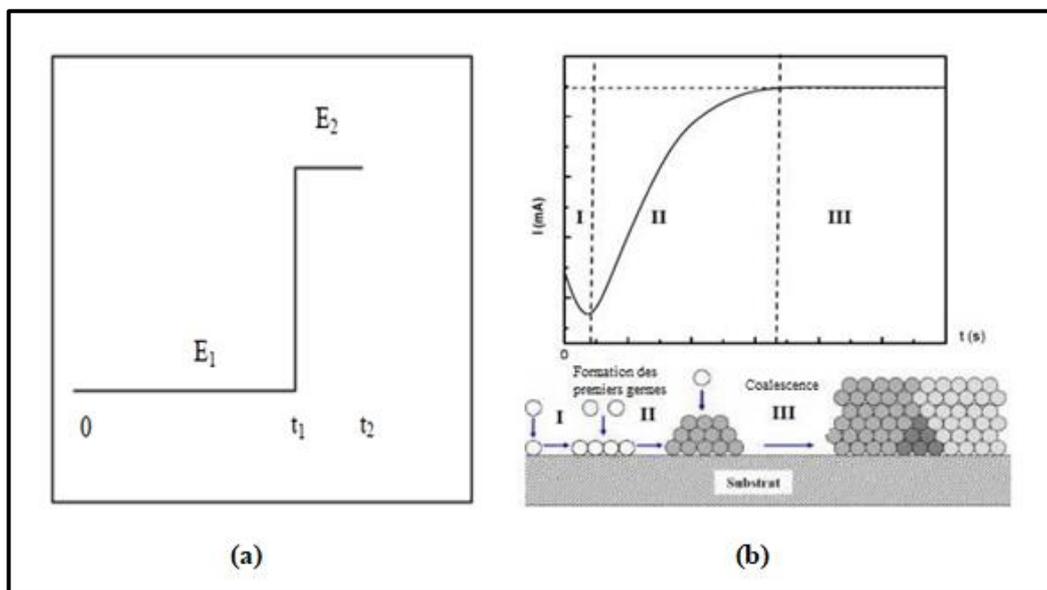


**Figure III. 5 :** Allure d'un voltampérogramme cyclique présentant les données caractéristiques [Boudinar 2015].

### III.3.1.2. La chrono-ampérométrie

La chrono-ampérométrie est une technique de mesure électrochimique transitoire, son principe consiste à appliquer un saut de potentiel entre deux valeurs  $E_1$  et  $E_2$  et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps (figure III. 6 (a)). Le potentiel de l'électrode est initialement fixé à une valeur  $E_1$  où le courant faradique est pratiquement nul (aucune réaction ne se déroule à la surface de l'électrode). A l'instant  $t_1$  le potentiel est brusquement porté à une valeur  $E_2$  où la réaction électrochimique a eu lieu. On enregistre la courbe du courant  $i$  en fonction de la durée  $\Delta t = t_2 - t_1$ . La figure III.6 (b) représente l'enregistrement du courant généré pendant un processus de dépôt à un potentiel fixe pendant un temps  $t$ . Trois zones se distinguent [Millazzo 1969] :

- *Région (I)* : elle correspond à la charge de la double couche électrique ainsi qu'à la formation des premiers germes.
- *Région (II)* : représentant la croissance des premiers germes de dépôt et leur recouvrement.
- *Région (III)* : cette zone correspond au courant limite imposé par la diffusion des ions à travers la solution (le courant est exprimé par l'équation de Cottrell de façon indépendante du potentiel imposé).



**Figure III. 6 :** Principe de la chrono-ampérométrie : (a) saut de potentiel appliqué, (b) Réponse en courant correspondante (réponse chrono-ampérométrique) [Meudre 2015]

Par ailleurs, cette technique présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle qui est la formation d'un dépôt métallique. En effet, elle nous

permet de mettre en évidence les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline lors des premiers stades de la formation d'un dépôt. Ainsi, l'analyse du courant de transition des premiers temps du dépôt est un outil important pour déterminer :

- Le type de la nucléation des germes (instantanée ou progressive),
- La nature de la croissance des germes : bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D),
- Le contrôle cinétique (transfert de charge ou de masse),
- Les paramètres cinétiques (vitesse de nucléation, coefficient de diffusion, taux de recouvrement des centres de croissance, ...).

### **III.3.2. Caractérisations morphologique et structurale des couches**

#### **III.3.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un échantillon étudié.

Le principe général du microscope électronique à balayage est basé sur le balayage ligne par ligne d'un faisceau d'électrons focalisés en un point précis de la surface d'un échantillon. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau électronique incident diffuse peu et constitue un volume d'interaction appelé poire de diffusion dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques résultant de l'interaction électron / matière sont recueillis par trois détecteurs spécifiques à chaque type d'émission : un détecteur à électrons secondaires, un détecteur à électrons rétrodiffusés et un détecteur des rayons X. Suivant le type de particules détectées, différentes images, dont les informations peuvent être complémentaires, sont fournies.

La morphologie des couches minces élaborées par électrodéposition a été suivie par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un appareil Quanta 650 FEG de FEI, du Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Boumerdès, Algérie.

#### **III.3.2.2. Spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX)**

Le microscope électronique à balayage utilisé dans cet étude est couplé à un système de microanalyse aux rayons X (MEB / EDX), ce qui permet de fournir en plus des images lumineuses, des informations quantitatives sur la composition chimique de la surface examinée des couches minces obtenues par électrodéposition.

En effet, lorsqu'un électron, provenant de l'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et les atomes du matériau analysé, est éjecté d'une couche interne d'un atome, ce dernier est dans un état excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie disponible par l'émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies X dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité.

### III.3.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X, DRX, est une technique non destructive utilisée pour identifier la structure cristalline d'un solide. Son principe est basé sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière. Ce phénomène génère des faisceaux diffractés dont les directions sont régies par la loi de Bragg (équation (III-2)) et dont les intensités dépendent de la position des atomes dans la maille cristalline.

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

Où :

- $d_{hkl}$  : la distance entre deux plans réticulaires (Å)
- $\theta$  : est la position angulaire des raies de diffraction (°),
- $n$  : nombre entier appelé ordre de la réflexion ;
- $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident (Å)

A chaque famille de plans (hkl) de l'échantillon correspond un pic de diffraction à l'angle  $\theta$ . La série de pics obtenus constitue ainsi un diffractogramme illustrant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Les positions de ces pics, leurs intensités, leurs largeurs et leurs formes fournissent des informations importantes concernant les propriétés structurales et microstructurales du matériau étudié.

En effet, la comparaison des positions des pics de diffraction expérimentales et leurs intensités avec celles des fiches JCPDS, permet l'identification de la nature et de la structure cristalline des phases présentes ainsi que leur paramètre de maille. Elle permet également d'obtenir des informations sur la texture et les contraintes résiduelles.

La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure (les micro-déformations et la taille des cristallites). En général, l'estimation de la taille moyenne des

crystallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense selon la relation classique de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III} - 3)$$

Où :

- $D$ : taille moyenne des cristallites (nm),
- $\beta$ : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg,
- 0,9 : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites,
- $\lambda$ : Longueur d'onde des rayons X,
- $\theta$  : angle de diffraction.

Les diagrammes de DRX des couches minces élaborées par électrodéposition en fonction du rapport molaire  $[\text{Co}^{+2}] / [\text{Ag}^+]$  dans l'électrolyte ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre *PANalytical: XPERT-PRO* du Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Boumerdès, Algérie. Les spectres de DRX ont été enregistrés avec une anticathode de cuivre en utilisant la radiation  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , dans le domaine angulaire  $2\theta = 30-85^\circ$  avec un pas de  $0,017^\circ$  et un temps de mesure de 81,4s par pas. Par ailleurs, le diffractogramme obtenu sur la couche mince élaborée sous les conditions optimales ( $P = 0,6 \text{ V}$ ;  $R = 15$  et  $t = 15\text{mn}$ ) a été enregistré sur un diffractomètre *Bruker D8* de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), France, le rayonnement  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a été sélectionné à l'aide d'un monochromateur. Le domaine angulaire étudié est :  $2\theta = 20$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de mesure de 46,5 s par pas.

### III.3.3. Caractérisations mécaniques des couches

Les mesures de la micro-dureté et de la rugosité de surface ont été effectuées au sein du Laboratoire de Mécanique et Structure (LMS) et le Laboratoire de Mécanique Appliquée des Nouveaux Matériaux (LMANM) du département de Génie Mécanique de l'université 08 Mai 1945 de Guelma.

#### III.3.3.1. Technique de mesure de la micro-dureté

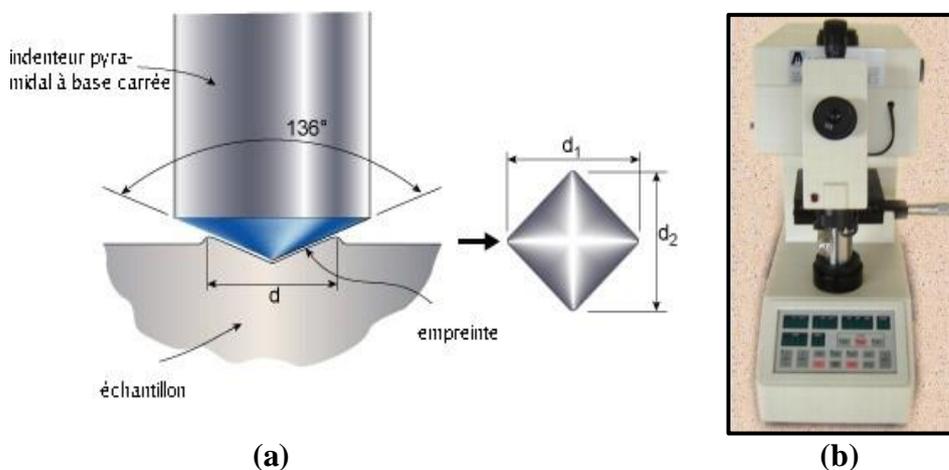
La dureté est définie comme la résistance qui oppose un matériau à sa pénétration par un autre corps plus dur que lui. Elle est mesurée grâce à l'empreinte que laisse un pénétrateur, dans le matériau étudié, sous une charge présélectionnée et pendant une durée d'action déterminée.

Les propriétés mécaniques des dépôts Co-Ag élaborés ont été déterminées par la mesure de la micro-dureté à l'aide d'un micro-duromètre Vickers de marque *AFFRI*, modèle *DM2-D390* (fig. III.7 (b)). Le principe de cette technique consiste à appliquer un indenteur (type Vickers) en diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée, d'angle au sommet  $136^\circ$  qui s'enfonce dans le matériau à tester sous une charge de 200 g appliquée pendant 15 secondes et guidée par un microscope optique intégré à des augmentations de 100X et 400X. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle ( $d$ ) persiste (fig. III.7 (a)). La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte ( $d$ ) et à la charge appliquée ( $P$ ) par la relation suivante [Cheng 1998]:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (III - 4)$$

Avec :  $P$  en kgf,  $d$  en  $\mu\text{m}$

Pour chaque échantillon, la valeur de la micro-dureté correspondante représente la moyenne de cinq empreintes réparties sur différents grains.

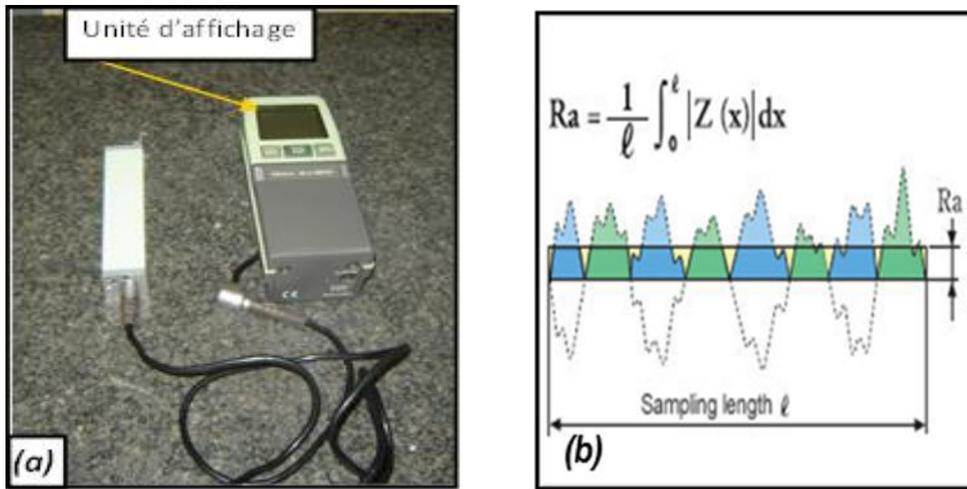


**Figure III.7 :** Principe de la mesure de la microdureté Vickers : (a) indenteur type Vickers et son empreinte, (b) microduromètre Vickers.

### III.3.3.2. Technique de mesure de la rugosité

Les mesures du critère de rugosité de surface  $R_a$  (la moyenne arithmétique) de tous les dépôts obtenus ont été réalisées à l'aide d'un rugosimètre (2D) SurfTest 201 de marque Mitutoyo (figure III.8 a) dont la précision est de  $0.1\mu\text{m}$ . Ce dernier est constitué d'une pointe en diamant (palpeur) avec un rayon de pointe de  $5\mu\text{m}$  se déplaçant linéairement sur la surface mesurée. La

longueur de palpage est de 4 mm. Trois mesures ont été faites par échantillon et leurs moyennes ont été rapportées comme les valeurs de la rugosité des dépôts.



**Figure III.8 :** (a) Rugosimètre 2D (Surftest 201, Mitutoyo), (b) schéma du profil de la rugosité d'une surface.

#### III.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des conditions expérimentales employées pour l'élaboration des couches minces Co-Ag par électrodéposition. La planification des expériences et les conditions d'électrodéposition (différents paramètres et leur domaine d'étude ainsi que la caractéristique de qualité à optimiser) ont été également illustrées. En outre, de nombreuses techniques de caractérisation ont été employées (DRX, MEB/EDX, CV, CA), pour déterminer la structure cristalline, la morphologie, la composition chimique et le comportement électrochimique des couches élaborées. Des mesures de micro-dureté et de rugosité ont été également effectuées.

---

# CHAPITRE

## IV

---

### ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET CARACTERISATIONS DES DEPOTS Co-Ag

---

*Nous présenterons dans la première partie de ce chapitre l'analyse électrochimique pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du processus d'électrodéposition du système Co-Ag. En utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie (CA), différents voltampérogrammes et courbes chronoampérometriques ont été obtenus. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation de nos dépôts. La structure cristallographique, la morphologie et la composition chimique des dépôts ont été déterminées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie d'émission X dispersive en énergie (EDX).*

---

## IV.1. Etude électrochimique du procédé d'électrodéposition

Les caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique à l'interface électrode/électrolyte se font connaître par la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué, voltampérométrie, ou par la variation du courant en fonction du temps, chronoampérométrie, aux bornes d'une cellule d'électrolyse.

### IV.1.1. Étude par voltampérométrie cyclique (CV)

#### IV.1.1.1. Etude de la cinétique d'électrodéposition de Co-Ag

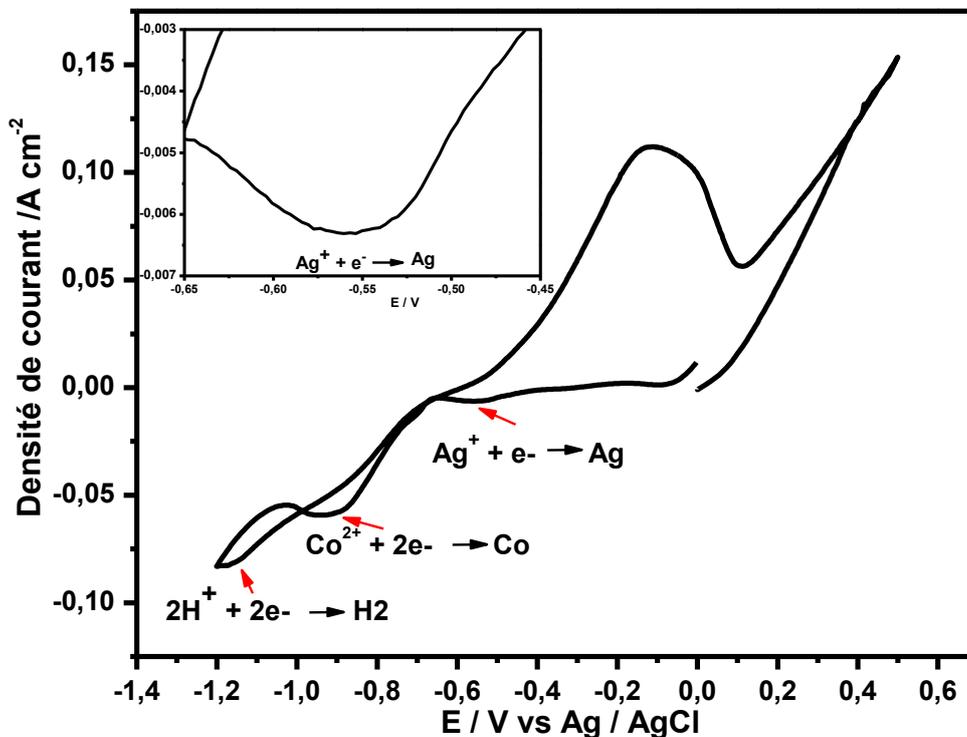
Afin d'analyser le comportement électrochimique de la solution sur l'électrode en Cu, le voltampérogramme correspondant à la réaction d'oxydoréduction des couples  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ , illustré à la figure IV.1, a été réalisé dans un régime de diffusion pur, en l'absence de toute convection (électrode fixe et solution non agitée) à partir d'un bain mixte dont la composition chimique est présentée dans le tableau IV.1. La vitesse de balayage est de 10 mV/s dans le domaine des potentiels compris entre -1.2V/Ag/AgCl et 0.5V/Ag/AgCl. La courbe  $I = f(E)$  représente les variations de la densité du courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode en Cu.

**Tableau IV.1:** Composition chimique du bain électrolytique

Constituants	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_3\text{BO}_3$
Concentration	0.01 M	0.15 M	0.1 M	0.1 M	0.3 M

Il est remarqué que l'allure du voltampérogramme obtenu est similaire à celle généralement rapportée dans la littérature [*Gomez et al. 2008, Garcia-Torres et al. 2011, Nineva et al. 2011*]. En partant du potentiel de repos à 0 V/Ag/AgCl, on peut noter l'apparition d'un palier de courant faible centré autour de la valeur -0.55V/Ag/AgCl, caractéristique de la réduction des ions d'argent sur l'électrode en cuivre. La faible intensité de ce pic est directement liée à la faible concentration de cet élément dans le bain électrolytique. À mesure que le balayage cathodique se rapproche des potentiels plus négatifs, le courant cathodique augmente à nouveau une fois que la nucléation du Co a été initiée pour atteindre son maximum à un potentiel de l'ordre de - 0,92 V/Ag/AgCl. Après ce pic, une augmentation significative du courant cathodique a été observée qui peut être associée à la réduction des protons.

Lors du balayage retour, un pic situé à  $-0,11$  V/Ag/AgCl apparaît dans la partie anodique correspondant à la dissolution des couches Co-Ag précédemment déposées pendant le balayage aller. Une autre augmentation du courant anodique est observée à partir du potentiel  $0,11$  V/Ag/AgCl qui peut être due à l'oxydation du substrat en cuivre [Grujicic 2002]. L'oxydation du Cu montre une branche anodique continue et non pas un pic, ceci montre que le Cu utilisé est un métal massif. Il est également remarqué la présence d'un croisement des branches cathodique et anodique à un potentiel de l'ordre de  $-0,77$  V/Ag/AgCl. La présence d'une telle boucle de nucléation typique est une caractéristique de nouveaux processus de nucléation et de croissance qui ont eu lieu sur la première couche d'Ag électro-déposée [Gomez et al. 2007 (a), Garcia-Torres et al. 2008].



**Figure IV.1 :** Voltampérométrie d'oxydoréduction du Co-Ag pour un rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^{1+}]$  15:1 et une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Sachant que les espèces électroactives présentes dans le bain étudié sont  $Ag^+$  et  $Co^{2+}$ , les réactions principales susceptibles de se produire lors de l'électrodéposition des couches Co-Ag et qui ont été identifiées à l'aide du voltampérométrie présenté à la figure IV.1 sont les suivantes:

L'argent se dépose selon la réaction:



Le cobalt se dépose suivant la réaction:



En phase aqueuse acide, le processus d'électrodéposition des métaux est souvent accompagné de la réaction de dégagement d'hydrogène, qui est inévitable selon le diagramme de Pourbaix, et qui prend place selon la réaction globale suivante:



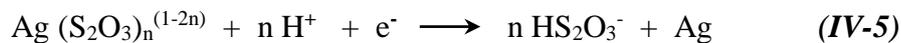
Cette réaction s'effectue en plusieurs étapes parmi lesquelles figure la formation des atomes d'hydrogène adsorbé ( $\text{H}_{\text{ads}}$ ):



Les atomes d'hydrogène adsorbés,  $\text{H}_{\text{ads}}$ , peuvent bloquer les sites actifs à la surface de l'électrode, autrement occupés par les espèces électroactives ( $\text{Ag}^+$  et/ou  $\text{Co}^{2+}$ ). La réaction de dégagement d'hydrogène (IV-3) tend à la fois à diminuer le rendement cathodique et à augmenter le pH à l'interface électrode/solution, pouvant engendrer ainsi la précipitation d'hydroxydes métalliques, la fragilisation du revêtement par la formation de piqûres et le changement de ses propriétés mécaniques [Watanabe 2004].

En raison du fort pouvoir complexant des thiosulfates, l'ion  $\text{Ag}^+$  peut se trouver complexé sous de multiples formes. La majeure partie de l'argent se trouve sous la forme argento-thiosulfate ( $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ ), suivi du bi-argento-thiosulfate ( $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ) avec des constantes de stabilité approximatives,  $\log K=8.82$  et  $13.5$  respectivement. Par ailleurs, l'argent libre en solution est pratiquement négligeable [Garcia-Torres et al. 2010 (b)].

La réduction des complexes d'argent est exprimée par la réaction globale suivante:

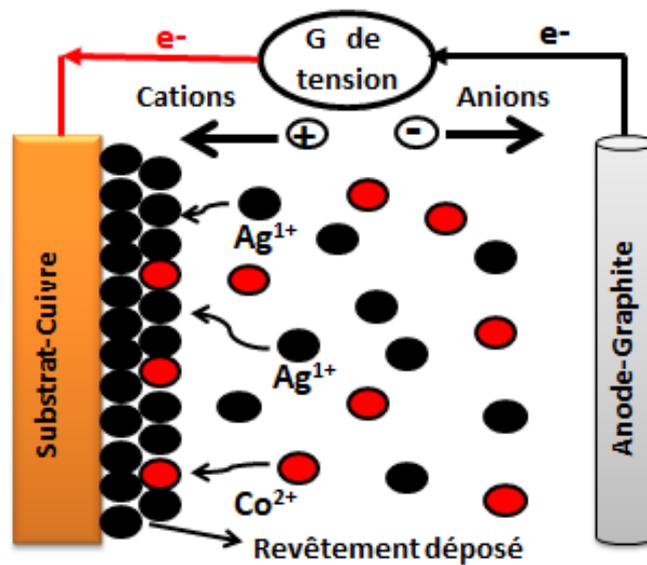


Le mécanisme de réduction des complexes argento-thiosulfates est donné par les équations suivantes où la déposition de Ag est contrôlée par la diffusion externe des ions argento-thiosulfates [Hubin et al. 1985]:



Avec:

$\text{L} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $n = 1, 2$  ou  $3$ .



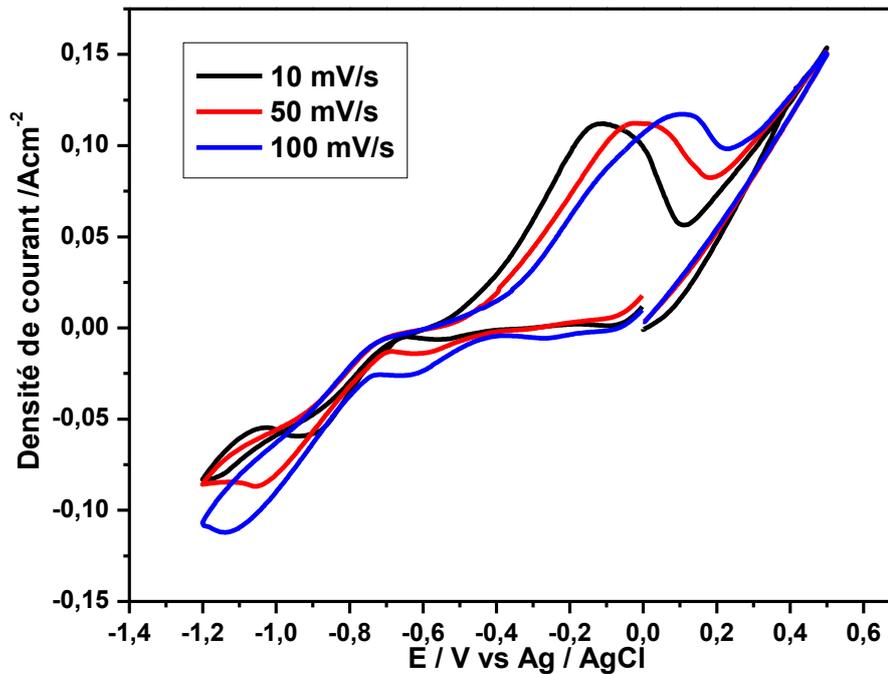
**Figure IV.2 :** Schéma illustratif du procédé de la formation du revêtement Co-Ag

#### IV.1.1.2. Etude de l'influence de la vitesse de balayage

La voltampérométrie cyclique nous a permis de faire une analyse cinétique de la réaction principale de déposition. En outre, la variation de la vitesse de balayage permet aussi l'étude de la nature de cette réaction et ses limitations cinétiques (transfert électronique, transport de matière). En effet, l'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(V^{1/2})$  et  $E_p = f(\log(V))$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode.

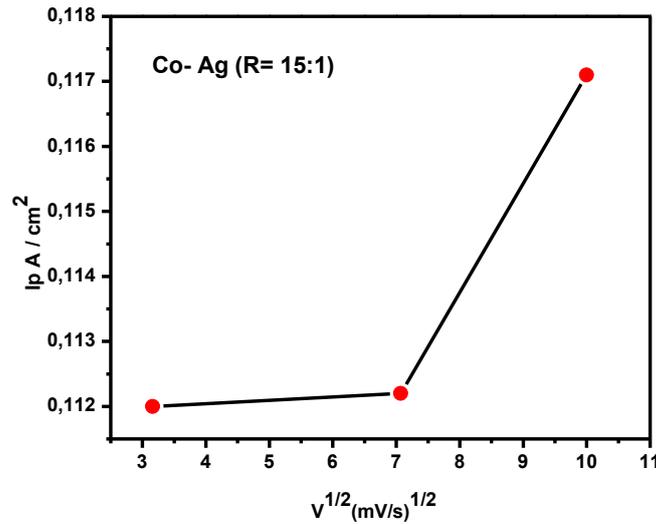
La figure IV.3 illustre les voltampérogrammes obtenus à partir de la solution électrolytique en appliquant différentes vitesses de balayage: 10, 50 et 100  $mVs^{-1}$ . Il est remarqué que quelle que soit la valeur de la vitesse de balayage utilisée, les voltampérogrammes obtenus présentent la même allure. En revanche, on observe une augmentation de l'intensité du courant des pics de réduction et d'oxydation. De plus, quand on passe des faibles vitesses vers les fortes vitesses de balayage, un décalage du potentiel des pics cathodiques vers les valeurs négatives (de -0.55 à -0.65 V/Ag/AgCl pour l'Ag et de -0.92 à -1.14 V/Ag/AgCl pour le Co) et un décalage du potentiel du pic anodique vers les valeurs positives (de -0.11 à 0.12 V/Ag/AgCl) sont observés. Un tel décalage est généralement associé à des réactions électrochimiques quasi réversibles (système semi-rapide) [Sandnes et al. 2007, Boudinar 2015]. Par ailleurs, il est

intéressant de remarquer également à partir de la figure IV.3 que la boucle de nucléation tend à se former seulement pour les faibles vitesses de balayage ( $V_b = 10$  mV/s). Ceci suggère que pour mettre en évidence les phénomènes de nucléation par la voltamétrie cyclique, un balayage de potentiel à faibles vitesses est recommandé.



**Figure IV.3 :** Voltampérogrammes d'oxydoréduction du Co-Ag en fonction de la vitesse de balayage pour un rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+] = 15:1$ .

Dans le but de déterminer le type du mécanisme intervenant dans le processus de l'électrodéposition des couches Co-Ag, un tracé de la densité du courant du pic anodique ( $I_p$ ) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage ( $V$ ) déterminée à partir des voltampérogrammes montrés ci-dessus est représenté sur la figure IV.4. L'analyse de ce tracé montre que la variation est non linéaire et la courbe obtenue est de concavité tournée vers l'axe des courants ce qui vérifie clairement que le processus d'électrodéposition à l'électrode est caractérisé par une étape de limitation par transfert de charge accompagnée d'une adsorption [Bouzidi 2012, Guettari 2012].



**Figure IV.4:** Variation des courants des pics anodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

#### IV.1.1.3. Etude de l'influence du rapport molaire $[Co^{2+}]/[Ag^+]$

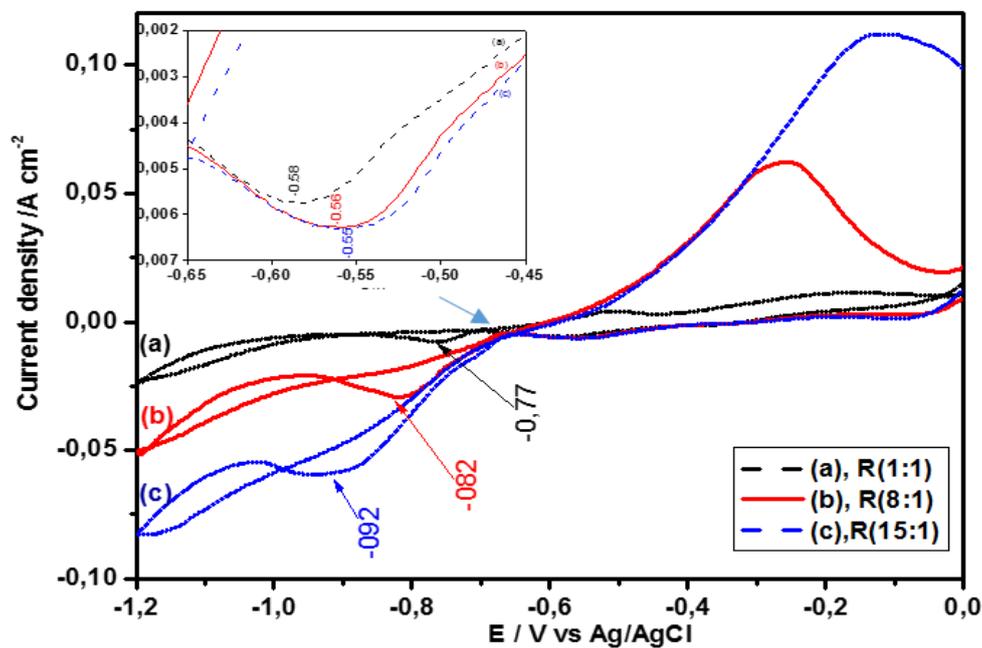
Pour mettre en évidence l'effet du rapport molaire des concentrations des ions du Co et de l'Ag ( $[Co^{2+}]/[Ag^+]$ ) sur la cinétique d'électrodéposition de l'alliage Co-Ag, nous présentons sur la figure IV.5, une série de voltampérogrammes cycliques des électrodes de travail plongées dans trois électrolytes de compositions différentes regroupées dans le tableau IV.2:

**Tableau IV.2 :** Bains électrolytiques utilisés à différents rapports  $[Co^{2+}] / [Ag^+]$

$[Co^{2+}]/[Ag^+] = R$	1:1	8:1	15:1
$[Co^{2+}]$ , mol/l	0.01	0.08	0.15
$[Ag^+]$ , mol/l	0.01	0.01	0.01

Les courbes de polarisation ainsi obtenues montrent que des croisements des branches anodiques et cathodiques sont enregistrés pour les trois rapports ce qui est le trait distinctif des phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface du substrat [Gomez et al. 2007(a), Garcia-Torres et al. 2008]. Il est clair que lors de l'électrodéposition de l'alliage Co-Ag, la cinétique des réactions cathodiques et anodiques est fortement influencée par la composition des bains électrolytiques. En effet, l'augmentation de la

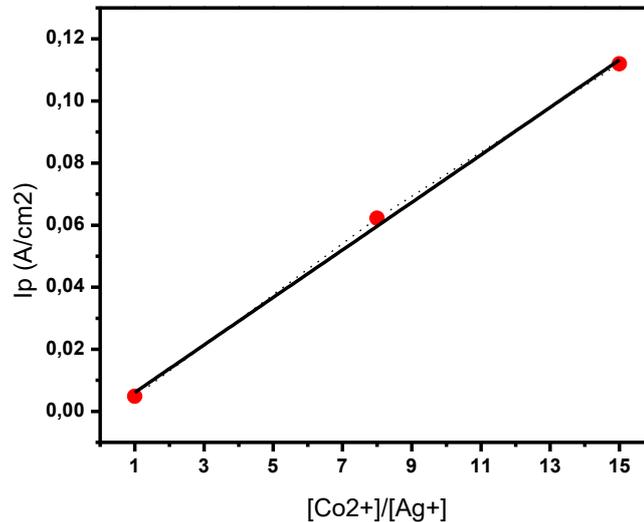
valeur du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  par addition des ions  $\text{Co}^{2+}$  et en maintenant la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  fixe dans le bain, provoque le déplacement des branches de réduction vers les potentiels les plus négatifs selon l'ordre de composition suivant: 1:1, 8:1 et 15:1. On note aussi que la densité des courants cathodique et anodique augmente au fur et à mesure que la concentration des ions  $\text{Co}^{2+}$  augmente dans le bain électrolytique mettant en évidence une augmentation du taux de dépôt des couches Co-Ag, c'est-à-dire que la cinétique de déposition est devenue plus rapide. Ce comportement est probablement dû à l'adsorption spécifique des anions inorganiques présents dans les bains tels que les anions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) dont la concentration augmente avec l'augmentation du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  (le dépôt est effectué à partir de solutions contenant du  $\text{CoCl}_2$ , où  $[\text{Cl}^-]$  est toujours le double de celui de  $[\text{Co}^{2+}]$ ). Une telle adsorption peut accélérer la réaction des électrodes par les effets de double couche. Ainsi, les anions chlorure modifient la structure de la double couche et influencent la surtension de transfert de charge par activation. Ces effets affectent non seulement le taux de déposition mais aussi peuvent influencer les phénomènes de la nucléation et de la croissance et donc la microstructure des revêtements [Winand 1994, Bard 2000]



**Figure IV.5 :** Voltampérogrammes réalisés à différents rapports  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ , avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

La figure IV.6 montre la variation de la densité du courant des pics en fonction du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ . Un comportement linéaire peut être observé indiquant que le

processus de déposition est fortement sensible à la concentration [Gomez et al. 2007(a)] et que la densité du courant du pic est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électro-active.



**Figure IV.6:** Variation des courants des pics anodiques en fonction du rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+]$ .

#### IV.1.2. Etude chronoampérométrie (CA)

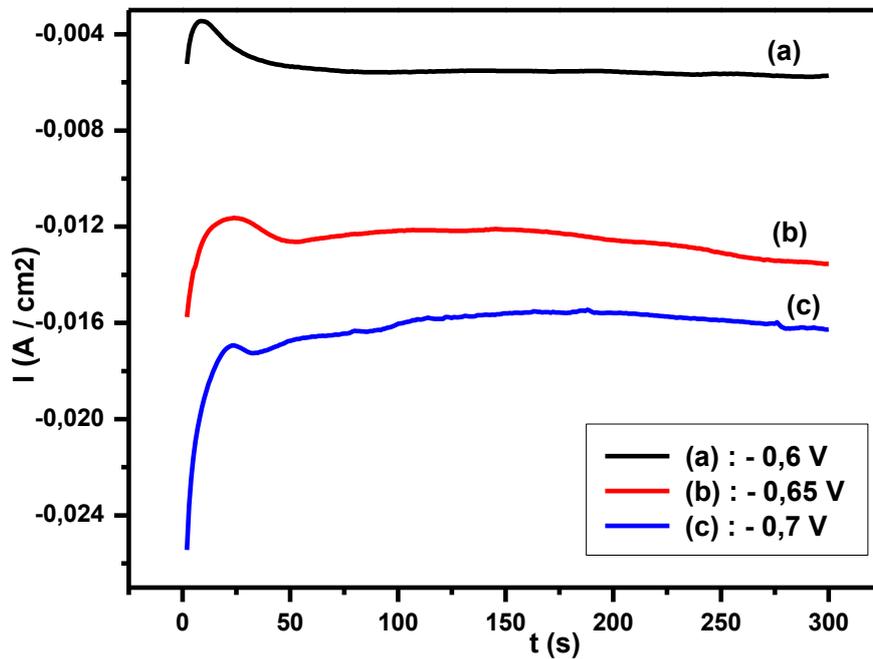
La chronoampérométrie est une technique qui fournit des informations très utiles sur les premiers instants de la déposition des couches minces sur le substrat. Le processus de nucléation des couches Co-Ag sur l'électrode en cuivre a été analysé par l'enregistrement des courbes transitoires courant-temps  $I = f(t)$  obtenues à différents potentiels appliqués (-0.6, - 0.65 et -0.7 V /Ag/AgCl) à l'électrode en Cu plongée dans un bain de rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+]=15:1$  pendant une durée de déposition de 300 s.

Toutes les courbes chronoampérométriques, regroupées dans la figure IV.7, montrent un comportement relativement similaire. Elles commencent par une augmentation rapide du courant correspondant à la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de nucléation. Ensuite, ce courant augmente sous l'effet de l'augmentation du nombre de germes et leur recouvrement jusqu'à atteindre un courant maximal,  $I_{max}$ , pendant un temps maximal  $t_{max}$ .

Pour des temps plus longs ( $t > t_{max}$ ), les courants enregistrés diminuent graduellement avec le temps et convergent vers un état pseudo-stationnaire, ce qui correspond au processus de

diffusion linéaire décrit par l'équation de Cottrell [Bard 2000, Messaoudi et al. 2013]. Cette étape caractérise la croissance des germes déjà formés sur le substrat durant la première étape sous contrôle diffusionnel.

Ces courbes montrent également que le processus de nucléation devient plus rapide lorsque les potentiels imposés sont de plus en plus cathodiques et la forme de ces transitoires est caractéristique d'un processus de nucléation avec une croissance tridimensionnelle (3D) des germes contrôlés par la diffusion des espèces électro-actives [Gomez et al. 1997].



**Figure IV.7:** Courbes transitoires courant-temps de la déposition des couches Co-Ag pour différents potentiels (-0.6, -0.65 et -0.7 V /Ag/AgCl).

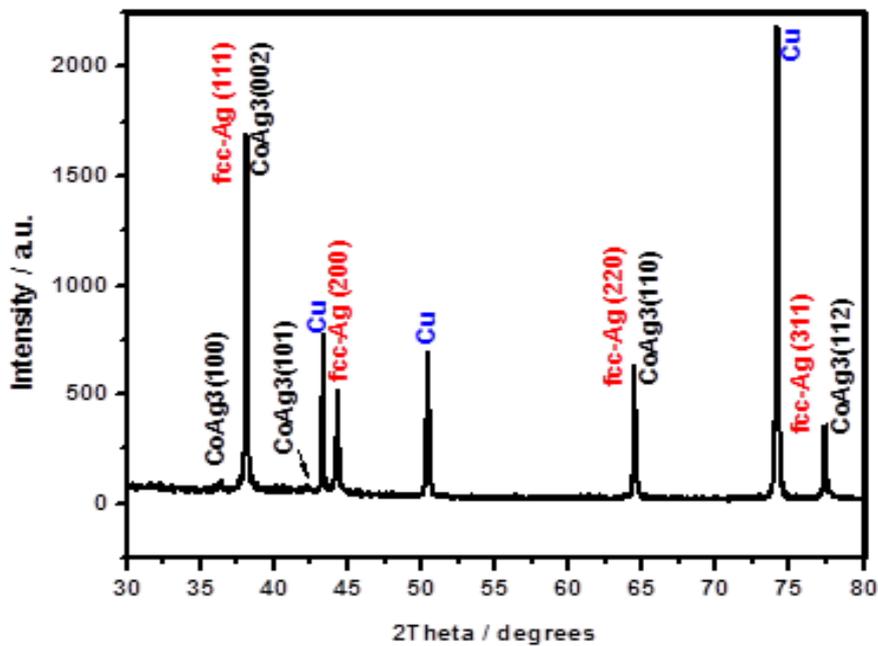
## IV.2. Caractérisations des revêtements Co-Ag

### IV.2.1. Etude structurale

Les diffractogrammes obtenus sur les couches minces Co-Ag préparées en utilisant différentes conditions d'élaboration sont représentés sur les figures IV.8 et IV.9.

La figure IV.8 représente le diffractogramme correspondant au revêtement Co-Ag qui a été déposé sous les conditions ( $P = 0,6$  V,  $R = 15$  et  $t = 15$  min) sur le substrat en Cu. Ce diffractogramme montre clairement la coexistence de plusieurs phases HCP et CFC. En dehors des pics de diffraction attribués à la phase Cu-CFC (fiche JCPDS, N° 04-0836) caractéristiques du substrat et observés en raison de la faible épaisseur du film [Bouzit et al. 2017], des pics de

Bragg correspondant à la formation de la phase Ag-CFC (fiche JCPDS, N°00-004-0783) sont également détectés. Par ailleurs, on observe également la présence de deux pics secondaires dont les intensités sont très faibles autour de  $2\theta = 36,4^\circ$  et  $42,2^\circ$  et qui pourrait être attribués à la formation de la phase  $\text{CoAg}_3$ -HCP [Garcia-Torres et al. 2010 (a), Garcia-Torres et al. 2009(c)]. Les pics de diffraction observés autour de  $2\theta = 38.18, 64.58$  et  $77.49^\circ$  peuvent être liés à la formation des phases Ag-CFC et/ou  $\text{CoAg}_3$ -HCP [Garcia-Torres et al. 2010 (a), Garcia-Torres et al. 2009(a)]. Cela indique que les conditions d'électrodéposition sélectionnées permettent le mélange des atomes Ag et Co et la formation d'une phase  $\text{CoAg}_3$ -HCP inhabituelle. Des résultats similaires ont été obtenues pour les alliages à base d'Ag avec formation des phases  $\text{NiAg}_3$  et  $\text{GeAg}_3$  [Li et al. 2000, Pandey et al. 1987].



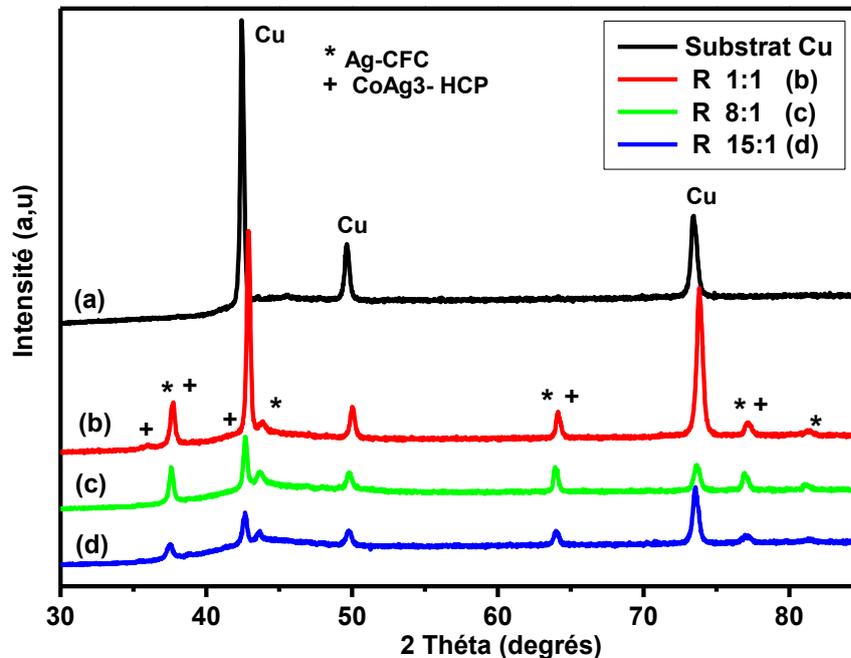
**Figure IV.8:** Diagramme de DRX du revêtement Co-Ag obtenu dans des conditions ( $P = 0.6V$ ,  $R=15$  and  $t = 15$  min).

Afin d'étudier l'effet de la concentrations des espèces électroactives dans le bain électrolytique sur les propriétés structurales et microstructurales des revêtements Co-Ag, des dépôts Co-Ag ont été préparés pour différents rapports molaires  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^{1+}]$  (1:1, 8:1 et 15:1). L'analyse des diffractogrammes ainsi obtenus et illustrés sur la figure IV.9 révèle la présence des pics correspondants à plusieurs phases CFC et HCP.

Il est bien claire que l'intensité des pics des phases observés diminue avec l'augmentation du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^{1+}]$  initialement introduit dans le bain (de 1:1 à

15:1) c'est-à-dire avec l'augmentation de la concentration des ions de Co dans le bain. Notons également un élargissement des pics de diffraction observé pour l'ensemble des diffractogrammes avec l'augmentation de ce rapport molaire (figure IV.9). Ceci est dû à un effet conjoint de la diminution de la taille effective des cristallites et l'augmentation du taux de microdéformations au sein des revêtements [Santhi 2017, Garcia-Torres 2009].

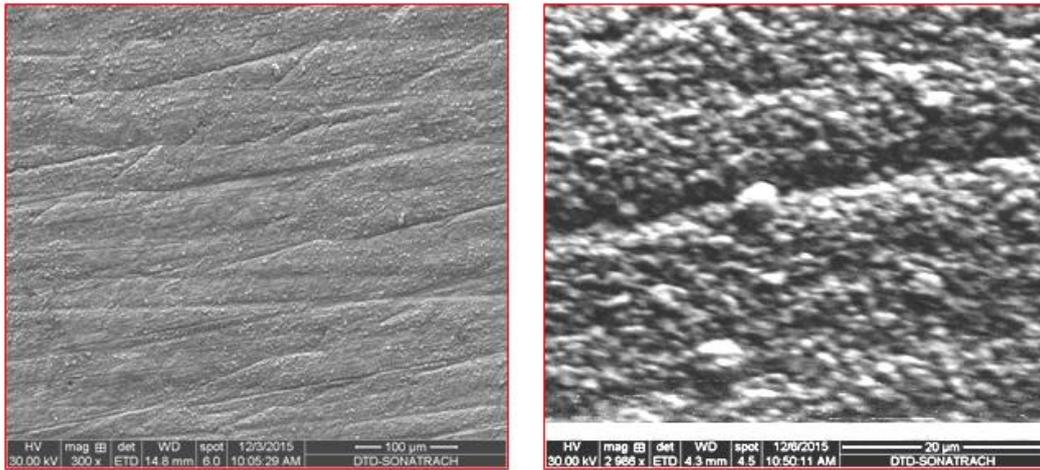
En général, la taille des cristallites est déterminée par la relation classique de Scherrer en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction le plus intense [Cullity 1978]. Ainsi, la taille moyenne des cristallites calculée pour les trois rapports molaires (1:1, 8:1 et 15:1) est respectivement de l'ordre de 25.56, 24.18 et 18.9 nm. Cette réduction de la taille des cristallites est probablement liée à la prédominance du processus de nucléation par rapport à celui de la croissance [Gomez et al. 2006]. Ceci est bien compatible avec l'analyse par voltampérométrie cyclique réalisée précédemment et qui révèle qu'une activation de la surtension est induite par l'adsorption spécifique des anions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) présents dans le bain suite à l'augmentation du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Ag}^+]$  [Winand 1994, Bard 2000]. En plus, la réduction de la taille des cristallites peut être aussi due à la présence du thiosulfate qui s'est avéré être un agent complexant inorganique qui permet de préparer des films Co-Ag uniformes et compacts avec une réduction nette de la rugosité de surface [Garcia-Torres et al. 2010(b)].



**Figure IV.9 :** Evolution des diagrammes de DRX des couches minces Co-Ag en fonction du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Ag}^+]$  (**R**): (a) substrat, (b)  $R = 1:1$ , (c)  $R = 8:1$ , (d)  $R = 15:1$

### IV.2.2. Etude morphologique

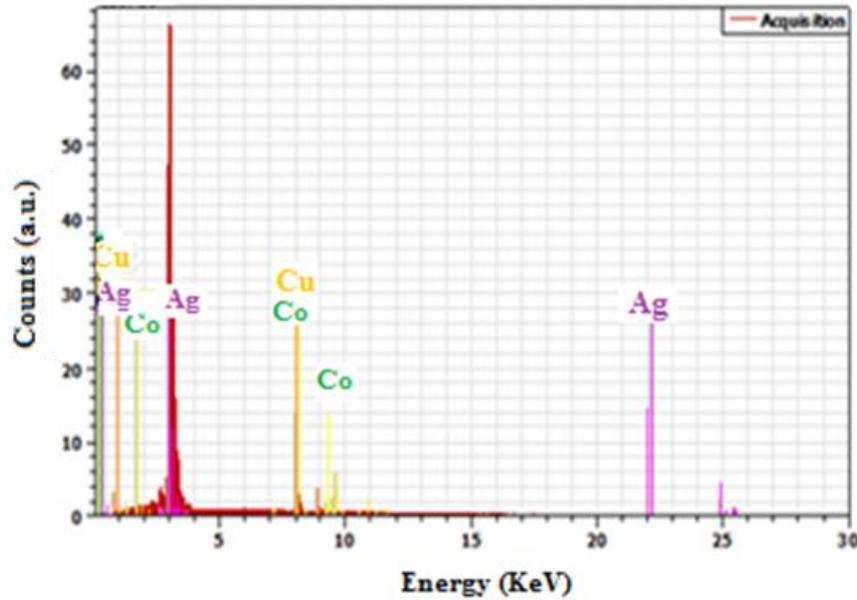
Les micrographies des couches minces Co-Ag déposées potentiostatiquement sur le substrat en cuivre dans les conditions ( $P = 0,8$  V,  $R = 8$  et  $t = 15$  min), illustrées sur la figure IV.10, montrent que les dépôts présentent une surface relativement rugueuse avec une morphologie de type nodulaire. Les dépôts sont également compacts et uniformes recouvrant de manière homogène la surface de la cathode.



**Figure IV. 10 :** Micrographies MEB (100 µm et 20 µm) des revêtements Co-Ag obtenus dans les conditions:  $P = 0,8$  V,  $R = 8$  et  $t = 15$  min.

### IV.2.3. Composition chimique

L'analyse élémentaire de la composition chimique des couches minces Co-Ag est réalisée par Energie Dispersive des rayons X (EDX). Les spectres EDX illustrés sur la figure IV.11 montrent la présence des pics caractéristiques des atomes de cobalt, de l'argent et également ceux du cuivre (substrat) mettant en évidence la réduction électrochimique des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  et la déposition des atomes correspondants sur le substrat en Cuivre. Ceci confirme bien les résultats obtenus par voltamétrie cyclique. L'analyse des spectres EDX montre que la teneur en Ag dans le dépôt est dominante avec un pourcentage de 87.7 wt.% alors que la teneur en Co est de l'ordre de 7.5 wt.%. Ce comportement est en accord avec le phénomène de la codéposition régulière généralement favorisé pour des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques de réduction sont très éloignés comme il est le cas pour le système Co-Ag [Brenner 1963], c'est-à-dire le métal le plus noble (l'argent) qui se dépose principalement [Nineva et al. 2008].



**Figure IV.11** : Spectre EDX de l'alliage Co – Ag électro-déposé obtenu à ( $P = 0,8V$ ,  $R = 8$  et  $t = 15$  min).

### IV.3. Conclusions

L'étude, par voltampérométrie cyclique pour différents rapports molaires  $[Co^{2+}]/[Ag^+]$ , nous a permis d'identifier la réduction électrochimique des ions  $Co^{2+}$  et  $Ag^+$  sur le substrat en cuivre. L'allure, l'amplitude des pics de courant (cathodique et anodique) relevés sur les courbes (courant-tension) traduisent la cinétique d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration en espèces électro-actives à l'électrode.

Une boucle de nucléation caractérisée par un croisement des branches cathodique et anodique est enregistrée pour les trois rapports molaires étudiés mettant en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface du substrat.

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage nous a permis de conclure que le mécanisme réactionnel intervenant dans le processus d'électrodéposition des couches Co-Ag est quasi réversible (système semi-rapide) régi par un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Lors de l'électrodéposition des couches Co-Ag, la cinétique des réactions cathodiques et anodiques est fortement influencée par la composition du bain. En effet, une croissance linéaire de la densité du courant des pics en fonction du rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+]$  est signalée.

Une augmentation du taux de déposition des couches Co-Ag est mise en évidence par l'augmentation de la densité des courants cathodique et anodique au fur et à mesure que le rapport  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  augmente. Ceci est attribuée à l'adsorption spécifique des anions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) qui active la surtension de transfert de charge à l'interface.

Les résultats de l'analyse des courbes transitoires  $I = f(t)$  montrent que le processus de nucléation devient plus rapide lorsque les potentiels imposés sont de plus en plus cathodiques et la forme des courbes chronoampérométriques obtenues est caractéristique des processus de nucléation et de croissance tridimensionnelles (3D) contrôlées par la diffusion.

L'analyse structurale, par DRX, des dépôts réalisés sous contrôle potentiostatique, a révélé la présence d'une phase Ag-CFC et d'une phase métastable  $\text{CoAg}_3\text{-HCP}$ . L'augmentation du rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  est accompagnée de la diminution de l'intensité des pics de diffraction des différentes phases ainsi que de la taille des cristallites correspondantes. Des valeurs de la taille moyenne des cristallites de l'ordre de 25.56, 24.18 et 18.9 nm sont obtenues pour les trois rapports molaires (1:1, 8:1 et 15:1) respectivement, révélant le caractère nanocristallin des couches obtenues.

L'observation morphologique des dépôts montre une surface uniforme et compacte avec une apparence relativement rugueuse et une morphologie de type nodulaire.

Les résultats EDX confirment la présence des pics caractéristiques des atomes d'argent et de cobalt avec des pourcentages respectifs de 87.7 wt.% et 7.5 wt.% montrant la prédominance de l'argent dans les dépôts préparés.

---

# CHAPITRE

## V

---

### OPTIMISATIONS MONO ET MULTI-OBJECTIVE DES PARAMÈTRES D'ÉLECTRODEPOSITION

---

*Dans ce chapitre, nous avons appliqué deux types d'optimisations «mono et multi-objective» sur un plan d'expérience de Taguchi  $L_{27}$ . L'optimisation mono-objective se base sur deux approches différentes: (i) la méthode de Taguchi basée sur l'analyse du rapport signal/bruit (S/N) des réponses objectives: la micro-dureté (HV) et la rugosité (Ra) et (ii) la méthodologie des surfaces de réponse (MSR). Par ailleurs, l'optimisation multi-objective a été réalisée par la méthode (MSR) en utilisant la fonction de désirabilité afin d'optimiser simultanément HV et Ra des dépôts. Des modèles sont proposés pour mettre en évidence la relation entre les paramètres d'électrodeposition (P, R et t) et les réponses étudiées (HV et Ra). Des combinaisons optimales des paramètres du processus ont été sélectionnées. En plus, une étude comparative entre les modèles des deux approches en termes de  $R^2$ , RSME, MAE et MAPE comme indicateurs respectifs de la qualité descriptive et prédictive est présentée.*

---

## V.1. Optimisation mono-objective des paramètres d'électrodéposition par la méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi est une technique utile qui a une grande contribution dans l'amélioration des performances de la qualité des systèmes (produit et/ou procédé), par la mise en œuvre de la planification des expériences basées sur l'utilisation des tables orthogonales proposées par Taguchi [Sabre 2007]. Cette méthode se distingue par une réduction importante du nombre d'essais, tout en gardant une bonne précision. Son aspect original réside dans la possibilité de contrôler simultanément les facteurs contrôlables et incontrôlables en convertissant les réponses en rapport signal/bruit ( $S/N$ ) comme indicateur de la performance de la qualité [Phadke 1989]. Le rapport  $S/N$  est le critère essentiel dans la méthode de Taguchi [Ross 1988], il est utilisé comme fonction objective à maximiser dans une conception robuste [Phadke 1989].

Les résultats expérimentaux des deux réponses objectives ( $HV$  et  $Ra$ ) et les valeurs correspondantes de leurs rapports  $S/N$  calculés sont résumés dans le tableau V.1. Ces résultats d'essais ont été évalués suite aux différentes combinaisons des niveaux des paramètres d'électrodéposition selon la table orthogonale standard de Taguchi sélectionnée ( $L_{27} 3^{13}$ ).

La caractéristique de qualité « Plus grand est-le meilleur » (équation II-18) est utilisée pour calculer le rapport  $S/N$  de  $HV$  afin de la maximiser. Alors que, la caractéristique « Plus petit est- le meilleur » (équation II-17) est utilisée pour calculer le rapport  $S/N$  afin de minimiser  $Ra$ . Dans les deux cas, la valeur la plus élevée de ce rapport représente la meilleure performance de la réponse.

A partir des résultats regroupés dans le tableau V.1, la valeur de la micro-dureté moyenne globale et la valeur moyenne des rapports  $S/N$  calculées sont de l'ordre de 172,95 Kgf/mm<sup>2</sup> et 44,72 dB respectivement. La rugosité moyenne globale et la valeur moyenne des rapports  $S/N$  sont respectivement de l'ordre de 0.93 $\mu$ m et 1.26 dB.

**Tableau V.1 : Résultats expérimentaux pour HV et Ra et leurs rapports S/N calculés.**

N° d'essai	facteurs			variables de Responses			
	P (V)	R	t (min)	HV Kgf/mm <sup>2</sup>	S/N(HV) (dB)	Ra (μm)	S/N(Ra) (dB)
1	0.6	1	10	167.7	44.491	1,39	-2,860
2	0.6	1	15	176.3	44.925	1,26	-2,007
3	0.6	1	20	179.1	45.062	0,66	3,609
4	0.6	8	10	173.1	44.766	1,53	-3,694
5	0.6	8	15	180.7	45.139	1,23	-1,798
6	0.6	8	20	178.1	45.013	0,77	2,270
7	0.6	15	10	195.7	45.832	1,41	-2,984
8	0.6	15	15	198.5	45.955	1,24	-1,868
9	0.6	15	20	207.6	46.345	0,68	3,350
10	0.8	1	10	170	44.609	0,36	8,874
11	0.8	1	15	171.3	44.675	0,44	7,131
12	0.8	1	20	162.9	44.238	0,41	7,744
13	0.8	8	10	162.9	44.238	0,75	2,499
14	0.8	8	15	167.6	44.485	0,8	1,938
15	0.8	8	20	165.6	44.381	0,95	0,446
16	0.8	15	10	175.2	44.871	0,9	0,915
17	0.8	15	15	180.1	45.110	1,25	-1,938
18	0.8	15	20	192.4	45.684	0,88	1,110
19	1.0	1	10	173.6	44.791	0,55	5,193
20	1.0	1	15	184.4	45.315	0,46	6,745
21	1.0	1	20	163.4	44.265	0,76	2,384
22	1.0	8	10	152.9	43.668	1,03	-0,257
23	1.0	8	15	151.4	43.603	0,83	1,618
24	1.0	8	20	131.5	42.379	1,47	-3,346
25	1.0	15	10	172.1	44.716	0,93	0,63
26	1.0	15	15	172.3	44.726	0,95	0,446
27	1.0	15	20	163.2	44.254	1,27	-2,076

### V.1.1. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de HV

#### V.1.1.1. Analyse des effets principaux sur les rapports S/N (HV)

Comme le plan de conception de l'expérience choisi (L<sub>27</sub>) est orthogonal, les effets pour chaque niveau des facteurs peuvent être calculés indépendamment des autres [Gillon 1997]. Ainsi, des tableaux de réponse des rapports S/N pour les deux réponses étudiées peuvent être

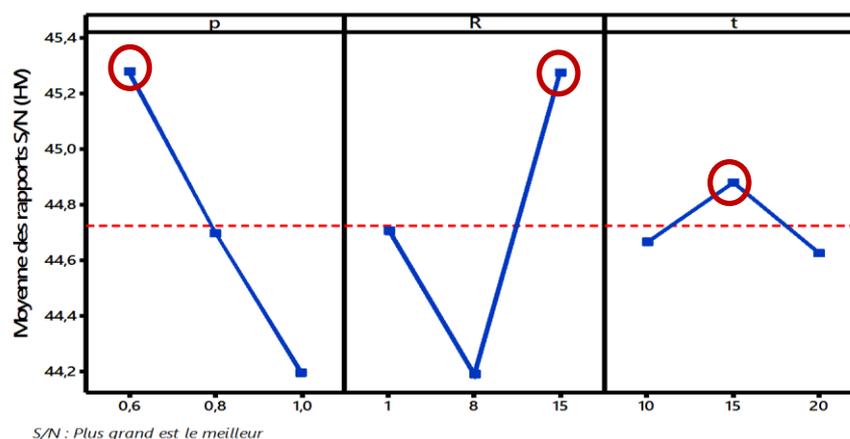
générés incluant les valeurs moyennes pour chaque niveau des facteurs et d'interactions et leur classement selon la statistique delta [Cheikhi 2008] (voir section II.5.3.2.2). Plus la valeur de delta est grande, plus l'effet du facteur est important [Peace 1993].

Les effets des paramètres du procédé d'électrodéposition sur les valeurs moyennes du rapport S/N de *HV* sont présentés dans le tableau V.2 et illustrés graphiquement dans la figure V.1. L'influence relative de chaque facteur de contrôle sur la réponse peut être facilement déterminée par la valeur de delta comme indiqué dans le tableau V.2, ou graphiquement par la plus grande pente de la droite correspondant au facteur considéré (figure V.1). Il est remarqué que le facteur relatif au rapport molaire (*R*) peut être considéré comme le paramètre le plus significatif avec un effet (delta = 1.089) suivi du facteur relatif au potentiel (*P*) (delta = 1.083) tandis que la plus faible influence est celle du facteur relatif au temps de déposition (*t*), avec un effet (delta = 0.257).

**Tableau V.2:** Tableau de réponse des rapports S/N pour (*HV*)

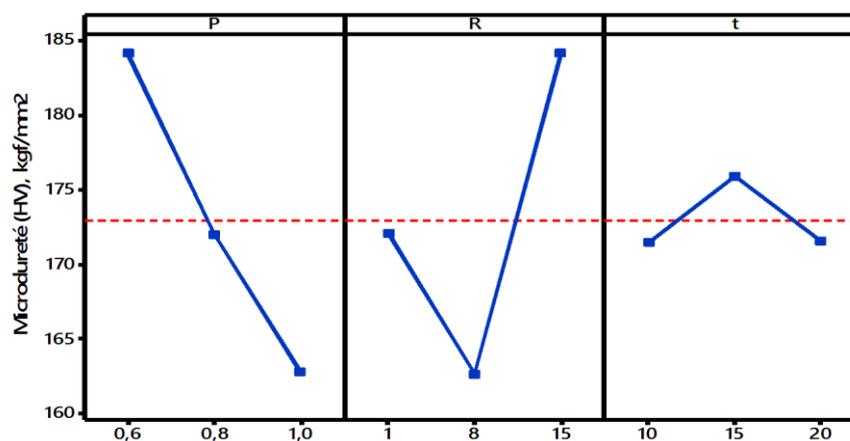
Niveau	<i>P</i>	<i>R</i>	( <i>P</i> × <i>R</i> ) <sub>1</sub>	( <i>P</i> × <i>R</i> ) <sub>2</sub>	<i>t</i>	( <i>P</i> × <i>t</i> ) <sub>1</sub>	( <i>P</i> × <i>t</i> ) <sub>2</sub>	( <i>R</i> × <i>t</i> ) <sub>1</sub>	( <i>R</i> × <i>t</i> ) <sub>2</sub>
<b>1</b>	<b>45.281</b>	44.708	44.424	44.586	44.667	44.782	44.473	44.606	44.822
<b>2</b>	44.699	44.188	44.682	44.995	<b>44.881</b>	44.515	44.712	44.877	44.679
<b>3</b>	44.193	<b>45.277</b>	45.067	44.592	44.624	44.876	44.865	44.690	44.672
<b>Delta</b>	1.083	1.089	0.643	0.409	0.257	0.361	0.392	0.271	0.150
<b>Rang</b>	2	1	I		3		II	III	

Selon l'approche de Taguchi, la combinaison optimale représente les niveaux optimums des facteurs ayant la plus grande valeur de la moyenne des rapports S/N quel que soit la caractéristique de qualité utilisée [Montgomery 2012, Taguchi 1986]. Ainsi, la combinaison optimale des paramètres du processus conduisant à la valeur maximale de *HV* est: **PIR3t2**.



**Figure V.1 :** Graphique des effets principaux pour les rapports S/N (HV).

La figure V.2 illustre les effets des paramètres du procédé d'électrodéposition sur les valeurs moyennes de **HV**. On peut noter que la micro-dureté des dépôts augmente entre 162,8 et 184,1 Kgf/mm<sup>2</sup> avec l'augmentation du rapport molaire  $[Co^{2+}] / [Ag^+]$  (**R**) de 8:1 (niveau 2) à 15:1 (niveau 3). Cette amélioration de la micro-dureté peut être liée à l'incorporation progressive des atomes de Co dans les films déposés. Cette incorporation est mise en évidence par l'augmentation rapide des densités de courant cathodique du Co observée sur les voltammogrammes cycliques enregistrés pour (**R**) = 8:1 et 15:1 (figure IV.5 du chapitre IV). Ceci est en bonne concordance avec les travaux de Nineva et al. qui ont trouvé une dépendance linéaire entre la teneur en Co et la micro-dureté des revêtements [Nineva et al 2011]. Une amélioration similaire est également obtenue avec la diminution du potentiel de déposition (**P**) de 1V (niveau 3) à 0,6 V (niveau 1) en raison de la réduction de la taille des grains induite par une augmentation de la nucléation par rapport à la croissance [Garcia-Torres et al 2010, Gomez et al 2006]. Pour le facteur (**t**), la valeur moyenne maximale de la micro-dureté est obtenue au niveau 2 correspondant à  $t = 15$  min.



**Figure V.2 :** Graphique des effets principaux pour la micro-dureté (HV)

### V.1.1.2. Analyse des effets des interactions sur les rapports S/N (HV)

Les diagrammes d'interactions du rapport S/N (HV) sont illustrés sur la figure V.3. On observe que toutes les lignes se croisent dans tous les diagrammes, mettant en évidence la contribution effective de tous les facteurs à l'évolution de la micro-dureté des revêtements obtenus.

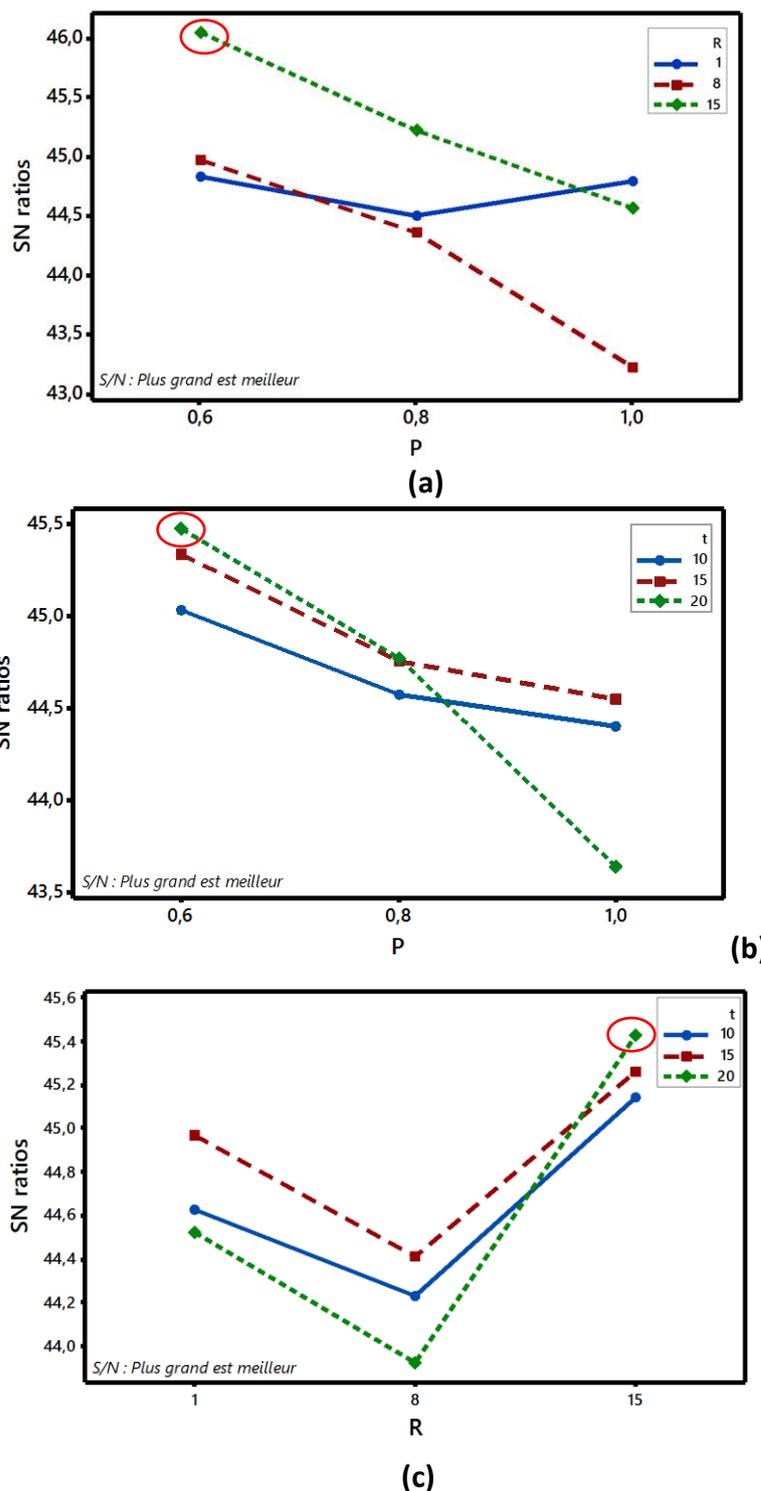


Figure V.3 : Graphique des effets des interactions sur S/N (HV) : (a) P x R; (b) P x t et (c) R x t.

Cette contribution relative est quantifiée et présentée dans la dernière colonne du tableau V.3 des résultats ANOVA pour le rapport  $S/N(HV)$ . L'interaction ( $P \times R$ ) a l'effet le plus significatif et la combinaison  $PIR3$  fournit la valeur maximale de  $HV$  (fig.V.3a). Des résultats similaires ont été obtenus par Garcia-Torres et Gomez révélant une nette dépendance entre la composition et le potentiel appliqué [Gomez et al 2007, Garcia-Torres et al 2010 et 2011]. De plus, l'interaction ( $P \times t$ ) est significative et la combinaison  $PIt3$  fournit une réponse favorable comme le montre la (fig.V.3b). En revanche, l'interaction ( $R \times t$ ) présente l'effet le moins significatif (fig.V.3c). Par conséquent, le choix final de la combinaison optimale conduisant à la valeur maximale de  $HV$  devient  $PIR3t3$ . Cela signifie que dans nos conditions expérimentales, les valeurs maximales de  $HV$  sont obtenues à des niveaux de potentiel de déposition faible, de rapport molaire élevé et de temps de déposition élevé.

### V.1.1.3. Analyse de la variance (ANOVA) pour $S/N(HV)$

L'ANOVA est un outil statistique intéressant utilisé pour révéler le niveau de signification des effets principaux des facteurs ainsi que leurs interactions sur les réponses étudiées. Cette analyse a été réalisée pour un niveau de signification de  $\alpha = 5\%$  correspondant à un niveau de confiance de 95%. Les résultats de l'ANOVA sont toujours présentés sous forme de tableau où sont mentionnées les valeurs des degrés de liberté (**DL**), la somme des carrés des écarts (**SC**), les carrés moyens (**CM**), la propriété statistique test-F (**F-valeur**), la probabilité (**P-valeur**) et la contribution "en pourcent" (**Cont. %**) ( $\text{Cont. \%} = \text{SC}_{\text{effet}} / \text{SC}_{\text{total}} \times 100$ ) de chaque facteur et des différentes interactions. La signification statistique est vérifiée par un test-F de Fisher (**F-valeur**) correspondant au rapport entre le carré moyen de régression et l'erreur résiduelle [Montgomery 2012]. Le niveau de signification est également donné sous forme de valeurs de probabilité (**P-valeur**) inférieures à 0,05. Ainsi, avec une **P-valeur** faible ( $<0,05$ ) et une **F-valeur** élevée, l'effet du facteur (ou interaction) correspondant est hautement significatif au niveau  $\alpha$  souhaité [Ross 1996, Myers et Montgomery 2002].

Les résultats de l'ANOVA pour le rapport  $S/N(HV)$  sont regroupés dans le tableau V.3. Les résultats du **F-valeur** indiquent clairement que (**R**) et (**P**) sont les facteurs les plus significatifs car leurs valeurs calculées correspondantes dépassent les valeurs tabulées ( $F_{0,05}(2,8) = 4,46$ ) [Ross 1996] et leurs **P-valeurs** sont inférieures à 0,05. En outre, l'interaction ( $P \times R$ ) présente une influence importante sur le rapport  $S/N$  de  $HV$  tandis que l'interaction ( $P \times t$ ) a une contribution modérée. Les **P-valeurs** pour le facteur (**t**) et l'interaction ( $R \times t$ ) sont respectivement d'environ 0,065 et 0,107. Elles sont ainsi supérieures à 0,05, ce qui indique que

ces deux paramètres ne sont pas statistiquement significatifs. Par ailleurs, selon le test-F de Fisher (*F-valeur*), il est possible de conclure qu'une limite supérieure de significativité statistique pour la valeur-P ( $\alpha = 0.01$ ) peut être attendue par nos résultats expérimentaux indiquant que les facteurs (*R*), (*P*), (*P* × *R*) et (*P* × *t*) sont hautement significatifs avec un niveau de confiance de 99%.

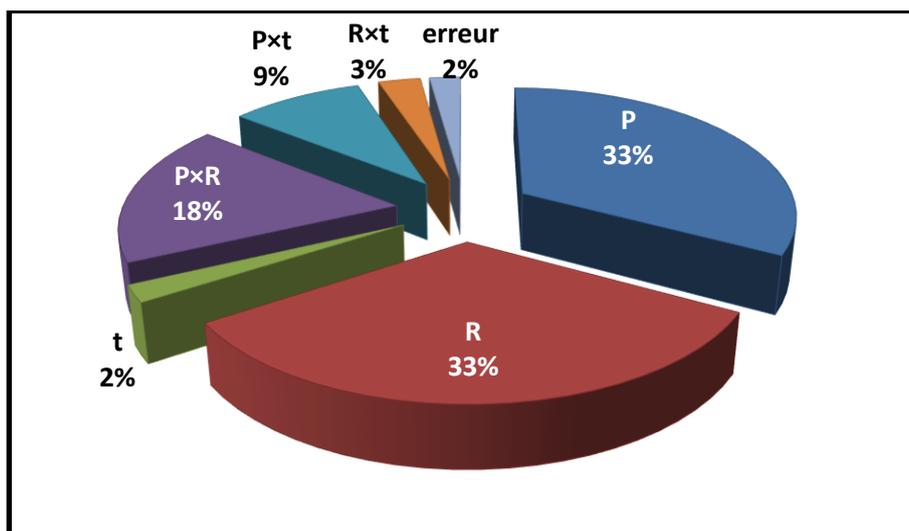
**Tableau V.3 : Résultats de l'ANOVA pour le rapport S/N (HV).**

<i>Source</i>	<i>DL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F-valeur</i>	<i>P-valeur</i>	<i>Cont. %</i>	<i>Remarque</i>
<i>P</i>	2	5.3347	2.6673	61.04	0.000**	32.92	Significatif
<i>R</i>	2	5.3388	2.6694	61.09	0.000**	32.94	Significatif
<i>t</i>	2	0.3417	0.1708	03.91	0.065	2.11	Non significatif
<i>P</i> × <i>R</i>	4	2.8797	0.7199	16.47	0.001**	17.77	Significatif
<i>P</i> × <i>t</i>	4	1.4876	0.3718	08.51	0.006**	9.18	Significatif
<i>R</i> × <i>t</i>	4	0.4754	0.1188	02.72	0.107	2.93	Non significatif
<i>Erreur</i>	8	0.3496	0.0437			2.16	
<i>Totale</i>	26	16.207				100	

\*Facteurs et interactions significatifs à un niveau de confiance de 95%.  $F_{0.05}(2, 8) = 4.46$ ,  $F_{0.05}(4, 8) = 3.84$

\*\*Facteurs et interactions significatifs à un niveau de confiance de 99%.  $F_{0.01}(2, 8) = 8.65$ ,  $F_{0.01}(4, 8) = 7.01$

La contribution (Cont. %) illustrée sur la figure V.4, présente une visualisation concrète de l'importance relative de chaque facteur et des interactions. Il est clair d'après les résultats de l'ANOVA présentés dans le tableau V.3 que (*R*) et (*P*) sont les paramètres qui viennent en première position d'influence avec presque les mêmes taux de contribution respectivement de 32,94% et 32,92%, tandis que celui du facteur (*t*) est seulement de 2,11%. En plus, les interactions (*P* × *R*) et (*P* × *t*) s'avèrent significatives avec des contributions de l'ordre de 17,77 % et 9,18 % respectivement. La contribution de l'interaction (*R* × *t*) est statistiquement insignifiante avec une valeur de 2,93 % légèrement supérieure à celle de l'erreur (2,16 %) associée au tableau ANOVA.



**Figure V.4 :** Contributions relatives de chaque facteur et des interactions à l'évolution de  $HV$

#### V.1.1.4. Modèle de régression linéaire multiple de $HV$

Le modèle d'interaction linéaire correspondant au graphe linéaire associé à la table orthogonale  $L_{27}$  de Taguchi, peut être exprimé, en fonction des facteurs contrôlés ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ) ainsi que leurs interactions mutuelles, par l'équation suivante:

$$\frac{S}{N}(HV) = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 R + \beta_3 t + \beta_{12} P \times R + \beta_{13} P \times t + \beta_{23} R \times t + e_i \quad (V - 1)$$

Où:  $P$ ,  $R$  et  $t$  sont les paramètres d'entrée, le rapport  $S/N(HV)$  est la réponse de sortie,  $\beta_0$  est une constante,  $\beta_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) et  $\beta_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3$ ) sont respectivement les termes linéaires et les coefficients d'interaction,  $e_i$  est le résidu.

Ainsi, le modèle complet du rapport  $S/N(HV)$  est donné par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{S}{N}(HV) = & 44,7243 + 0,5565 P - 0,5362 R + 0,1572 t - 0,4386 P \times R - 0,1939 P \times t \\ & + 0,1067 R \times t \quad (V - 2) \end{aligned}$$

Avec :  $R^2 = 0.978$  et  $R^2_{\text{aju}} = 0.930$

La signification relative des termes du modèle a été testée par le test-T de Student (Annexe I) (**T-valeur**) et le niveau de signification a été donné sous forme de valeurs de la probabilité (**P-valeur**) inférieures à 0,05 [Montgomery 2012]. Sur la base de la **T-valeur** et de la **P-valeur**, les coefficients de régression estimés significatifs pour le rapport S/N de  $HV$  sont

résumés dans le tableau V.4 en utilisant les unités non codées des données. Ainsi, le modèle ajusté obtenu après élimination des termes non significatifs est donné par l'équation (V-3).

$$\frac{S}{N}(HV) = 44,7243 + 0,5565 P - 0,5362 R + 0,1572 t - 0,4386 P \times R - 0,1939 P \times t \quad (V-3)$$

Où : Le coefficient de détermination  $R^2 = 94.9\%$ .

**Tableau V.4 : Coefficients de régression estimés du modèle**

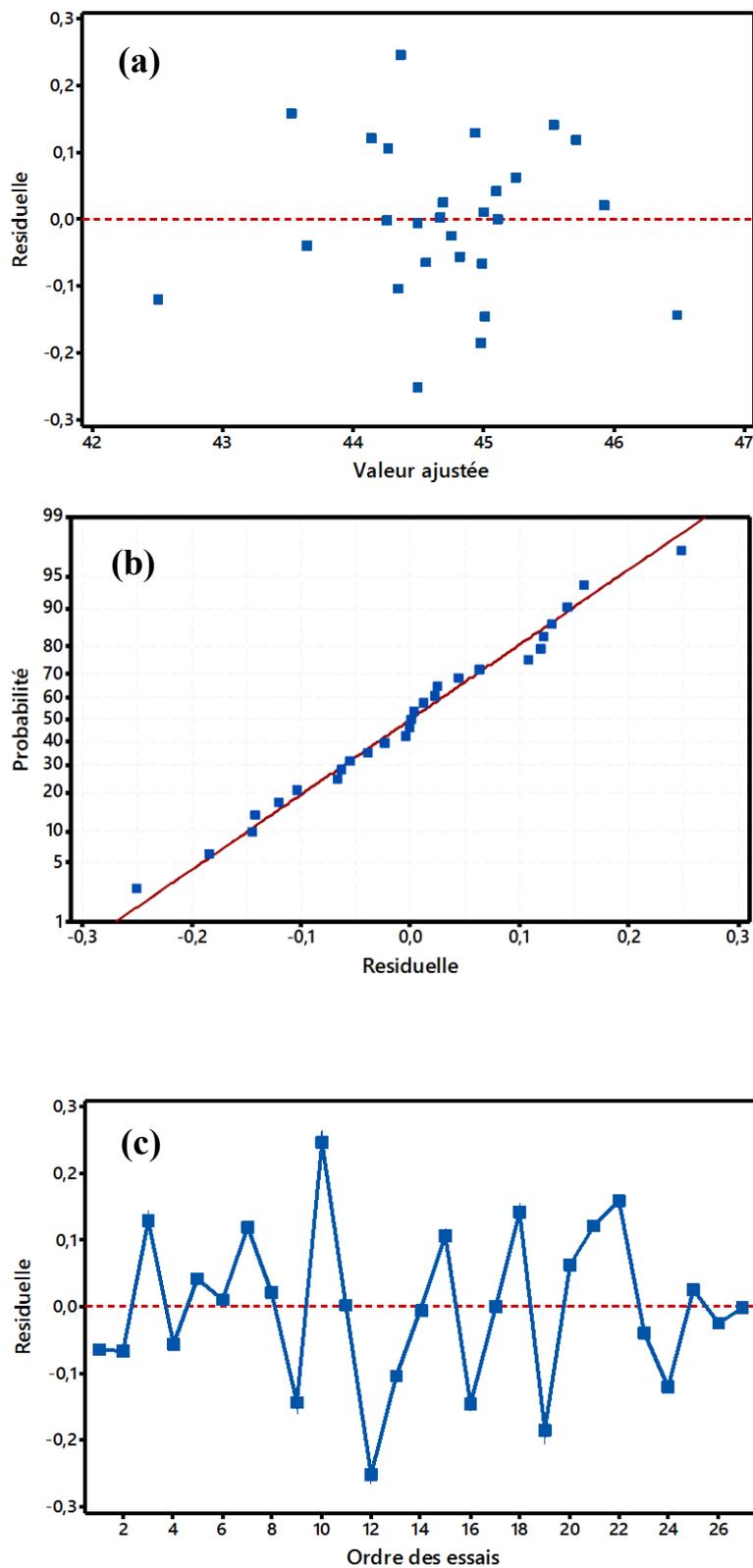
Termes	Coef.	ET coef.	T-valeur	P-valeur
Constante	44.7243	0.04023	1111.704	0.000
<b>P</b>	0.5565	0.05689	9.782	0.000
<b>R</b>	-0.5362	0.05689	-9.425	0.000
<b>t</b>	0.1572	0.05689	2.763	0.025
<b>P×R</b>	-0.4386	0.08046	-5.451	0.001
<b>P×t</b>	-0.1939	0.08046	-2.409	0.043

#### V.1.1.5. Validation du modèle et analyse résiduelle

La qualité descriptive du modèle peut être exprimée par le coefficient de corrélation multiple ( $R^2$ ). La valeur  $R^2$  obtenue par modélisation de **HV** ( $R^2 = 0,978$ ) indique que 97,8% des variations totales peuvent être expliquées par le modèle. La valeur de  $R^2$  ajusté est  $R^2_{aju} = 0,930$ , ce qui signifie que 93 % de la variabilité totale est expliquée par le modèle après avoir considéré les facteurs significatifs. On peut conclure que les valeurs expérimentales et prévues sont très proches et que le modèle de régression est très significatif en raison de la valeur élevée de  $R^2$ . Par conséquent, l'équation (V-3) corrèle l'évolution du rapport S/N de la **HV** avec les facteurs (**P**), (**R**) et (**t**) avec un degré d'approximation raisonnable.

L'analyse des résidus illustrée dans la figure V.5 est utile pour déterminer si le modèle vérifie bien les hypothèses statistiques de l'analyse retenues au départ du plan d'expériences [Ross 1996]. Les résidus sont supposés être des variables aléatoires indépendantes et normalement distribués selon une loi gaussienne, avec une moyenne nulle et un écart type constant [Montgomery 2012, Yadolah 2007]. Les résidus ( $e_{ij}$ ) sont les écarts de la valeur de donnée observée ( $y_{ij}$ ) par rapport à celle prédite ( $\hat{y}_{ij}$ ) et peuvent être exprimés par l'équation suivante:

$$e_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_{ij} \quad (V-4)$$



**Figure V.5 :** Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (HV) : (a) test de normalité de la distribution des résidus; (b) valeur résiduelle en fonction des valeurs ajustée et (c) les résidus en fonction de l'ordre des essais.

Cette analyse est réalisée pour un niveau de signification de 5 % correspondant à un niveau de confiance de 95 %. Le graphique de probabilité normale des résidus (Test de normalité), présenté sur la figure V.5a, montre que les résidus sont raisonnablement proches d'une droite, ce qui implique que les erreurs sont normalement distribuées et que l'hypothèse de normalité est satisfaite.

A partir de la figure V.5b illustrant la variation des résidus en fonction des valeurs ajustées, on note que les résidus normalisés produisent une distribution aléatoire des points diffusés dans la plage de  $\pm 2,2$ . Ce graphique de dispersion aléatoire indique que la variance est constante pour toutes les réponses suggérant que le modèle ajusté est approprié. Ainsi, l'hypothèse d'homogénéité (Variance constante) est satisfaite.

La figure V.5c montre les résidus pour l'ordre d'exécution de l'expérience. Il est observé que les résidus sont indépendamment distribués et aucune structure inhabituelle n'est apparente dans les données prouvant l'adéquation du modèle.

La comparaison entre les valeurs expérimentales du rapport S/N de **HV** et celles estimées par le modèle obtenu par la méthode de Taguchi est présentée sur la figure V.6. On peut remarquer un bon accord entre les valeurs prédites et expérimentales. Ainsi, ce graphique indique que le modèle de régression linéaire avec interactions est capable de représenter le système dans le domaine expérimental étudié.

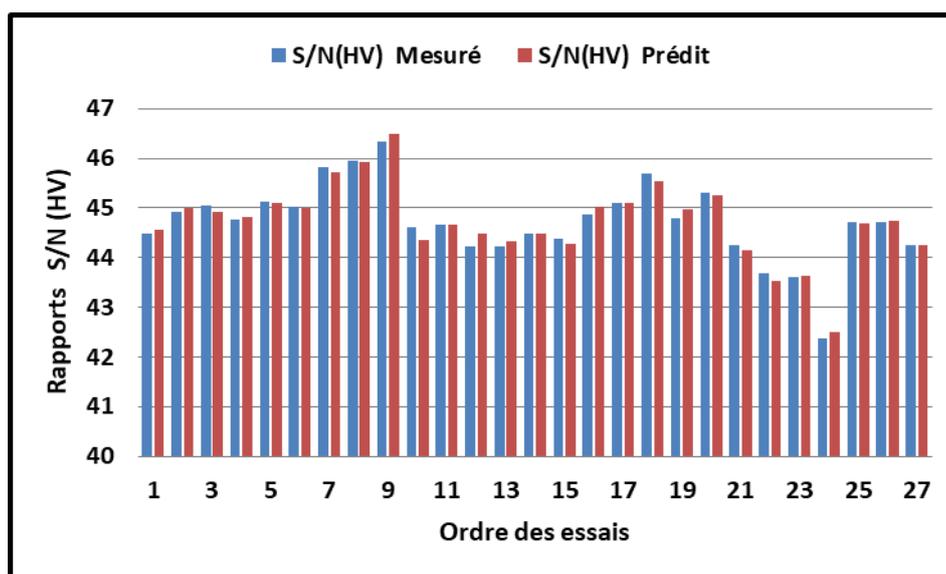


Figure V.6 : Valeurs prédites vs expérimentales du rapport S/N (HV)

### V.1.1.6. Tests de confirmation du régime optimal pour les rapports S/N (HV)

Une fois la combinaison des niveaux optimaux est déterminée, la dernière étape de l'approche de conception de Taguchi consiste à prévoir et à vérifier l'amélioration des caractéristiques de la qualité optimisée via une expérience de confirmation dans les conditions optimales des paramètres d'électrodéposition. L'équation de prédiction du rapport S/N prévu à la condition optimale ( $[S/N]_{(HV)prédit}$ ) se calcule donc à base des niveaux optimums des facteurs les plus significatifs [Peace 1993, Roy 2001]. Cette dernière est donnée par l'équation (V-5) [Kim et al 2004, Mahapatre et al 2009]:

$$[S/N]_{(HV)prédit} = [S/N]_m + \sum_{i=1}^q ([S/N]_i - [S/N]_m) \quad (V - 5)$$

Ainsi, l'équation (V-5) prévue pour les paramètres optimaux **PIR3t3** de **HV** peut être exprimée comme suit:

$$\begin{aligned} [S/N]_{(HV)prédit} = & [S/N]_m + ([S/N]_{P1} - [S/N]_m) + ([S/N]_{R3} - [S/N]_m) \\ & + [( [S/N]_{P1R3} - [S/N]_m ) - ([S/N]_{P1} - [S/N]_m) - ([S/N]_{R3} - [S/N]_m )] \\ & + ([S/N]_{t3} - [S/N]_m) \\ & + [( [S/N]_{P1t3} - [S/N]_m ) - ([S/N]_{P1} - [S/N]_m) - ([S/N]_{t3} - [S/N]_m )] \\ & + [( [S/N]_{R3t3} - [S/N]_m ) - ([S/N]_{R3} - [S/N]_m) - ([S/N]_{t3} - [S/N]_m )] \quad (V - 6) \end{aligned}$$

Où :  $[S/N]_{(HV)prédit}$  est la réponse prédite (rapport S/N (HV));

$[S/N]_m$  est le rapport S/N moyen total,

$[S/N]_{P1}$ ,  $[S/N]_{R3}$ ,  $[S/N]_{t3}$ ,  $[S/N]_{P1R3}$ ,  $[S/N]_{P1t3}$ ,  $[S/N]_{R3t3}$ , sont les rapports S/N moyens pour les facteurs et leurs interactions aux niveaux désignés.

Les résultats expérimentaux des rapports signal-bruit (S/N) de **HV** obtenus par le test de confirmation et prévus par l'équation (V-5) sont illustrés dans le tableau V.5.

**Tableau V.5 : Résultats du test de confirmation pour S/N(HV)**

	Combinaison initiale	Combinaison optimale	
		Prédiction	Experimentation
Niveau	$P_2R_2t_2$	$P_1R_3t_3$	$P_1R_3t_3$
HV (Kgf/ mm <sup>2</sup> )	167.6	--	210
Rapport S/N(dB)	44.48	46.23	46.44
Amélioration du rapport S/N (dB)		1.96	

Sur la base des résultats du test de validation des niveaux des paramètres d'électrodéposition optimaux sélectionnés pour maximiser la micro-dureté des dépôts Co-Ag élaborés, un bon accord entre les valeurs prédites et expérimentales du rapport S/N (*HV*) peut être observé. En effet, le pourcentage d'erreur dans la prédiction des conditions optimales est d'environ 0,50 %, ce qui prouve la fiabilité du modèle développé. En plus, l'amélioration du rapport S/N des conditions initiales aux conditions optimales est de 1,96 dB correspondant à 4,41% du rapport S/N moyen. Ainsi, selon le test de confirmation, la micro-dureté des revêtements Co–Ag obtenus est augmentée de 25% dans les conditions optimales par rapport aux conditions initiales (centre du domaine expérimental *P2R2t2*).

### V.1.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de *Ra*

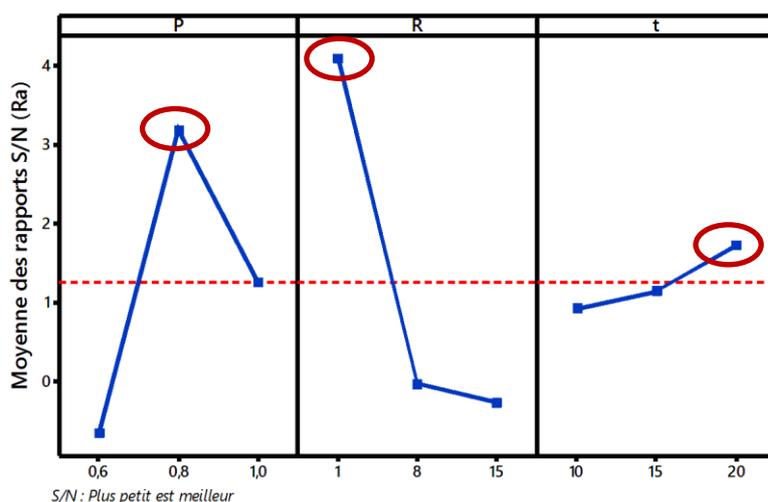
#### V.1.2.1. Analyse des effets principaux pour les rapports S/N (*Ra*)

A partir du calcul des effets des facteurs (tableau V.6) et du graphe correspondant (figure V.7), on remarque que les paramètres d'électrodéposition présentent des effets différents sur la rugosité de la surface des dépôts obtenus. Le facteur de contrôle qui a la plus grande influence est le rapport molaire (*R*) avec un effet (delta) de 4.359 suivi par le potentiel de déposition (*P*) avec un effet de 3.856. Le facteur (*t*) vient en troisième position avec un effet de 0.797.

**Tableau V.6 : Tableau de réponse des rapports S/N pour (*Ra*)**

Niveau	<i>P</i>	<i>R</i>	$(P \times R)_1$	$(P \times R)_2$	<i>t</i>	$(P \times t)_1$	$(P \times t)_2$	$(R \times t)_1$	$(R \times t)_2$
<i>1</i>	-0.665	<b>4.090</b>	-0.351	0.291	0.924	0.952	-0.606	0.799	1.703
<i>2</i>	<b>3.191</b>	-0.036	2.166	1.242	1.141	0.396	1.019	1.421	1.088
<i>3</i>	1.260	-0.268	1.815	2.156	<b>1.721</b>	2.436	2.813	1.561	1.048
<i>Delta</i>	3.856	4.359	2.517	1.865	0.797	2.040	3.419	0.762	0.040
<i>Rang</i>	2	1	II		3		I	III	

Selon l'approche de Taguchi, la plus grande valeur de la moyenne des rapports S/N représente la meilleure performance de la réponse (*Ra*) [Montgomery 2012, Taguchi 1986]. Ainsi, la condition optimale qui représente les niveaux optimums pour les trois facteurs de ce plan est comme suit : *P2R1t3*.



**Figure V.7 :** Graphique des effets principaux pour les rapports S/N ( $Ra$ ).

#### IV.1.2.2. Analyse des effets des interactions sur les rapports S/N ( $Ra$ )

Les diagrammes d'interactions du rapport S/N  $Ra$  sont illustrés à la figure V.8 afin de vérifier l'influence des interactions considérées sur la réponse étudiée. Il est observé que toutes les lignes se croisent dans tous les diagrammes, ce qui met en évidence la présence d'interactions entre tous les facteurs étudiés. Cette contribution relative est quantifiée et présentée dans la dernière colonne du tableau V.7 des résultats ANOVA pour le rapport S/N ( $Ra$ ). A partir de la figure V.8(b) on peut constater que l'interaction ( $P \times t$ ) a l'effet le plus significatif et une valeur optimale de ( $Ra$ ) est fournie par la combinaison  $P2t1$ , c'est-à-dire qu'un meilleur état de surface est obtenu pour des valeurs de potentiel moyennes et un faible temps de déposition.

De plus, l'interaction entre le potentiel et le rapport molaire ( $P \times R$ ) est significative et sa combinaison  $P2R1$  fournit une réponse favorable (valeur minimale de  $Ra$ ) comme le montre la figure V.8a. L'influence d'une telle interaction a été signalée également par Garcia-Torres et Gomez révélant une nette dépendance entre la composition et le potentiel appliqué [Gomez et al 2007, Garcia-Torres et al 2010 et 2011].

L'effet de l'interaction ( $R \times t$ ) sur le rapport S/N ( $Ra$ ) est le plus faible par rapport aux effets des deux autres interactions figure V.8c. Par conséquent, le choix final de la combinaison optimale conduisant à la valeur minimale de ( $Ra$ ) devient  $P2R1t1$ . Cela signifie que dans nos conditions expérimentales, la combinaison des niveaux optimaux pour ( $Ra$ ) a été obtenue à un potentiel de déposition moyen de 0,8V, un faible rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+] = 1:1$  et un court temps de déposition de 10 min.

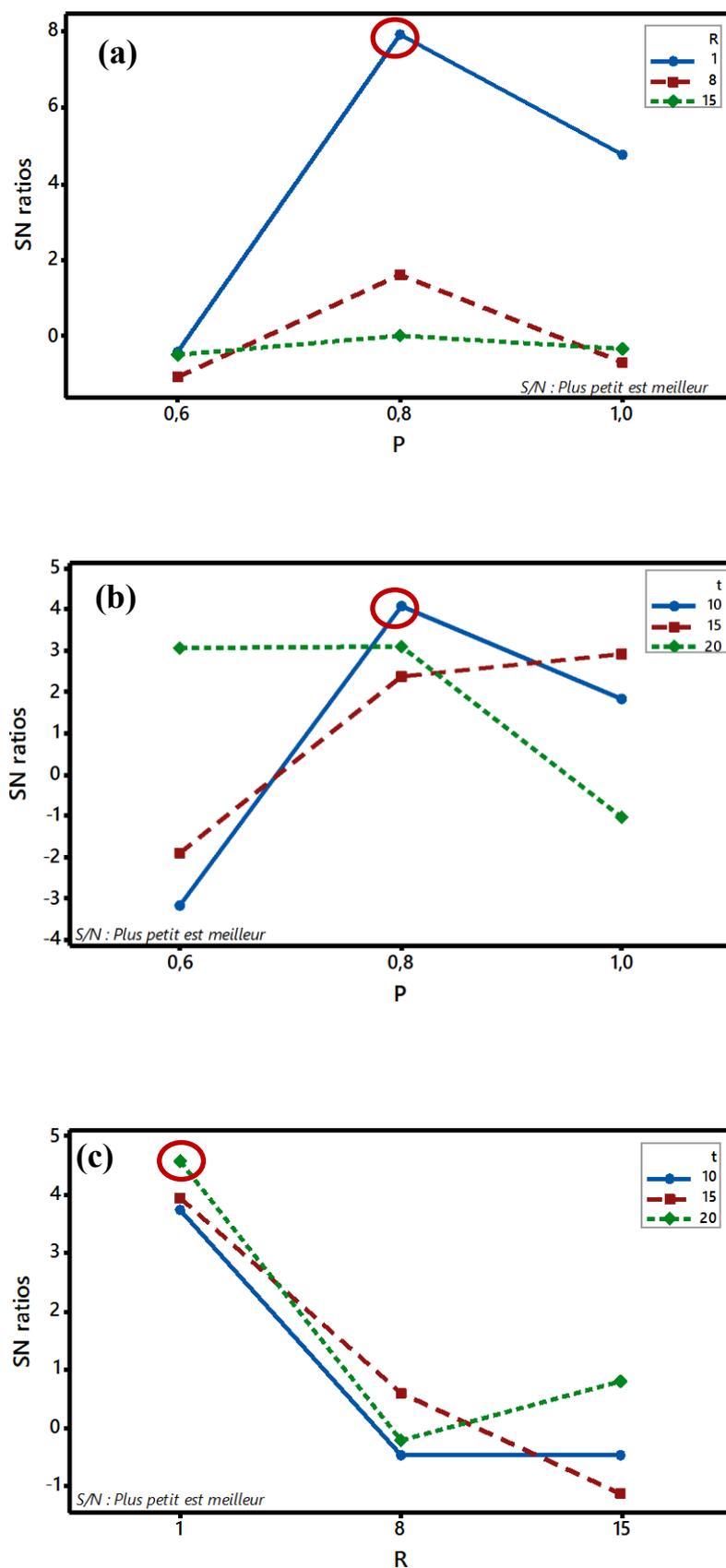


Figure V.8 : Graphique des effets d'interactions du rapport S / N (Ra) : (a)  $P \times R$ ; (b)  $P \times t$  et (c)  $R \times t$ .

### V.1.2.3. Analyse de la variance (ANOVA) pour S/N(*Ra*)

Le Tableau V.7 présente les résultats de l'ANOVA pour l'état de la surface S/N *Ra*. L'analyse de la colonne du rapport de variance F (*F-valeur*) indique clairement que les trois facteurs étudiés (*R*), (*P*) et (*t*) aussi bien que leurs interactions (*P* × *R*), (*P* × *t*) et (*R* × *t*) ont un effet statistiquement significatif sur *Ra* car leurs valeurs calculées correspondantes dépassent les valeurs tabulées ( $F_{0.05}(2,8) = 4,46$  et  $F_{0.05}(4,8) = 3,84$ ) [Ross 1996]. Ainsi, leur *F-valeur* élevée indique que la majeure partie de la variation peut être expliquée par l'équation de régression, tandis que leur faible *P-valeur* (<0,05) indique que le modèle est considéré comme statistiquement significatif [Myers et Montgomery 2002]. En plus, il est également possible de conclure selon les *F-valeurs* que les facteurs (*R*), (*P*), (*P* × *R*) et (*P* × *t*) sont hautement significatifs avec un niveau de confiance de 99% pour un risque  $\alpha$  de 0.01.

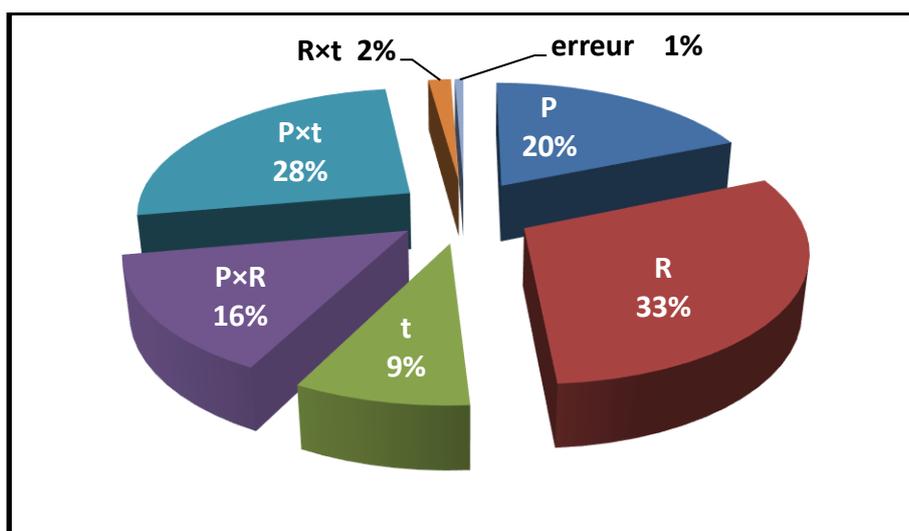
**Tableau V.7 : Résultats de l'ANOVA pour le rapport S/N (*Ra*)**

<i>Source</i>	<i>DL</i>	<i>SC</i>	<i>CM</i>	<i>F-valeur</i>	<i>P-valeur</i>	<i>Cont. %</i>	<i>Remarque</i>
<i>P</i>	2	66.903	33.452	126.12	0.000**	20.25	Significatif
<i>R</i>	2	108.232	54.116	204.03	0.000**	32.76	Significatif
<i>t</i>	2	3.059	1.529	5.77	0.028*	9.26	Significatif
<i>P</i> × <i>R</i>	4	52.579	13.1452	49.56	0.000**	15.91	Significatif
<i>P</i> × <i>t</i>	4	91.876	22.970	86.60	0.000**	27.81	Significatif
<i>R</i> × <i>t</i>	4	5.646	1.412	5.32	0.022*	1.71	Significatif
<i>Erreur</i>	8	2.122	0.265			0.64	
<i>Totale</i>	26	330.417				100	

\*Facteurs et interactions significatifs à un niveau de confiance de 95%.  $F_{0.05}(2,8) = 4.46$ ,  $F_{0.05}(4,8) = 3.84$

\*\*Facteurs et interactions significatifs à un niveau de confiance de 99%.  $F_{0.01}(2,8) = 8.65$ ,  $F_{0.01}(4,8) = 7.01$

A partir des résultats obtenus pour la contribution des différents facteurs et leurs interactions regroupés dans le tableau V.7 et illustrés dans la figure V.9, on observe que le rapport molaire  $[Co^{2+}]/[Ag^+]$  est le paramètre qui a l'effet le plus important sur l'évolution de *Ra* avec une contribution de 32.76%, suivi par le potentiel de déposition avec une contribution de 20.25% et enfin le temps de déposition dont la contribution est de 9.26%. En plus, les interactions (*P* × *t*), (*P* × *R*) et (*R* × *t*) s'avèrent significatives avec des valeurs de la contribution de l'ordre de 27.81%, 15.91% et 1.71% respectivement.



**Figure V.9 :** Contributions relatives des différents facteurs et leurs interactions à l'évolution de  $Ra$  selon la méthode Taguchi.

#### V.1.2.4. Modèle de régression linéaire multiple de $Ra$

L'analyse de la régression linéaire multiple de  $Ra$  en fonction des facteurs contrôlés ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ) et leurs interactions mutuelles donne le modèle complet linéaire avec interactions décrit par les équations (V-7) et (V-8) :

$$\frac{S}{N}(Ra) = \beta_0 + \beta_1 P + \beta_2 R + \beta_3 t + \beta_{12} P \times R + \beta_{13} P \times t + \beta_{23} R \times t + e_i \quad (V-7)$$

$$\frac{S}{N}(Ra) = 1.2619 + 1.9291 P + 2.8283 R - 0.3380 t + 1.8971 P \times R + 1.2429 P \times t + 0.7435 R \times t \quad (V-8)$$

Avec :  $R^2 = 0.994$  et  $R^2_{\text{aju}} = 0.979$

**Tableau V.8 :** Coefficients de régression estimés pour le modèle du rapport  $S/N$  ( $Ra$ )

Termes	Coef.	ET coef.	T-valeur	P-valeur
Constante	1.2619	0.0991	12.732	0.000
$P$	1.9291	0.1402	13.762	0.000
$R$	2.8283	0.1402	20.178	0.000
$t$	-0.3380	0.1402	-2.411	0.042
$P \times R$	1.8971	0.1982	9.570	0.000
$P \times t$	1.2429	0.1982	6.270	0.000
$R \times t$	0.7435	0.1982	3.750	0.006

A partir des résultats de l'analyse du tableau V.8, on peut noter que tous les coefficients de régression du modèle du rapport S/N de **Ra** sont estimés significatifs en utilisant les unités non codées des données. La signification relative des termes est basée sur la **T-valeur** et la **P-valeur** de l'analyse statistique [Montgomery 2012].

#### V.1.2.5. Validation du modèle et analyse résiduelle

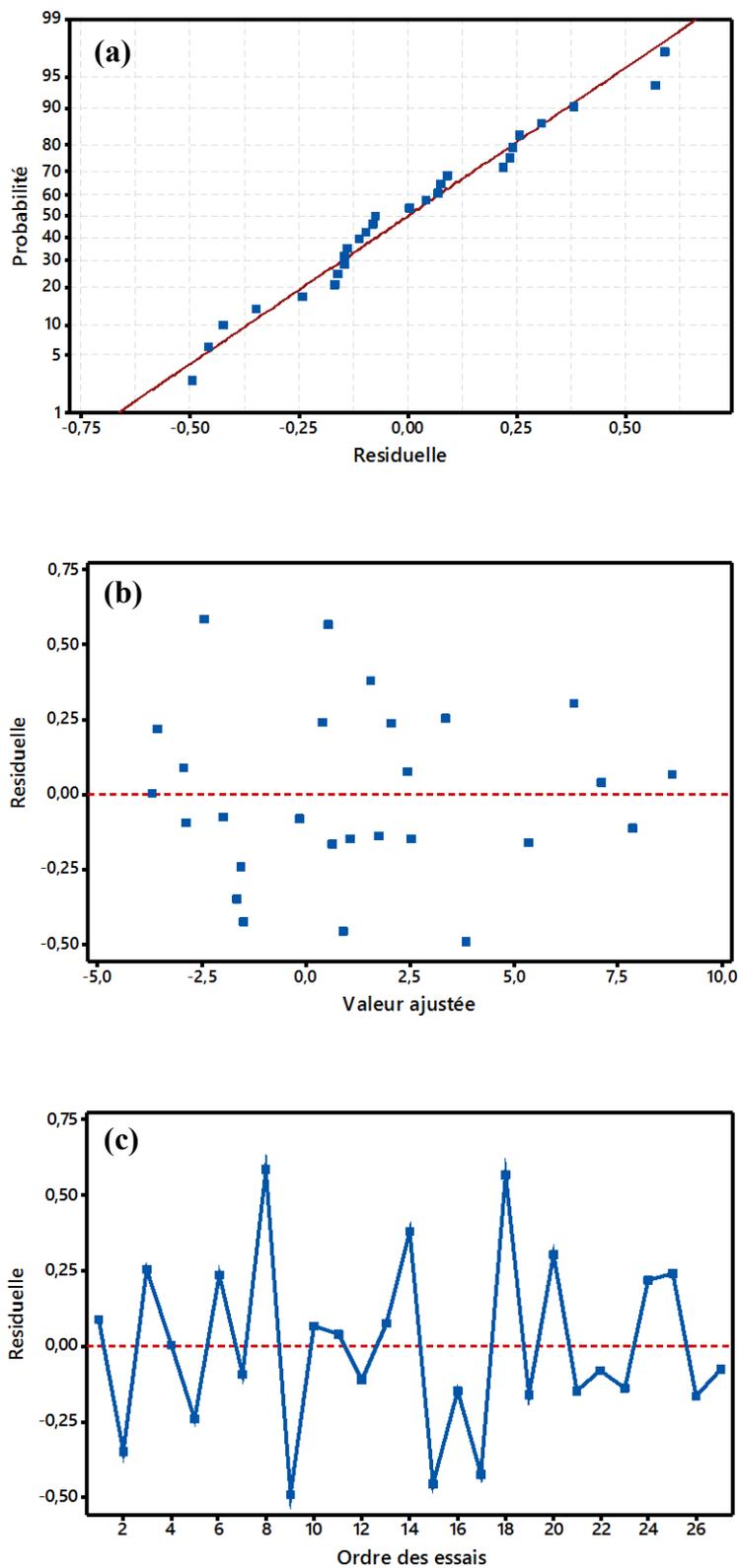
A l'aide des outils classiques de la régression linéaire multiple, on peut juger de la qualité descriptive du modèle. En effet, le coefficient de détermination  $R^2$  de l'ordre de 0.994 et  $R^2_{\text{adj}}$  légèrement inférieur à  $R^2$  (0.979) indiquent que 99,4% des variations de **Ra** sont expliquées par les variables indépendantes du modèle. En raison de la valeur  $R^2$  plus élevée, le modèle de régression donné par l'équation (V-8) est très significatif et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux [Montgomery 2012].

Pour valider ce modèle, il est nécessaire d'étudier la distribution des valeurs résiduelles déterminées par la différence entre les valeurs expérimentales de **Ra** et celles obtenues à partir du modèle de prédiction. Ainsi, une analyse des résidus représentée par la figure V.10 est réalisée pour un niveau de signification de 5% correspondant à un niveau de confiance de 95%.

Le graphique de probabilité normale des résidus, illustré sur la figure V.10(a), indique que les résidus se trouvent très proches par rapport à la ligne droite de la normalité, montrant une forte tendance à suivre une loi normale.

Le tracé des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées est illustré sur la figure V.10b. L'analyse montre que la structure comparative de distribution des points au-dessus et au-dessous de l'axe des abscisses (valeurs ajustées) montre que l'erreur est indépendamment distribuée et la variance est constante pour toutes les réponses suggérant que le modèle ajusté est approprié.

La figure V.10c montre les résidus pour l'ordre d'exécution de l'expérience. Cela indique que les résidus sont distribués indépendamment et aucune structure inhabituelle n'est apparente dans les données ce qui prouve l'adéquation du modèle.



**Figure V.10 :** Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour ( $Ra$ ) :  
 (a) test de normalité de la distribution des résidus ; (b) valeur résiduelle en fonction des valeurs ajustée et (c) les résidus en fonction de l'ordre des essais.

La comparaison entre les valeurs expérimentales du rapport S/N **Ra** et celles estimées par le modèle obtenu par la méthode de Taguchi est présentée sur la figure V.11. Les résultats de cette comparaison montrent que les valeurs expérimentales et les valeurs estimées sont très proches ce qui prouve la fiabilité du modèle de régression linéaire avec interactions postulé.

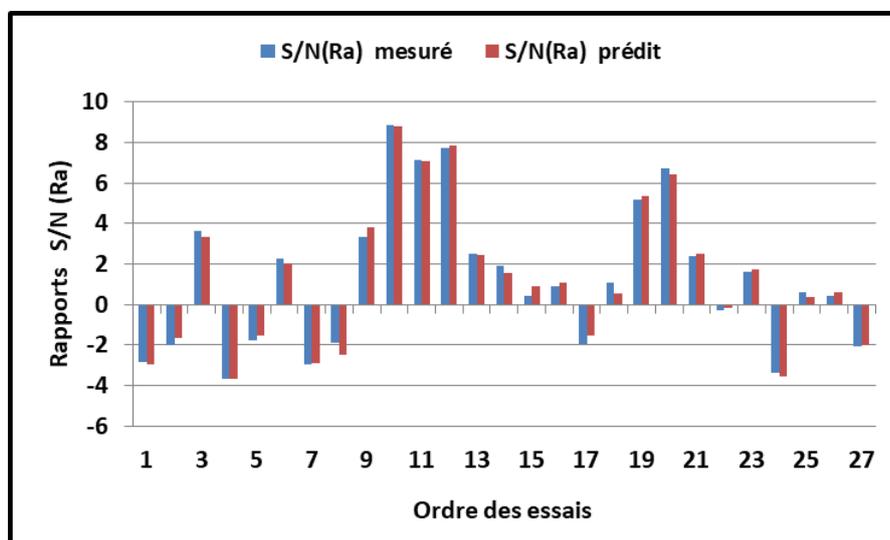


Figure V.11 : Valeurs prédites vs expérimentales du rapport S/N (**Ra**)

#### V.1.2.6. Tests de confirmation du régime optimal pour les rapports S/N (**Ra**)

L'équation de prédiction du rapport (S/N) pour **Ra** prévue pour la condition optimale ( $[S/N]_{(Ra)prédit}$ ) est obtenue en fonction des niveaux optimaux des facteurs les plus significatifs [Peace 1993, Roy 2001]. Sa valeur estimée peut être calculée par l'équation (V-9) [Kim et al 2004, Mahapatre et al 2009]:

$$[S/N]_{(Ra)prédit} = [S/N]_m + \sum_{i=1}^q ([S/N]_i - [S/N]_m) \quad (V-9)$$

L'équation (V-9) prévue pour les paramètres optimaux **P2R1t1** de **Ra** peut être exprimée comme suit:

$$\begin{aligned} [S/N]_{(Ra)prédit} = & [S/N]_m + ([S/N]_{P2} - [S/N]_m) + ([S/N]_{R1} - [S/N]_m) + ([S/N]_{t1} - [S/N]_m) \\ & + [(S/N)_{P2R1} - [S/N]_m) - ([S/N]_{P2} - [S/N]_m) - ([S/N]_{R1} - [S/N]_m) \\ & + [(S/N)_{P2t1} - [S/N]_m) - ([S/N]_{P2} - [S/N]_m) - ([S/N]_{t1} - [S/N]_m) \\ & + [(S/N)_{R1t1} - [S/N]_m) - ([S/N]_{R1} - [S/N]_m) - ([S/N]_{t1} - [S/N]_m) \end{aligned} \quad (V-10)$$

Où :  $[S/N]_{(Ra)prédit}$  est la réponse prédite,

$[S/N]_m$  est le rapport S/N moyen total,

$[S/N]_{P_2}$ ,  $[S/N]_{R_1}$ ,  $[S/N]_{t_1}$ ,  $[S/N]_{P_2R_1}$ ,  $[S/N]_{P_2t_1}$  et  $[S/N]_{R_1t_1}$  sont les rapports S/N moyens pour les facteurs et leurs interactions aux niveaux désignés.

Les résultats expérimentaux des rapports (S/N) de  $Ra$  obtenus par le test de confirmation et prévus par l'équation (V-9) sont illustrés dans le tableau V.9.

**Tableau V.9 : Résultats des tests de confirmation pour S/N ( $Ra$ )**

	Combinaison initiale des paramètres	Combinaison optimale des paramètres	
		Prédiction	Experimentation
Niveau	$P_2R_2t_2$	$P_2R_1t_1$	$P_2R_1t_1$
Rugosité $Ra$ ( $\mu\text{m}$ )	0.80	--	0.36
Rapport S/N (dB)	1.938	8.796	8.874
Amélioration du rapport S/N (dB)		6.94	

Selon les résultats du test de confirmation de la combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition sélectionnés afin de minimiser la rugosité de surface des dépôts élaborés, un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prédites du rapport S/N ( $Ra$ ) peut être observé. En effet, le pourcentage d'erreur dans la prédiction des conditions optimales est d'environ 0.88 %, ce qui prouve que le modèle postulé est fiable. En plus, l'amélioration du rapport S/N des conditions initiales aux conditions optimales est de 6.94 dB. Ainsi, selon le test de validation, la rugosité de surface des revêtements Co–Ag obtenus est améliorée approximativement de 55% dans les conditions optimales.

## V.2. Optimisation mono-objective des paramètres d'électrodéposition en utilisant la méthodologie des surfaces de réponses (MSR)

La méthodologie des surfaces de réponses est un ensemble de techniques statistiques et mathématiques utilisées pour développer, améliorer et optimiser les paramètres du procédé d'électrodéposition des couches minces Co-Ag. Elle permet d'optimiser une ou plusieurs variables des réponses [Hamzaoui et al 2008].

Dans cette étude, la relation entre les trois paramètres indépendants du processus d'électrodéposition  $P$ ,  $R$  et  $t$  avec les caractéristiques de la qualité souhaitée des dépôts  $HV$  et  $Ra$  est donnée par l'équation (V-11):

$$Y = f(P, R, t) + \varepsilon \quad (V-11)$$

Où  $Y$  est la réponse désirée ( $HV$  et  $Ra$ ),  $f$  est la fonction de réponse et  $\varepsilon$  est une erreur expérimentale aléatoire.

En général, l'approximation polynomiale de  $Y$  est proposée à l'aide d'un modèle mathématique du second ordre où la variance a été subdivisée en composantes: linéaire, quadratique et interactions. Le modèle quadratique basée sur la MSR est donné par l'équation (V-12)

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i X_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 a_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{V} - 12)$$

Où;  $a_0$  est une constante,  $a_i$ ,  $a_{ii}$ , et  $a_{ij}$  représentent les coefficients des termes linéaire, quadratique et interaction respectivement.  $X_i$  sont les variables codées correspondant aux paramètres étudiés.

Pour étudier l'impact des conditions d'électrodéposition ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ), la table orthogonale standard de Taguchi  $L_{27}$  (Tableau III.4) [Ross 1996] (27 essais) avec trois facteurs à 3 niveaux est adoptée comme plan de conception expérimentale. Les résultats expérimentaux de  $HV$  et de  $Ra$  qui sont obtenus suite aux différentes combinaisons des conditions de déposition sont présentés dans le tableau V.10. Les paramètres à étudier et l'attribution de leurs niveaux respectifs ont été indiqués dans le tableau III.3.

Le traitement statistique des résultats d'essais du tableau V.10 est basé sur trois étapes principales. La première étape porte sur l'analyse de la variance et la quantification de l'importance relative des facteurs et de leurs interactions. La deuxième étape consiste à établir des modèles mathématiques par régression quadratique des réponses objectives étudiées ( $HV$  et  $Ra$ ). Enfin, la troisième étape concerne l'optimisation des conditions d'électrodéposition ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ) qui permet de déterminer la combinaison optimale grâce à la fonction de désirabilité (FD).

**Tableau V.10 : Résultats expérimentaux de (HV) et de (Ra) en fonction des différentes combinaisons des conditions de déposition.**

Essais	Facteurs codés			Facteurs réels			Variables de réponses	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$P, V$	$R$	$t, \text{min}$	$HV, \text{Kgf/mm}^2$	$Ra, \mu\text{m}$
1	1	1	1	0,6	1	10	167,7	1,39
2	1	1	2	0,6	1	15	176,3	1,26
3	1	1	3	0,6	1	20	179,1	0,66
4	1	2	1	0,6	8	10	173,1	1,53
5	1	2	2	0,6	8	15	180,7	1,23
6	1	2	3	0,6	8	20	178,1	0,77
7	1	3	1	0,6	15	10	195,7	1,41
8	1	3	2	0,6	15	15	198,5	1,24
9	1	3	3	0,6	15	20	202,4	0,68
10	2	1	1	0,8	1	10	171,4	0,36
11	2	1	2	0,8	1	15	171,3	0,44
12	2	1	3	0,8	1	20	162,6	0,41
13	2	2	1	0,8	8	10	162,9	0,75
14	2	2	2	0,8	8	15	167,6	0,8
15	2	2	3	0,8	8	20	165,6	0,95
16	2	3	1	0,8	15	10	175,2	0,9
17	2	3	2	0,8	15	15	180,1	1,25
18	2	3	3	0,8	15	20	192,4	0,88
19	3	1	1	1	1	10	173,6	0,55
20	3	1	2	1	1	15	184,4	0,46
21	3	1	3	1	1	20	163,4	0,76
22	3	2	1	1	8	10	152,9	1,03
23	3	2	2	1	8	15	151,4	0,83
24	3	2	3	1	8	20	131,5	1,47
25	3	3	1	1	15	10	172,1	0,93
26	3	3	2	1	15	15	172,3	0,95
27	3	3	3	1	15	20	163,2	1,27

## V.2.1. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de (HV)

### V.2.1. 1. ANOVA pour (HV)

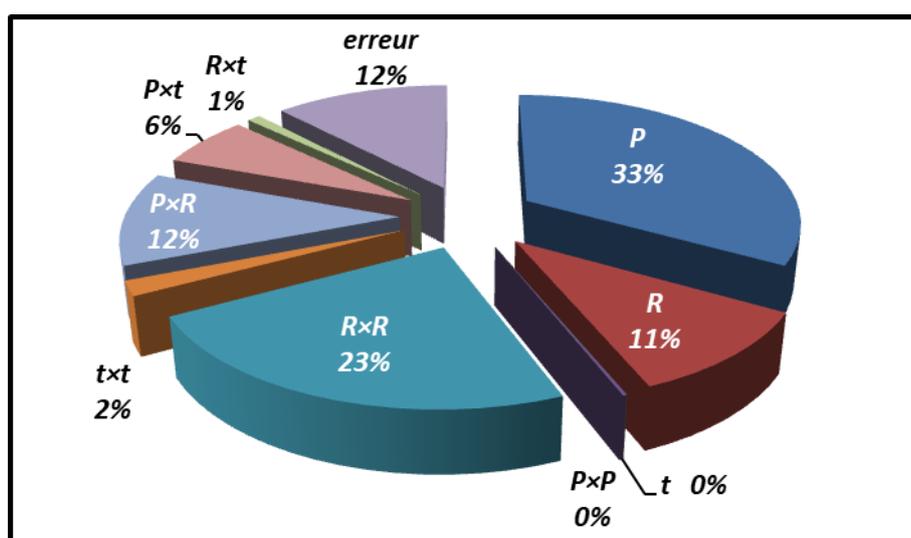
Les outils statistiques ANOVA et Minitab (version 17) ont été utilisés respectivement pour l'analyse de la régression des données expérimentales et des surfaces de réponse. L'analyse a été effectuée en utilisant des données non codées pour un niveau de signification de 1% correspondant à un niveau de confiance de 99% [Ross 1996]. La signification statistique des effets factoriels estimés est vérifiée par un test-F de Fisher (*F-valeur*) qui consiste à comparer la valeur F calculée avec celle tabulée [Montgomery 2012]. En plus, il est à noter qu'une faible probabilité ( $P < 0,05$ ) renseigne sur la signification statistique de la source sur la réponse étudiée.

Les résultats de l'ANOVA pour ( $HV$ ) présentés dans le tableau V.11 et illustrés sur la figure V.12, montrent que  $P$  est le paramètre le plus important qui influence  $HV$  avec une contribution de 33,20%. Le deuxième facteur affectant ( $HV$ ) est l'effet quadratique ( $R^2$ ) sa contribution est de 23,23%. L'interaction ( $P \times R$ ), l'effet principal de ( $R$ ) et l'interaction ( $P \times t$ ) sont également statistiquement significatifs avec des contributions respectives de 11,56%, 10.58% et 6,39%. Notons que les autres termes ( $t$ ,  $P^2$ ,  $t^2$  et ( $P \times t$ )) n'ont aucun effet significatif sur la variabilité totale de ( $HV$ ) puisque leurs probabilité ( $P$ -valeur) est supérieure à 0,05.

**Tableau V.11 : Résultats de l'ANOVA pour ( $HV$ )**

Source	DL	SC	CM	F-valeur	P-valeur	Cont. %	Remarque
$P$	1	2048.00	2048.00	46.76	0.000**	33.20	Significatif
$R$	1	652.81	652.81	14.91	0.001**	10.58	Significatif
$t$	1	0.02	0.02	0.00	0.983	0.00	Non significatif
$P \times P$	1	12.14	12.14	0.28	0.605	0.20	Non significatif
$R \times R$	1	1433.25	1433.25	32.73	0.000**	23.23	Significatif
$t \times t$	1	113.25	113.25	2.59	0.126	1.84	Non significatif
$P \times R$	1	713.02	713.02	16.28	0.001**	11.56	Significatif
$P \times t$	1	394.45	394.45	9.010	0.008**	6.39	Significatif
$R \times t$	1	56.77	56.77	1.30	0.271	0.92	Non significatif
Erreur	17	744.51	43.79			12.07	
Total	26	6168.21					

\*\*Significatif à un niveau de confiance de 99%.  $F_{0.05}(1, 17) = 4.45$ ,  $F_{0.01}(1, 17) = 8.40$



**Figure V.12 : Contributions relatives des différents facteurs et leurs interactions à l'évolution de ( $HV$ ) selon ( $MSR$ ).**

### V.2.1.2. Graphique des effets principaux pour $HV$

La figure V.13 illustre les effets principaux des trois paramètres du processus d'électrodéposition étudiés ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ) sur  $HV$ . Cette figure montre que ( $P$ ) a un effet significatif sur ( $HV$ ). En effet, on remarque que la pente du paramètre ( $P$ ) est plus grande que celles des paramètres ( $R$ ) et ( $t$ ). L'analyse de ces résultats graphiques montre que la diminution de  $P$  et l'augmentation de  $R$  (pour  $R > 8$ ) entraîne une augmentation significative de ( $HV$ ). Une telle amélioration de  $HV$  peut être liée respectivement à la réduction de la taille des grains induite par l'augmentation de la nucléation par rapport à la croissance [Garcia-Torres et al 2010] et à l'incorporation progressive des atomes de Co dans les films déposés.

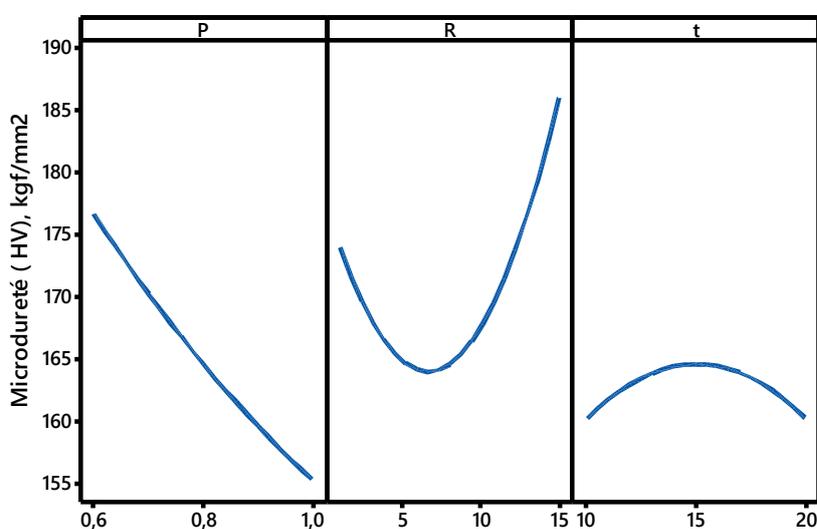


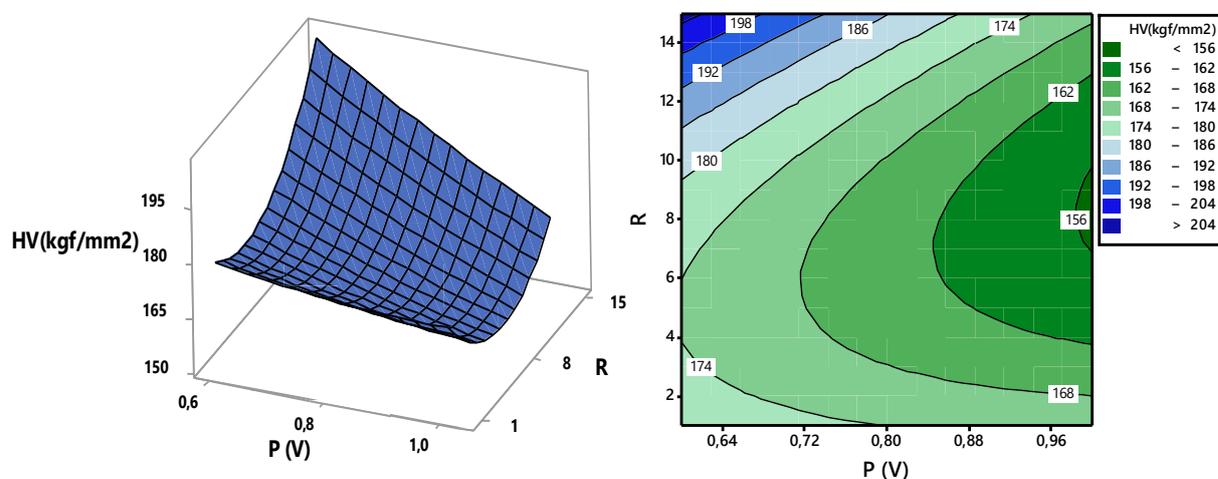
Figure V.13 : Graphique des effets principaux pour ( $HV$ ).

### V.2.1.3. Analyse des surfaces de réponse pour $HV$

Les représentations graphiques ont été utilisées pour l'exploration et l'analyse des surfaces de réponses afin d'identifier les effets principaux, quadratiques et d'interaction. On outre, les graphes de contour permettent non seulement de visualiser la surface de réponse mais aussi d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables.

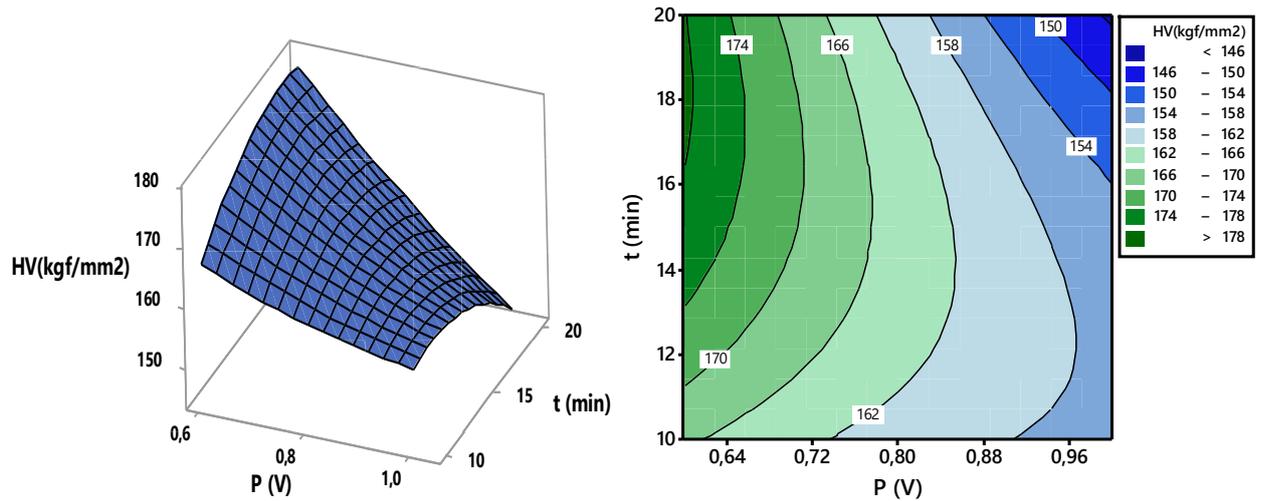
Les surfaces de réponse et les courbes de contour illustrées aux figures (V.14, V.15 et V.16) mettent en évidence l'influence des interactions des variables d'électrodéposition sur le critère de performance ( $HV$ ). Les variables non représentées dans les figures sont maintenues constantes (le niveau intermédiaire). La figure V.14 présente la surface de réponse 3D pour l'effet de l'interaction de  $P$  et  $R$  sur  $HV$ . Dans ce cas, en raison de l'effet principal, on peut voir à travers cette figure que ( $P$ ) est le paramètre le plus influant sur  $HV$  et sa variation est très

significative en comparaison avec celle de ( $R$ ). En effet, la diminution de ( $P$ ) entraîne une amélioration de  $HV$  qui devient plus prononcée pour les valeurs élevées de  $R$  ( $R > 8$ ). Le graphe de contour permet une visualisation concrète de l'effet de l'interaction de ces deux facteurs sur  $HV$ . En raison du fort effet quadratique associé au facteur ( $R$ ), une valeur optimale de ( $R$ ) est observée dans le domaine situé dans les limites de 6 à 8 conduisant au niveau minimal de la micro-dureté ( $HV = 160 \text{ kgf/mm}^2$ ). Ainsi, une micro-dureté maximale est favorisée par le plus faible potentiel ( $P = 0.6\text{V}$ ) et le rapport molaire le plus élevé ( $R = 15$ ).



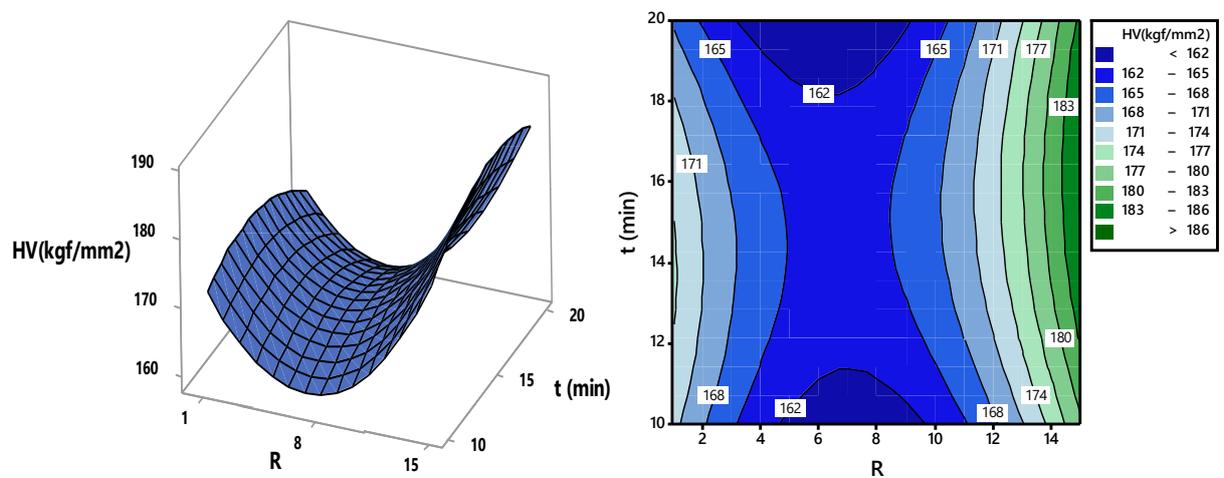
**Figure V.14 :** Graphiques des surfaces de réponse 3D et des contours de surface 2D pour l'évolution de ( $HV$ ) en fonction de  $R$  et  $P$ , ( $t = 15\text{min}$ )

La figure V.15 met en évidence l'effet de ( $P$ ) et de ( $t$ ) sur ( $HV$ ), le facteur ( $R$ ) est maintenu constant à un niveau moyen ( $R = 8$ ). Les deux figures (3D et 2D) indiquent que  $HV$  est sensible à la variation de ( $P$ ), une augmentation de ce dernier cause l'augmentation de  $HV$  en particulier pour un temps de déposition supérieur à 15 min. Il convient de noter que la valeur la plus élevée de ( $HV$ ) est obtenue par la combinaison: le plus bas potentiel ( $P = 0.6\text{V}$ ) et le plus long temps de déposition ( $t = 20 \text{ min}$ ).



**Figure V.15 :** Graphiques des surfaces de réponse 3D et de contours de surface 2D pour l'évolution de (*HV*) en fonction de *P* et *t*, (*R* = 8)

Les tracés des surfaces de réponses et des contours représentés sur la figure V.16 illustrent l'effet de (*R*) et de (*t*) sur (*HV*). On remarque que l'effet de (*t*) sur *HV* est le plus faible en comparaison avec les effets des deux autres variables. Selon l'analyse ANOVA (tableau V.10) son effet est statistiquement insignifiant avec un taux de contribution nul. Cela s'explique par le fait que son influence est dominée par l'effet de l'interaction entre (*R*) et (*t*). Ainsi, Comme on peut le constater, à partir des tracés de contour en fonction de (*R*) et (*t*), qu'aux faibles valeurs de (*R*) ( $R < 8$ ), l'incrément du temps (*t*) entraîne une diminution mineure de la réponse (*HV*). En revanche, à des valeurs élevées de (*R*) ( $R > 8$ ), l'augmentation de (*t*) provoque une légère amélioration de *HV*. La meilleure valeur pour *HV* a été obtenue pour les valeurs les plus élevées de (*R*) et les valeurs moyennes de (*t*).



**Figure V.16 :** Graphiques des surfaces de réponse 3D et de contours de surface 2D pour l'évolution de (*HV*) en fonction de *R* et *t*, (*P* = 0.8V)

#### V.2.1.4. Analyse de la régression quadratique multiple pour (HV)

Une équation polynomiale quadratique a été développée pour prédire la réponse en fonction des variables indépendantes et de leurs interactions. Ainsi, le modèle prédictif complet de (HV) est donné par l'équation (V-13) :

$$HV(Kgf/mm^2) = 164.59 - 10.67 P + 6.02 R + 0.03 t + 1.42 P \times P + 15.46 R \times R - 4.34 t \times t - 7.71 P \times R - 5.73 P \times t + 2.18 R \times t \quad (V-13)$$

Où :

Le coefficient de détermination  $R^2 = 87.93\%$ .

En introduisant seulement les facteurs ayant un effet significatif, le modèle prédictif réduit de HV en fonction des facteurs (P, R et t) est donné par l'équation (V-14) :

$$HV(Kgf/mm^2) = 164.59 - 10.67 P + 6.02 R + 15.46 R \times R - 7.71 P \times R - 5.73 P \times t \quad (V-14)$$

Avec un coefficient de détermination  $R^2 = 84.98\%$ .

La qualité de l'ajustement du modèle proposé est testée par le test F statistique de Fisher, en considérant le niveau de signification de  $p = 0,01$ . En effet, le coefficient de détermination  $R^2$  assez élevé de l'ordre de (0.8793) et  $R^2_{aj}$  (0.8154) légèrement inférieur à  $R^2$  permet de confirmer la qualité descriptive de la modélisation de la réponse [Montgomery 2012]. Ainsi, les valeurs des coefficients de détermination sont acceptables, ce qui prouve que le modèle est relativement significatif et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux.

La signification relative des termes du modèle a été testée à l'aide du test-T de student et le niveau de la signification a été donné en tant que valeurs de la probabilité inférieures à 0,01 [Montgomery 2012]. Les coefficients de régression estimés significatifs sont résumés dans le tableau V.12 en utilisant les unités non codées des données.

**Tableau V.12 :** Coefficients de régression estimés du modèle pour (HV)

Termes	Coef.	ET coef.	T-valeur	P-valeur
Constante	164.593	3.370	48.846	0.000
P	-10.667	1.560	-6.838	0.000
R	6.022	1.560	3.861	0.001
R×R	15.456	2.702	5.721	0.000
P×R	-7.708	1.910	-4.035	0.001
P×t	-5.733	1.910	-3.001	0.008

L'ANOVA pour le modèle (*HV*) ajusté est calculée afin d'examiner l'hypothèse nulle de la régression [Anderson 1952] est présentée dans le tableau V.13. Les résultats obtenus indiquent que le modèle estimé par la procédure de régression de la surface de réponse est significatif au niveau (*P-valeur* < 0.01).

**Tableau V.13 : ANOVA pour le modèle (*HV*) ajusté**

<i>Source</i>	<i>DL</i>	<i>SS</i>	<i>CM</i>	<i>F-valeur</i>	<i>P-valeur</i>	<i>Remarque</i>
<i>Régression</i>	9	5423.70	602.63	13.76	0.000	Significatif
<i>Erreur</i>	17	744.51	43.79			
<i>Total</i>	26	6168.21				
<i>R<sup>2</sup></i>						87.93%
<i>R<sup>2</sup> ajusté</i>						81.54%

Model significatif à un niveau de confiance de 99%.  $F_{0.01}(9,17) = 3.68$

#### V.2.1.5. Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (*HV*)

L'analyse des résidus illustrée sur la figure V.17 est utile pour déterminer si le modèle répond aux hypothèses statistiques de l'analyse [Montgomery 2012]. A partir de la courbe de la probabilité normale, on constate que les résidus s'ajustent raisonnablement en ligne droite, ce qui permet de conclure que les erreurs ont une distribution normale et par conséquent le modèle développé est significatif. En outre, le tracé des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées indique que les résidus semblent dispersés de façon aléatoire autour de zéro et que la variance est constante pour toutes les réponses, ce qui suggère que le modèle ajusté est approprié.

#### V.2.1.6. Comparaison entre les valeurs expérimentales et estimées de (*HV*)

La comparaison entre les valeurs expérimentales de (*HV*) et celles estimées par le modèle obtenu par (MSR) est illustrée sur la figure V.18. Les résultats de cette comparaison prouvent le bon accord entre les valeurs prédites et observées et indique que le modèle de régression quadratique est capable de représenter le système dans le domaine expérimental étudié.

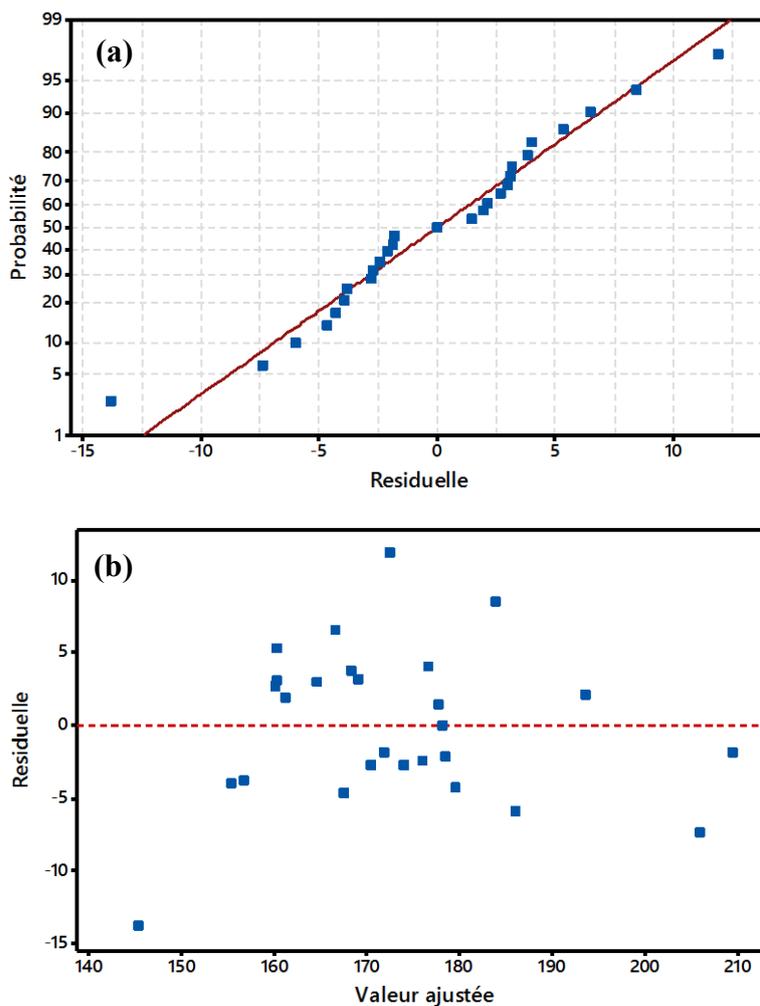


Figure V.17 : Graphiques des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (HV) : (a) test de normalité des résidus ; (b) valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées.

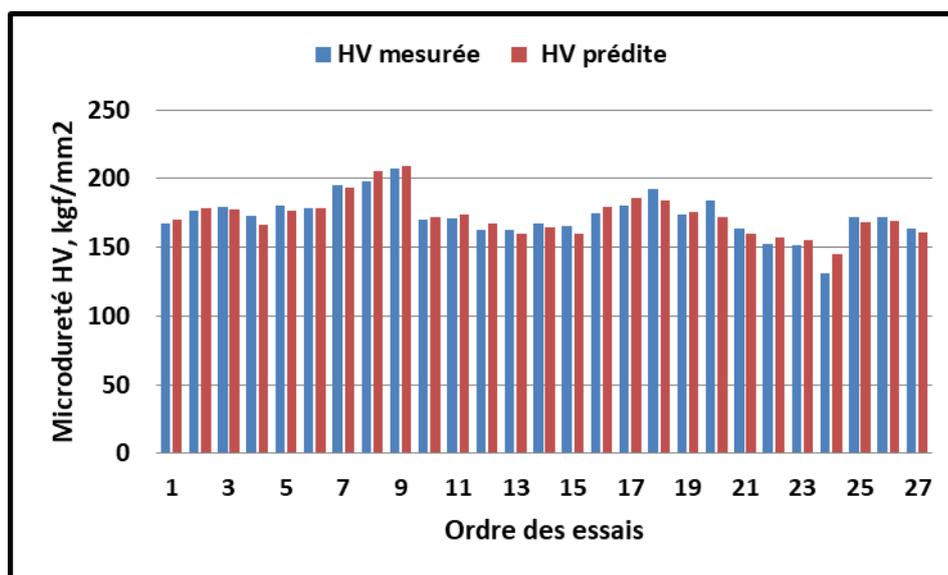


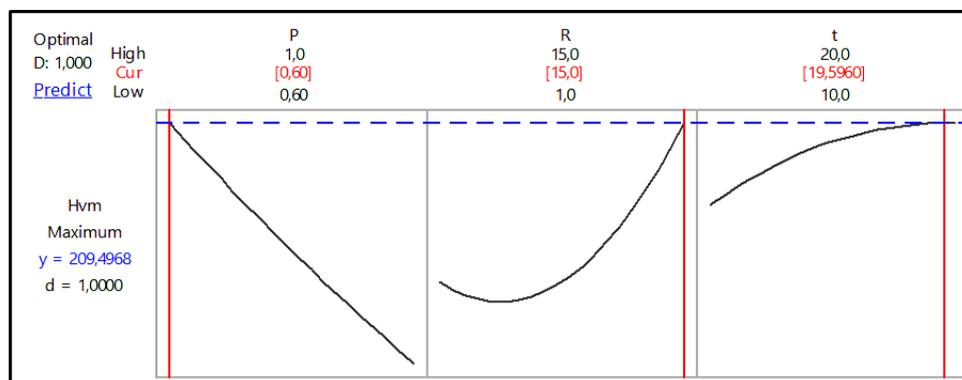
Figure V.18 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et estimées de (HV)

### V.2.1.7. Optimisation des conditions d'électrodéposition pour *HV*

Le tableau V.14 présente les conditions et les résultats de l'optimisation des paramètres de déposition pour *HV*. En plus, le diagramme de cette optimisation, en utilisant la fonction de désirabilité, est illustré sur la figure V.19. Selon les résultats expérimentaux, on peut noter que la valeur optimale de *HV* qui est de l'ordre de 209.497 Kgf/mm<sup>2</sup> est obtenue avec une désirabilité de 100 %, à l'aide de l'équation du modèle proposé, en fixant la combinaison optimale des valeurs des paramètres du processus d'électrodéposition comme suit :  $P = 0.6$  V ;  $R = 15$  et  $t = 19.956$  min.

**Tableau V.14** : Optimisation par MSR de la réponse (*HV*)

Paramètres	Objectifs	Limite inférieure	Limite supérieure	Condition optimale
$P, V$	Gamme	0.6	1.0	<b>0.6</b>
$R$	Gamme	1	15	<b>15</b>
$t, min$	Gamme	10	20	<b>19.596</b>
$HV, Kgf/mm^2$	Maximum	131.5	207.6	<b>209.497</b>
<b>Désirabilité = 1</b>				



**Figure V.19** : Diagramme de l'optimisation de (*HV*) en utilisant la fonction de désirabilité.

## V.2.2. Optimisation des paramètres d'électrodéposition et modélisation de (*Ra*)

### V.1.2.1. ANOVA pour (*Ra*)

Le tableau V.15 présente une ANOVA afin de connaître les facteurs et les interactions qui ont un effet significatif sur l'état de surface des dépôts élaborés. Il ressort clairement de cette analyse que l'interaction ( $P \times t$ ) affecte de manière hautement significative (*Ra*) et sa contribution est de 27.97% (Figure V.20). Le deuxième paramètre influençant (*Ra*) est ( $R$ ) et sa

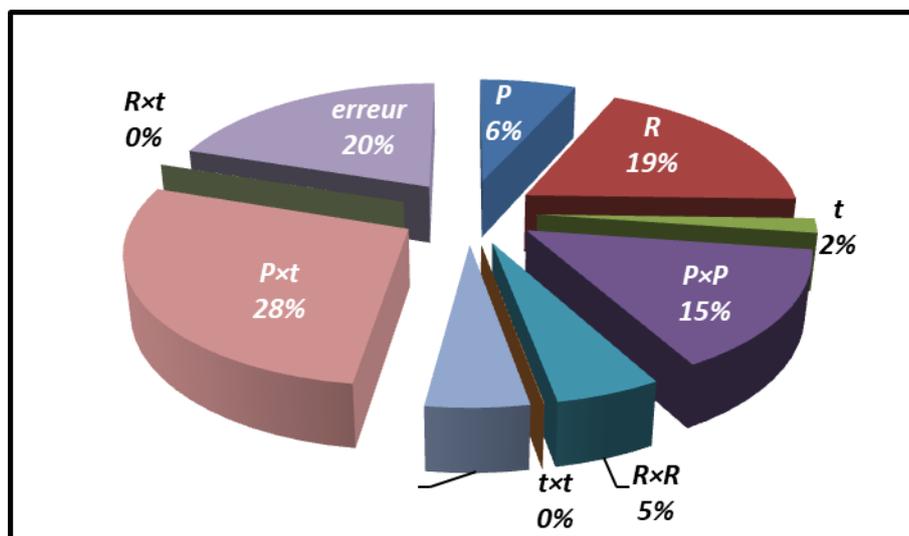
contribution est de 18,79% suivi de l'effet quadratique ( $P^2$ ) avec une contribution de 14,72%. Par conséquent, l'influence individuelle de ( $P$ ) est moins importante et sa contribution n'est que de 6,67%. En plus, il est à noter que les paramètres ( $t$ ,  $R^2$ ,  $t^2$ , ( $P \times R$ ) et ( $R \times t$ )) ne présentent aucune influence significative sur ( $Ra$ ) et leurs  $P$ -valeurs sont supérieures à 0,05.

**Tableau V.15 : Résultats de l'analyse de la variance pour ( $Ra$ )**

Source	DL	SC	CM	F-valeur	P-valeur	Cont. %	Remarque
$P$	1	0.2048	0.2048	5.70	0.029*	6.67	Significatif
$R$	1	0.5760	0.5760	16.04	0.001**	18.79	Significatif
$t$	1	0.0555	0.0555	1.55	0.230	1.81	Non significatif
$P \times P$	1	0.4519	0.4519	12.59	0.002**	14.72	Significatif
$R \times R$	1	0.1579	0.1579	4.40	0.051	5.14	Non significatif
$t \times t$	1	0.0009	0.0009	0.02	0.876	0.03	Non significatif
$P \times R$	1	0.1541	0.1541	4.29	0.054	5.02	Non significatif
$P \times t$	1	0.8587	0.8587	23.91	0.000**	27.97	Significatif
$R \times t$	1	0.0003	0.0003	0.01	0.928	0.01	Non significatif
Erreur	17	0.6104	0.0359			19.87	
Total	26	3.0706					

\*Significatif à un niveau de confiance de 95%.  $F_{0.05}(1, 17) = 4.45$ .

\*\*Significatif à un niveau de confiance de 99%  $F_{0.01}(1, 17) = 8.40$



**Figure V.20 : Contributions relatives des différents facteurs et leurs interactions à l'évolution de ( $Ra$ ) selon (MSR).**

### V.2.2.2. Graphique des effets principaux pour ( $Ra$ )

La figure V.21 illustre les courbes de l'évolution de ( $Ra$ ) en fonction des paramètres d'électrodéposition ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ) à partir du modèle proposé par l'équation (V-15). L'analyse de ces résultats graphiques montre que l'état de surface se détériore avec l'augmentation de ( $R$ ) et cette dégradation est significative pour les faibles valeurs de  $R$  ( $R < 8$ ). On peut attribuer cette dégradation de l'état de surface à l'incorporation progressive des particules de Co présentant une granulométrie différente de celle de l'Ag dans les films déposés. Il est à noter que la rugosité est considérablement influencée par le potentiel de déposition ( $P$ ). En effet, une amélioration significative de ( $Ra$ ) est enregistrée par une hausse de ( $P$ ) et qui se dégrade au-delà de 0.8V. On peut facilement constater que ( $t$ ) ne joue pas un rôle déterminant sur la qualité de surface. Son augmentation induit une légère amélioration de ( $Ra$ ). Cette dernière peut être aussi dépendante de l'épaisseur de la couche déposée qui est globalement proportionnelle au temps de déposition selon la loi de Faraday [Glushkova et al 2013].

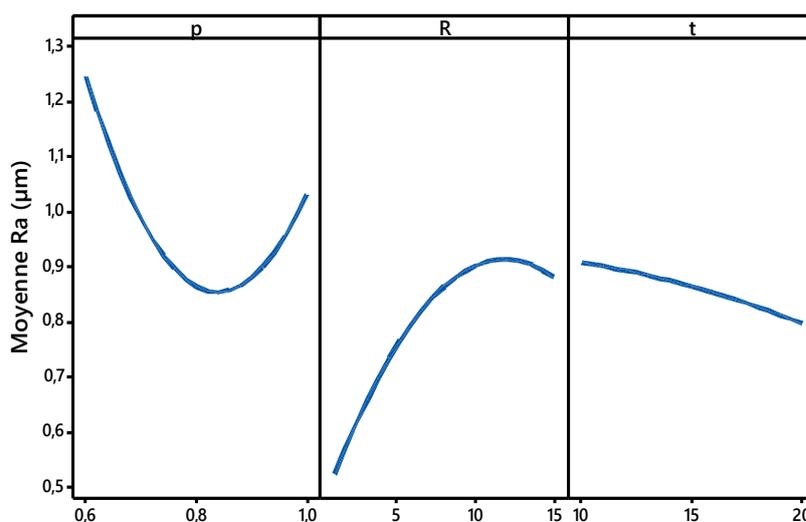
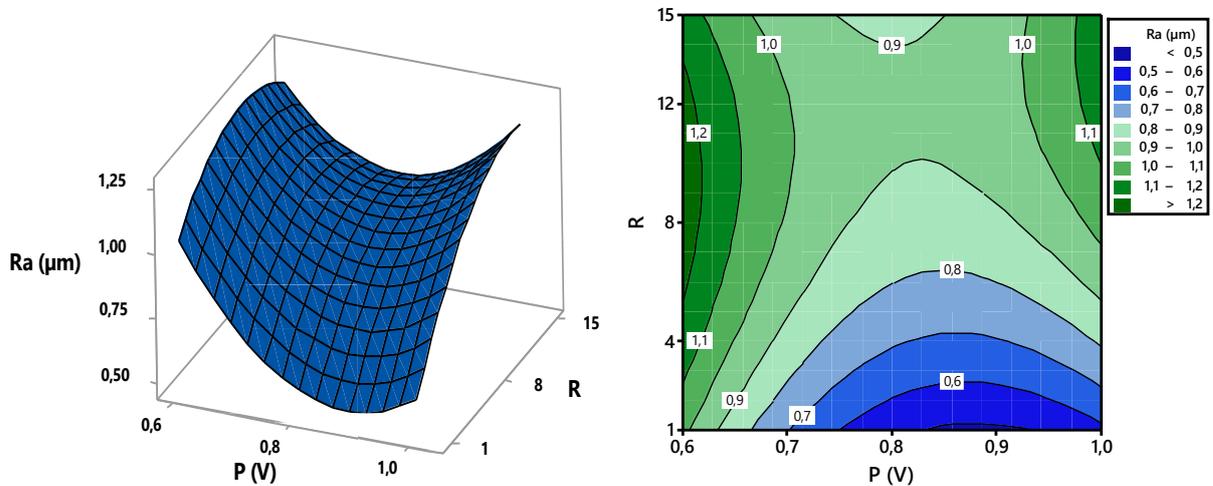


Figure V.21 : Graphique des effets principaux pour ( $Ra$ ).

### V.2.2.3 Analyse des surfaces de réponse pour ( $Ra$ )

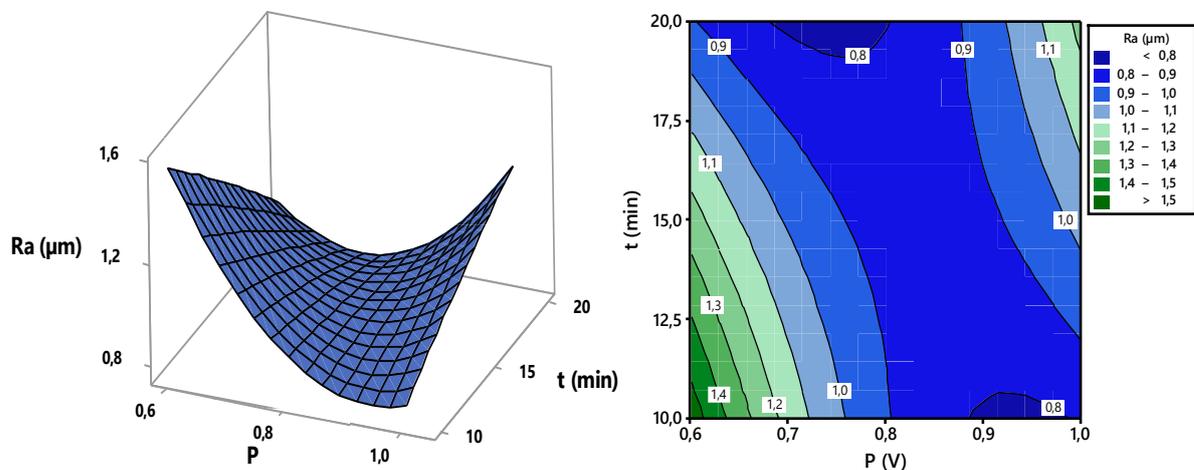
Les surfaces de réponse et les courbes de contour illustrées par les figures (V.22, V.23 et V.24) mettent en évidence l'influence des interactions des variables d'électrodéposition sur l'évolution de la rugosité de surface des dépôts obtenus. Les variables non représentées dans les figures sont maintenues constantes (le niveau intermédiaire). La représentation en 3D de la surface de réponse pour l'effet de l'interaction de ( $P$ ) et ( $R$ ) sur ( $Ra$ ) est illustrée sur la figure V.22. En raison de l'effet principal, on peut observer que ( $R$ ) a la plus grande influence sur la

rugosité et sa variation est très significative en comparaison avec celle de ( $P$ ). En raison du fort effet quadratique associé au facteur ( $P$ ), la plage de potentiel optimale se situe dans les limites de 0.8 à 0.9V, là où ( $Ra$ ) est la plus faible.



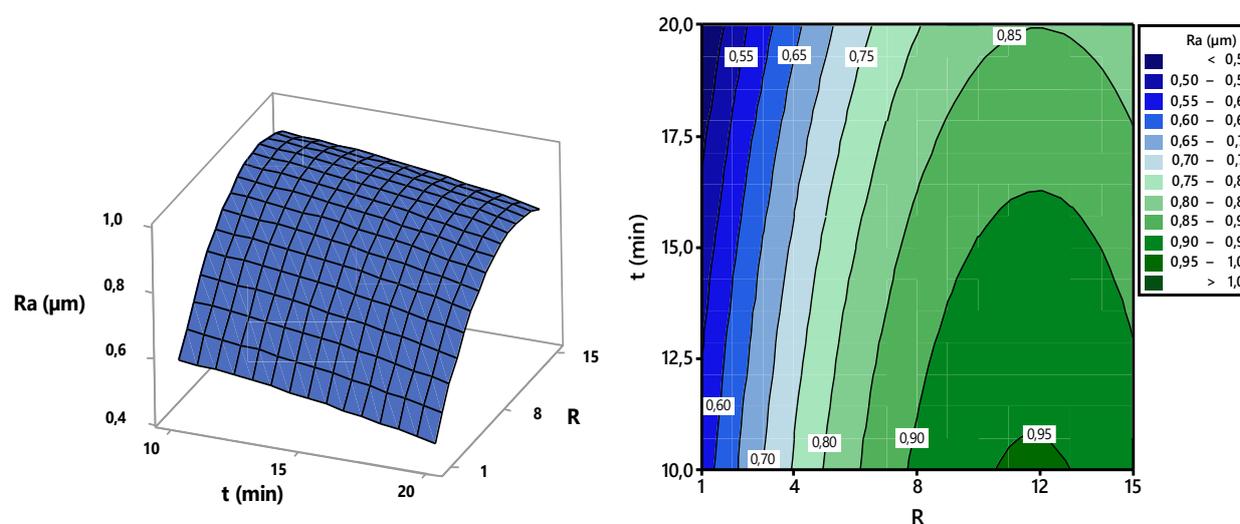
**Figure V.22 :** Graphiques des surfaces de réponse 3D et du contour de surface 2D pour l'évolution de ( $Ra$ ) en fonction de :  $R$  et  $P$ , ( $t = 15$  min)

La surface de réponse et la courbe de contour illustrées sur la figure V.23 mettent en évidence l'impact de ( $P$ ) et ( $t$ ) sur ( $Ra$ ) alors que le facteur ( $R$ ) est maintenu à un niveau moyen ( $R = 8$ ). Selon les résultats d'ANOVA (tableau V.14), l'interaction ( $P \times t$ ) influence fortement l'évolution de ( $Ra$ ) avec une contribution relative de 27.97%. En effet, l'amélioration de ( $Ra$ ) avec l'augmentation de ( $P$ ) est particulièrement évidente lorsque ( $t$ ) est au niveau bas. Ceci suggère que l'augmentation de ( $P$ ) conduit à une augmentation de la surtension qui favorise le processus de nucléation par rapport à celui de la croissance ce qui produira des films à grains fins [Vatanabe 2004, Gomez et al 2006]. Ainsi, la meilleure rugosité de surface a été obtenue pour les valeurs les plus basses du temps et les plus élevées du potentiel.



**Figure V.23 :** Graphiques des surfaces de réponse 3D et des contours de surface 2D pour l'évolution de ( $Ra$ ) en fonction de  $P$  et  $t$ , ( $R = 8$ )

Les tracés des surfaces et des contours représentés sur la figure V.24 montrent l'évolution de ( $Ra$ ) en fonction de ( $R$ ) et ( $t$ ). On peut constater que pour les faibles valeurs de ( $R$ ) ( $R < 8$ ) et quelque soit la valeur de ( $t$ ) on a une dégradation considérable de l'état de surface. En revanche, à des valeurs élevées de ( $R$ ) ( $R > 8$ ), l'augmentation de ( $t$ ) provoque une légère variation de la rugosité qui tend à se stabiliser. Ainsi, la rugosité optimale est obtenue avec la combinaison du rapport le plus bas et du temps de déposition le plus élevé.



**Figure V.24 :** Graphiques des surfaces de réponse 3D et des contours de surface 2D pour l'évolution de ( $Ra$ ) en fonction de  $R$  et  $t$ , ( $P = 0.8V$ )

#### V.2.2.4. Analyse de la régression quadratique multiple pour ( $Ra$ )

La corrélation entre les facteurs d'entrée ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ) et le paramètre de sortie ( $Ra$ ) est obtenue par régression linéaire (méthodologie des surfaces de réponses). Le modèle mathématique quadratique complet développé est représenté par l'équation suivante:

$$Ra (\mu m) = 0.865 - 0.107P + 0.179 R - 0.056 t + 0.274 P \times P - 0.162 R \times R - 0.012 t \times t + 0.113 P \times R + 0.268 P \times t + 0.005 R \times t \quad (V-15)$$

Où :

Le coefficient de détermination  $R^2 = 80.12\%$ .

En introduisant seulement les facteurs qui ont un effet significatif, le modèle réduit de ( $Ra$ ) en fonction de  $P$ ,  $R$  et  $t$  est donné par l'équation (V-16):

$$Ra (\mu m) = 0.865 - 0.107P + 0.179 R + 0.274 P \times P + 0.268 P \times t \quad (V-16)$$

Avec un coefficient de détermination  $R^2 = 71\%$ .

Les coefficients de régression estimés significatifs selon le test-T de student et les valeurs de la probabilité inférieures à 0,05, sont résumés dans le tableau V.16 en utilisant les unités non codées des données.

**Tableau V.16:** Coefficients de régression estimés du modèle pour (*Ra*)

Termes	Coef.	ET coef.	Valeur-T	Valeur-P
Constante	0.865	0.097	8.97	0.000
<i>P</i>	-0.107	0.045	-2.39	0.029
<i>R</i>	0.179	0.045	4.01	0.001
<i>P</i> × <i>P</i>	0.274	0.078	3.55	0.002
<i>P</i> × <i>t</i>	0.268	0.055	4.89	0.000

Afin d'examiner l'hypothèse nulle de la régression [Anderson 1952], une ANOVA pour le modèle (*Ra*) ajusté est calculée et présentée dans le tableau V.17. L'analyse des résultats indique que le modèle estimé par la procédure de régression de la surface de réponse est significatif au niveau (*P-valeur* < 0.01).

**Tableau V.17 :** ANOVA pour le modèle (*Ra*) ajusté

Source	DL	SS	CM	F-valeur	P-valeur	Remarque
Régression	9	2.46020	0.27336	7.61	0.000	Significatif
Erreur	17	0.61041	0.03591			
Total	26	3.07061				
$R^2$						80.12%
$R^2$ ajusté						69.60%

Modèle significatif à un niveau de confiance de 99%,  $F_{0.01(9,17)} = 3.68$

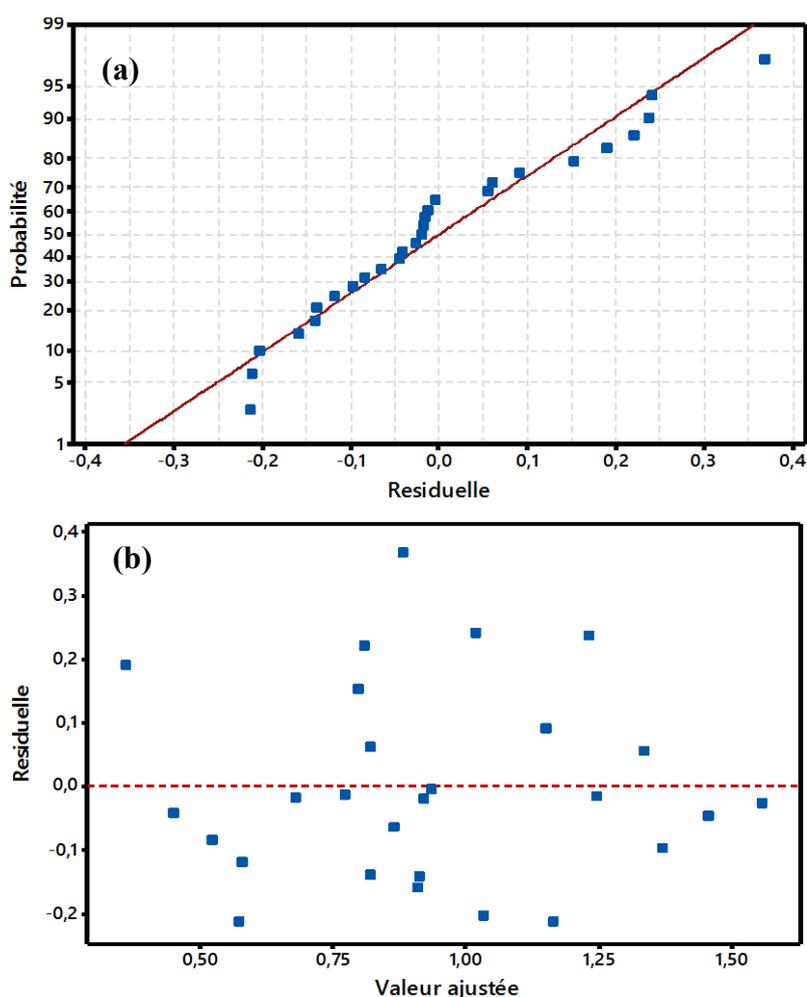
#### V.2.2.5. Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour (*Ra*)

Afin de vérifier la validité d'un modèle, il est nécessaire de satisfaire plusieurs hypothèses statistiques de l'analyse [Ross 1996]. En effet, une vérification de l'hypothèse de

normalité (Test de normalité) peut être effectuée en construisant le tracé de probabilité normale des résidus. Ce tracé, présenté dans la figure V.25a, suit approximativement une loi linéaire indiquant ainsi l'adéquation à la loi normale. Les deux autres d'hypothèses sont montrées valides au moyen d'un graphique des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées (Figure V.25b). La structure aléatoire avec distribution des points au-dessus et au-dessous des abscisses (valeurs ajustées) montre que les erreurs sont distribuées indépendamment et que la variance est constante [Montgomery 2012]. Cela implique que le modèle proposé est adéquat.

#### V.2.2.6. Comparaison entre les valeurs expérimentales et estimées de ( $Ra$ )

La comparaison entre les valeurs expérimentales de ( $Ra$ ) et celles estimées par le modèle mathématique quadratique obtenu par la (MSR), est présentée graphiquement sur la figure V.26. L'analyse des résultats montre clairement que les valeurs expérimentales et prédites sont très proches, ce qui confirme l'efficacité du modèle.



**Figure V. 25 :** Graphiques des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour ( $Ra$ ) : (a) test de normalité des résidus ; (b) valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées.

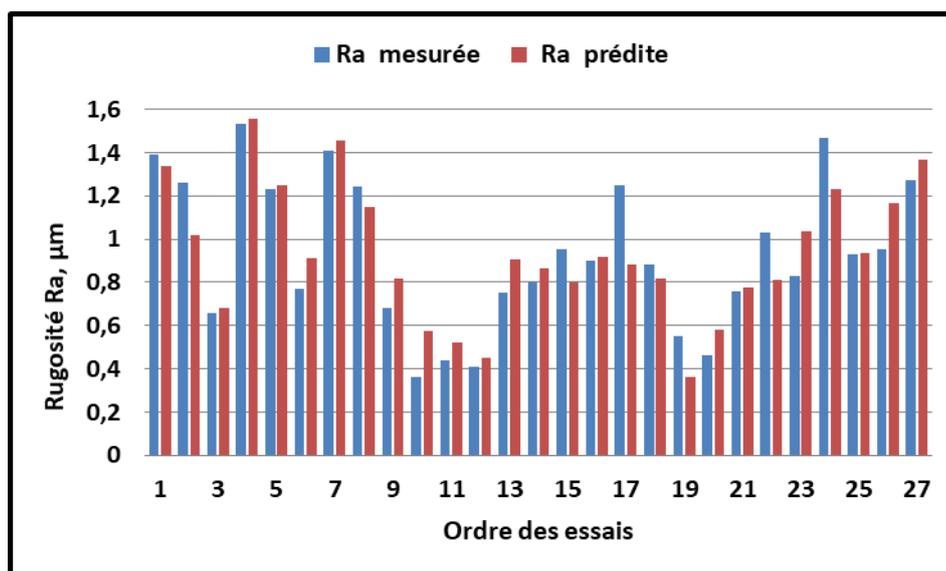


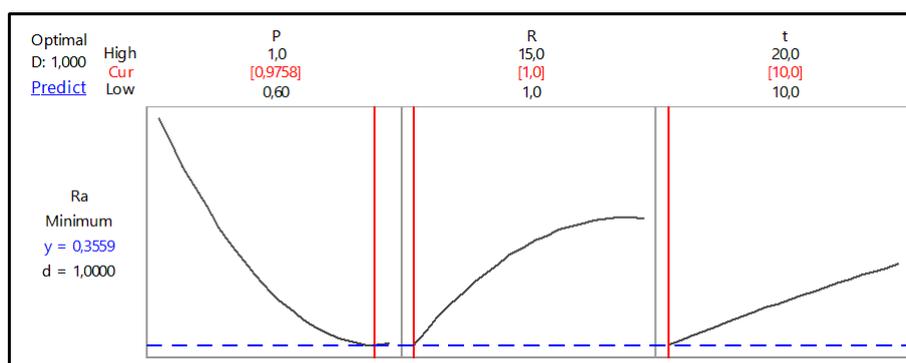
Figure V.26 : Comparaison entre les valeurs de la rugosité ( $Ra$ ) expérimentales et estimées

#### V.2.2.7. Optimisation des conditions d'électrodéposition pour la réponse ( $Ra$ )

Le tableau V.18 présente les conditions et les résultats de l'optimisation des paramètres de déposition pour ( $Ra$ ). En plus, le diagramme de cette optimisation en utilisant la fonction de désirabilité est illustré sur la figure V.27. Selon ces résultats expérimentaux, on peut noter que le réglage optimal des paramètres d'électrodéposition, qui satisfait l'objectif de minimiser ( $Ra$ ) ( $0.356 \mu\text{m}$ ) est obtenu avec une désirabilité de 100 %, à l'aide de l'équation du modèle proposé. Ainsi, la combinaison optimale des valeurs de ces paramètres est fixée comme suit :  $P = 0.976$  V ;  $R = 1$  et  $t = 10$  min.

Tableau V.18 : Optimisation par MSR de la réponse ( $Ra$ )

Paramètres	Objectifs	Limite inférieure	Limite supérieure	Condition optimale
$P$ (V)	Gamme	0.6	1.0	<b>0.976</b>
$R$	Gamme	1	15	<b>1</b>
$t$ (min)	Gamme	10	20	<b>10</b>
$Ra$ ( $\mu\text{m}$ )	Minimum	0.36	1.53	<b>0.356</b>
<b>Désirabilité = 1</b>				



**Figure V. 27 :** Diagramme de l'optimisation de ( $Ra$ ) en utilisant la fonction de désirabilité.

### V.3. Optimisation multi-objective des paramètres d'électrodéposition en utilisant la (FD)

Selon sa simplicité, sa souplesse de pondération et sa disponibilité dans la plupart des logiciels statistiques, l'approche de la fonction de désirabilité est l'une des méthodes les plus utilisées pour une optimisation multicritère. Cette dernière permet d'évaluer en fonction des réponses calculées par le modèle statistique, l'équivalent d'un pourcentage de satisfaction par rapport aux objectifs fixés [Derringer et al. 1980, Chaabouni 2012].

Le principal objectif de cette étude est de parvenir aux deux réponses objectives souhaitées telles que : ( $HV$ ) et ( $Ra$ ), au moyen d'un réglage optimal des paramètres. Pour atteindre ce but, l'exploitation de la fonction de désirabilité pour l'optimisation multi-objective des réponses semble être la technique appropriée [Chaabouni 2012].

Dans notre cas nous proposons de rechercher la combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition ( $P$ ,  $R$  et  $t$ ), qui satisfait simultanément les objectifs suivants :

- Maximiser la micro-dureté ( $HV$ ) des dépôts.
- Minimiser leur rugosité de surface ( $Ra$ ).

Le tableau V.19 présente les conditions d'optimisation multi-réponse du procédé d'électrodéposition des couches minces Co-Ag, pour ( $HV$ ) et ( $Ra$ ) au moyen d'une approche de fonction de désirabilité.

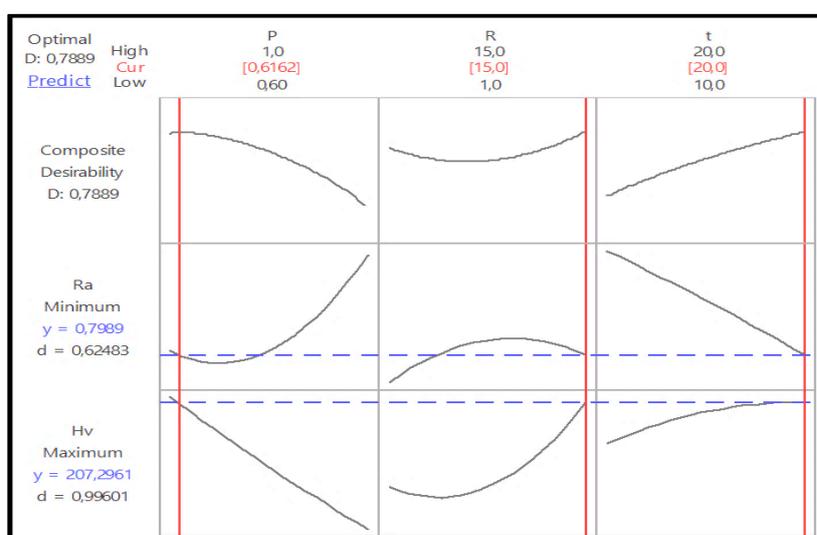
**Tableau V.19** : Conditions d'optimisation

Conditions	Objectifs	Limite inférieur	Limite supérieur
Potentiel de déposition, P(V)	Gamme	0.6	1.0
Rapport molaire Co/Ag, R	Gamme	1	15
Temps de déposition, t (min)	Gamme	10	20
Microdureté HV, Kgf/mm <sup>2</sup>	Maximum	131.5	207.6
Rugosité Ra, (µm)	Minimum	0.36	1.53

La figure V.28 et le tableau V.20 présentent les résultats de l'optimisation simultanée de (*HV*) et de (*Ra*) par la FD. Ainsi, la combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition obtenue est:  $P = 0.616V$ ,  $R = 15$  et  $t = 20$  min. La micro-dureté maximale et la rugosité de surface minimale obtenues par l'utilisation des conditions optimales sélectionnées par la fonction de désirabilité sont: (*HV*) = 207.296 Kgf/mm<sup>2</sup>, (*Ra*) = 0.799 µm, avec une désirabilité composite = 0.789.

**Tableau V.20** : Résultats de l'optimisation simultanée de (*HV*) et (*Ra*) en utilisant la FD.

Solution N°	P, (V)	R	t, (min)	HV, Kgf/mm <sup>2</sup>	Ra, (µm)	Désirabilité
1	0.616	15	20	207.296	0.799	0.789
2	1	1	10	176.020	0.359	0.765
3	0.681	1	20	173.207	0.520	0.688
4	0.681	1	20	173.207	0.520	0.688
5	0.771	15	18.424	188.754	0.820	0.676

**Figure V.28** : Diagramme de l'optimisation simultanée de la micro-dureté (*HV*) et la rugosité de surface (*Ra*) en utilisant la fonction de désirabilité.

#### V.4. Etude comparative entre les modèles de Taguchi et MSR

Afin d'assurer la qualité des résultats expérimentaux obtenus et de bien évaluer les qualités descriptive et prédictive des modèles de régression postulés, une étude comparative basée sur le coefficient de détermination  $R^2$  comme indicateur de la qualité descriptive et des outils de mesures d'exactitude reposant sur les valeurs résiduelles qui traduisent les écarts entre les valeurs expérimentales et prédites, comme indicateur de la performance prédictive [Rousseau 2018, Laouissi 2019] .

Les indicateurs d'écarts (erreurs) utilisés pour comparer la précision de la prédiction des modèles et des méthodes de prévision sont référés à partir de leur traduction anglaise. Les termes RMSE, MAPE et MAE correspondent donc respectivement à root mean square error, mean absolute percentage error et mean absolute error.

- **La racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) :** racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les valeurs prévues par le modèle et celles observées. Sa formule correspond alors à :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (V - 17)$$

- **L'erreur absolue moyenne (MAE):** moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts. Sa valeur exprime l'exactitude dans les mêmes unités que les données. Sa formule est la suivante :

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i|}{n} \quad (V - 18)$$

- **L'erreur absolue moyenne en pourcentage (%) (MAPE):** moyenne des écarts en valeur absolue par rapport aux valeurs observées. Sa valeur exprime l'exactitude sous la forme d'un pourcentage de l'erreur. Elle est représentée par :

$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \quad (V - 19)$$

Avec :

$y_i$  : valeur expérimentale (réelle),

$\hat{y}_i$  : valeur prédite (ajustée par le modèle),

$n$  : nombre d'expériences

La comparaison en termes de  $R^2$ ,  $RSME$ ,  $MAE$  et  $MAPE$  des modèles mathématiques obtenus en appliquant la (MT) et la (MSR) des deux réponses objectives étudiées ( $HV$  et  $Ra$ ) est exposée dans le tableau V.21. L'analyse de ces valeurs montre clairement que les coefficients de détermination  $R^2$  des deux modèles issus de la MT sont plus proches de l'unité que ceux issus de la MSR. Ceci prouve la fiabilité et la robustesse de la méthode Taguchi pour une optimisation mono-objective et que le modèle linéaire avec interactions est le plus approprié pour expliquer l'évolution des deux critères de la performance de la qualité ( $HV$  et  $Ra$ ) des dépôts.

Pour les mesures d'exactitude, on peut constater que les modèles de la MT présentent des faibles valeurs de  $RSME$  (entre 0.114 et 0.281) en comparaison avec celles de la MSR (entre 0.152 et 5.251). En plus, la valeur  $MAE$  ne dépasse pas 0.281 pour les modèles MT alors qu'elle atteint une valeur de l'ordre de 4.264 pour les modèles MSR. En revanche, on peut signaler que le pourcentage d'erreur absolu moyen,  $MAPE$ , pour les valeurs ajustées par MT atteint un maximum d'environ 17% alors qu'il est dans les limites de 15% pour les valeurs ajustées par MSR. Ceci indique que bien que les modèles quadratiques soient moins descriptifs de l'évolution des deux grandeurs physiques étudiées selon les résultats obtenus, néanmoins ils se distinguent par leur précision prédictive qui est relativement meilleure que celle des modèles MT en particulier pour la réponse  $Ra$  où le fort pouvoir prédictif se traduit par les faibles valeurs de  $RMSE$  et de  $MAPE$ .

**Tableau V.21 : Comparaison entre MT et MSR**

	<i>Micro-dureté, (HV)</i>		<i>Rugosité, (Ra)</i>	
	<i>MT</i>	<i>MSR</i>	<i>MT</i>	<i>MSR</i>
$R^2$ , (%)	97.80	87.93	99.4	80.12
$RSME$	0.114	5.251	0.280	0.150
$MAE$	0.089	4.264	0.229	0.120
$MAPE$ , (%)	0.199	2.530	16.950	15.009

Pour mieux visualiser cette comparaison, des tracés de comparaison entre les valeurs expérimentales et celles estimées par les modèles (MT et MSR), sont illustrés sur les figures V.29 et V.30. L'analyse de ces figures montre clairement que contrairement aux valeurs estimées par (MSR), les valeurs estimées par (MT) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux indiquant la fiabilité de l'approche utilisée. Cela est également confirmé par les graphiques résiduels représentés sur les figures V.31 et V.32 qui montrent que les résidus des

modèles développés par l'approche de Taguchi sont très inférieurs à ceux de la MSR particulièrement pour le critère de performance HV. Par contre, les résidus des modèles mathématiques quadratiques modélisant la réponse objective Ra obtenus par la MSR sont relativement inférieurs en comparaison avec ceux de la MT indiquant ainsi un fort pouvoir prédictif de la MSR.

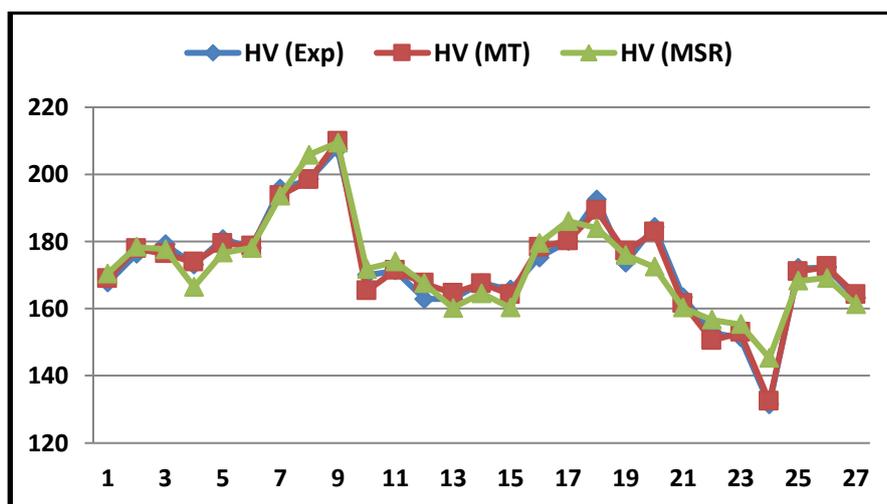


Figure V.29 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par (MT et MSR) pour (HV)

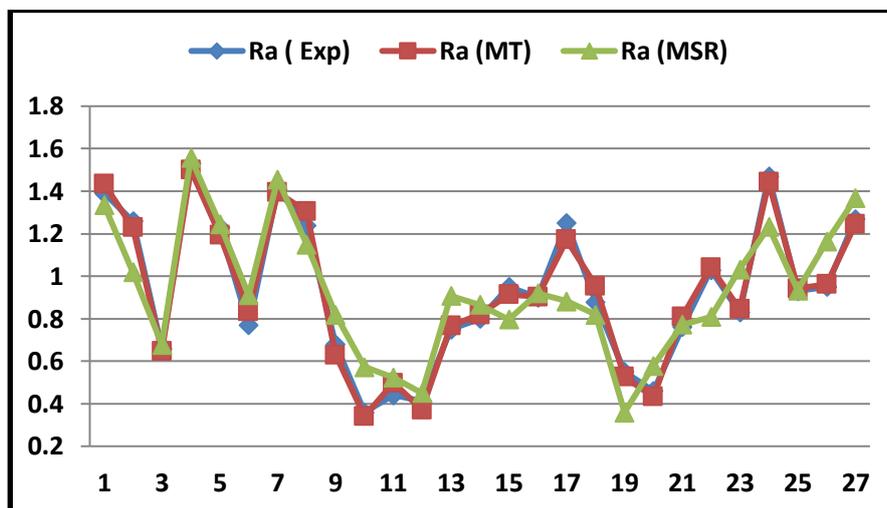


Figure V.30 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats prédits par (MT et MSR) pour (Ra)

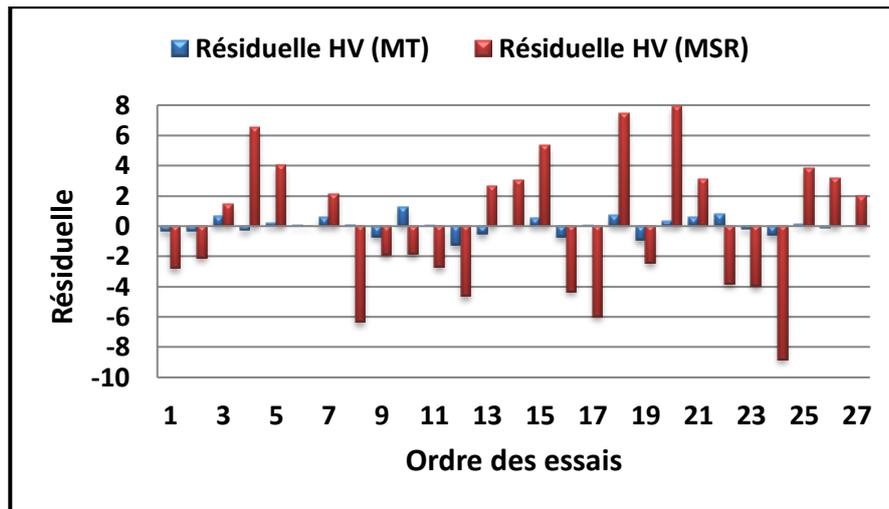


Figure V.31 : Comparaison entre les résidus des modèles MT et RSM pour (*HV*)

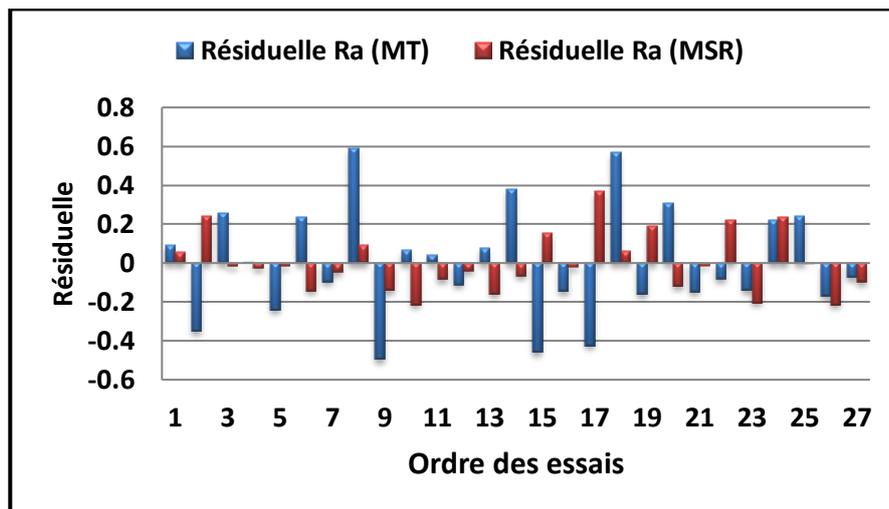


Figure V.32 : Comparaison entre les résidus des modèles MT et RSM pour (*Ra*)

## V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué deux types d'optimisations : une optimisation mono-objective où nous avons utilisé la méthode de Taguchi et la MSR pour optimiser (*HV*) et (*Ra*), et une autre multi-objective utilisant la fonction de désirabilité afin d'optimiser simultanément ces deux réponses.

Selon l'approche de Taguchi, les combinaisons optimales des paramètres d'électrodéposition sélectionnées pour les rapports S/N (*HV*) et S/N (*Ra*) sont respectivement

**PIR3t3** et **P2R1t1**. Les modèles linéaires avec interaction développés pour les deux réponses montrent un fort pouvoir descriptif indiquant que 97,8% des variations totales de (**HV**) et 99.4% des variations totales de (**Ra**) peuvent être expliqués par ces modèles avec un intervalle de confiance de 99%. Selon les tests de confirmation, **HV** augmente de 25%, alors que **Ra** diminue de 55% par rapport aux conditions initiales.

En adoptant le même plan d'expériences, l'application de la MSR est capable de donner des résultats très satisfaisants. Les modèles quadratiques obtenus sont relativement significatifs et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Les combinaisons optimales des paramètres d'électrodéposition pour une microdureté maximale (209.497 kgf/mm<sup>2</sup>) et une rugosité minimale (0.356  $\mu\text{m}$ ) ont été également déterminées par optimisation MSR.

L'optimisation multi-objective des deux réponses réalisée en utilisant la fonction de désirabilité, nous a permis de sélectionner la combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition qui satisfait simultanément les deux objectifs visés.

La comparaison en termes de  $R^2$ , RSME, MAE et MAPE des modèles mathématiques postulés issus des deux approches (MT et MSR) montre que la MT pour une optimisation mono-objective donne des résultats fiables assurant une meilleure qualité descriptive alors que la MSR présente une bonne qualité prédictive assurant la précision souhaitée.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal du travail de recherche entrepris dans cette thèse est d'élaborer des couches minces de Co-Ag par déposition potentiostatique sur un substrat en Cu à partir d'un électrolyte mixte sulfate-chlorure et d'appliquer la méthodologie des plans d'expériences pour optimiser les paramètres du processus d'électrodéposition et établir des modèles mathématiques exprimant la relation entre les conditions expérimentales et les propriétés mécaniques *HV* et *Ra* des couches minces électro-déposées.

Dans une première partie de ce travail, notre attention s'est portée sur l'étude électrochimique du procédé d'électrodéposition en suivant les mécanismes réactionnels à l'interface, la cinétique et la nucléation des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  sur l'électrode en Cu. Nous nous sommes également intéressés à la caractérisation morphologique, de composition chimique et structurale des couches minces Co-Ag obtenues.

L'étude cinétique, par CV, nous a permis de suivre l'allure et l'amplitude des courants cathodique et anodique relevés sur les différents voltampérogrammes obtenus traduisant la cinétique d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration en espèces électro-actives à l'électrode.

Un croisement des branches cathodique et anodique (boucle de nucléation) est enregistré pour les trois rapports molaires testés mettant en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance qui ont lieu lors de la déposition sur la surface du substrat.

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage nous a permis de conclure également que le mécanisme réactionnel intervenant dans le processus de l'électrodéposition des dépôts Co-Ag à l'électrode est quasi réversible (système semi-rapide) régi par un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Lors de l'électrodéposition des couches minces Co-Ag, la cinétique des réactions cathodiques et anodiques est fortement influencée par la composition du bain. En effet, une relation linéaire entre la densité du courant des pics et le rapport molaire  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$  est signalée.

Une augmentation du taux de dépôt des couches Co-Ag est mise en évidence par l'augmentation de la densité du courant cathodique et anodique au fur et à mesure que le rapport  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$

augmente dans le bain. Une telle augmentation est attribuée à l'adsorption spécifique des anions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) qui active la surtension de transfert de charge à l'interface.

Les phénomènes transitoires de nucléation et de croissance cristalline lors des premiers stades de formation des dépôts Co-Ag ont été analysés par les courbes transitoires courant-temps  $I = f(t)$ . Les résultats de cette analyse montrent que le processus de nucléation devient plus rapide lorsque les potentiels imposés sont de plus en plus cathodiques et la forme des courbes chrono-ampérométriques obtenues est caractéristique des processus de nucléation et de croissance tridimensionnelles (3D) contrôlées par la diffusion.

L'analyse structurale des dépôts Co-Ag réalisés sous contrôle potentiostatique, par DRX, a révélé la présence d'une phase Ag de structure CFC et d'une phase métastable  $\text{CoAg}_3$  de structure HCP. La comparaison des diffractogrammes enregistrés pour différents rapports molaires  $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ , indique qu'avec l'augmentation de ce rapport l'intensité des pics des différentes phases observées décroît ainsi que la taille des cristallites. Les tailles moyennes des cristallites obtenues pour les trois rapports molaires étudiés (1:1, 8:1 et 15:1) sont respectivement de l'ordre de 25.56, 24.18 et 18.9 nm révélant le caractère nanocristallin des couches obtenues.

L'observation morphologique des dépôts montre une surface uniforme et compacte avec une apparence relativement rugueuse et une morphologie de type nodulaire.

Les résultats de l'analyse chimique par EDX confirment la présence des pics caractéristiques des atomes d'argent et de cobalt avec des pourcentages respectifs de 87.7 wt.% et 7.5 wt.% montrant la prédominance de l'argent dans les dépôts préparés.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons présenté une étude statistique comparative où une méthodologie des plans d'expériences a été appliquée, permettant de quantifier l'influence relative des paramètres d'électrodéposition (**P**, **R** et **t**) ainsi que leurs interactions sur la performance de la qualité des réponses étudiées **HV** et **Ra**. Pour cela, nous avons utilisé deux types d'optimisations «mono et multi-objective» basées sur deux approches différentes: la méthode de Taguchi et la MSR.

Le gain de temps, de coût et de main d'œuvre fait de la méthodologie des plans d'expérience un outil incontestablement efficace pour mettre en œuvre des expériences. Sur la base des résultats expérimentaux et de l'analyse paramétrique concernant le processus d'électrodéposition des couches minces Co-Ag, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

- La méthode d'optimisation mono-objective de Taguchi a été exploitée avec succès pour identifier le réglage optimal des paramètres d'électrodéposition en se basant sur l'analyse du rapport S/N.
- Les analyses statistiques indiquent que les deux critères de la performance **HV** et **Ra** des revêtements sont influencés, à un niveau de confiance de 95 % correspondant à un niveau de signification de 5%, par les facteurs testés dans le domaine expérimental étudié.
- D'après les résultats de l'ANOVA pour le rapport S/N **HV**, les facteurs **R** et **P** sont les plus influents avec une contribution de 32,9 % et 32,92 % respectivement. Les interactions (**P** × **R**) et (**P** × **t**) s'avèrent aussi significatives avec des contributions respectives de 17,77 % et 9,18 %.
- Sur la base de l'analyse ANOVA du rapport S/N **Ra**, on constate que les trois facteurs étudiés **R**, **P** et **t** aussi bien que leurs interactions ont un effet statistiquement significatif sur **Ra**. Le rapport molaire **R** est le paramètre qui a l'effet le plus important sur l'évolution de **Ra** suivi par l'interaction **P** × **t** et le temps **t** avec des contributions de l'ordre de 32.76 %, 27.81 % et 20.25 % respectivement.
- Selon l'approche de Taguchi, l'optimum du rapport S/N de la réponse **HV** correspond aux niveaux **PIR3t3** et la valeur la plus élevée du rapport S/N qui représente la meilleure performance de la réponse **Ra** correspond aux niveaux **P2R1t1**.
- Sur la base des résultats de la conception expérimentale, des modèles mathématiques linéaires avec interaction pour **HV** et **Ra** ont été développés et une forte corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites a été trouvée indiquant que les modèles postulés sont capables de représenter le système dans le domaine expérimental étudié.
- Les modèles proposés sont statistiquement validés par les valeurs élevées des coefficients de corrélation. Ces résultats indiquent que 97,8 % et 99.4% des variations totales de **HV** et de **Ra** respectivement peuvent être expliqués par ces modèles et cette efficacité a été vérifiée par l'analyse résiduelle.
- Le pourcentage d'erreur dans la prédiction des conditions optimales est d'environ 0,50 % pour **HV** et 0.88 % pour **Ra** ce qui prouve la bonne précision de prédiction des modèles développés.
- Dans les conditions optimales, l'amélioration des rapports S/N des conditions initiales aux conditions optimales est de 1,96 dB pour **HV** et 6,94 dB pour **Ra**. Selon les tests de confirmation, **HV** augmente de 25 %, alors que **Ra** diminue de 55 % par rapport aux conditions initiales.
- L'application de la MSR en adoptant le même plan d'expériences est capable de donner des résultats très satisfaisants.

- D'après les résultats de l'ANOVA, les facteurs **P** et **R<sup>2</sup>** sont statistiquement les paramètres qui ont la plus grande influence sur l'évolution de **HV** avec des contributions respectives de 33.20 % et 23.23 %.
- Il ressort clairement de l'analyse des résultats que l'interaction **P** × **t** affecte de manière significative **Ra** et sa contribution est de 27.97 %. Le deuxième paramètre influençant la rugosité est le rapport molaire **R** et sa contribution est de 18,79 % suivie de l'effet quadratique **P<sup>2</sup>** avec une contribution de 14,72 %.
- On peut conclure que les modèles quadratiques issus de la MSR sont relativement significatifs et en bonne adéquation avec les résultats expérimentaux. Les valeurs des coefficients de détermination sont acceptables ( $R^2_{(HV)} = 87.93\%$  et  $R^2_{(Ra)} = 80.12\%$ ).
- En comparant les valeurs expérimentales et prédites de **HV** et de **Ra**, on remarque qu'ils sont en bonne corrélation indiquant que les modèles de régression quadratique représentent le système dans le domaine expérimental étudié.
- L'influence des interactions des variables d'électrodéposition sur **HV** et **Ra** est mise en évidence par les tracés des surfaces de réponse (3D) et les courbes de contour (2D).
- La combinaison optimale des paramètres d'électrodéposition pour une microdureté maximale (209.497 kgf/mm<sup>2</sup>) a été déterminée par optimisation MSR (**P** = 0.6 V, **R** = 15 et **t** = 19.956 min).
- La combinaison optimale des paramètres qui satisfait l'objectif de minimiser **Ra** (0.356 µm) est comme suit : **P** = 0.976 V, **R** = 1 et **t** = 10 min.
- L'optimisation multi-objective en utilisant la FD des conditions d'électrodéposition les mieux adaptées pour une HV maximale (**HV** = 207.296 kgf/mm<sup>2</sup>) et une Ra minimale (**Ra** = 0.799 µm), nous a donné la combinaison optimale suivante : **P** = 0.616V, **R** = 15 et **t** = 20 min, avec une désirabilité composite = 0.789.
- La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux estimés par les modèles (MT) et MSR) montre clairement que les modèles linéaires avec interactions issus de la MT donnent des résultats fiables assurant une meilleure qualité descriptive ( $R^2_{(HV)} = 97.80\%$  et  $R^2_{(Ra)} = 99.4\%$ ) par rapport aux modèles quadratiques issus de la MSR ( $R^2_{(HV)} = 87.93\%$  et  $R^2_{(Ra)} = 80.12\%$ ).
- La comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs prédites ainsi que celle des mesures d'erreurs (RSME, MAE et MAPE) engendrées des modèles (MT et MSR) nous a conduits à conclure que, bien que la MT mono-objective soit plus robuste et plus fiable par rapport à la MSR selon sa performance descriptive, cette dernière présente une bonne qualité prédictive assurant la précision souhaitée.

Les résultats obtenus dans ce travail ouvrent de nouvelles perspectives de recherche:

- Etude de l'évolution des propriétés magnétiques des couches minces Co-Ag en fonction des conditions d'électrodéposition.
- Optimisation d'autres paramètres d'électrodéposition ainsi que le mode de déposition afin d'améliorer les propriétés fonctionnelles des couches élaborées.
- Utilisation d'autres types de plans (plans centraux composites, plans Box-Behnken).
- Application d'autres méthodes d'optimisation telles que: la méthode des réseaux de neurones artificiels et des algorithmes génétiques.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Abyaneh 1993] Abyaneh M.Y., Hashemi-pour M., *Trans. Inst. Met. Finish.*72 (1993) 23.
- [Ait Ahcen 2007] Ait Ahcene T., « *Elaboration, étude nano structurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* », Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2007), Algérie.
- [Allen 1981] Allen J.K., "Maintaining Knowledge about Temporal Intervals" TR86 Computer Science Department University of Rochester (1981).
- [Alonso 2011] Alonso A., Vignes N., Munoz-Berbel X., Macanas J., Munoz M., Masb J. and Muravieva D.N., *Chem. Commun.* 47 (2011) 10464–10466.
- [Anderson 1952] Anderson T.W., Darling D.A., "Asymptotic theory of certain "goodness-of-fit" criteria based on stochastic processes", *Annals of Mathematical Statistics*, 23 (1952) 193-212.
- [Arana 2005] Arana S., Arana N., Gracia F.J., and Castano E., *Phys. Sens. Actuators, A* 123–124 (2005) 116–121.
- [Armyanov 2000] Armyanov S., *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3323–3335.
- [Azri 2015] Azri Y.M., « *Contribution à l'étude de l'incinération des polluants organiques par le procédé d'électro-oxydation directe et indirecte sur électrodes modifiées* », Thèse de Doctorat, Université d'Oran (2015).
- [Bai 2005] Bai A. and Hu C.C., *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1335–1345.
- [Baibich 1988] Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A. and Chazelas J., *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
- [Bard 2000] Bard A.J. and Faulkner L.R., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons INC. New York (2000).
- [Barker 1992] Barker H., *Alloy phase diagram* ASM Handbook ASM International Ohio (1992).
- [Beauchamp 2005] Beauchamp Y., *Maîtriser Ses Procédés: Les méthodes Taguchi et traditionnelles*, École de Technologie Supérieure Montréal (2005), Canada.
- [Ben sehil 2016] Bensehil I., « *Structure et magnétisme de couches minces* », Thèse de Doctorat, Université Setif (2016), Algérie.
- [Berkowitz 1992] Berkowitz A.E., Mitchell J.R., Carey M.J., Young A.P., Zhang S., Spada F.E., Parker F.T., Hutten A., and Thomas G., *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3745.
- [Booth 1962] Booth Kathleen H.V. and Cox D.R., «Some Systematic Supersaturated Designs», *Technometrics* 4 (1962) 489-496.
- [Boudinar 2015] Boudinar S., « *Electrodéposition du système manganèse-bismuth : cinétique de dépôt* », Thèse de Doctorat, Université Tizi-Ouzou (2015). Algérie.

- [Boukhalfa 2014] Boukhalfa S., Gordon D., He L., Melnichenko Y.B., Nitta N., Magasinski A., Yushin G., *ACS Nano* 8 (3) (2014) 2495-2503.
- [Bouraiou 2011] Bouraiou A., Aida M.S., Tomasella E., Attaf N., *Current Applied Physics* 11 (2011) 1173-1178.
- [Bourezg 2018] Bourezg A., « *Propriétés physiques de couches minces de Co<sub>100-x</sub>Pdx élaborées sous vide par évaporation thermique* », Thèse de Doctorat, Université Setif (2018), Algérie.
- [Bouzidi 2012] Bouzidi B., « *Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces* », Mémoire de Magister, Université Setif (2012), Algérie.
- [Bouzit 2017] Bouzit F.Z., Nemamcha A., Moumeni H. and Rehspringer J.L., *Surf. Coat. Technol.* 315 (2017) 172–180.
- [Bouzit 2018] Bouzit F.Z., « *Synthèse par voie électrolytique et caractérisation des couches minces Co-Ni nanostructurées* », Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma (2018).
- [Box 1987] Box G.E.P., Draper N.R., “*Empirical model-building and response surfaces*”, Ed John Wiley & Sons (1987).
- [Box-Hunter 1962] Box G.E.P. and Hunter W.G., A Useful Method For Model-Building *Journal Technometrics* 4 (3) (1962) 301-318.
- [Bran 2012] Bran J., « *Elaboration et caractérisation de nanostructures Cu-Co : corrélation avec les propriétés magnéto-résistives* », Thèse de Doctorat, Université de Rouen (2012), France.
- [Brenner 1963] Brenner A., “*Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic*”, Vol. 1, Academic Press, New York and London (1963).
- [Budevski 2000] Budevski E., Staikov G., Lorenz G.W., *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2559–2574.
- [Carlach-Hemery 2004] Carlach D., Hemery Y., *Etude Prospective Sur Les Nanomatériaux MINEFI / DIGITIP / SIMAP Paris* (2004).
- [Carne 2011] Carne A., Carbonell C., Imaz I. and MasPOCH D., *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 291–305.
- [Chaabouni 2012] Chaabouni M.M., Ayedi H.F., Kamoun A., « *Plans d'expériences et traitements de surface- Étude quantitative des effets et interactions* », Techniques de l'ingénieur [M1428] (2012).
- [Chalumeau 2004] Chalumeau L., Wery M., Ayedi H.F., Chabouni M.M. and Leclere C., *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 1177–1184.
- [Cheng 1998] Cheng Y.T. et Cheng C.M., *Applied physics letters* 73(5) (1998) 614.
- [Cheikhi 2008] Cheikhi L., « *Etudes empiriques des relations entre les modèles de qualité du logiciel d'ISO 9126 en utilisant le référentiel de données d'ISBSG et la méthode Taguchi* », Thèse de Doctorat, Université du Québec (2008).
- [Cullity 1978] Cullity B.D. and Wesley M., *Elements of X-ray diffraction* Addison (1978).

- [Dacuna 1999] Dacuna B, Mira J., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A. and Rivas J., *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 123–125.
- [Derbal 2014] Derbal S., « *Electrodéposition et caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn* », Mémoire de Magister, Université Setif1 (2014), Algérie.
- [Dharmadasa 2006] Dharmadasa I.M., Burton R.P., Simmonds M., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2191-2200.
- [Dinega-Bawendi 1999] Dinega D.P. and Bawendi M.G., *A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt*, *Angew. Chem. Int. Ed* 38 (12) (1999) 1788–1791.
- [Doehlert 1970] Doehlert D.H., “Uniform shell designs” *Journal of the Royal Statistical Society* serie C N°19 (1970).
- [Echlin 2009] Echlin P., *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* Springer Boston MA (2009).
- [Farzaneh 2010] Farzaneh A., Ehteshamzadeh M., Ghorbani M. and Vazifeh J., *J. Coat. Technol. Res.* 7 (5) (2010) 547–555.
- [Faucher 2006] Faucher J., « *Les plans d’expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue* », Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse (2006), France.
- [Fedosyuk 1999] Fedosyuk V.M., IKasyutich O., Schwarzacher W., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 198–199 (1999) 246-247.
- [Fedosyuk 2000] Fedosyuk V.M., *Nanoscaled Magnetic Electrodeposited Structures on the Basis of Ion Group Metals: Preparation, Structure, Magnetic and Magnetoresistive Properties* Chow GM et al. (eds.) *Nanostructured Films and Coatings* 78 (2000). Springer, Dordrecht.
- [Finazzi 2009] Finazzi M., Duò L., Ciccacci F., *Surface Science Reports* 64 (2009) 139-167.
- [Fisher 1949] Fisher R.A., *The design of experiments* (5th ed.) Oliver & Boyd (1949).
- [Flores 1998] Flores W.H., Teixeira S.R., Geshev J., da Cunha J.B.M., Schilling P.J., Traverse A., Martins Alves M.C., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 188 (1998) 17-29.
- [Fruchart 2006] Fruchart O., *Couches minces et nanostructures magnétiques* [http://fruchart.eu/olivier/slides/magn/magn-fruchart-lecturenotes\\_2006.pdf](http://fruchart.eu/olivier/slides/magn/magn-fruchart-lecturenotes_2006.pdf).
- [Gaffet 2004] Gaffet E., Le Caër G., *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers 5 (2004) 91 – 129.
- [Gauchi 2005] Gauchi J.P., “Plan d’expériences optimaux : un exposé didactique” revue *Modulad* n° 33 (2005).
- [Gillon 1997] Gillon F., « *Modélisation et optimisation par plans d’expériences d’un moteur à commutations électroniques* », Thèse de doctorat, université de Lille (1997), France.

- [Girault 2007] Girault H.H., *Electrochimie physique et analytique* Presses polytechniques et universitaires romandes (2007).
- [Godon 2010] Godon A., « *Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique* », Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle (2010).
- [Gomez 1997] Gomez E., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 422 (1997) 139-147.
- [Gomez 2007(a)] Gomez E., Garcia-Torres J. and Valles E., *Anal. Chim. Acta* 602 (2007) 187–194.
- [Gomez 2007(b)] Gomez E., Garcia-Torres J. and Vallés E., *Mater. Lett.* 61 (2007) 1671–1674.
- [Gomez 2006] Gomez E., Garcia-Torres J. and Valles E., *J. Electroanal. Chem.* 594 (2006) 89–95.
- [Garcia-Torres 2010] Garcia-Torres J., “*Electrochemical preparation of Co-Ag nanostructured materials for GMR applications*”, Thèse de Doctorat, Université de Barcelone (2010), Espagne.
- [Garcia-Torres 2008] Garcia-Torres J., Gomez E. and Vallés E., *J. Electroanal. Chem.* 615 (2008) 213–221.
- [Garcia-Torres 2009 (a)] Garcia-Torres J., Peter L., Revesz A., Pogany L., Bakonyi I., *Thin Solid Films* 517 (2009) 6081-6090.
- [Garcia-Torres 2009 (b)] Garcia-Torres J., Gomez E., Alcobe X. and Valles E., *Crystal Growth & design* 9 (4) (2009) 1671–1676.
- [Garcia-Torres 2009 (c)] Garcia-Torres J., Gomez E. and Vallés E., *J. Electroanal. Chem.* 635 (2009) 63–68.
- [Garcia-Torres 2010 (a)] Garcia-Torres J., Vallés E., Gomez E., *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5760–5767.
- [Garcia-Torres 2010 (b)] Garcia-Torres J., Gomez E. and Vallés E., *Mater. Chem. Phys.* 122 (2010) 463–469.
- [Garcia-Torres 2010 (c)] Garcia-Torres J., Vallés E. and Gómez E., *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 12346–12354.
- [Garcia-Torres 2010 (d)] Garcia-Torres J., Vallés E. and Gómez E., *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9146–9152.
- [Garcia-Torres 2010 (e)] Garcia-Torres J., Vallés E. and Gómez E., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 3186–3191.
- [Garcia-Torres 2011] Garcia-Torres J., Vallés E. and Gómez E., *Mater. Lett.* 65 (2011) 1865–1867.
- [Garcia-Torres 2012] Garcia-Torres J., Vallés E., Gomez E., *J. Phys. Chem. C* 116 (22) (2012) 122501–2257.
- [Glushkova 2013] Glushkova M.O., Ved M.V. and Sakhnenko M.D., *Mater. Sci.* 49 (3) (2013) 292–297.
- [Goupy 1996] Goupy J., “*La méthode des plans d’expériences: Optimisation du choix des essais et de l’interprétation des résultats*” Ed. Dunod (1996).

- [Goupy 1999] Goupy J., « *Plans d'expériences pour surfaces de réponse* ». Dunod. Paris (1999).
- [Goupy 2000] Goupy J., « *Plans d'expériences : les mélanges* ». Dunod. Paris (2000).
- [Goupy 2006] Goupy J., « *Les plans d'expériences* ». Revue MODULAD, n°34 (2006) 74-116.
- [Guettari 2012] Guettari F., « *Electroréduction des ions nitrates en différents milieux – Application à la dépollution des eaux* », Mémoire de Magister, Université Annaba (2012), Algérie.
- [Hadjipanayis-Siegel 1993] Hadjipanayis G.C. and Siegel R.W., "Nanophase Materials "Synthesis – Properties – Applications" Serie E: Applied Science Vol.260 Kluwer Academic Publishers (1993).
- [Hamzaoui 2008] Hamzaoui A.H., Jamoussi B., M'nif A. *Hydrometallurgy* 90 (2008) 1-7.
- [Harrington 1965] Harrington E.C., "The desirability function" *Industrial Quality Control* Vol 21(1965).
- [Hessainia 2014] Hessainia Z., « *Etude de l'impact des paramètres affectant la rugosité des surfaces et les efforts de coupe en usinage des pièces traitées thermiquement* », Thèse de Doctorat, Université Guelma (2014).
- [Hubin 1985] Hubin A., Terryn H., Vereecken J. and De Keyzer R., *Electrochimica Acta* 30 (10) (1985) 1399-1401.
- [Jeong 2003] Jeong J. and Shin S., *IEEE Transactions on Magnetics* 39 (2003) 2705-2707
- [Ji 1995] Ji J., Cooper W.C., Dreisinger D.B., Peters E., *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 642.
- [Kamoun 2011] Kamoun A., Chaabouni M.M. et Ayedi H.F., « *Plans d'expériences et traitements de surface- Méthodologie des surfaces de réponses* », Techniques de l'ingénieur [M 1 429] (2011).
- [Karam 2004] Karam S., « *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt* », Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2004), France.
- [Kataya 2013] Kataya Z., « *Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : structure et effets de ségrégation* », Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2013), France.
- [Kenane 2002] Kenane S., Chainet E., Nguyen B., Kadri A., Benbrahim N. and Voiron J., *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 167–170.
- [Kenane 2006] Kenane S., Voiron J., Benbrahim N., Chainet E. and Robaut F., *J. Magn. Mater.* 297 (2006) 99–106.
- [Kim 2003] Kim S.H., Aust K.T., Erb U., Gonzalez F., Palumbo G., *Scripta Materialia* 48 (2003) 1379-1384.
- [Kim 2004] Kim K.D., Hanb D.N. and Kim H.T., *Chem. Eng. J.* 104 (2004) 55–61.
- [Koch 2002] Koch C.C., *Nanostructured Materials – Processing, Properties and Potential Applications* Noyes Publications (2002) 179-215.

- [Koch 2007] Koch C.C., Structural nanocrystalline materials: *an overview Journal of Materials Science* 42 (2007) 1403-1414.
- [Landolt 1994] Landolt D., *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1075.
- [Landolt 2001] Landolt D., “Fundamental aspects of alloy plating” Article in *Plating and Surface Finishing* (2001).
- [Laouissi 2019] Laouissi A., « *Etude du comportement du couple fonte/ céramique en nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) revêtue et non revêtue, en sollicitations sévères lors du tournage Modélisation et Optimisation* », Thèse de Doctorat , Université Guelma (2019).
- [Le Gorrec 2005] Le Gorrec B., 2005 Cours-A : *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*, (2005), disponible à l'adresse: [www. minatec.grenoble-inp. Fr](http://www.minatec.grenoble-inp.fr)
- [Li 2000] Li Z.C., Liu J.B., Li Z.F. and Liu B.X., *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 9231–9235.
- [Liebscher 1999] Liebscher H., *Some Practical Aspects of the Electrodeposition of Iron Group Metal Alloys* Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 208 (Part\_1\_2) (1999) 183–194.
- [Louail 2003] Louail L., Maouche D. and Cheriat A., *Mater. Lett.* 57 (2003) 3486–3494.
- [Luders 2018] Luders U., NAE TechHour : *Introduction aux couches minces*, Caen (2018).
- [Mahapatra 2009] Mahapatra S.S. and Patnaik A., 2009 *Mater. Des.*30 (2009) 2791–2801.
- [Matzen 2017] Matzen S., Cours : Approche Top-down, Techniques de dépôt de couches minces (2017). [https://www.fun-mooc.fr/c4x/ UPSUD/ 42003/ asset/Cours\\_ 2-2a.pdf](https://www.fun-mooc.fr/c4x/UPSUD/42003/asset/Cours_2-2a.pdf) (3/8/2019).
- [Mechhoud 2016] Mechhoud F., « *Croissance par voie électrochimique et propriétés magnétiques et topographiques de couches minces de Co sur Si(111)* », Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace (2016).
- [Mendoza Blanco 2005] Mendoza Blanco L., *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6 (2005).
- [Mennad 2015] Mennad A., *Revue des Energies Renouvelables* 18 (4) (2015) 713–719.
- [Messaoudi 2013] Messaoudi Y., Azizi A., Fenineche N., Schmerber G., Dinia A., *Sensor Letters* 11 (9) (2013) 1622-1626.
- [Messaoudi 2014] Messaoudi Y., « *Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique* », Thèse de Doctorat, Université Sétif (2014), Algérie.
- [Meudre 2015] Meudre C., « *Obtention de revêtements électrochimiques de bronze en milieu acide avec ajout d’additifs organiques à base de gélatine* », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté (2015).
- [Millazzo 1969] Millazzo G., « *Electrochimie* » T2 Ed. Dunod Paris (1969).

- [Montgomery 2012] Montgomery D.C., *Design and analysis of experiments* Eighth edition John Wiley & Sons New York (2012).
- [Myers-Montgomery 2002] Myers R.H. and Montgomery D.C., *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons Inc.: New York (2002).
- [Mokhtari 2010] Mokhtari S., « *Influence de l'acide borique et de l'anion chlorure sur les premiers stades de l'électrodéposition du cobalt sur platine* », Mémoire de Magister, Université Setif (2010), Algérie.
- [Naceur 2006] Naceur A., « *Etude des caractères communs des systèmes binaires présentant une démixtion liquide-liquide* », Mémoire de Magister, Université de Batna (2006), Algérie.
- [Nineva 2008] Nineva S., Dobrovol'ska T. and Krastev I., *Bulgarian Chemical Communications* 40 (3) (2008) 248–253.
- [Nineva 2011(a)] Nineva S., Dobrovol'ska T. and Krastev I., *Bulgarian Chemical Communications* 43 (1) (2011) 88 – 95.
- [Nineva 2011(b)] Nineva S., Dobrovol'ska T. and Krastev I., *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1397–1406.
- [Pandey 1987] Pandey V. and Ramachandrarao P., *Surf. Coat. Technol.* 30 (1987) 401–404.
- [Peace 1993] Peace G.S., *Taguchi methods: a hands-on approach*. Reading, Mass.: Addison-Wesley (1993).
- [Phadke 1989] Phadke, Madhav S., *Quality Engineering Using Robust Design*. Englewood Cliffs, New Jersey Prentice Hall (1989).
- [Plackett et Burman 1946] Plackett R.L. and Burman J.P., «The design of optimum multifactorial experiments» *Biometrika* n°33 (1946).
- [Pillet 1992] Pillet M., «*Introduction aux Plans d'expériences par la méthode Taguchi* » Les Editions d'organisation. Paris (1992).
- [Pillet 1994] Pillet M., « *Appliquer la maîtrise statistique des procédés (MSP-SPC)* » Paris : les Ed. d'Organisation, (1994), ISBN 2-7081-1774-2.
- [Pillet 1997] Pillet M., «*Les plans d'expériences par la méthode Taguchi* » Paris : Les Ed. d'Organisation, (1997), ISBN : 2-7081-2031-X
- [Podlaha 1996] Podlaha E.J., *Journal of The Electrochemical Society* 143 (3) (1996) 885.
- [Pourbaix 1963] Pourbaix M., *Atlas d'équilibres Electrochimiques* Gauthier-Villars, Paris (1963).
- [Rabier 2007] Rabier F., « *Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire* », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007), France.
- [Richoux 2008] Richoux V., « *Elaboration électrochimique en mode pulse de tellurure de bismuth Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et de l'alliage ternaire (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine-Metz (2008).

- [Rousseau 2018] Rousseau A., Mémoire de maîtrise HEC Montréal (2018), Canada.
- [Ross 1988] Ross P., *Taguchi techniques for quality engineering –loss function. Orthogonal experiments. Parameter and tolerance design* McGraw-Hill. New York (1988) 10-50.
- [Ross 1996] Ross P.J., *Taguchi Techniques for Quality Engineer* 2<sup>nd</sup> Edition McGraw-Hill NY (1996).
- [Roy 1990] Roy R.K., "A Primer on Taguchi Method" Van Noshtrand Reinhold Int. Co. Ltd. New York (1990).
- [Roy 2001] Roy R.K., *Design of experiments using the Taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*. New York, N.Y.: J. Wiley and Sons (2001).
- [Sabre 2007] Sabre R., « *Méthode de Taguchi* » Techniques de l'ingénieur [F 1 006] (2007).
- [Sandnes 2007] Sandnes E., Williams M.E., Bertocci U., Vaudin M.D., and Stafford G.R., *Electrochimica Acta* 52(21) (2007) 6221–6228.
- [Santhi 2017] Santhi K., Dhanapal K., Narayanan V. and Stephen A., *J. Magn. Magn. Mater.* 433 (2017) 202–208.
- [Senna 2012] Senna L.F. and Luna A.S., *Experimental Design and Response Surface Analysis as Available Tools for Statistical Modeling and Optimization of Electrodeposition Processes Electroplating*, D Sebayang (Ed.) InTech Europe (Croatia) (2012).
- [Shakibi Nia 2014] Shakibi Nia N., « *Relations état métallurgique / propriétés dans les alliages électrodéposés de Ni-W nanostructurés* », Thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2014).
- [Siegel 1993] Siegel R.W., *Nanostructured materials –mind over matter- Nanostructured Materials* 3(1-6) (1993) 1–18.
- [Silva 2008] Silva F.L.G., Garcia J.R., Cruz V.G.M., Luna A.S., Lago D.C.B. and Senna L.F., 2008 *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1763–1769.
- [Silvey 1980] Silvey S.D., "Optimal designs: an introduction to the theory for parameters estimation" London: Chapman and Hall (1980).
- [Swygenhoven 2001] Swygenhoven H.V., Christian J., Bernhard I., *Matériaux émergents, Traité des Matériaux* 19 (2001) 35-56.
- [Taguchi 1986] Taguchi G., "Introduction to Quality Engineering", American Supplier Institute Inc. Dearborn MI USA (1986).
- [Valizadeh 1998] Valizadeh S., Holmbom G., Leisner P., *Surface and Coatings Technology* 105 (1998) 213–217.
- [Ved 2013] Ved M., Glushkova M. and Sakhnenko N., *Funct. Mater.* 20 (1) (2013) 87–91.
- [Ved 2014] Ved M., Sakhnenko N., Marina Glushkova M. and Bairachna T., *chemistry & chemical technology* 8 (3) (2014).

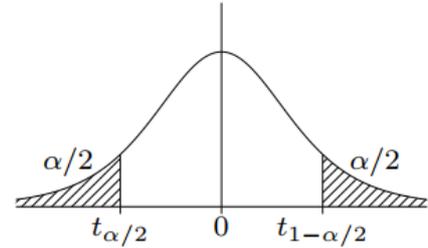
- [Vivier 2002] Vivier S., « *Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis* », Thèse de doctorat, université de Lille (2002), France.
- [Wahdane 2006] Wahdane B., « *Analyse et optimisation du fonctionnement de piles à combustible par la méthode des plans d'expériences* », Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté (2006).
- [Wang 2002] Wang Y.W., Zhang L.D., Meng G.W., Peng X.S., Jin Y.X. and Zhang J., *J. Phys. Chem. B* 106 (10) (2002) 2502-2507.
- [Watanab 2004] Watanab T., *Nano-plating-Microstructure Control theory of plated film and Data base of Plated film Microstructure* Elsevier (2004) 697.
- [Winand 1994] Winand R., *Electrochim. Acta* 39 (8-9) (1994) 1091–1105.
- [Xiao 1992] Xiao J.Q., Jiang J.S., and Chien Phys C.L., *Rev. Lett.* 68 (1992) 3749.
- [Yadolah 2007] Yadolah D., *Statistique: Dictionnaire encyclopédique* Springer-Verlag France, Paris (2007).
- [Yin 1996] Yin K.M., Lin B.T., *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 205.
- [Ying 1988] Ying R.Y., *J. Electrochem. Soc.* 135(12) (1988) 2957.
- [Zaman 1997] Zaman H., Yamada A., Fukuda H. and Ueda Y., *IEEE transactions on magnetics* 33 (5) (1998).
- [Zaman 1998] Zaman H., Ikeda S. and Ueda Y., *J. Electrochem. Soc.* 145 (2) (1998) 565–568.
- [Zanella 1991] Zanella P., Rossetto G., Brianese N., Ossola F., Porchia M. and Williams J.O., *Chemistry of Materials* 3(2) (1991) 225–242.

ANNEXE I

Table de la Loi de Student

Si T est une variable aléatoire suivant la loi de Student à v degrés de liberté, la table donne, pour  $\alpha$  fixé, la valeur  $t_{1-\alpha/2}$  telle que :  $P\{|T| \geq t_{1-\alpha/2}\} = \alpha$

Ainsi,  $t_{1-\alpha/2}$  est le quantile d'ordre  $t_{1-\alpha/2}$  de la loi de Student à v degrés de liberté



$\nu \backslash P$	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	0,95	0,975	0,990	0,995	0,999	0,9995
1	0,000	0,325	0,727	1,376	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	318,3	636,6
2	0,000	0,289	0,617	1,061	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	22,33	31,60
3	0,000	0,277	0,584	0,978	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	10,22	12,94
4	0,000	0,271	0,569	0,941	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	7,173	8,610
5	0,000	0,267	0,559	0,920	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,893	6,859
6	0,000	0,265	0,553	0,906	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,208	5,959
7	0,000	0,263	0,549	0,896	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,785	5,405
8	0,000	0,262	0,546	0,889	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	4,501	5,041
9	0,000	0,261	0,543	0,883	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,297	4,781
10	0,000	0,260	0,542	0,879	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,144	4,587
11	0,000	0,260	0,540	0,876	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,025	4,437
12	0,000	0,259	0,539	0,873	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,930	4,318
13	0,000	0,259	0,538	0,870	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,852	4,221
14	0,000	0,258	0,537	0,868	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,787	4,140
15	0,000	0,258	0,536	0,866	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,733	4,073
16	0,000	0,258	0,535	0,865	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,686	4,015
17	0,000	0,257	0,534	0,863	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,646	3,965
18	0,000	0,257	0,534	0,862	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,611	3,922
19	0,000	0,257	0,533	0,861	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,579	3,883
20	0,000	0,257	0,533	0,860	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,552	3,850
21	0,000	0,257	0,532	0,859	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,527	3,819
22	0,000	0,256	0,532	0,858	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,505	3,792
23	0,000	0,256	0,532	0,858	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,485	3,767
24	0,000	0,256	0,531	0,857	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,467	3,745
25	0,000	0,256	0,531	0,856	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,450	3,725
26	0,000	0,256	0,531	0,856	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,435	3,707
27	0,000	0,256	0,531	0,855	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,421	3,690
28	0,000	0,256	0,530	0,855	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,408	3,674
29	0,000	0,256	0,530	0,854	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,396	3,659
30	0,000	0,256	0,530	0,854	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,385	3,646
40	0,000	0,255	0,529	0,851	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,307	3,551
60	0,000	0,254	0,527	0,848	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,232	3,460
80	0,000	0,254	0,527	0,846	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	3,195	3,415
100	0,000	0,254	0,526	0,845	1,290	1,660	1,984	2,365	2,626	3,174	3,389
200	0,000	0,254	0,525	0,843	1,286	1,653	1,972	2,345	2,601	3,131	3,339
$\infty$	0,000	0,253	0,524	0,842	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,090	3,291

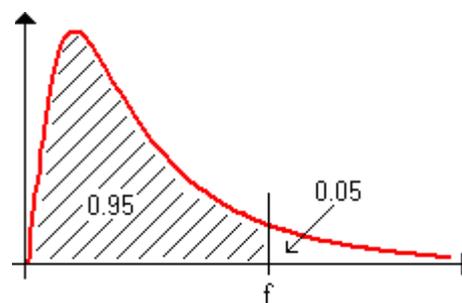
(Source : CERESTA, Revue de statistique appliquée. Tables statistiques, Paris, 1973.)

### ANNEXE II

**Table de la Loi de Fisher-Snedecor ( $\alpha = 0, 05$ )**

Si F est une variable aléatoire suivant la loi de Fisher-Snedecor à ( $v_1, v_2$ ) degrés de liberté, la table donne la valeur  $f_{1-\alpha}$  telle que :  $P\{F \geq f_{1-\alpha}\} = \alpha = 0.05$

Ainsi,  $f_{1-\alpha}$  est le quantile d'ordre  $1 - \alpha = 0,95$  de la loi de Fisher-Snedecor à ( $v_1, v_2$ ) degrés de liberté.



$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	20	40	60	100	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	237	239	242	244	248	251	252	253	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,79	8,74	8,66	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,91	5,80	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,68	4,56	4,46	4,43	4,41	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	4,00	3,87	3,77	3,74	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,57	3,44	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,35	3,28	3,15	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	3,07	2,94	2,83	2,79	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	2,98	2,91	2,77	2,66	2,62	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,85	2,79	2,65	2,53	2,49	2,46	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,75	2,69	2,54	2,43	2,38	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,67	2,60	2,46	2,34	2,30	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,60	2,53	2,39	2,27	2,22	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,54	2,48	2,33	2,20	2,16	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,49	2,42	2,28	2,15	2,11	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,45	2,38	2,23	2,10	2,06	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,41	2,34	2,19	2,06	2,02	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,38	2,31	2,16	2,03	1,98	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	2,28	2,12	1,99	1,95	1,91	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,32	2,25	2,10	1,96	1,92	1,88	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,30	2,23	2,07	1,94	1,89	1,85	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,27	2,20	2,05	1,91	1,86	1,82	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,25	2,18	2,03	1,89	1,84	1,80	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,24	2,16	2,01	1,87	1,82	1,78	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,22	2,15	1,99	1,85	1,80	1,76	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,20	2,13	1,97	1,84	1,79	1,74	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,19	2,12	1,96	1,82	1,77	1,73	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,18	2,10	1,94	1,81	1,75	1,71	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	2,09	1,93	1,79	1,74	1,70	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,08	2,00	1,84	1,69	1,64	1,59	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	1,99	1,92	1,75	1,59	1,53	1,48	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,44	2,29	2,17	2,08	2,01	1,91	1,83	1,65	1,49	1,42	1,36	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,75	1,57	1,39	1,32	1,24	1,00

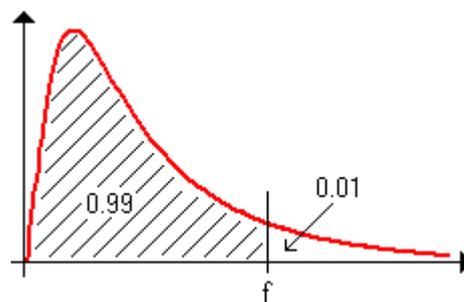
(Source : CERESTA, Revue de statistique appliquée. Tables statistiques, Paris, 1973.)

## ANNEXE III

Table de la Loi de Fisher-Snedecor ( $\alpha = 0,01$ )

Si  $F$  est une variable aléatoire suivant la loi de Fisher-Snedecor à  $(v_1, v_2)$  degrés de liberté, la table donne la valeur  $f_{1-\alpha}$  telle que :  $P\{F \geq f_{1-\alpha}\} = \alpha = 0,01$

Ainsi,  $f_{1-\alpha}$  est le quantile d'ordre  $1 - \alpha = 0,99$  de la loi de Fisher-Snedecor à  $(v_1, v_2)$  degrés de liberté.



v2 v1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	4052	4999	5403	5624	5763	5858	5928	5980	6022	6055	6083	6106	6125	6143	6156
2	98.50	99.00	99.16	99.25	99.30	99.33	99.36	99.38	99.39	99.40	99.41	99.42	99.42	99.43	99.43
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.34	27.23	27.13	27.05	26.98	26.92	26.87
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.45	14.37	14.31	14.25	14.20
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.96	9.89	9.82	9.77	9.72
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.79	7.72	7.66	7.60	7.56
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.54	6.47	6.41	6.36	6.31
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.73	5.67	5.61	5.56	5.52
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.18	5.11	5.05	5.01	4.96
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.77	4.71	4.65	4.60	4.56
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.46	4.40	4.34	4.29	4.25
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.22	4.16	4.10	4.05	4.01
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	4.02	3.96	3.91	3.86	3.82
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.86	3.80	3.75	3.70	3.66
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.73	3.67	3.61	3.56	3.52
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.62	3.55	3.50	3.45	3.41
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.52	3.46	3.40	3.35	3.31
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.43	3.37	3.32	3.27	3.23
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.36	3.30	3.24	3.19	3.15
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.29	3.23	3.18	3.13	3.09
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.24	3.17	3.12	3.07	3.03
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.18	3.12	3.07	3.02	2.98
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.14	3.07	3.02	2.97	2.93
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.09	3.03	2.98	2.93	2.89
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	3.06	2.99	2.94	2.89	2.85
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	3.02	2.96	2.90	2.86	2.81
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.99	2.93	2.87	2.82	2.78
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.96	2.90	2.84	2.79	2.75
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.93	2.87	2.81	2.77	2.73
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.91	2.84	2.79	2.74	2.70
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.73	2.66	2.61	2.56	2.52