

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 mai 1945 – Guelma
Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité :

SCIENCES PHYSIQUES

Etude structurale et microstructurale des couches minces d'alliages binaires Ni-Fe électrodéposées dans les milieux : acide et ionique

Par

M^r Rafik MAIZI

Devant le jury :

Présidente:	Sabah	CHETTIBI	Pr. Université 8 mai 1945 – Guelma
Rapporteur :	Athmane	MEDDOUR	Pr. Université 8 mai 1945 – Guelma
Examineur:	Noureddine	BENSLIM	Pr. Université Badji Mokhtar–Annaba
Examineur:	Noureddine	BOUCERREDJ	Pr. Université Badji Mokhtar–Annaba
Examineur:	Khiari	SAIDI	Pr. Université Chadli Bendjedid - El Tarf
Examineur:	A/waheb	HAMEL	Pr. Université 8 mai 1945 – Guelma

– Année 2018 –

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat a été initié aux laboratoires L2PM de l'université de Guelma, Algérie et de LISM de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, France. A travers ces quelques lignes, je voudrais évoquer tous ceux qui, par leurs conseils, par leur compétence ou tout simplement par leur chaleur humaine, ont contribué au bon déroulement de cette thèse. Ce travail est la contribution de nombreuses personnes algériennes et françaises.

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Pr. Athmane MEDDOUR pour m'avoir encadré durant ces travaux de thèse et pour la confiance qu'il m'a accordé. Ses précieux conseils et ses compétences mais également ses qualités humaines et son soutien m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Madame CHETTIBI Sabah, Professeur à l'Université de Guelma, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur BENSLIM Nouredine, Monsieur BOUCERREDJ Nouredine Professeurs à l'Université d'Annaba, Monsieur Khiari SAIDI Professeur à l'Université d'El Tarf et Monsieur A/waheb HAMEL Professeur à l'Université de Guelma pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Un remerciement spécial est adressé à Madame Céline ROUSSE et Monsieur Patrick FRICOTEAUX, Professeurs à l'université de Reims, France pour l'accueil au sein de leur laboratoire LISM. Je les remercie pour l'attention qu'ils ont prêté à mon travail et pour leurs grandes qualités scientifiques et humaines.

Je remercie également monsieur le directeur **Pr. JP.CHOPART** et Monsieur **Patrick BAUDART** technicien de laboratoire pour leur précieuse aide et je remercie aussi, Dr. **Aminou Mohamed** et **Ahmed Messadi** pour la préparation des solvants ioniques.

Ma reconnaissance et ma gratitude s'adressent également à mes chers amis et collègues Monsieur Mohamed Lyamine CHALAGHMIA, Dr. à l'université de Guelma pour sa disponibilité, son aide précieuse et pour le soutien qu'il m'a apporté dans les moments difficiles ainsi que Monsieur le Professeur Mohamed LAFOUNE. Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mes travaux de thèse.

Finally, I express my deep gratitude to my dear parents, my children and my brother Mohamed, my sisters and my whole family for all the support provided during these years. I thank everyone who helped me to reach this point and that I may have forgotten to mention. A huge thank you to my wife for her support, her patience and her encouragements.

Résumé

Nous avons utilisé l'électrodéposition pour le dépôt des couches minces Ni-Fe. Pour cela, nous avons conçu et réalisé des dispositifs au sein des laboratoires LAIGM de l'université de Guelma et LISM de l'université de Reims, France. Les dépôts ont été réalisés en milieu acide et ionique en tenant compte de la température du bain électrolytique, de sa composition, ainsi que des additifs.

Les dépôts sont effectués par chronoampérométrie ou par chronopotentiométrie en variant l'intensité du courant ou le potentiel de dépôt. La composition des couches minces électrodéposées a été mesurée par EDX, la structure atomique par DRX et la microstructure par MEB.

L'étude a montré que les couches minces sont biphasées ; elles contiennent soit la phase Ni₃Fe en présence d'une phase de Nickel soit la phase NiFe en présence aussi de la phase de Nickel.

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

Abstract

We used electroplating for the deposition of Ni-Fe thin layers. For this, we have designed and implemented devices in LAIGM laboratories of the university of Guelma and LISM of the university of Reims, France. The deposits were made in acidic and ionic media, taking into account the temperature of the electrolytic bath, its composition, and the additives.

The deposits are carried out by chronoamperometry or chronopotentiometry by varying the intensity of the current or the deposition potential. The composition of the electrodeposited thin layers was measured by EDX, the atomic structure by XDR and the microstructure by SEM.

The study showed that the thin layers are biphased; they contain either the Ni₃Fe phase in the presence of Nickel phase or the NiFe phase in the presence of the Nickel phase.

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

ملخص:

إن الهدف من الدراسة الحالية للأطروحة هو تحضير سبائك NiFe باستخدام طريقة الطلاء الكهربائي الكيميائي بواسطة جهاز Potentiostat /Galvanostat بدلالة السرعات المختلفة للمسح و اعتمادا على إضافات مواد ابتدائية و ثانوية .

لهذا الغرض، صممنا وأنجزنا العديد من الأجهزة داخل المختبر LAIGM بجامعة قالمة وأيضا بالمختبر LISM بجامعة ريمس، فرنسا (France, Reims).

وكذلك قمنا بتحضير سبائك في الأوساط الحمضية و الأيونية أهدين بالاعتبار تأثير درجة حرارة مختلف أحواض التحليل الكهربائي المتميزة بعدة مكونات منها الأساسية و الثانوية. علما أن هذه السبائك أنجزت بطريقة تغير التيار الكهربائي بدلالة الزمن أو تغير فرق الكمون بدلالة الزمن. حيث أن تركيبة بنية الطبقات الرقيقة المنجزة بالطلاء الكهربائي قد قيست بـ EDX و البنية المجهرية باستعمال جهاز المسح الإلكتروني المجهر MEB .

و قد بينت دراستنا باستعمال حيود الأشعة السينية DRX أن الطبقات الرقيقة تتميز بطورين مختلفين، إما على طور Ni₃Fe بوجود طور Ni أو على طور NiFe بوجود طور Ni .

الكلمات الرئيسية: الطلاء الكهربائي الكيميائي، السبائك NiFe، السوائل الأيونية، دورة الكمون الكهربائي، حيود الأشعة السينية DRX و جهاز المسح الإلكتروني MEB.

Table de matières

Résumé	
Introduction générale	Pages 01
<u>Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Nickel et de Fer</u>	
I. Introduction	06
I.1. Dépôts électrolytiques	06
I.2 Protection électrochimique	07
I.2.1. Protection cathodique	07
I.2.2. Protection anodique	07
I.3. Principaux équilibres ioniques	07
I.3.1. Solvants ionisés ou sels fondus	08
I.3.2. Solution électrolytique	08
I.4. Le rôle du solvant	08
I.4.1. Propriétés oxydo-réductrices du solvant	08
I.5. Eléments de base d'électrochimie	09
I.5.1. Loi de Faraday	09
I.5.2. Cellule électrochimique	09
I.5.3. Electrodes de références	11
I.6. Extraction d'un métal par électrolyse	11
I.7. Facteurs liés à la solution	12
I.7.1. Composition	12
I.7.2. Concentration	12
I.7.3. Conductivité	12
I.7.4. pH du bain	13
I.7.5. Température	13
I.7.6. Additifs	13
I.8. Propriétés du métal déposé	13
I.9. Techniques électrochimiques	13
I.9.1. Voltampérométrie cyclique	13
I.9.2. Équation d'un voltampérogramme cyclique	14
I.10. Méthodes apparentées à la voltampérométrie	15

I.10.1. Chronopotentiométrie	15
I.10.2. Chronoampérométrie	16
I.11. Procédure des voltampérogrammes	16
I.12. Principes d'électrodéposition	17
I.13. Nickel et ses alliages	19
I.14. Diagramme des phases de Ni-Fe	19
I.15. Propriétés physiques du Ni et du Fe	20

Chapitre II. Les liquides ioniques

II.1 Introduction	22
II.2. Impuretés	23
II.3. Propriétés physico-chimiques	24
II.3.1. Propriétés thermiques	25
II.3.2. Solubilité et solvation	27
II.3.3. Propriétés électrochimiques	28
II.4. Structure des liquides ioniques	29
II.5. Applications	29
II.6. Avantages des liquides ioniques	30
II.7. Défauts des solvants ioniques	31
II.8. Conclusion.	31

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

III.1 Introduction	33
III.2. Dépôt des couches minces par voie électrochimique	34
III.2.1. Potentiostat-Galvanostat	34
III.2.2 Cellule électrochimique	35
III.2.3. Préparation des substrats de cuivre	37
III.2.4. Dépôt du Nickel et des alliages Ni-Fe (Cellule à 3 électrodes)	38
III.1.4.1 Dépôt du Nickel	39
III.3. Voltampérométrie cyclique	40
III.4 Chronoampérométrie	41
III.5. Dépôt de couches minces en milieu ionique sous atmosphère libre	41
III.6. Dépôt de couches minces Ni-Fe sous atmosphère inerte d'argon	43

III.7. Caractérisation des couches minces électrodéposées	47
III.7.1. Etude la structure atomique par DRX	47
III.7.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).	49
<u>Chapitre IV : <i>Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieux acide et ionique</i></u>	
IV.1. Dépôt de couches minces Ni-Fe dans un milieu acide sous atmosphère libre	52
IV.1.1. Produits chimiques utilisés	52
IV.2. Caractérisation de l'alliage Ni ₈₀ Fe ₂₀ déposé en milieu acide	54
IV.2.1. Dépôts du Nickel et des alliages Ni-Fe	54
IV.2.1.1. Dépôt du Nickel (Ni)	55
IV.2.1.2. Dépôt de l'alliage Ni ₈₀ Fe ₂₀	56
IV.2.1.3. Dépôt par Chronoampérométrie	58
IV.3. Composition chimique des échantillons	60
IV.4. Analyse structurale par DRX	61
IV.4.1. Effet des additifs sur les spectres DRX des dépôts	61
IV.5. Elaboration des alliages Ni-Fe en milieux acide et ionique (LISM)	64
IV.5.1. Elaboration des alliages Ni-Fe en milieu acide	64
IV.5.1.1. Préparation des solutions pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe	64
IV.5.1.2. Préparation de la cellule électrolyse	65
IV.5.1.3. Voltampérogrammes des solutions	66
IV.5.1.4. Voltampérogrammes en réduction	68
IV.5.1.5. Effet des additifs sur l'évolution des voltampérogrammes	70
IV.5.1.6. Dépôt de l'alliage Ni-Fe	71
IV.5.1.7. Analyse structurale par DRX	72
IV.5.1.8. Analyse microstructurale par MEB	75
IV.5.2. Elaboration des alliages Ni-Fe en milieu ionique	77
IV.5.2.1. Choix des solvants ioniques	78
IV.5.2.1.1 Synthèse du liquide ionique ([BuGBOEt] [Tf ₂ N])	78
IV.5.2.1.2. Voltampérogrammes des solvants ioniques	79
IV.5.2.2. Elaboration et caractérisation de l'alliage Ni-Fe en milieu liquide ionique sous atmosphère libre	80
IV.5.2.3. Dépôts de l'alliage Ni-Fe par chronopotentiométrie ou par chronoampérométrie en utilisant les solvants ([BuGBOEt] [Tf ₂ N]) et [BuMePyr][Tf ₂ N]	84

IV.5.2.4. Etude de la composition chimique par EDX	85
IV.5.2.5. Analyse microstructurale par MEB des alliages NiFe	86
IV.5.2.6. Analyse structurale par DRX	87
IV.5.2.7. Etude de la composition chimique par EDX	87
IV.5.2.8. Analyse microstructurale par MEB	88
IV.5.2.9. Analyse structurale par DRX	89
IV.5.3. Dépôt des alliages Ni-Fe sous atmosphère inerte d'argon	90
IV.5.4. Electrodeposition de Fe, de Ni et des alliages Ni-Fe	92
IV.5.4.1. Electrodeposition du fer à partir du liquide ionique [BuMePyr][Tf ₂ N]	92
IV.5.4.2. Electrodeposition du fer à partir du liquide ionique [BuGBOEt] [Tf ₂ N]	93
IV.5.5. Analyse chimique du fer par EDX	94
IV.5.6. Dépôts électrolytiques du nickel (Ni)	96
IV.5.7. Dépôts électrolytiques du Fer	97
IV.5.8. Dépôt électrolytique des alliages Ni-Fe.	97
IV.5.9. Méthode de dépôt des alliages	99
IV.5.10. Analyse structurale des échantillons Ni-Fe en présence du solvant ionique [BuMePyr][Tf ₂ N].	101
Conclusion générale et perspective	104
Références et Bibliographiques	107

Liste des figures

Figures Pages

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Nickel et de Fer

- Figure I.1 :** Différents facteurs aux bornes d'une cellule électrochimique. 10
- Figure I.2 :** Courbe de polarisation cathodique courant-tension dans une cellule d'électrolyse. 12
- Figure I.3:** Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique. 14
- Figure I.4 :** Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système. 15
- Figure I.5 :** Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé. 17
- Figure I.6:** Schéma principal de l'électrodéposition du bain électrolytique contenant des ions qui se déplacent sous l'influence d'un potentiel appliqué. 18
- .
- Figure I.7 :** Diagramme des phases du binaire Fe-Ni 20

Chapitre II: Les liquides ioniques

- Figure II.1 :** Cations fréquemment rencontrés dans les liquides ioniques. 22
- Figure II.2:** Fonction de distribution radiale des liquides ioniques. 29
- Figure II.3 :** Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie 30

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

- Figure III.1 :** Photo du Potentiostat-Galvanostat model PAR 273A 35
- Figure III.2 :** Schéma du Potentiostat /Galvanostat 273A. 35
- Figure III.3:** Schéma de principe de la cellule électrochimique 36
- Figure III.4 :** Montage électrochimique 36
- Figure III.5 :** Electrode d'argent Ag/AgCl/ et électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCl 37
- Figure III.6 :** Substrats revêtus par le cuivre. 38
- Figure III.7 :** Schéma du dispositif d'électrodéposition NiFe en milieu liquide ionique sous atmosphère libre 43
- Figure III.8 :** Schéma de la boîte à gants au laboratoire de Reims LISM de France. 44

Figure III.9 : Schéma de la cellule électrolyse en verre, pilotée par un ordinateur et reliée à un Potentiostat /Galvanostat PGP100	46
Figure III.10 : Photo du four électrique	46
Figure III.11 : Cellules en forme de seringue	47
Figure III.12 : Diffractomètre BRUCKER D8 Advance (LISM)	48
Figure III.13 : Schéma de principe du fonctionnement d'un diffractomètre en mode $\theta/2\theta$.	49
Figure III.14 : Schéma de base d'un MEB	50
Figure III.15 : Microscope électronique à balayage (MEB) JEOL du laboratoire LISM de l'université de Reims.	51

Chapitre IV : *Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieux acide et ionique*

Figure IV.1 : Voltampérogramme cyclique de NiSO ₄ enregistré avec $V_b = 20$ mV/s.	55
Figure IV.2 : Schéma illustrant les étapes d'obtention de l'alliage Ni ₈₀ Fe ₂₀ /Cu	56
Figure IV.3 : Voltampérogrammes cycliques du Bain principal enregistrés pour deux vitesses de balayage $V_b = 20$ mV/s et $V_b = 50$ mV/s.	57
Figure IV.4 : Voltampérogrammes réalisés sur les différentes solutions du tableau IV.2	57
Figure IV.5 : Chronoampérogrammes des différentes solutions	58
Figure IV.6 : Dépôt de l'alliage Ni ₈₀ Fe ₂₀ à différentes températures avec et sans additifs.	59
Figure IV.7 : Composition chimique des échantillons en fonction des additifs	61
Figure IV.8 : Diffractogrammes de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ des bains du tableau IV.2 avec et sans additifs.	62
Figure IV.9 : Diffractogramme indexé de l'échantillon Ni-Fe (bain1 : bain principal)	63
Figure IV.10 : Dispositif de la cellule électrolyse	65
Figure IV.11 : Voltampérogrammes du bain principal : NiSO ₄ + FeSO ₄ +H ₃ BO ₃	66
Figure IV.12 : Voltampérogrammes du bain principal + 0.144 g de DSS en fonction de T	67
Figure IV.13 : Voltampérogrammes du bain principal + 0.1 g de saccharine en fonction de T.	67
Figure IV.14 : Voltampérogrammes du bain principal + 0.04 g de DSS + 0.1 g de saccharine en fonction de la température.	68
Figure IV.15 : Voltampérogrammes de la solution : BP en fonction de la température	69
Figure IV.16 : Voltampérogrammes de la solution : BP + 0.1 g de saccharine en fonction de la température	69
Figure IV.17 : Voltampérogrammes de la solution : BP + 0.1 g de saccharine + DSS	70
Figure IV.18 : Voltampérogrammes des solutions : BP, BP+S et BP+DSS+S pour T=25°C	71
Figure IV.19 : Voltampérogrammes des solutions : BP, BP+S et BP+DSS+S pour T=55°C.	71

Figure IV.20 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'échantillon (BP)	72
Figure IV.21 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'échantillon (BP + DSS)	73
Figure IV.22 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I= f(2\theta)$ de l'échantillon (BP +S)	74
Figure IV.23 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I= f(2\theta)$ de l'échantillon (BP +DSS+S)	74
Figure IV.24 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I= f(2\theta)$ des différents échantillons	75
Figure IV.25 : Morphologies de surfaces des couches de dépôt BP réalisées par MEB avec un potentiel appliqué $E= -1.8V/ Ni$ et à $T=25^{\circ}C$.	76
Figure IV.26 : Morphologies de surfaces des couches de dépôts BP + DSS par MEB de potentiel appliqué $E= -1.2V/ECS$ et à $T=25^{\circ}C$	76
Figure IV.27 : Morphologies de surfaces des couches de dépôts BP + S par MEB de potentiel appliqué $E= -1.2V/ECS$ et à $T=25^{\circ}C$	77
Figure IV.28 : Morphologie de surfaces de la couche de dépôt BP +DSS+S par MEB, réalisée avec un potentiel appliqué $E= -1.2V/ECS$ et à $T=25^{\circ}C$.	77
Figure IV.29 : Voie de synthèse du solvant ionique ([BuGBOEt] [Tf ₂ N])	79
Figure IV.30 : Voltampérogrammes cycliques des solvants :([BuGBOEt] [Tf ₂ N], ([BuMePyr][Tf ₂ N] et ([BuGBOEt] [Tf ₂ N] +([BuMePyr][Tf ₂ N]).	80
Figure IV.31 : Voltampérogrammes cycliques des solutions :([BuGBOEt] [Tf ₂ N] + 0.1 M NiCl ₂), ([BuGBOEt] [Tf ₂ N] + 0.1 M FeCl ₂) et ([BuGBOEt] [Tf ₂ N] + 0.1 M NiCl ₂ + 0.1 M FeCl ₂).	81
Figure IV.32 :Voltampérogramme cyclique de la solution :([BuGBOEt] [Tf ₂ N]+ 0.1M Fe(ClO ₄) ₂).	82
Figure IV.33 : Voltampérogramme cyclique de la solution [BuMePyr][Tf ₂ N]+0,1 M Ni[Tf ₂ N] enregistré pour $V_b= 2mV/s$.	83
Figure IV.34 :Voltampérogramme cyclique de la solution ([BuMePyr] [Tf ₂ N]) +0.1M NiCl ₂ + 0.1 M FeCl ₂	84
Figure IV.35 : Pourcentages de Ni et Fe dans l'alliage Ni-Fe réalisé avec le solvant ionique ([BuGBOEt] [Tf ₂ N]), en fonction de potentiel de -2V à 3.8V.	86
Figure IV.36 : Images MEB des alliages Ni-Fe réalisés avec le solvant ionique [BuGBOEt] [Tf ₂ N] après une heure de polarisation : a) -1,8V, b)-2,5V et c) -3 V	86
Figure IV.37 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'alliage Ni-Fe obtenu avec le solvant [BuGBOEt][Tf ₂ N])	87
Figure IV.38 :Pourcentages de Ni et Fe pour l'alliage Ni-Fe obtenu à partir du solvant ionique ([BuMePyr] [Tf ₂ N]), en fonction du potentiel : $E\in[-2 V, -3.8 V]$.	88
Figure IV.39 : Images MEB de dépôts de Ni-Fe obtenues par [BuMePyr][Tf ₂ N] après une heure de polarisation. a) -1,5V, b)-2,8V, c) -3.2 V, d) -3,6V et e) -4V.	89

Figure IV.40 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'alliage Ni-Fe obtenu avec le solvant ([BuMePyr][Tf ₂ N]).	90
Figure IV.41 : Voltampérogramme cyclique de la solution :([BuMePyr][Tf ₂ N]+0,1 M Ni[Tf ₂ N] + [BuGBOEt][Tf ₂ N] + 0,1 M Fe(ClO ₄) ₂).	91
Figure IV.42: Courbe de densité de courant- potentiel de Fe (II) déposé à partir du solvant [BuMePyr][Tf ₂ N].	93
Figure IV.43 : Courbe densité du courant- potentiel du Fe (II), déposé à partir du solvant [BuGBOEt] [Tf ₂ N].	94
Figure IV.44 : Analyse par EDX des couches minces obtenus à partir de la solution [BuMePyr][Tf ₂ N]après 1h de polarisation : (a) - 3 V / Ni et (b) - 4 V / Ni.	94
Figure IV.45: Evolution du pourcentage atomique de fer dans les alliages de Ni-Fe en fonction du potentiel appliqué	95
Figure IV.46: Image MEB de dépôt de fer, obtenu en utilisant [P _{1,4}] [Tf ₂ N] après 1h de polarisation à - 4 V / Ni.	96
Figure IV.47: Courbe densité du courant- potentiel du Ni (II) déposé à partir du solvant [BuMePyr][Tf ₂ N].	96
Figure IV.48: Images MEB de dépôts de fer obtenus en utilisant [BuGBOEt] [Tf ₂ N] après 1h de polarisation. (a) - 1,4 V / Ni, (b) - 2,2 V / Ni et (c) - 3,8 V / Ni	97
Figure IV.49 : Courbes densité de courant – potentiel : a)Fe (II)+ [P _{1,4}] [Tf ₂ N], b)Ni (II)+ [P _{1,4}] [Tf ₂ N] et c) Fe (II) + Ni (II)+ [P _{1,4}] [Tf ₂ N].	98
Figure IV.50 : Dépôt de l'alliage NiFe à partir de la solution :[BuMePyr][Tf ₂ N]+Ni [TF ₂ N] + [Fe(ClO ₄) ₂] [NTF ₂]+Fe(ClO ₄) ₂].	99
Figure IV.51 : Images MEB de dépôts de nickel obtenus par [P _{1,4}] [Tf ₂ N] après 1h de polarisation. (a) et (b) - 2,25 V /Ni. (c) -2.5 V /Ni. (d) - 3 V /Ni. (e) - 3,75 V /Ni. (f) - 4V /Ni.	100
Figure IV.52: Images SEM d'alliages de Ni-Fe. Dépôts obtenues par [BuMePyr][Tf ₂ N] après 1h de polarisation.(a) - 2,15 V / Ni, (b) - 2,5 V / Ni et (c) - 3.75V /Ni.	101
Figure IV.53 : Diffractogrammes de Bragg-Brentano $I= f(2\theta)$ de Ni-Fe déposé en utilisant les solvants [BuMePyr][Tf ₂ N] contenant 0,1 mol L ⁻¹ de Ni(II) et de 0,1 mol L ⁻¹ de Fe(II) , enregistrés pour deux potentiels différents de valeurs égales à -2,5 V et -3,5 V.	102
Figure IV.54 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I= f(2\theta)$ de l'alliage de NiFe obtenu à partir de la solution [BuMePyr][Tf ₂ N] contenant 0,1 mol L ⁻¹ de Ni(II) et de 0,1 mol L ⁻¹ de Fe(II), enregistré pour un potentiel de valeur égale à E=-3,5 V/Ni, à T=50°C	103

Liste des tableaux

Tableaux	Pages
<i><u>Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Nickel et de Fer</u></i>	
Tableau. I.1 : Composition des bains électrolytes utilisés pour le dépôt de fils de Ni, Co, et Co-Cu	18
Tableau. I.2: Propriétés physiques du fer et du nickel	21
<i><u>Chapitre II: Les liquides ioniques</u></i>	
Tableau. II.1 : Les anions les plus utilisés.	23
Tableau. II.2: Points de fusion du liquide ionique, composé du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium.	40
Tableau. II.3 : Points de fusions du liquide ionique, composés de l'anion Br	26
Tableau. II.4 : Valeurs de viscosité du liquide ionique contenant le cation bmim ⁺	26
<i><u>Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe</u></i>	
Tableau. III.1 : Composition du bain du sulfure de cuivre pour 50 ml d'eau	38
Tableau. III.2: Correspondance entre le potentiel de dépôt des couches de nickel et la densité de courant.	40
Tableau. III.3 : Propriétés des produits utilisés pour les dépôts des alliages Ni-Fe.	45
<i><u>Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieux acide et ionique</u></i>	
Tableau IV.1 : Produits chimiques sélectionnés aux laboratoires LAIGM et LISM	53
Tableau IV.2 : Composition des différents bains conçus pour le dépôt de l'alliage Ni ₈₀ Fe ₂₀	53
Tableau IV.3 : Bain principal : Ni ₈₀ Fe ₂₀ (H ₃ BO ₃ + NiSO ₄ + FeSO ₄)	54
Tableau IV.4 : Pourcentage de Ni et Fe dans les différents bains	60
Tableau IV.5 : Solvant ionique et solutions utilisés pour le dépôt de Ni, de Fe et de l'alliage Ni-Fe	82
Tableau IV.6 : Conditions des dépôts effectués pour différentes solutions	85
Tableau IV.7 : Dépôts réalisés en fonction des solutions utilisées	92
Tableau IV.8 : Composition d'alliages électrodéposés pour différents valeurs du potentiel.	98

Introduction

Introduction générale

Introduction générale

Le rôle des alliages Ni-Fe de dimensions faibles est important dans les applications technologiques comme les dispositifs à enregistrement de haute densité ou les capteurs magnétiques à haute sensibilité. Plusieurs études montrent que les imperfections de surface et les additifs affectent d'une certaine manière les propriétés physiques et chimiques des matériaux. La prise en compte des effets de la température dans les matériaux révèle donc une grande importance notamment dans les applications où l'interaction du matériau avec son environnement est un effet de premier ordre sur les performances finales des dispositifs. Il est donc nécessaire de caractériser et de modéliser les alliages Fe-Ni, afin de les intégrer dans les outils de conception et d'optimisation de ces dispositifs. L'emploi d'alliages à l'échelle industrielle nécessite un procédé d'élaboration économique facile. De ce fait, nous avons choisi l'électrodéposition pour le dépôt des alliages Ni-Fe en utilisant des additifs pour réduire au maximum les irrégularités de surface d'alliages observés lors de dépôts par les méthodes physiques telles que: l'épitaxie par jet moléculaire, la pulvérisation cathodique et l'évaporation sous vide.

L'électrodéposition possède plusieurs avantages: simplicité de mise œuvre, possibilité de géométries complexes pour les substrats, gamme large de température et de la vitesse de balayage d'électrolyte. Ce travail de thèse s'est déroulé en collaboration avec le laboratoire LISM de Reims, France.

L'autre objectif deuxième était de caractériser les structures des dépôts par DRX et par MEB.

De nos jours, remplacer les solvants organiques utilisés traditionnellement dans l'industrie chimique par une nouvelle génération de solvants moins toxiques, moins inflammables, et moins polluants est un grand défi. Les liquides ioniques et les sels liquides qui satisfont ces critères, sont envisagés comme alternatives. Les liquides ioniques sont qualifiés de " solvants verts" dans les industries chimiques, car ils satisfont à certains critères relatifs à leurs propriétés physico-chimiques remarquables parmi lesquelles leurs très faibles tensions de vapeur, leur grande stabilité thermique et leur non inflammabilité. Par ailleurs, ils permettent de solubiliser un très grand nombre de composés organiques et inorganiques. Leur usage industriel reste toutefois limité pour des raisons financières mais également

Introduction générale

par un manque de connaissances fondamentales, lié à leur importante diversité. La chimie fait aujourd'hui partie de notre quotidien. La chimie verte ou « Green Chemistry » fournit un cadre à la prévention de la pollution liée aux activités chimiques. Cette chimie bénéfique pour l'environnement a pour but de « concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Elle s'applique aussi bien à la préparation de nouveaux produits ou procédés plus écologiques qu'à la recherche de solutions alternatives ou encore à l'amélioration d'approches déjà existantes. Dans cette logique de la "chimie verte", la recherche de solvants plus respectueux de l'environnement par rapport aux solvants classiques exige qu'ils soient efficaces, moins polluants, moins volatils et facilement récupérables. Dans ce contexte, s'insère l'objectif de ce travail, qui se résume dans le cadre de remplacement des solvants classiques par des solvants de type liquides ioniques.

L'objectif de ce travail est d'utiliser des liquides ioniques comme solvants pour dissoudre les sels de métaux et connaître leur influence sur l'environnement. L'électrodéposition est une méthode qui permet soit de recouvrir un objet d'une couche métallique, soit de purifier des métaux. Elle consiste à déplacer des particules chargées dans un liquide sous l'action d'un champ électrique créé entre des électrodes plongées dans le milieu. Le procédé d'électrodéposition remplace les méthodes physico-chimiques de bases utilisées dans la fabrication des couches minces pour produire de composants électroniques, des cellules photovoltaïques, des outils de coupe résistant à l'usure et à la corrosion, et aussi dans le revêtement décoratif ou antireflet (automobile, aéronautique). L'électrochimie permet d'obtenir des dépôts de manière contrôlée et de très haute qualité.

Pour le cas de l'électrodéposition des couches minces NiFe/Cu, nous avons utilisé plusieurs systèmes de dépôt. Au laboratoire l'AIGM, à l'université du 8 mai 1945 de Guelma, nous avons utilisé deux systèmes : à deux électrodes et à trois électrodes. Au laboratoire LISM de l'université de Reims, France, nous avons utilisé un système à trois électrodes. Les dépôts sont effectués à l'aire libre et sous atmosphère d'argon et le système est doté d'un thermostat et d'une boîte à gants reliés à un four électrique.

La connaissance des caractéristiques d'une réaction électrochimique se fait au moyen de la mesure des variations du courant en fonction du potentiel appliqué aux bornes d'une cellule d'électrolyse. La relation entre le courant et le potentiel

Introduction générale

d'électrode est obtenue à partir de voltampérogrammes à l'aide d'un potentiostat. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. La mesure automatique complète permet l'enregistrement du voltampérogramme par des méthodes de détection ampérométrique ou potentiométriques. Ces courbes peuvent aussi être utilisées pour mesurer des paramètres de cinétique électrochimique et chimique [1]. Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé par Walden et coll. en 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs [2]. En 1951, Hurley et coll. ont mis au point la première synthèse des liquides ioniques à base d'anions chloroaluminate dans le développement d'électrodépôt de l'aluminium à basse température [3]. Durant les années 1970 et 1980, les liquides ioniques ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie. Au milieu des années 1980, ce nouveau type de composés a été mis en œuvre comme solvant pour des synthèses organiques. Depuis les années 1990 et jusqu'à maintenant, la recherche sur les liquides ioniques a connu un grand essor et ils présentent actuellement un sujet d'intérêt académique et industriel avec de nombreuses applications. Les liquides ioniques attirent actuellement l'attention de nombreux chercheurs et d'agents de l'industrie en raison de leurs propriétés fascinantes et leurs différentes applications telles que l'extraction liquide-liquide, la purification, la synthèse organique, la catalyse, la séparation, la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide, les applications électrochimiques et l'électrophorèse capillaire [4]. Les liquides ioniques sont des composés totalement ioniques possédant un point de fusion inférieur à 100°C. Ils ont une tension de vapeur très faible voire non mesurable, cette nature non volatile offre un avantage certain pour la séparation des produits par distillation, évite l'exposition aux vapeurs non contrôlées et permet de donner le dépôt à des températures supérieures ou égale à 50° C. Cela peut aussi être une clé pour améliorer la qualité de dépôts Ni-Fe en diminuant la teneur des défauts intrinsèques tels que les interstitiels du Fluor et du Chlore, qui sont très sensibles à la température. En outre, ils ont une stabilité thermique élevée et sont relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. Ils offrent une forte solvatisation car c'est un milieu non coordinant dans lequel un certain nombre de solutés organiques et inorganiques peuvent être dissous. L'ensemble de ces propriétés en font d'eux des milieux de choix pour le

Introduction générale

développement de la chimie verte. A ce jour, il existe à peu près cinq cent liquides ioniques, mais Seddon et coll. ont estimé que le nombre total de ces nouveaux solvants pourrait atteindre un million [5]. La chimie verte vise à développer de nouveaux procédés électrochimiques de valorisation des métaux et de récupération des déchets, procédés à la fois respectueux de l'environnement et acceptable sur le plan économique. En plus, de leur grande stabilité électrochimique, les liquides ioniques sont des électrolytes prometteurs pour le dopage des matériaux par les composés organiques ou inorganiques, permettant d'améliorer leurs propriétés [6].

Les alliages Ni-Fe ont été utilisés pour l'enregistrement magnétique, ils ont suscité un énorme intérêt dans les applications électriques, électroniques et magnétiques comme ils ont servi d'électrodes pour condensateurs. Leurs propriétés électriques s'appuient fortement sur la composition et le traitement de contrôle de la surface. La rugosité de surface de dépôts a une influence sur la résistivité des dépôts. Il a été rapporté que la résistivité de la couche déposée de NiFe a montré une relation approximativement linéaire avec la rugosité de surface [7]. Le cuivre (Cu) est choisi en tant que substrat, car il présente une excellente tenue thermique et conductrice, ce qui améliore l'efficacité de collection de support [8].

Beaucoup d'études ont été rapportées sur les dépôts de couches minces de Ni-Fe ; par pulvérisation plasma [9], par pulvérisation par faisceau d'ions [10], par dépôt électrolytique [11, 12], par pulvérisation cathodique diode [13], par dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD), par pulvérisation magnétron [14] et autres. Toutes les études faites ont montré que les résistivités électriques des alliages NiFe électrolytiques diminuent de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en Ni [15]. Beaucoup d'intérêt de dépôts électrolytiques de nickel et de ses alliages est accordé à leur grande variété d'applications commerciales telles que la décoration, la résistance à la corrosion et à la chaleur, l'enregistrement magnétique, etc. Les développements technologiques de ces dernières années, comme les systèmes micro-électromécaniques, nécessitent l'utilisation du Ni ou de ses alliages, qui présentent des performances optimales avec une morphologie de surface qui est l'une des caractéristiques importantes influençant les propriétés des matériaux [16].

Ce travail est axé sur l'effet de la vitesse de balayage, du pH, de la température, des additifs, de la variation de la tension appliquée ou de l'intensité du courant appliqué et de la concentration du liquide ionique. Cette thèse est répartie sur quatre chapitres ;

Introduction générale

Le premier chapitre est une étude bibliographique. Il résume les différentes notions de base liées au phénomène d'électrodéposition ainsi que les différents alliages désirés puis un rappel sur l'électrodéposition par voie chimique. Il contient aussi des notions sur les techniques utilisées, la théorie sur les caractéristiques courant-potentiel à une électrode solide, et sur la chronoampérométrie et la chronopotentiométrie dérivant de la voltampérométrie.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des liquides ioniques utilisés dans notre travail, à leurs avantages et leurs inconvénients par rapport à d'autres solvants organiques et non organiques surtout. Il contient des notions de base sur les liquides ioniques, et évoque également les propriétés des solvants ioniques et leurs avantages.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude expérimentale. Il traite la conception et la réalisation des dispositifs de mesure, d'élaboration et des techniques de caractérisation expérimentales de matériaux élaborés au cours de la préparation de cette thèse.

Le quatrième chapitre contient les résultats des différentes études menées sur les dépôts de Ni, de Fe et de l'alliage Ni-Fe. Les résultats préliminaires obtenus au laboratoire LAIGM de Guelma sont présentés ainsi que les résultats réalisés au laboratoire LISM de Reims, France sur les mêmes matériaux mais élaborés dans des conditions expérimentales meilleures. Les résultats de l'étude structurale (DRX) et microstructurale (MEB) des échantillons sont aussi présentés.

Chapitre I

***Généralités sur les dépôts de couches minces par
voie électrochimique et sur les alliages de Nickel
et de Fer***

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Nickel et de Fer

I. Introduction

Nombreuses technologies de dépôt permettent de déposer un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...).

La méthode la plus couramment employée de dépôt s'effectue en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition).

Les avantages de la méthode CVD sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques. On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. Mais, les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses et ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...) [7-8].

Le procédé de déposition d'une couche métallique sans implication d'une source de courant extérieur. Il se repose sur le fait que certains métaux de bas potentiel délogent certains métaux de haut potentiel chimique de leurs sels. Le substrat est immergé dans un électrolyte contenant le sel du métal à déposer. La métallisation exige des traitements préalables comme : la sensibilisation et l'activation de la surface à traiter par préparation du substrat par voie mécano-chimique.

I.1. Dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions métalliques à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. De nombreux matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr et Pt,...). L'expérience montre que la vitesse de dépôt métallique est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse [9].

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

I.2 Protection électrochimique

La protection électrochimique agit de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible. On distingue deux types :

I.2.1. Protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée. E_p est défini par la loi de Nernst [10]:

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \quad (\text{I-1})$$

Où : E_p : = potentiel d'oxydoréduction en volts, E_0 : le potentiel standard en Volt, R : constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, T : la température en Kelvin (K), F : la constante de Faraday = $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ et n : le nombre d'électrons échangés

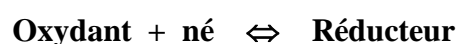
I.2.2. Protection anodique

La protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés.

Le tracé des courbes courant-potentiel permet de déterminer de divers paramètres (concentration du milieu, température,...). Il faut, d'autre part, dans une installation complexe, s'assurer qu'en tout point le potentiel est bien situé sur le palier de passivité.

I.3. Principaux équilibres ioniques

La relation qui définit les oxydants et les réducteurs est la suivante :



La dissolution des métaux ou leur précipitation sont des phénomènes d'oxydo-réduction [11]. $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ et $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

Un milieu électrolytique est un milieu conducteur ionique; le transport du courant est fait par déplacement des ions. On distingue plusieurs types de milieux électrolytiques :

I.3.1. Solvants ionisés ou sels fondus :

Les solvants les plus importants de cette classe sont les sels fondus; ils sont constitués de cations et d'anions possédant une grande mobilité qui confère à ce type de liquides une conductivité électrolytique très élevée.

I.3.2. Solution électrolytique :

Les acides, les bases et les sels donnent, par dissolution dans l'eau, des solutions électrolytiques bonnes conductrices de l'électricité. La dissolution d'un électrolyte s'accompagne d'une dissociation plus ou moins complète de sa molécule en plusieurs particules nouvelles. Il existe deux types de dissolutions :

- ❖ La dissociation ionique qui explique les caractéristiques physico-chimiques et analytiques remarquablement constantes de tous les sels en solution. Dans ce cas, les ions métalliques résultant de l'association de plusieurs ions avec intervention de liaisons de coordination.
- ❖ L'hydratation, les ions sont hydratés, les molécules d'eau situées dans leur voisinage étant fortement retenues par attraction électrostatique.

I.4. Rôle du solvant

Les solvants classiques sont des solvants moléculaires constitués de molécules plus ou moins fortement associées entre elles. Les solvants moléculaires sont des liquides pratiquement non conducteurs du courant électrique; le plus important d'entre eux est l'eau. La plupart des solvants moléculaires sont des liquides organiques (alcools, amides, ...).

I.4.1. Propriétés oxydo-réductrices du solvant

Les courbes courant-tension du solvant constituent une limitation qui empêche de réaliser des réactions électrochimiques vers les milieux très oxydants ou vers les milieux très réducteurs. Il est impossible d'oxyder une substance dans un solvant qui

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

s'oxyde à un potentiel plus faible que son potentiel d'oxydation ou inversement de la réduire dans un solvant facilement réductible.

De plus, certains solvants organiques présentent un domaine d'électroactivité beaucoup plus large que celui de l'eau. Le choix convenable du solvant peut donc permettre d'accroître les possibilités de réactions électrochimiques.

Les solvants utilisés en électrochimie organique sont classés en deux catégories :

- ✚ **Les solvants protiques**, dont un proton lié à un hétéroatome est relativement mobile comme H_2O , H_2SO_4 , CH_3COOH .
- ✚ **Les solvants aprotiques**, utilisés dans les cas où les protons sont gênants dans le processus électrochimique étudié. Certains solvants sont employés principalement pour les réductions, ce sont des solvants peu acides et peu électrophiles comme la diméthylformamide, et d'autres pour les oxydations, ce sont des solvants peu basiques et peu nucléophiles comme l'acétonitrile et le chlorure de méthylène.

I.5. Eléments de base d'électrochimie

I.5.1. Loi de faraday

La loi de Faraday représente la quantité d'électricité nécessaire pour faire évoluer un équivalent gramme de matière (une mole). Cette quantité d'électricité de 96500 C liée à une mole est une constante électrochimique appelée le Faraday : $F = 96500$ C/mol [12]. Cette loi relie la masse du produit formée à une électrode avec la charge:

$$m = R_F \frac{MQ}{nF} \quad (I-2)$$

Où : m : masse du produit formée à l'électrode (g)

R_F : rendement faradique, M : masse moléculaire molaire (g/mol)

Q : quantité de courant passée (en C)

n : nombre d'électrons par molécule du produit formé.

I.5.2. Cellule électrochimique

L'analyse thermodynamique traite notamment des échanges énergétiques susceptibles de se produire en circuit ouvert. L'approche dynamique dépend du passage d'un courant, du transport de matière et de la cinétique électrochimique

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

(transfert de charges entre l'électrode et l'électrolyte)[13,14]. Les deux analyses sont gouvernées par l'équation suivante :

$$V = (E^+ - E^-)_{\text{éq}} + (\eta^+ - \eta^-) + \sum r_i \quad (\text{I-3})$$

- $(E^+, E^-)_{\text{éq}}$: potentiels d'équilibre des électrodes (positive, négative)
- η^+, η^- : surtensions d'électrode : la surtension est la différence entre le potentiel de l'électrode en débit et son potentiel d'équilibre
- $\sum r_i$: somme des chutes d'origine ohmique dans l'électrolyte.

Le schéma de la figure I.1 résume les différents facteurs qui interviennent dans une cellule électrochimique.

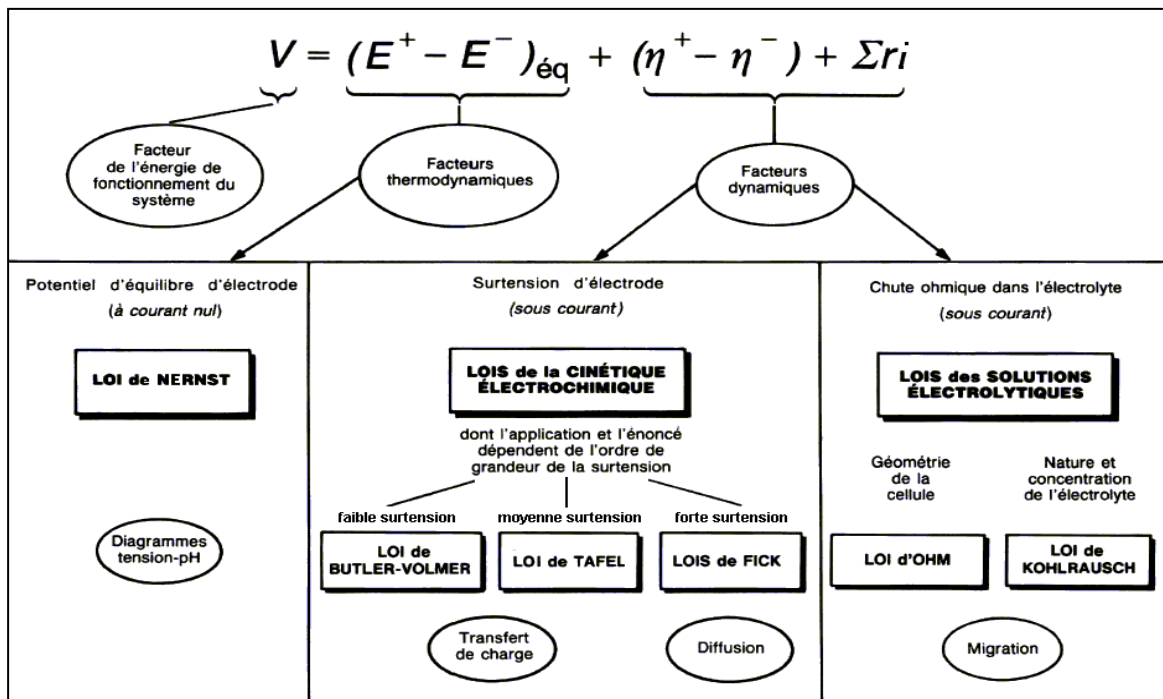


Figure. I.1: Différents facteurs aux bornes d'une cellule électrochimique [14].

Dans le sens de l'oxydation, cette réaction peut être représentée par un courant " i_{ox} " et par un courant " $i_{\text{réd}}$ " dans le sens de la réduction ($i_{\text{ox}} > 0$ et $i_{\text{réd}} < 0$). À courant nul (circuit ouvert), ces deux réactions se produisent simultanément. Il est concevable que les courants i_{ox} et $i_{\text{réd}}$ dépendent directement des quantités de substances réactives.

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

Plus généralement, le courant "i" associé à une réaction globale, est donc la somme des courants i_{ox} et i_{red} et sa dépendance vis-à-vis du potentiel suit la relation de Butler-Volmer(I.4) [20, 21].

$$i(E) = i_{ox} + i_{red} = i_{ech} \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_0) \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E_0) \right] \right\} \quad (I-4)$$

i : courant global(A)

α : coefficient de transfert ($0 < \alpha < 1$)

i_{ech} : courant d'échange (A)

F : constante de Faraday ($Asmol^{-1}$)

E : potentiel appliqué à l'électrode

n : nombre d'électrons échangés

E_0 : potentiel d'équilibre (V)

R : constante des gaz parfaits ($JK^{-1}mol^{-1}$)

avec $(E - E_0) = \eta$, surtension

T : température

I.5.3. Électrodes de référence

Les potentiels des réactions de chaque électrode considérée sont référencés par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) ou appelée électrode normale à hydrogène (ENH). Cette dernière est constituée d'une mousse de platine plongeant dans une solution de H^+ idéale de molarité égale à 1 dans laquelle est appliqué un courant d'hydrogène, sous une pression de 1 bar. Parmi les électrodes de référence utilisables en milieu acide sulfurique, l'électrode mercure/sulfate mercurieux (Hg/Hg_2SO_4) saturée en K_2SO_4 est souvent employée : $E(Hg/Hg_2SO_4) = 0,658V/ENH$ à $25^\circ C$.

I.6. Extraction d'un métal par électrolyse

Les procédés d'extraction électrolytiques des métaux sont mis au point grâce à l'enregistrement des courbes de polarisation courant-tension obtenues dans une cellule d'électrolyse où on s'intéresse spécialement à la cathode. Ces courbes sont caractérisées par une tension de départ E_{eq} (tension au repos) et des surtensions qui varient avec i selon une loi déterminée (figure I.2). D'après la relation de Nernst, on constate que la tension d'équilibre Me/Me^{n+} devient plus négative lorsque $[Me^{n+}]$ diminue entraînant ainsi le déplacement de l'ensemble de la courbe de polarisation.

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

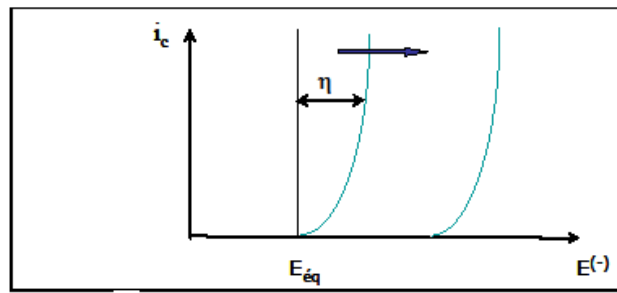


Figure. I.2 : Courbe de polarisation cathodique courant-tension dans une cellule d'électrolyse.

I.7. Facteurs liés à la solution

I.7.1. Composition

Le métal à déposer peut être introduit sous forme de cations hydratés ou d'anions complexes. Dans le premier cas, il faut que la réaction d'électrode provoque d'abord leur transfert puis leur déshydratation avant la décharge; leur concentration est généralement assez élevée pour une question de réserve en métal dissous et de conductivité suffisante de la solution.

I.7.2. Concentration

Cette caractéristique de la solution joue un rôle essentiel sur la conductivité et la cristallisation du métal déposé. En ajoutant que la taille des cristaux métalliques dépend des valeurs relatives de la vitesse de germination v_g et de la vitesse de croissance des cristaux v_{cr} .

L'augmentation de la concentration en cations métalliques entraîne un accroissement de la vitesse de cristallisation, d'où une évolution vers les dépôts à grains grossiers.

En général, on désire dans la pratique obtenir des dépôts lisses à grains fins. Il est donc souhaitable de travailler avec des solutions de concentration faible.

I.7.3. Conductivité

Elle doit être la plus élevée possible pour diminuer la consommation spécifique d'énergie. Néanmoins, la résistance de l'électrolyte permet au bain d'être maintenu à une certaine température grâce aux calories libérées par effet Joule. La conductivité

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

peut être ajustée par la teneur en sels métalliques de base et éventuellement par des électrolytes d'appoint (acides, bases et sels alcalins).

I.7.4. pH du bain

Le pH est à maintenir dans des limites compatibles avec la stabilité en solution du cation métallique ou du sel complexe. Il doit être stabilisé notamment si la réaction d'électrode est accompagnée d'une réaction acido-basique consommant ou libérant des H^+ (ou des OH^-).

I.7.5. Température

L'élévation de température améliore la conductivité de la solution et diminue les tensions internes dans les dépôts cathodiques. Autrement dit, elle diminue la surtension puisque la température agit toujours dans le sens d'une accélération de la cinétique.

I.7.6. Additifs

En dehors des sels métalliques de base, il y a toujours d'autres additifs à incorporer dans les bains. Il peut s'agir d'additifs minéraux tels que des acides, des bases, des mélanges tampons ou des sels d'alcalins.

I.8. Propriétés du métal déposé

Les propriétés des dépôts peuvent dépendre de la nature et de l'état de surface du métal de base de la cathode, de titre exemple: l'adhérence, la brillance et la résistance à la corrosion des dépôts. Les facteurs qui influent sur le dépôt sont :

- ❖ la nature du support
- ❖ la propreté de la surface
- ❖ l'épaisseur du dépôt

I.9. Techniques électrochimiques

I.9.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

l'expérimentateur. La programmation en potentiel est triangulaire, et elle est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (figure I.3). Un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltampérogramme.

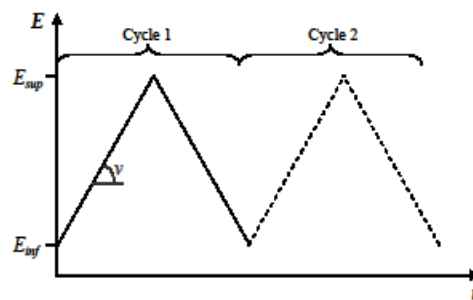


Figure. I.3: Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique.

1.9.2. Équation d'un voltampérogramme cyclique.

Le principe de la voltampérométrie cyclique est basé sur le fait d'un balayage de potentiel. La courbe retour est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Si l'on suppose, par exemple, que seule la réduction est présente en solution, l'équation des courbes « aller » ou « retour » est identique à celle décrite précédemment mais la courbe « retour » dépend des phénomènes mis en œuvre à l'aller du fait de la modification de la composition de la couche de diffusion. Les différents aspects des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système ou celle de la vitesse de balayage de potentiel sont représentés sur la figure I.4.

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

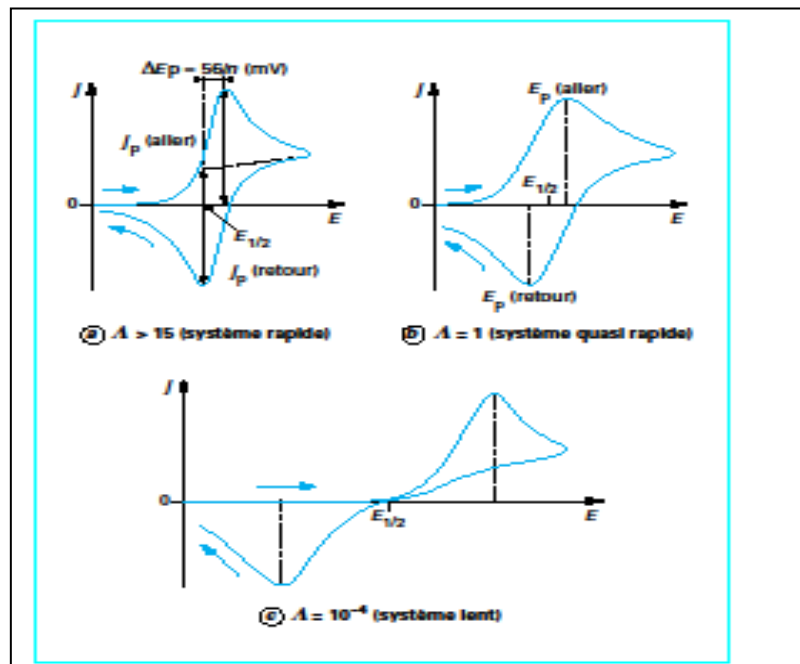


Figure. I.4 : Différentes allures des voltampérogrammes cycliques selon la rapidité du système.

I.10. Méthodes apparentées à la voltampérométrie

En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue du potentiel d'électrode rend complexe l'interprétation des réponses $j = f(t)$. Il apparaît donc plus simple d'opérer en fixant l'une des deux grandeurs, soit le potentiel E , soit l'intensité de la densité de courant j . Dans le premier cas, à potentiel fixe, la variation $j = f(t)$ de la densité de courant conduit à la mise en œuvre de la technique appelée chronoampérométrie. Dans le second cas, le suivi de la variation spontanée de E , suite à l'imposition d'une densité de courant j fixe, conduit à la mise en œuvre de la technique appelée chronopotentiométrie.

I.10.1. Chronopotentiométrie

Dans le cas d'une microélectrolyse à courant imposé (densité de courant constante j_0), c_{Red} la concentration de la substance électrolysée à la surface de l'électrode varie au cours du temps t suivant la relation exprimée par l'équation (I.5) [15] :

$$c_{Red} = c_{Red}^{sol} \left(1 - \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1/2} \right) \quad (I.5)$$

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

Où c_{Red}^{sol} : la concentration de la solution réductible dans le bain et t_0 au début de sa formation.

I.10.2. Chronoampérométrie

Dans le cas d'une réaction d'oxydation simple ($Red - ne^- \rightarrow Ox$) est présent en solution, la variation en fonction du temps du courant en régime de diffusion pure à une microélectrode plane fixe à potentiel constant a lieu selon la relation de Cottrell, lorsque la surtension η est suffisamment élevée.

I.11. Procédure des voltampérogrammes

Le traçage des courbes courant-potentiel a pour objectif l'étude de la relation liant l'intensité du courant qui traverse l'électrode et son potentiel. La quantité de matière électrolysée doit être négligeable devant la quantité présente en solution.

Le potentiel de l'électrode principale où doit avoir lieu les réactions que l'on désire produire, électrode dite indicatrice (électrode de travail), peut être contrôlé à l'aide d'une électrode de référence placée le plus près possible auprès de celle-ci. L'électrolyse se manifeste alors par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité peut être mesurée sur le circuit extérieur, à l'aide de la troisième électrode dite contre-électrode. Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension électrique entre l'électrode indicatrice et la contre-électrode et régule cette tension de manière à maintenir la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence égale à une valeur de consigne affichée à l'appareil.

Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique. La figure I.5 représente un schéma de montage expérimental de base [16].

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

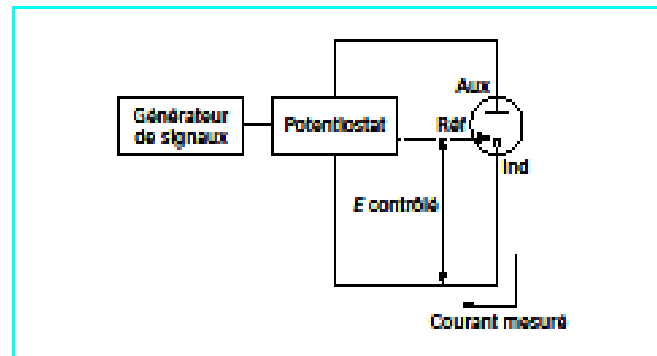


Figure. I.5 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

I.12. Principes d'électrodéposition

L'électrolyte est une solution aqueuse qui contient des ions mobiles, donc elle peut conduire un courant électrique. L'électrode est une surface conductrice en contact avec l'électrolyte [17, 18].

La déposition du métal est le résultat de la réduction des ions métalliques dans la solution à une électrode chargée négativement.
$$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M \quad (I.6)$$

La cellule électrochimique est constituée d'un électrolyte et trois électrodes connectées à un potentiostat. L'électrode de travail (WE : working electrode) est la cathode où la réaction a lieu ; le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à l'électrode de référence (RE : reference electrode). Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence. Ceci nécessite une troisième électrode : l'électrode auxiliaire, parfois appelée contre-électrode (CE : counter electrode). Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Dans la pratique, ils ont utilisé une électrode de référence Ag/AgCl remplie de KCl saturé. Le matériau choisi pour l'électrode auxiliaire est le platine, afin d'éviter toute sorte de pollution qui peut affecter la réaction au niveau de l'électrode de travail.

Dans le mode potentiostatique, le potentiostat applique un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire de telle façon que le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est maintenu à une valeur spécifique. Simultanément, le potentiostat surveille le courant qui circule entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail. Lorsque le potentiel appliqué à l'électrode de travail est plus négatif que celui de l'électrode auxiliaire, les ions vont être réduits en métaux sur l'électrode de travail. Dans le cas où le potentiel est appliqué dans le

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

sens opposé, le métal déposé sera oxydé et les ions vont rentrer dans l'électrolyte (figure I.6).

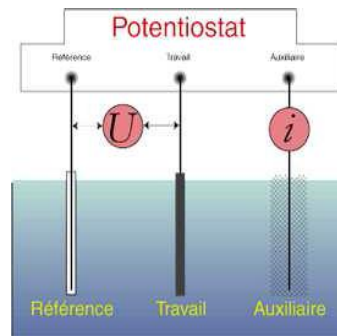


Figure. I.6 : Schéma principal de l'électrodéposition du bain électrolytique contenant des ions qui se déplacent sous l'influence d'un potentiel appliqué.

Le processus de l'électrodéposition est influencé par quelques paramètres :

- La concentration des ions du métal dans l'électrolyte.
- La température
- Le pH de l'électrolyte
- Le potentiel de déposition

Les effets de ces variables sur la croissance et les caractéristiques de déposition (taille de grain, texture, uniformité..) sont concernés pour les matériaux massifs [19].

L'électrodéposition des alliages magnétiques par l'optimisation des compositions des bains a été étudiée par plusieurs auteurs [20-23].

Dans le tableau I.1, nous représentons la composition des bains électrolytes utilisés pour le dépôt de fils de Ni, Co, et alliage Co-Cu [22].

Bains	M (g/l)	pH	Temps de déposition (s)
NiSO ₄ .7H ₂ O + H ₃ BO ₃	120 30	3.6	600
CoSO ₄ .7H ₂ O + H ₃ BO ₃	120 30	3.3	60
CoSO ₄ .7H ₂ O + CuSO ₄ .5H ₂ O + H ₃ BO ₃	120 1.6 45	3.2	300

Tableau. I.1 : Composition des bains électrolytes utilisés pour le dépôt de fils de Ni, Co, et Co-Cu [23].

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

I.13. Nickel et ses alliages

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. Alors, le choix des métaux de transition et les mesures prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. La protection contre la corrosion comprend les techniques suivantes : choix judicieux des matériaux; forme adaptée des pièces; utilisation de revêtements et protection électrochimique.

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse...) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliages, notamment le NiCr et le NiMo, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion [24].

Ensuite, les alliages FeNi trouvent aussi des domaines d'applications divers et variés, parmi lesquels la cuisson par induction « autorégulation de température » ainsi que les relais électromagnétiques de disjoncteurs différentiels à propre courant.

Le fer et le nickel, sont ferromagnétiques à température ambiante. Les alliages binaires entre Ni et Fe sont aussi ferromagnétiques. La nature montre une grande diversité de comportements magnétiques de ces alliages dont l'industrie moderne a su tirer profit.

I.14. Diagramme des phases de Ni-Fe

La figure I.7 illustre le diagramme de phase de l'alliage binaire FeNi. Alors que les alliages riches en Fe (0 à 30 % de Ni) cristallisent dans le réseau cubique centré α (cas des ferrites), les alliages riches en Ni cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées γ . Les alliages FeNi ne sont pas utilisés pour leurs propriétés magnétiques que pour des teneurs en Ni supérieures ou égales à 30%. En contenant plus de 80% de Ni ne présentent pas d'intérêt d'un point de vue magnétique. Tous les FeNi utilisés dans les applications ont ainsi une teneur en Ni comprise entre 30 et 80 %.

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

Leur structure est alors γ cubique à faces centrées et ils ne présentent pas de transformation de phase α/γ [26] et [27].

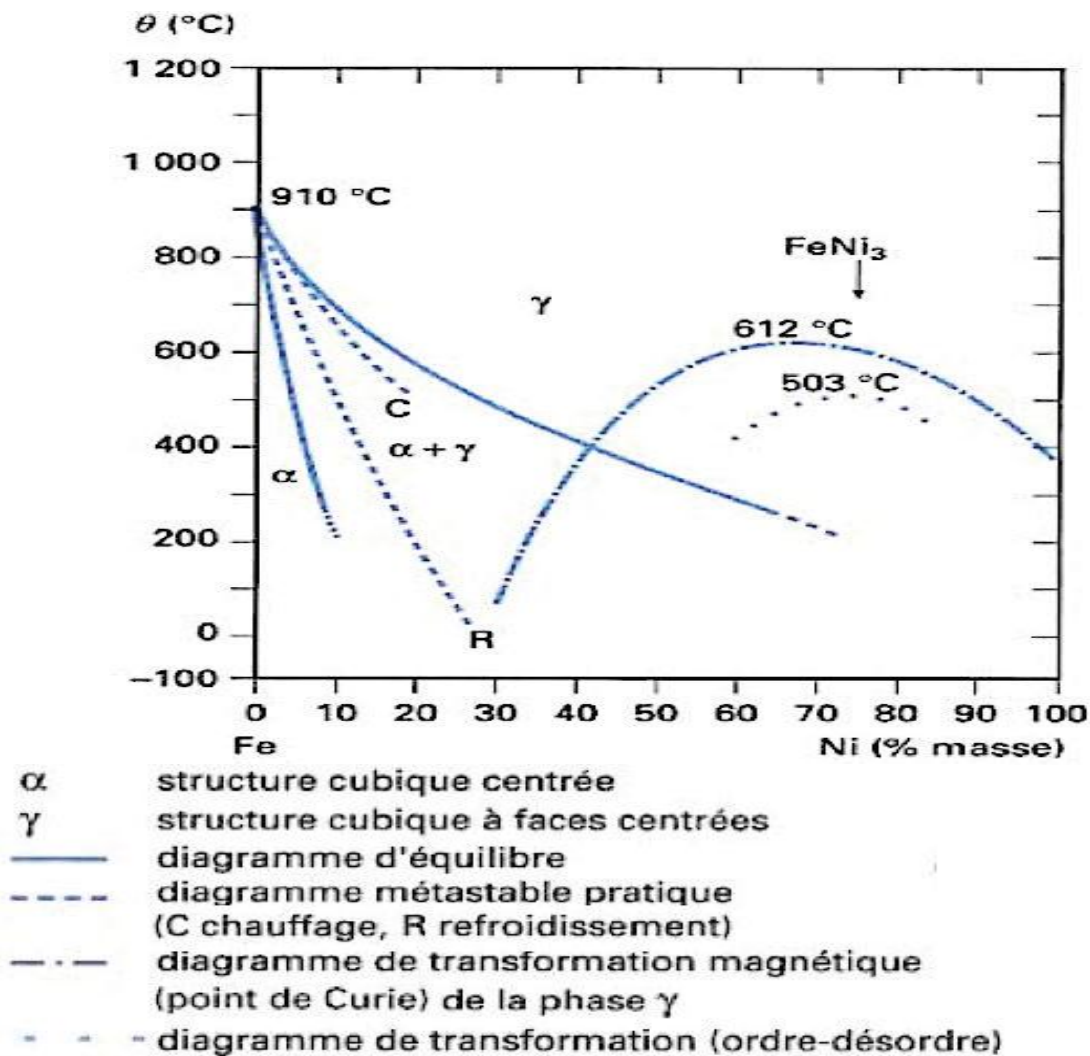


Figure. I.7 : Diagramme des phases du binaire Fe-Ni [28].

En effet, d'autres compositions d'alliages FeNi se développent actuellement dans les laboratoires de recherche et même à l'échelle industriel. La tendance actuelle est de réduire les teneurs en nickel vers les 30 % de la masse de l'alliage sans trop dégrader les performances des matériaux.

I.15. Propriétés physiques du Ni et du Fe

Quelques propriétés physiques du nickel et du fer sont présentées dans le tableau I.2 [29].

Chapitre I : Généralités sur les dépôts de couches minces par voie électrochimique et sur les alliages de Ni et de Fe

Propriétés physiques	Fe	Ni
Structure électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1,27	1,24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Dilatation thermique à 20 °C (10 ⁻⁶ /°C)	12	13
Résistivité à 20 °C (10 ⁻⁸ Ωm)	10	7,8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C)	770	350
Moment magnétique (μ _B)/atome	2.274	0.6

Tableau. I.2: Propriétés physiques du fer et du nickel.

Chapitre II

Les Liquides Ioniques

II. Les liquides ioniques

II.1 Introduction

Le liquide ionique est un fluide ionique issu d'un sel fondu dont la température de fusion est au-dessous ou proche de 100°C. Cette définition arbitraire en dit peu sur la nature de l'électrolyte, mais a l'avantage de les distinguer des sels fondus ordinaires dont la température de fusion est bien supérieure. A partir de cette définition, on distinguera dans la littérature des sous catégories et des dénominations distinctes pour des liquides ioniques dont la composition et les propriétés physiques et chimiques sont extrêmement différentes. La communauté scientifique identifie un liquide ionique comme un électrolyte constitué d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique.

La classification de ces liquides ioniques a une origine multiple qui est à la fois historique, physico-chimique et liée à la méthode de synthèse de ces électrolytes. Le premier sel fondu liquide à température ambiante ($T_{\text{fusion}} = 12^{\circ}\text{C}$) fut l'éthylammonium nitrate (EAN) décrit et synthétisé par Paul Walden [30] qui, par ailleurs, est un liquide ionique protique. Aujourd'hui, pour des raisons évidentes de température, une grande attention est portée à cette classe de liquide ionique que l'on retrouve sous la dénomination de RTILs (Room Temperature Ionic Liquids) [31,32]. Les liquides à température ambiante souffrent d'une haute sensibilité à l'humidité, nécessitant des conditions spécifiques pour éviter leurs hydrolyses [33]. Ainsi, des travaux de recherche sont menés sur l'obtention d'une nouvelle génération de liquides ioniques pouvant être manipulés, stockés et stables sous conditions atmosphériques. La figure II.1 représente des cations aromatiques et aliphatiques rencontrés très fréquemment en milieu liquide ionique.

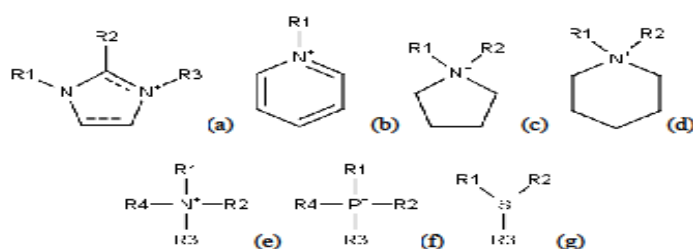


Figure. II.1 : Cations fréquemment rencontrés dans les liquides ioniques avec des cations aromatiques : Imidazolium (a), Pyridinium (b), pyrrolidinium (c) et

Chapitre II : Les liquides ioniques

pipéridinium (d). aliphatiques : Ammonium quaternaire (e), phosphonium (f) et sulfonium (g). Avec R1, R2,R3 et R4 des radicaux alkyles.

Ces cations sont associés le plus souvent aux anions : tétrafluoroborate (BF_4^-), hexafluorophosphate (PF_6^-), trifluorométhanesulfonate (OTf), (trifluorométhylsulfonyl) imide (NTf_2^-) et dicyanamide (DCA⁻).

Les anions les plus courants sont présentés dans le tableau II.1, le choix va principalement dépendre des propriétés physico-chimiques attendues pour le liquide ionique formé. Ainsi, un liquide ionique contenant l'anion BF_4^- ou un halogénure sera généralement hydrophile, alors que s'il contient des anions du type PF_6^- ou $N(SO_2CF_3)_2^-$ (aussi noté NTf_2^-), il sera hydrophobe. Dans ce cas, nous utiliserons principalement les anions BF_4^- et NTf_2^- .

BF_4^-	PF_6^-	$N(SO_2CF_3)_2^-$	$N(CN)_2^-$	$CF_3SO_3^-$
tétrafluoroborate	hexafluorophosphate	bis-trifluorométhylsulfonylimide	dicyanamide	trifluorométhyl sulfonate

Tableau. II.1 : Les anions les plus utilisés

Cette brève description des différentes classes de liquides ioniques montre bien le champ d'investigation que possèdent ces sels fondus basses températures. En effet, que ce soit au travers des liquides ioniques de première génération (eutectique), de seconde génération (anion discret) ou des liquides ionique fonctionnalisés (TSILs). Il existe une multitude de combinaisons qui donnent lieu à des propriétés physico-chimiques propres à chaque liquide ionique. Ces variétés doivent permettre de répondre aux spécificités des processus complexes et variés de la chimie et de l'électrochimie.

II.2. Impuretés

Le processus de synthèse représente une source significative d'impuretés [34] au sein des liquides ioniques. Cet effet est lié à la faible volatilité des Lis qui rend impossible la distillation. En conséquence, le liquide ionique est souvent délivré dans un état semi pur. La présence et la nature de ces impuretés peuvent affecter les propriétés physico-chimiques. La nature de ces impuretés varie suivant le chemin réactionnel emprunté pour la synthèse du liquide ionique. Ainsi, on retrouve

Chapitre II : Les liquides ioniques

principalement des sels organiques, des cations alcalins, des ions halogénures ou de l'eau [35].

L'étude entreprise par Seddon et al. [36] a montré que la teneur en impuretés halogénés affecte fortement les propriétés physico-chimiques. Elles peuvent chimiquement agir pour empoisonner un catalyseur ou stabiliser des ligands [37-38]. Pour cette raison, il est nécessaire d'avoir un liquide ionique possédant une quantité d'impuretés faible en espèces halogénures libres, de façon à ce que les interactions néfastes soient faibles vis-à-vis du processus souhaité.

Le liquide ionique peut également présenter des impuretés volatiles provenant de diverses origines. Elles peuvent résulter des solvants utilisés lors des étapes d'extraction, du réactif qui n'a pas été consommé par la réaction d'alkylation ou de tout autre composé organique volatil précédemment dissous dans le liquide ionique.

Théoriquement, ces impuretés peuvent être facilement éliminées du liquide ionique non volatil, par évaporation, mais ce procédé peut être lent. Les facteurs qui influencent la durée nécessaire à l'élimination de toutes les substances volatiles d'un liquide ionique (à une température et une pression données) sont : la quantité de ces substances volatiles, leurs points d'ébullition, leurs interactions avec le liquide ionique, la viscosité du liquide ionique et la surface libre du liquide ionique [39].

L'eau altère significativement les propriétés physiques des liquides ioniques telles que le point de fusion, la viscosité, la densité, la conductivité et la stabilité thermique [36, 40]. La présence d'une contamination par les ions chlorures augmente la viscosité des liquides ioniques alors que la présence d'eau ou d'autres co-solvants la diminue. Par ailleurs, l'eau peut hydrolyser l'anion et dégrader le liquide ionique [41].

Enfin, notons que la teneur en eau peut être déterminée (quantitativement) par la méthode de Karl-Fisher, méthode dans laquelle le liquide ionique est préalablement dilué dans un solvant.

II.3. Propriétés physico-chimiques

Les conditions de stabilité thermique, chimique et électrochimique), les propriétés de transport ou le coût d'un liquide ionique sont révélées d'une importance primordiale. Ainsi, nous chercherons à définir les propriétés physico-chimiques suivant la nature et la structure des anions et des cations. On verra qu'il est difficile

Chapitre II : Les liquides ioniques

de généraliser les tendances observées à l'ensemble d'une même famille de liquides ioniques.

II.3.1. Propriétés thermiques

Les propriétés de stabilité thermique sont fondamentales pour répondre aux critères environnementaux et à la rentabilité du procédé. Deux aspects seront analysés, tout d'abord les températures de fusion qui peuvent avoir un coût énergétique non négligeable puis la température de décomposition qui peut être un élément rédhibitoire pour une application industrielle.

a- Température de fusion

Les liquides ioniques se différencient des sels fondus usuels par leur faible température de fusion. Les sels fondus possèdent des éléments inorganiques de petites tailles qui induisent des températures de fusion voisines de 800°C. Ces hautes températures sont attribuables à de fortes interactions entre les ions. Ainsi, la basse température de fusion des liquides ioniques est intimement liée à la structure (rayons, symétrie) et la nature chimique des ions qui conditionne les forces des interactions.

Lorsque les ions ont des charges équivalentes, les interactions électrostatiques diminuent avec l'augmentation du rayon, la densité de charge de surface diminue, le rayon ionique augmente et la distance entre ions s'accroît [42]. Cette observation a conduit à la formation d'eutectiques ou d'anions polyatomiques (BF_4^- , PF_6^- , $N(CF_3SO_2)_2^-$) permettant de délocaliser la charge et d'affaiblir les interactions.

Le point de fusion est affecté par la longueur des chaînes alkyles. Un sel présentant une forte symétrie montre une température de fusion plus importante qu'un sel asymétrique [43]. En revanche, une dissymétrie ne conduit pas nécessairement à abaisser le point de fusion (θ_f) du liquide ionique. En particulier, l'asymétrie des groupements constitutifs des cations et des anions est un facteur crucial pour abaisser le point de fusion. Le tableau II.2 correspond à différents anions pour un cation fixé et inversement pour le tableau II.3 [44-46].

Anions	Br^-	BF_4^-	PF_6^-	NtF_2^-	$N(CN)_2^-$	$CF_3SO_3^-$	$C_4F_9SO_3^-$
θ_f °C	77,6	-4	-8	-4	-10	16	20

Tableau II.2 : Points de fusion du liquide ionique, composé du cation 1-butyl-3-méthylimidazolium.

Chapitre II : Les liquides ioniques

Cations	emim ⁺	bmim ⁺	mppy ⁺	bmpy ⁺
θ_f °C	-15	-4	-12	-18

Tableau II.3 : Points de fusions du liquide ionique, composés de l'anion Br⁻ [47].

b - Température de décomposition

La température de décomposition est une donnée fondamentale puisqu'elle conditionne la température maximale d'emploi d'un électrolyte. Alors, la nature de l'anion qui détermine cette décomposition et partiellement la longueur des chaînes alkyles. Globalement, les liquides ioniques sont thermiquement stables et se décomposent à températures élevées (entre 200 et 400°C) dans l'air ou dans une atmosphère inerte [48].

c - Densité

La plus part des LI possèdent une densité plus importante que l'eau et comprise entre 1 et 1,6 g.cm⁻³. Il a été montré que la densité diminuait avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour un cation de type imidazolium [49].

d- Viscosité

Les viscosités des liquides ioniques se situent entre 10 cP pour les faibles viscosités et 500 cP pour les hautes viscosités ce qui correspond à des valeurs 10 à 100 fois supérieures à celles de l'eau ou des solvants organiques [50]. A titre de comparaison, la viscosité de l'eau, de l'éthylène glycol et du glycérol (à température ambiante) sont respectivement de 0,89 cP, 16,1 cP et 934 cP (1 cP = 1 mPa.s). La valeur de la viscosité s'explique par des variations de teneur en eau ou d'autres impuretés, de la méthode de synthèse ou des méthodes de mesures des propriétés des liquides ioniques.

En effet, la viscosité joue un rôle dans le transport de la matière, dans la conductivité du milieu et la chute ohmique. Le tableau II.4 illustre les valeurs de viscosité de liquide ionique contenant le cation bmim⁺ [51]

Anions	NTf_2^-	$CF_3CO_2^-$	$CF_3SO_3^-$	BF_4^-	PF_6^-
η (cP)	58	73	83	123	182

Tableau II.4 : Valeurs de la viscosité du liquide ionique contenant le cation bmim⁺.

Equation II.1 montre le model d'Andrade qui décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la température. Autrement dit, il présente une variation logarithmique de

Chapitre II : Les liquides ioniques

la viscosité en fonction de la température comme la loi d'Arrhenius qui associe une énergie d'activation E_a au processus.

$$\eta = \eta^0 \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad (\text{II.1})$$

Les valeurs de E_a sont comprises entre 20 et 30 KJmol^{-1} et l'énergie d'activation pour bmpyNTf₂ pur est 25,1 KJ.mol^{-1} [52].

e- Conductivité ionique

La conductivité d'un électrolyte est une mesure du nombre de porteurs de charges (disponibles) et de leurs mobilités. Les liquides ioniques possèdent une forte concentration en ions ce qui suggère une haute conductivité. En réalité, ils sont moins conducteurs que les électrolytes aqueux concentrés. La haute viscosité des liquides ioniques a un impact majeur sur la conductivité. Parmi, les facteurs qui contribuent aux fluctuations de conductivité, on cite la délocalisation de charge, la densité et l'agrégation des espèces [53-57].

Le transport de la matière est un point essentiel en électrochimie. En effet, lors d'une électrolyse, le courant (vitesse de l'électrolyse) dépend du coefficient de diffusion de l'espèce impliquée, d'après la loi de Stokes–Einstein (Eq II.2), le coefficient de diffusion D est inversement proportionnel à la viscosité η .

$$D = \frac{kT}{c\pi\eta r} \quad (\text{II.2})$$

Avec T la température, k est la constante de Boltzmann, r est le rayon hydrodynamique de l'espèce, et c est une constante généralement égale à 4 ou à 6 selon la géométrie de l'espèce qui diffuse.

II.3.2. Solubilité et solvation

La solubilisation est nécessaire d'annuler les interactions qui lient un composé pour permettre sa dissolution et sa dispersion dans la solution sous forme de molécules ou d'ions. De même que la température et la pression, la polarité du soluté et du solvant ont un rôle essentiel pour permettre la dissolution d'une substance. Pour que la dissolution ait lieu, il faut que les molécules du solvant aient suffisamment d'affinité avec celles du soluté. En effet, un composé polaire sera très bien solvate dans un solvant polaire tandis qu'un composé apolaire sera mieux solvate dans un solvant

Chapitre II : Les liquides ioniques

apolaire. La polarité et la nature des forces mises en jeu détermineront la solubilité d'un composé.

a - Polarité

La polarité est utilisée pour évaluer « le pouvoir de solvatation » à travers des grandeurs physiques comme, la permittivité relative ϵ_r (constante diélectrique) ou le moment dipolaire μ . Dans le cas des liquides ioniques, ce critère est inapproprié car les liquides ioniques n'ont pas de moment dipolaire bien défini.

b - Interactions soluté solvant

Les interactions soluté-solvant prennent endroit au niveau moléculaire avec des interactions mutuelles entre les molécules au voisinage du soluté et du solvant, impliquant une vaste ou étroite sphère de solvatation. En considérant du plusieurs de forces de liaisons mises en jeu (liaisons fortes : coulombienne ; liaisons intermoléculaires : liaison hydrogène de type Van der Waals avec les interactions entre dipôles permanents, dipôle-dipôle, les interactions dipôles permanents dipôles induits « forces de Debye » et les interactions entre dipôles instantanés « forces de dispersion» [33] et du grand nombre de liquides ioniques, la nature et la structure des ions induiront différentes propriétés physico-chimiques.

II.3.3. Propriétés électrochimiques

La fenêtre de potentiel dans laquelle le solvant est électrochimiquement inerte est l'une des propriétés les plus importantes dans une application faisant appel à l'électrochimie, telle que l'électrodéposition de métaux. Les liquides ioniques présentent l'avantage d'avoir un large domaine de stabilité, généralement compris entre 3 et 6 V. Cette fenêtre est légèrement plus large que celle observée dans les électrolytes organiques conventionnels et largement supérieure à celle des électrolytes aqueux.

Récemment, la fenêtre de potentiel électrochimique est évaluée par voltampérométrie cyclique (CV) ou voltampérométrie à balayage linéaire (LSV). Les limites de potentiel anodique et cathodique sont définies lorsque la densité de courant atteint une valeur seuil. Remarquons qu'à la différence du balayage linéaire, la voltampérométrie cyclique fera apparaître, lors du balayage retour, des pics correspondant au produit de l'oxydation ou de la réduction. Quelque soit la méthode de mesure, les résultats dépendront de la structure chimique du matériau d'électrode, de la vitesse de balayage en potentiel, de la température, de la nature chimique du

Chapitre II : Les liquides ioniques

solvant ou encore des impuretés contenues dans le liquide ionique. Par conséquent, l'absence d'une électrode de référence bien établie en milieu liquide ionique est susceptible d'amplifier la disparité des résultats.

Les espèces halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) sont plus facilement oxydées que les liquides ioniques contenant des anions fluorés comme BF_4^- et PF_6^- . De même, une contamination d'un liquide ionique par de l'eau peut affecter aussi bien la limite de potentiel anodique que cathodique [58].

II.4. Structure des Liquides Ioniques

Les études expérimentales restent nettement moins nombreuses. De majorités études de la structure par simulation numérique ont été publiées [59]. Les fonctions de distributions radiales obtenues ressemblent à celles des sels fondus et présentent des oscillations même à grandes distances. Les fonctions de distribution radiale entre paires d'ions de même charge sont déphasées vers les grandes distances par rapport à celles entre ions de charges différentes (figure II.2). Ainsi les ions forment des couches de solvatations de charges opposées.

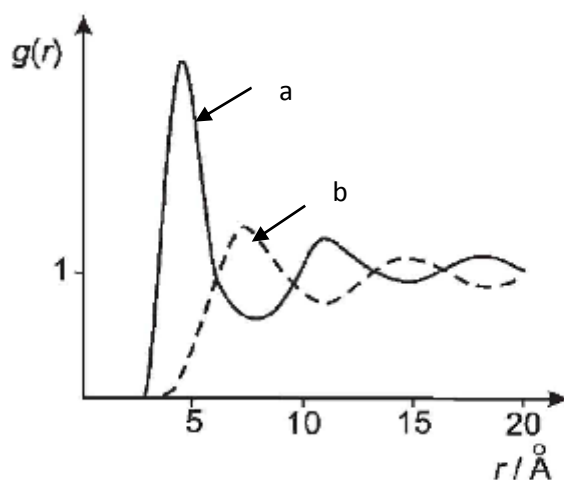


Figure. II.2: Fonction de distribution radiale des liquides ioniques [60]. a) Entre paires d'ions de charges différentes, b) Entre paires d'ions de même types de charges.

II.5. Applications

Les liquides ioniques représentent une véritable possibilité de développement industriel pour bon nombre d'applications (figure II.3). Tout d'abord, ils offrent pour la synthèse, l'électrochimie ou certaines technologies énergétiques telles que

Chapitre II : Les liquides ioniques

les batteries, les piles à combustibles (type PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les super-condensateurs, ils ont montré une faisabilité industrielle dans certains secteurs [63]. Les liquides ioniques constituent une voie prometteuse à la substitution de produits nocifs pour l'environnement (solvants organiques, solutions aqueuses).

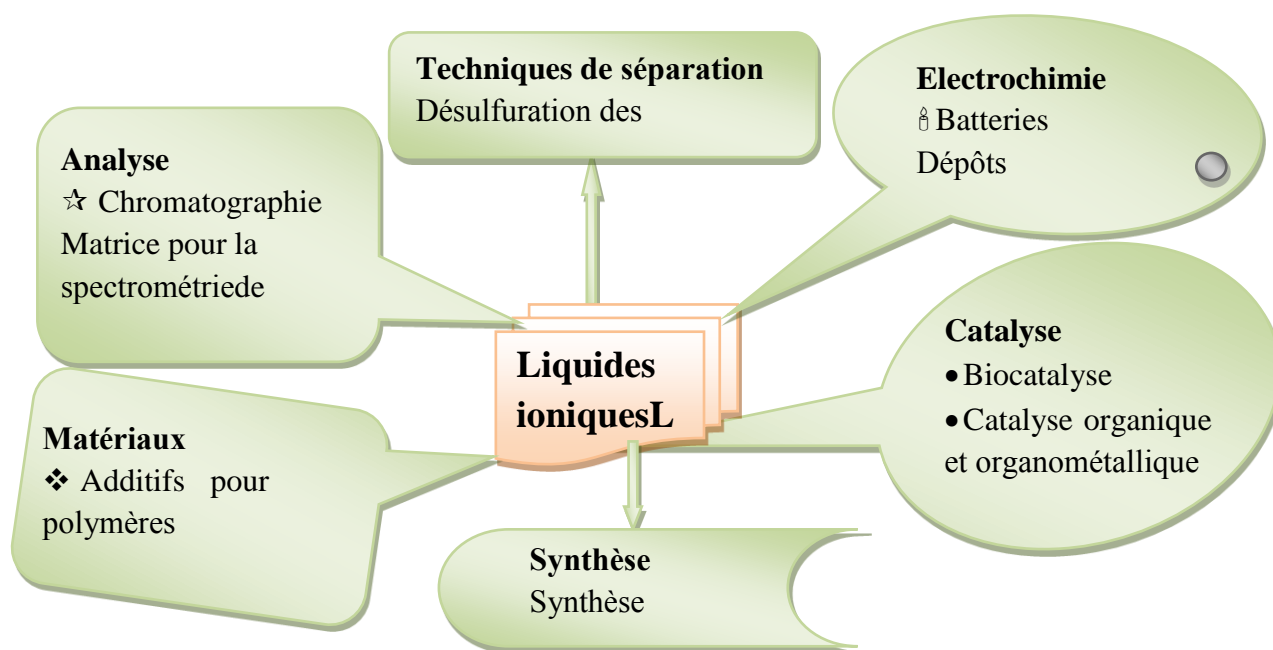


Figure. II.3 : Principaux champs d'applications des liquides ioniques en chimie.

II.6. Avantages des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont les avantages suivants :

- ☆ Un point de fusion variable en fonction des ions choisis.
- ☆ Une viscosité modulable.
- ☆ Une grande stabilité thermique et chimique.
- ☆ Une faible pression de vapeur saturante.
- ☆ Non volatils (pas de diffusion dans l'atmosphère).
- ☆ Une polarité modulable.
- ☆ Ininflammables.
- ☆ Bons conducteurs mécaniquement stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène.
- ☆ Grand pouvoir de solvation.
- ☆ Meilleur rendement et sélectivité en diminuant les produits secondaires suivant les réactions.

Chapitre II : Les liquides ioniques

☆ Une solubilité adaptable.

Les liquides ioniques peuvent être fonctionnalisés. L'ajout d'un groupement peut augmenter le caractère recyclable d'un liquide ionique.

II.7. Défauts des solvants ioniques

☞ Quelques liquides ioniques ont une certaine toxicité intrinsèque.

☞ Les solvants ioniques sont souvent utilisés comme solvant thermiques pour sécuriser des procédés industriels.

☞ En cas de surchauffe, des dégradations du solvant peuvent survenir à la place de son évaporation, pouvant mener à d'autres sous-produits toxiques.

☞ Le prix de revient élevé de ces solvants par rapport aux solvants classiques limite grandement leur utilisation, malgré les possibilités avancées de recyclage [64].

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté brièvement les liquides ioniques en mettant la lumière sur leur définition, leur historique tout en présentant certaines de leurs propriétés physico-chimiques. L'ensemble de ces propriétés en font des milieux de choix pour le développement de la chimie verte. Il montre que les liquides ioniques possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes ; en particulier, les liquides ioniques peuvent être "façonnés" pour une utilisation précise (Par exemple les procédés de séparation comme la distillation et l'extraction) par un choix judicieux de la structure du cation et de l'anion qui les composent.

Les liquides ioniques sont formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Leurs propriétés remarquables qui donnent un grand intérêt dû à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels.

Les facteurs faciles et efficaces pour des électrolyses sont : la diminution de la viscosité du milieu, en augmentant la mobilité et l'accroissement de la conductivité du milieu et l'abaissement de la chute ohmique.

- Un liquide ionique qui ne se dégrade pas sous les conditions de travail. Il doit être stable chimiquement, thermiquement (pour des températures voisines de 100°C) et électrochimiquement.

- Le liquide ionique doit avoir un point de fusion suffisamment bas (inférieur à 100°C) qui permet la solubilisation d'espèces organiques et de sels métalliques en quantité suffisante. Par ailleurs, il faut que les ions métalliques soient solubles après

Chapitre II : Les liquides ioniques

leur extraction et qu'ils soient réductibles à l'état métallique avant la dégradation du liquide ionique.

- Le liquide ionique doit présenter une bonne conductivité ionique et une faible viscosité pour permettre une électrolyse efficace.

L'addition d'un solvant polaire favorisera la dissociation des paires ou agrégats d'ions présents dans le liquide ionique, ce qui augmente la quantité de porteurs de charges. La température influence sur toutes les grandeurs (η , D , σ).

Chapitre III :

Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

III. Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

III.1 Introduction

Ce chapitre porte sur les différentes techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des couches minces électrodéposées de Ni, de Fe et des alliages Ni-Fe, réalisées au cours de la préparation de cette thèse. L'essentiel des travaux effectués et des moyens mis en œuvre sur leur réalisation, peut être résumé comme suit : préparation des substrats de cuivre, dépôt électrolytique à deux électrodes en appliquant le courant continu, ajout des additifs primaires et secondaires, réalisation des dépôts par trois électrodes avec le bain de sel fondu désiré en fonction des additifs ; ensuite, en milieu liquide ionique sous atmosphère et sous vide à des températures entre 50°C et 80°C. Nous avons utilisé, la *chronoampérométrie* en courant continu pour mesurer l'impact de la diffusion et l'influence du substrat sur la formation des couches de nickel (car, en courant pulsé, la diffusion des ad-atomes est limitée) et la *voltampérométrie cyclique* pour la fabrication de couches minces de nickel, de Fer et de leurs alliages. Pour l'étude des propriétés structurales et morphologiques des couches minces, nous avons utilisé respectivement la *diffraction des rayons X* (DRX) et la *microscopie électronique à balayage MEB*. La DRX permet de caractériser la nature cristalline des dépôts et d'en contrôler la qualité cristallographique. Une des informations fournies par cette analyse est *l'orientation cristalline totale* d'un dépôt réalisé sur un substrat. Etant donné que les couches minces de nickel étudiées dans le cadre de ce travail de thèse ont été préparées par électrodéposition, leur structure cristallographique est, de manière générale, polycristalline, c'est à dire que les grains sont totalement désorientés les uns par rapport aux autres. Au mieux, les échantillons peuvent être texturés, c'est-à-dire que l'orientation d'un axe cristallographique est commune d'un grain à l'autre mais qu'il n'existe aucune cohérence cristallographique dans le plan de croissance. Ainsi, ce que l'on sonde par diffraction des rayons X, c'est la présence d'une certaine texture dans les différentes couches. L'observation des couches minces en *microscopie électronique à balayage (MEB)* peut fournir de nombreuses informations sur la microstructure des échantillons. Ces informations proviennent d'une étude très localisée dans le réseau direct, ainsi que dans le réseau réciproque.

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

Cependant, l'obtention des images par cette technique nécessite une étape d'amincissement des échantillons sous forme de lamelles fines transparentes.

La méthode électrochimique généralement utilisée pour le dépôt de couches minces est la chronoampérométrie (potentiostatique, galvanostatique) car elle permet d'étudier avec plus d'acuité les différents processus impliqués dans la croissance des couches minces, comme la nucléation ou la diffusion. En outre, elle est précédée d'une expérience de voltampérométrie cyclique qui a pour objectif la détermination du potentiel de réduction en milieu aqueux des espèces électroactives à déposer. Ainsi, la voltampérométrie cyclique rend compte des réactions intermédiaires qui ont lieu à la surface de l'électrode comme l'adsorption ou l'apparition de sites de nucléation. Elle a déjà été utilisée pour le dépôt de métaux à partir de solutions dont certains paramètres comme le pH ou la concentration variaient. Certains auteurs ont montré que la vitesse de balayage en potentiel V_b a beaucoup d'influence aux premiers stades sur la formation de la couche électrodéposée (nucléation) [63, 64]. En effet, Grujicic et al [65, 66] montrent que la diminution de V_b conduit à une augmentation de la taille des grains de nickel sur substrat de carbone vitreux. De fait, la densité des sites de nucléation augmente à mesure que V_b augmente. Cet effet de V_b sur la densité des sites de nucléation est plus prononcé à pH acide que basique. A l'heure actuelle, aucune étude ne fait état de l'influence de la vitesse de balayage V_b sur la topographie et la morphologie des couches minces totalement formées. Dans ce chapitre, nous présenterons dans les détails les conditions d'élaboration de nos couches qui tiennent compte de la vitesse de balayage en potentiel V_b , de la température et des solvants.

Au début de cette partie, nous parlerons d'une manière succincte de la préparation des substrats et des techniques d'élaboration des échantillons utilisées au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Université de Guelma, Algérie ; ensuite, nous parlerons des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale et morphologique des couches minces électrodéposées.

III.2. Dépôt des couches minces par voie électrochimique

III.2.1. Potentiostat-Galvanostat

Le Potentiostat-Galvanostat que nous avons utilisé au laboratoire LAIGM de l'université de Guelma est de type Princeton Applied Research, model PAR 273A

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

piloté par le logiciel power suite ; une cellule électrochimique fait partie de l'installation (figure III.1).

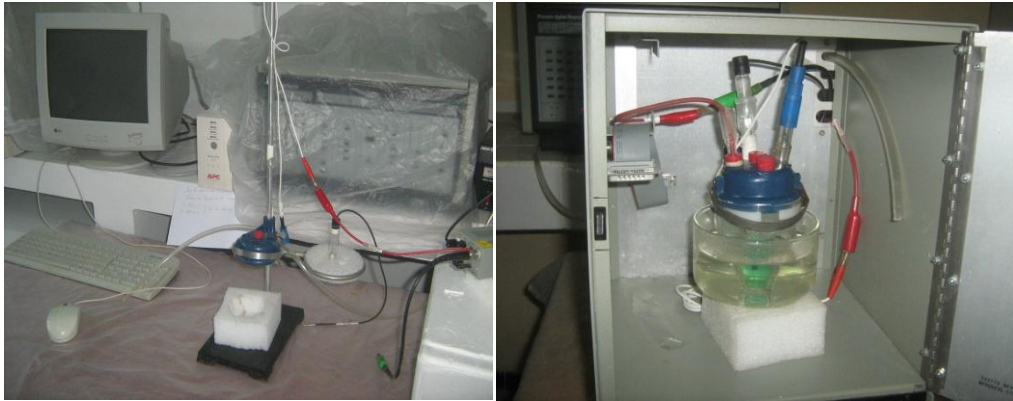


Figure III.1 : Photo du Potentiostat-Galvanostat model PAR 273A.

Le mode de fonctionnement du potentiel Potentiostat-Galvanostat est expliqué à travers le schéma de la figure III.2.

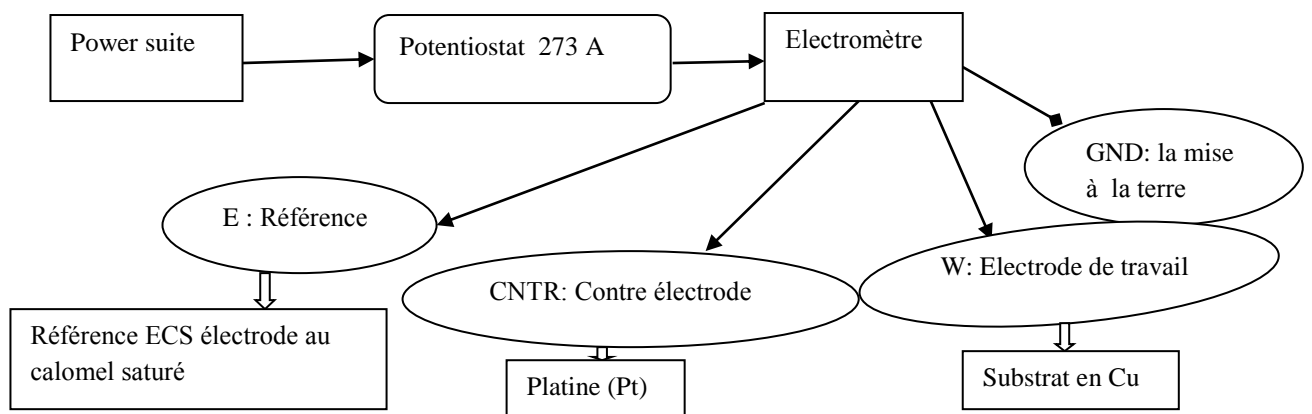


Figure III.2 : Schéma du Potentiostat /Galvanostat 273 A.

III.2.2 Cellule électrochimique.

La cellule électrochimique est constituée d'un béccher de 250 ml contenant un électrolyte (nous donnerons la composition plus loin) dans lequel plongent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence, comme illustré par la figure III.3. Tous les dépôts électrochimiques sont réalisés à température ambiante et à pH constant = 4 car il est nécessaire de s'affranchir des formes hydroxydes de nickel.

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

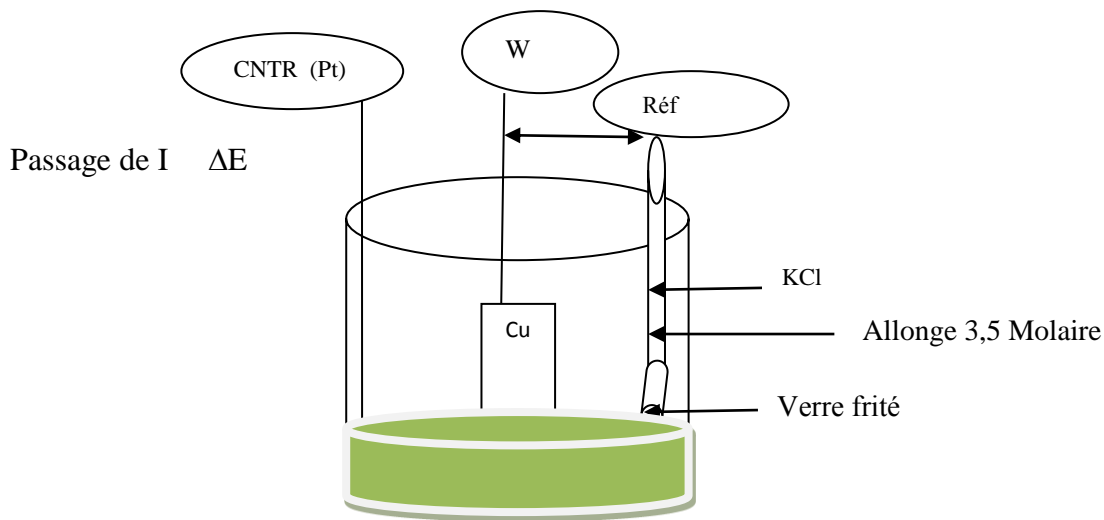


Figure III.3: Schéma de principe de la cellule électrochimique.

Le schéma général (Potentiostat- Galvanostat + cellule électrochimique) de l'installation conçue pour l'électrodéposition est donné par la figure III.4.

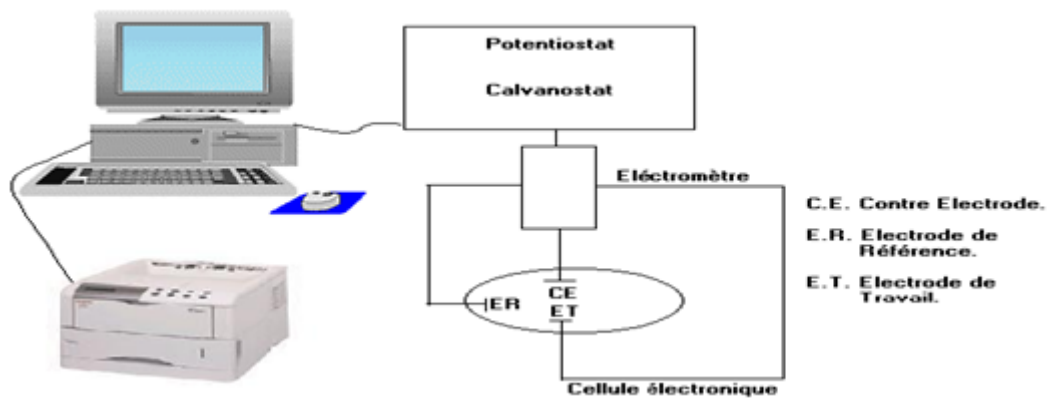


Figure III.4 : Montage électrochimique

La cellule électrochimique est constituée principalement d'électrodes.

Les électrodes de référence sont : l'électrode au calomel saturé ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$, $E_{\text{ref}} = 0.224 \text{ V/ENH}$ (électrode normale à hydrogène) et l'électrode d'argent Ag/AgCl , $E_{\text{ref}} = 0.197 \text{ V/ENH}$. L'électrode auxiliaire (anode ou contre électrode) est une plaque de platine (Pt) pure à 99.99%. En raison de la formation d'oxyde sur la surface du matériau, les électrodes en platine sont recommandées car elles sont inertes dans les bains de nickelage [64,67].

Les substrats de dépôts constituent chacun à leur tour, l'électrode de travail ; ils sont constitués d'une plaque de cuivre pur à 99.99 % de surface totale égale à 1cm^2

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

et accroché au porte échantillon. Il existe plusieurs types d'électrodes de références ; les plus stables du point de vue potentiel, donc celles utilisées dans la pratique, sont de nombre de deux (02). Elles sont symbolisées par Ag/AgCl et ECS (figure III.5) et dépendent uniquement de la concentration en Cl^- . ENH est une électrode normale à hydrogène servant de référence et ayant un potentiel nul.

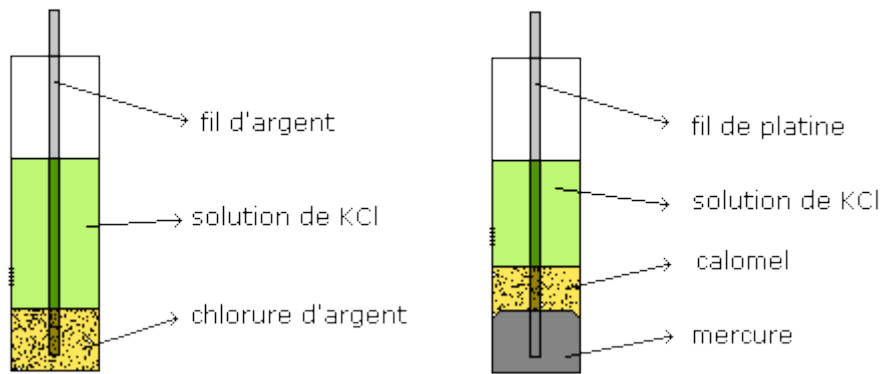


Figure III.5 : Electrode d'argent Ag/AgCl/ et électrode au calomel Hg/Hg₂Cl₂/KCl.

III.2.3.Préparation des substrats de cuivre

On coupe la tôle du cuivre sous forme de plaquettes de dimensions 0,5 cm de longueur et 2 cm de largeur ($S=1\text{cm}^2$). On fait un traitement mécanique qu'est le polissage, et un traitement chimique (dégraissage) de la surface. On les poli avec différents papiers abrasifs P220, P1000 et P15000, puis on les lave à l'eau courante et on les sèche par du papier absorbant, puis on les introduit dans un bécher contenant l'éthanol. Après quelques minutes, on les rince avec de l'eau déminéralisée, et on les sèche dans une étuve à 105°C pendant 20 min et on les pèse avec une bonne précision.

Après traitement mécanique du substrat de cuivre, un dépôt de cuivre sur ce dernier est nécessaire pour l'obtention d'un substrat en cuivre propre. Pour cela, on prépare 50 ml d'une solution de 9 g/l de CuSO_4 , dans un bécher, on ajoute 1.35 ml de H_2SO_4 pour ajuster le pH à 3.5 (tableau III.1), on fixe la plaque de cuivre avec une pince crocodile utilisée comme cathode et on ajuste la hauteur de l'électrode le plus précisément possible afin que juste la moitié de la plaque soit immergée dans la solution. L'électrode de cuivre ou de platine est utilisée comme anode. On utilise l'agitateur magnétique pour mélanger lentement la solution. On branche les électrodes à la source d'alimentation et on applique un courant constant de 0.01 A pendant 20 min en mélangeant la solution. On rince la plaque de cuivre

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

abondamment avec l'eau déminéralisée et on sèche dans l'étuve chauffée à 105°C pendant 20 min, on laisse refroidir et on pèse tout en observant l'apparition visuelle de la couche métallique. Les substrats de cuivre revêtus par le cuivre sont représentés sur la figure III.6. Les dépôts du cuivre sont effectués sur une surface de 1cm², selon les données figurant dans le tableau III.1.

Sulfate de cuivre (CuSO ₄ , 5H ₂ O)	9 g/l
Acide sulfurique H ₂ SO ₄	1.35ml
pH	3,5 à 4,5
Temps de dépôt	1 min = 60 s
Température du bain	Ambiante 20°C
Densité du courant	0.01 A, ΔV=0.5 V
Surface du substrat immergé	S=1cm ²

Tableau. III.1 : Composition du bain du sulfure de cuivre pour 50 ml d'eau.

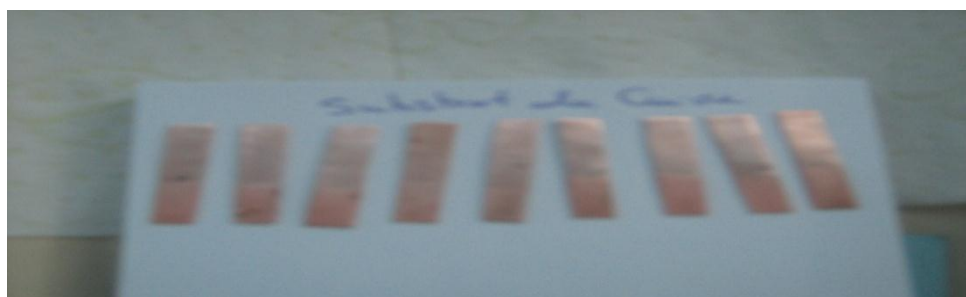


Figure III.6 : Substrats revêtus par le cuivre.

III.2.4. Dépôt du Nickel et des alliages Ni-Fe (Cellule à 3 électrodes).

Un potentiostat/galvanostat constitué d'un galvanostat PGP 201 modèle Voltalab 21 avec générateur de signaux, piloté par un logiciel de travail (Voltmaster 1) de chez RadiometerAnalytical, est utilisé pour nos dépôts (figure III.1).

Pour le dépôt de Nickel, la composition du bain d'électrodéposition est la suivante :

- 0.05M de sulfate de nickel, NiSO₄, 6 H₂O (Fluka)
- 0.0083M de sulfate de nickel, FeSO₄, 6 H₂O (Fluka)
- 0.04M d'acide borique, H₃BO₃ (Fluka)

Au cours de la réaction cathodique, le dégagement d'hydrogène peut conduire à la précipitation d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ si on ne maintient pas le pH au-dessous de 5.

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

Pour éviter ce phénomène néfaste à la qualité des dépôts, on contrôle le pH par addition d'acide borique (H_3BO_3) qui permet de compenser la perte en protons puisqu'il se décompose selon la réaction : $H_3BO_3 \leftrightarrow H_3BO_3^- + H^+$

Son action étant, d'après la littérature, maximale vers pH= 4, l'acide borique est donc très couramment utilisé comme agent tampon dans les bains de nickelage dont on veut maintenir le pH entre 3 et 5 [63]. Il pourrait également avoir un rôle catalytique en diminuant la surtension de déposition du nickel [64]. On règle le pH=3 des bains précédents en ajoutant des gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 . On les agite par ultrasons pour atteindre une solution homogène. Nous avons étudié les mécanismes de déposition de réduction oxydation (Red-Oxd) des espèces du Ni, Fe et Ni-Fe en prenant le pH=3, le potentiel de la cathode $E_1 = -1.4$ V et le potentiel de l'anode $E_2 = 0.20$ V. Le cycle de voltamétrie est de (-1.4) V à 0.2 V. La plaque de cuivre est la cathode sur laquelle a lieu la réaction de réduction : $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$, Les ions de nickel sont réduits en Nickel métallique.

III.2.4.1 Dépôt du Nickel

Les couches de nickel ont été élaborées avec agitation magnétique du bain électrochimique. Le pH est maintenu entre 3 et 4 par la présence d'acide borique qui stabilise la concentration en hydrogène. Les dépôts sont réalisés par chronoampérométrie en *mode potentiostatique* dans le but de suivre l'évolution de la topographie et de la morphologie des couches de nickel déposées sur un même substrat (effet de l'épaisseur).

Le choix des potentiels de dépôt pour l'élaboration des couches minces de nickel par chronoampérométrie est fait à partir d'expériences de voltampérométrie cyclique avec les substrats comme électrodes de travail. A pH constant, cette gamme de potentiels varie de -1.1V à -1.4 V/ECS (ECS : électrode au calomel saturé) car, au-delà, le dégagement d'hydrogène gazeux devient perceptible (apparition d'un deuxième pic de réduction sur la courbe de voltampérométrie cyclique) et conduit à des dépôts pulvérulents [65, 68]. Ainsi, nous avons choisi des valeurs de potentiels de dépôt en mode potentiostatique dans la zone la plus cathodique par rapport au pic de changement de pente de la courbe de voltampérométrie cyclique. Pour chacun des substrats de cuivre, la réduction du nickel intervient à un potentiel dont la valeur moyenne est $E_C \cong -928$ mV. La densité de courant d'élaboration J correspond à la

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

valeur de la saturation des courbes $J = f(t)$ car on considère que la couche de nickel est totalement formée (étape faisant suite aux processus de nucléation et coalescence qui ont eu lieu aux faibles temps de dépôt). Ainsi, le tableau III.2 ci-dessous montre la correspondance entre le potentiel de dépôt fixe, pour l'élaboration des couches de nickel, et la densité de courant sur les substrats et les valeurs des épaisseurs théoriques.

Dépôt	Potentiel appliqué(mV/ECS)	J (mA/cm ²)
Ni/Cu	-1100	9
	-1200	11
	-1300	18
	-1400	22

Tableau III.2: Correspondance entre le potentiel de dépôt des couches de nickel et la densité de courant.

III.3. Voltampérométrie cyclique

Le principe de la voltampérométrie cyclique est basé sur le fait qu'immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel (en régime de diffusion pure), un balayage de retour au potentiel initial est effectué (en général à la même vitesse) afin de décrire un cycle de potentiel. La courbe « retour » est obtenue en inversant le sens de balayage du potentiel à un instant t_λ , soit pour un potentiel d'inversion E_λ . Le courant I dans le circuit est mesuré soit en continu, soit à des temps précis. Ce courant, correspondant au transfert électronique permettant la réduction des ions métalliques à la surface de l'électrode (cathode), est principalement la somme de deux courants distincts : le courant faradique I_f et le courant capacitif I_c : avec $I = I_f + I_c$. Le courant faradique I_f résulte des réactions d'oxydo-réduction des éléments à analyser à l'interface électrode/solution et est donc la composante importante pour l'analyse quantitative des composés tests ; il peut être influencé par les vitesses de différents processus, en particulier :

- la vitesse de transfert de masse de l'espèce oxydée électroactive du sein de la solution vers l'électrode (et vice-versa pour une espèce réduite)
- la vitesse de transfert d'électrons à l'interface électrode/solution
- la vitesse des réactions chimiques qui précèdent ou qui suivent le transfert d'électrons.

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

La vitesse du flux de courant faradique sera déterminée par le processus le plus lent. D'autre part, il est important de considérer les vitesses relatives de ces différents processus par rapport à la vitesse à laquelle le système est perturbé expérimentalement (vitesse de balayage de $E = f(t)$). Ainsi, le courant I est fonction non seulement du potentiel E , mais également du temps t . Le courant capacitif I_c est dû à la charge du condensateur représenté par l'interface entre la couche de surface de l'électrode et la couche de la solution adjacente. Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps et de la composition du milieu, mais pas de la concentration du composé analysé. Les courbes $J = f(E)$ (voltampérogrammes) sont les courbes représentant le courant faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode. Pour décrire un voltampérogramme, on effectue alors un balayage de potentiel en modifiant progressivement la tension de consigne contrôlée par le potentiostat, au moyen d'un système de pilotage automatique (générateur de signaux).

III.4. Chronoampérométrie

En régime de diffusion naturelle pure, la variation continue du potentiel d'électrode rend complexe l'interprétation des réponses $j = f(t)$. Il apparaît donc plus simple d'opérer en fixant l'une des deux grandeurs, soit le potentiel E , soit l'intensité de la densité de courant j . Dans le premier cas, à potentiel fixe, la variation $j = f(t)$ de la densité de courant conduit à la mise en œuvre de la technique appelée chronoampérométrie. Ainsi, lorsque la surtension η est suffisamment élevée (équation. III-1), $J = f(t)$ s'exprime de manière simple selon la relation dite de

Cottrell :

$$J(t) = \frac{nFD_{Red}C_{Red}^{Sol}}{(\pi D_{Red}t)^{1/2}} \quad (III-1)$$

où D_{Red} représente le coefficient de diffusion de l'espèce réduite (ou réductrice). La relation de Cottrell comprend le terme $(\pi Dt)^{1/2}$, qui a les dimensions d'une longueur: c'est l'épaisseur δ de la couche de diffusion qui croît avec le temps, C_{Red}^{sol} est défini en page 23, n : nombre d'électron et F : constante de Faraday.

III.5. Dépôt de couches minces en milieu ionique sous atmosphère libre

Après avoir choisi les solvants ioniques qu'on va utiliser, on prépare les substrats ainsi que la solution du bain selon le mode opératoire suivant :

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

On prépare une solution de volume 5 cm³ de à partir du sel « NiCl₂, 6H₂O ». La masse nécessaire du sel pour préparer cette solution est 118,88 mg. On nettoie ensuite toutes les parties constituant le dispositif de l'électrodéposition avant de commencer le dépôt. Ainsi, le support, les électrodes et le substrat subissent un nettoyage à l'acétone; les électrodes de platine, quant à elles, elles sont nettoyées avec une flamme « micro-torch ».

Les substrats de cuivre, après découpage et pressage sont conçus sous forme de pastilles de diamètre $\Phi=4\text{mm}$. Les pastilles subissent un polissage avec du papier abrasif (1200, 1600).

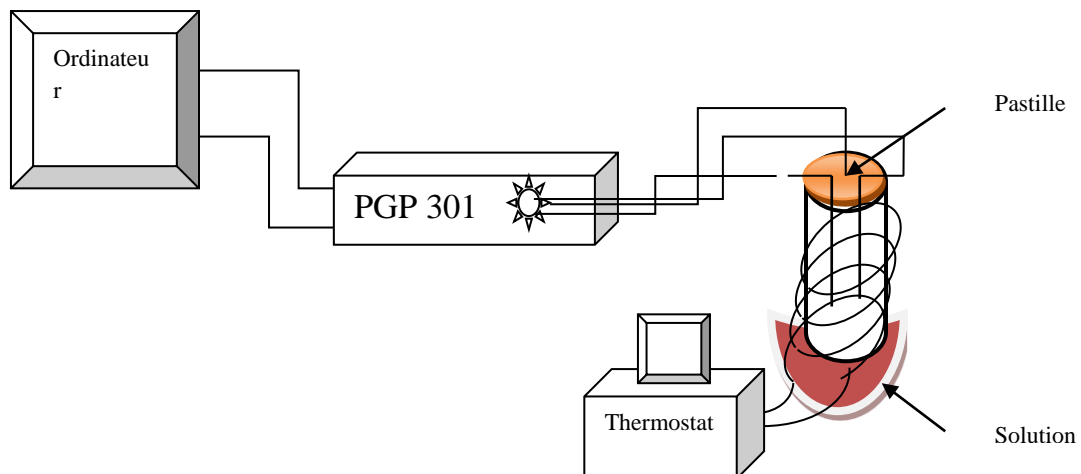
La cellule conçue est reliée à un thermostat (figure III.7); elle est constituée de trois électrodes: référence, auxiliaire en platine (Pt) et travail en cuivre (Cu). On augmente la surface de l'électrode auxiliaire pour obtenir une couche épaisse. Pour rappel, la surface des électrodes est diminuée de façon à avoir une électrode sous forme d'un fil (figure III.7.a)



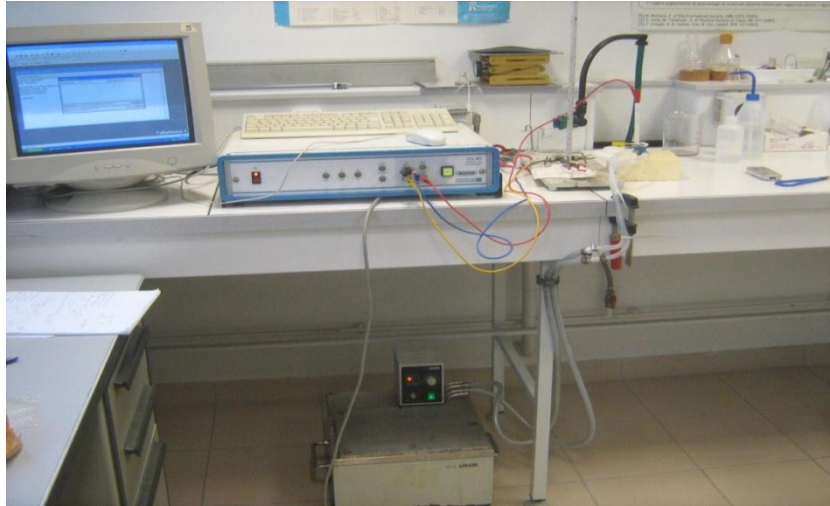
a) Electrodes (Pt-Pt) et les pastilles de Cu



b) Préparation de la solution.



c) Schéma du dispositif d'électrodéposition

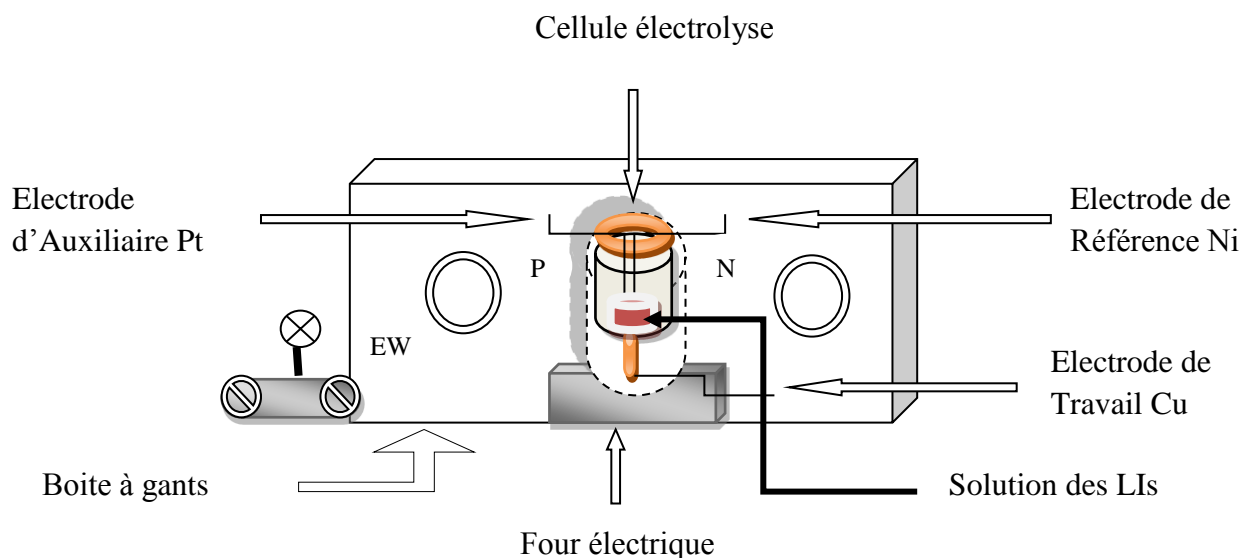


d) Photo du dispositif d'électrodeposition.

Figure III.7 : Schéma du dispositif d'électrodeposition NiFe en milieu liquide ionique sous atmosphère libre.

III.6. Dépôt de couches minces Ni-Fe sous atmosphère inerte d'argon.

La boîte à gants est une enceinte étanche qui permet des manipulations dans une atmosphère spécifique. Des gants montant jusqu'aux épaules, fixés à une des parois, permettent d'accéder à l'intérieur sans que le confinement cesse. L'utilisateur place ses mains dans les gants et voit alors ses manipulations à travers la paroi transparente pour éviter les réactions de substances dangereuses tels que les agents pathogènes ou le matériel radioactif. On peut aussi travailler sous vide. L'argon dans une boîte à gants est pompé à travers une série de dispositifs qui le débarrasse des traces de solvants, d'eau et d'oxygène (figure III.8).



Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

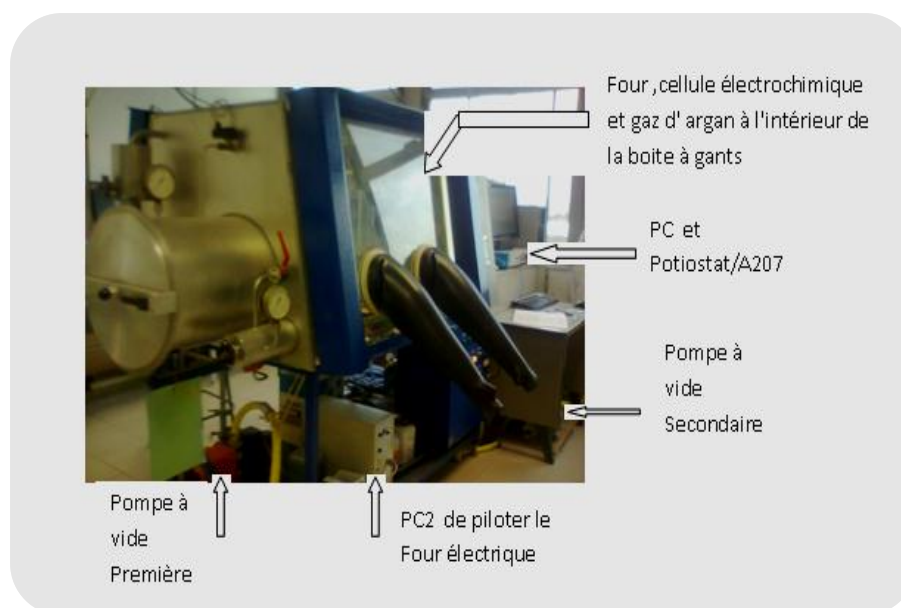


Figure III.8 : Schéma de la boîte à gants au laboratoire de Reims LISM de France.

Dans ce qui suit, nous présenterons les nouveaux produits utilisés pour le dépôt du Nickel et de ses alliages. Pour rappel, les produits utilisés au départ n'ont pas donné des résultats satisfaisants comme nous l'avons souhaité. En effet, le solvant ([BuGBOEt][Tf₂N]) favorise le dépôt du fer mais pas du Nickel. Pour avoir les concentrations souhaitées, et pour élever la teneur du Nickel dans les alliages Ni-Fe électrodéposés, le solvant ionique ([BuMePyr][Tf₂N]) a été utilisé seul et en présence d'autres produits. Les propriétés des produits utilisés sont données dans le tableau III.3.

Produits 1 ([BuMePyr][Tf₂N]) :

1-butyl-1-méthylpyrrolidinim bis(trifluorométhanesulfonyl)imide 99,9%	
Pureté	99,9%
Formule chimique	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ F ₆ O ₄ S ₂
Masse molaire	422,41 g/mol
Description	Bmpyr NTf ₂ , Bmpyr TFSI, PYR14 NTf ₂ , PYR14 TFSI, BuMePyr Tf ₂ N
Cation	1-butyl-1-méthylpyrrolidinim
Point de fusion	-6 °C
Anion	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
Propriété	Hydrophobique
Marché	Traitement de surface et Stockage d'énergie

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

Produit 2 Ni(NTf₂) :

Nickel(II) bis(trifluorométhanesulfonyl)imide 99,5%	
Pureté	99,5%
Formule chimique	Ni(C ₂ F ₆ NO ₄ S ₂)
Masse molaire	618,98 g/mol
Description	Ni(NTf ₂), Ni(TFSI)
Cation	Nickel
Anion	bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
Marché	Traitement de surface, Synthèse et Catalyse

Produit 3 Fe(ClO₄)₂; 6H₂O :

Fe(II) perchlorate hexahydraté 98 %	
Pureté	98%
Formule chimique	H ₁₂ C ₁₂ FeO ₁₄
Masse molaire	362,838013 g/mol
Description	Fe(ClO ₄) ₂ ; 6H ₂ O
Cation	Fer
Anion	perchlorate
Propriété	Hydroscopique

Tableau III.3 : Propriétés des produits utilisés pour les dépôts des alliages Ni-Fe.

Après préparation des solutions, on passe au dépôt des couches minces. On enregistre d'abord leurs courbes d'intensité-potential des solutions : solvants + Ni(NTf₂) ; solvants + Fe(ClO₄)₂ et le mélange : [BuMePy-NTf₂ + Ni(NTf₂)] ([BuGBOEt][Tf₂N]) + Fe(ClO₄)₂ à 50° C et 80°C. Les couches électrodeposées sont ensuite caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons x (DRX). Nous rappelons que les dépôts sont effectués dans les mêmes conditions expérimentales précédentes sauf que le Potentiostat/Galvanostat PGP 100 est couplé à un logiciel volta master 4 (Figures III.9). Comme nous l'avons évoqué auparavant et afin d'éviter la présence d'eau lors de la préparation des solutions et lors des dépôts des couches minces, nous avons utilisé une boîte à gants. Nous rappelons que l'eau constitue un vrai obstacle pour les liquides ioniques et peut affecter leur nature; comme elle peut affecter le courant ionique dans le bain empêchant un transfert substantiel de la matière (ions présents dans le bain) vers l'électrode de travail. Pour évacuer l'eau résiduelle à l'intérieure de la boîte à gants avant et lors des manipulations on se sert d'une pompe à vide primaire fournissant un vide de l'ordre de 10⁻² Torr. La boîte à gants

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

renferme en son sein un four électrique classique conçu au laboratoire LISM et dont l'étalonnage est connu. Le four est porté à une température maximale de 80° C(Figure III.10).

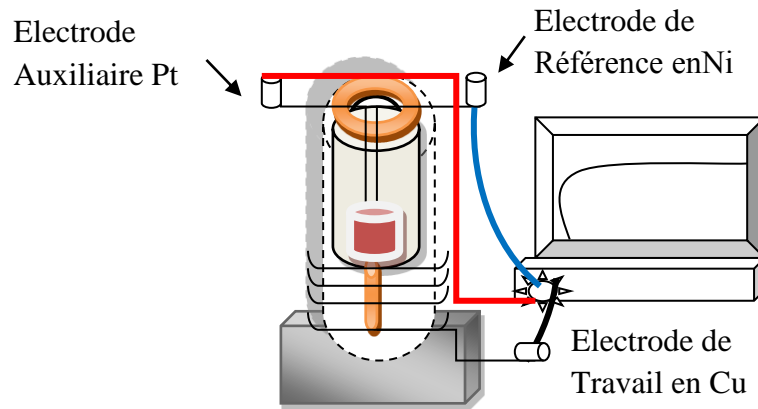


Figure. III.9 : Schéma de la cellule électrolyse en verre, pilotée par un ordinateur et reliée à un Potentiostat /Galvanostat PGP100.

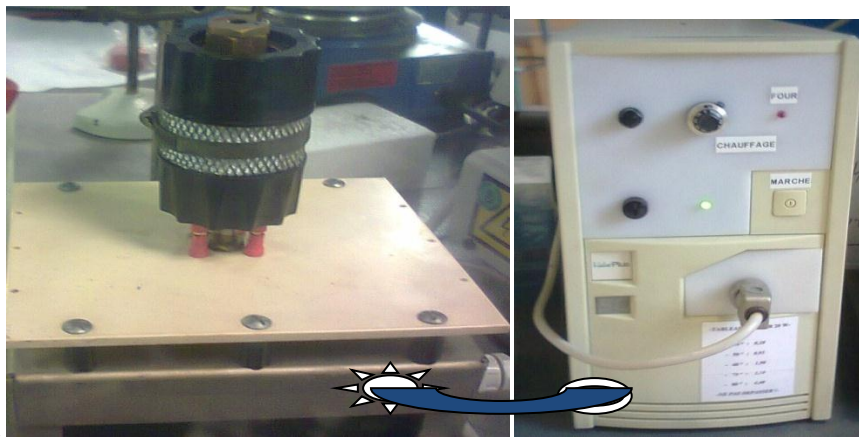


Figure III.10 : Photo du four électrique

La cellule électrochimique, conçue par nos soins est montée de façon à placer la pastille en cuivre au bas du tube de verre ; la solution est versée dans le tube fermé par deux électrodes en haut (figure III.11.a).

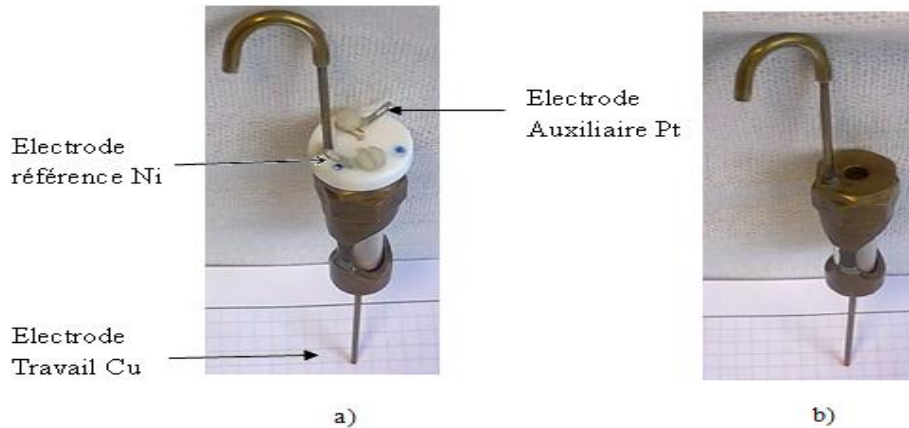


Figure III.11 : Cellules en forme de seringue : a) avec électrodes; b) sans électrodes.

Après dégazage de la boîte à gants et après avoir assuré les meilleures conditions pour le dépôt des couches minces, on procède à la préparation des bains (figure III.11.b). Nous rappelons que les dépôts ont été effectués à 80° C ou à 50° C ; l'électrode de référence utilisée est en Platine ou en Nickel.

III.7. Caractérisation des couches minces électrodéposées

III.7.1. Etude de la structure atomique par DRX

a) Détermination de la structure

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces et l'identification des phases présentes dans l'échantillon. Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance au laboratoire LISM de l'université de Reims. Le schéma du diffractomètre est représenté sur la figure III.12.

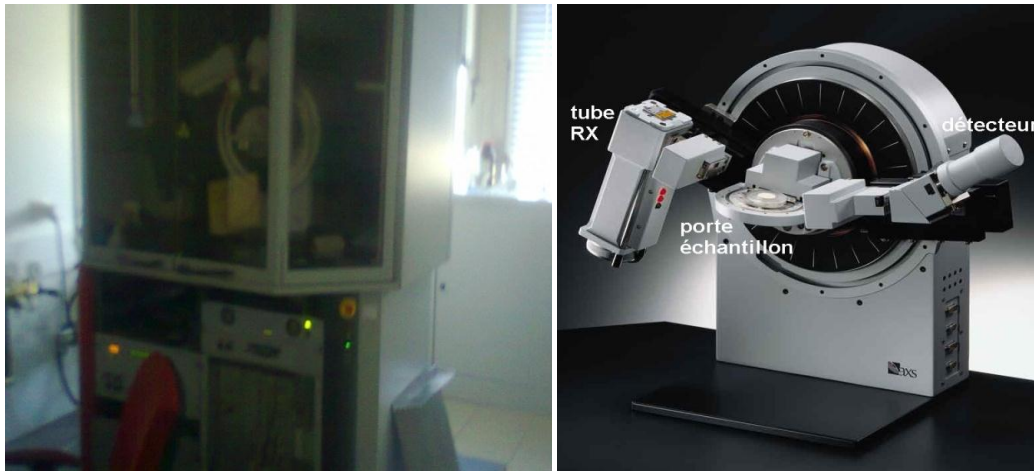


Figure III.12 : Diffractomètre BRUCKER D8 Advance (LISM).

Nous avons utilisé un diffractomètre avec un goniomètre. La source utilisée est la raie K_{α} du cuivre. Les diagrammes de la géométrie de mesure (θ - 2θ) sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ . La position angulaire des pics de diffraction obtenus renseigne sur la géométrie de la maille élémentaire, autrement dit, la structure cristalline et les paramètres de la maille. Lorsque l'angle θ varie, des pics de diffraction apparaissent aux positions angulaires qui vérifient la loi de Bragg:

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

Avec d_{hkl} : la distance entre deux plans consécutifs de la même famille d'indice de Miller (hkl), θ : l'angle entre le faisceau de rayons X incident et la normale des plans (hkl),

n : l'ordre de la réflexion et λ : la longueur d'onde.

L'échantillon à analyser aux rayons-x est déposé sur un porte-échantillon. Les positions et les intensités des raies de diffraction sont comparées à celles données par les fiches de référence JCPDS « Joint Committee on Powder Diffraction Standards » ou FASTM 04-836 (Cu), 04-0850 (Ni), 06-0696 (Fe), 038-0419 (FeNi₃) et 047-1417 (Fe,Ni). Dans notre travail, nous allons utiliser cette technique pour caractériser la texture cristallographique de nos échantillons.

b) Détermination de la taille de grains : Equation de Scherrer

Il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effets susceptibles de modifier de façon significative le profil d'une raie de diffraction: l'effet de taille et la distorsion du réseau. Le plus important est l'élargissement des raies, dû à un effet

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules. En général, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg et en utilisant la formule de Scherrer [69] (équation III-3) en première approximation donnée ci dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente (B):

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

Où λ est la longueur d'onde des rayons-X, B : diamètre de la cristallite, le long du vecteur de diffusion (perpendiculaire à la couche pour la géométrie $(\theta-2\theta)$ utilisée (figure III.13).

θ : Position du pic et $0,9$: constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1). Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction et test la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale.

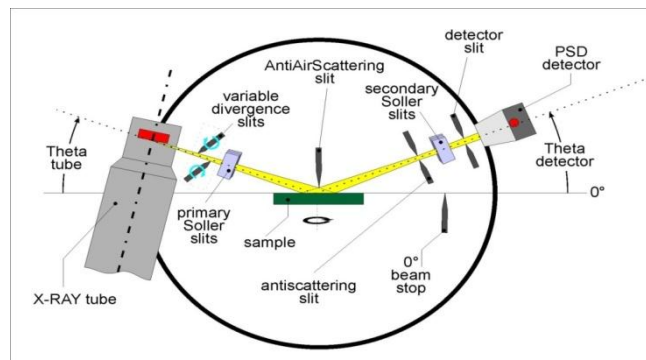


Figure III.13: Schéma de principe du fonctionnement d'un diffractomètre en mode $\theta/2\theta$.

III.7.2. Etude de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).

a) **Principe de base:** Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

Chapitre III : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation des alliages Ni-Fe

b) Principaux organes :

La figure III.14 représente un schéma général du microscope électronique à balayage qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma et l'écran cathodique à droite.

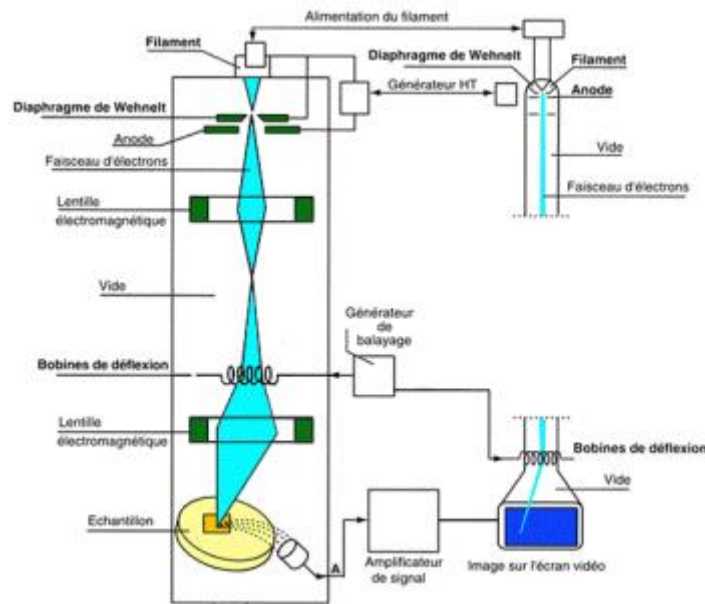


Figure .III.14: Schéma de base d'un MEB.

c) Image Ultra-haute Résolution.

Ce nouveau MEB JEOL permet d'obtenir des images haute résolution à ultra basse tension: jusqu'à 10V. L'observation de la surface d'échantillons en basse tension réduit la pénétration du faisceau, les dégâts d'irradiation et les effets de charge, permettant à l'utilisateur de révéler les détails de surface. Le détecteur TTL placé dans l'axe optique, avec le filtre en énergie dans la colonne et la décélération du faisceau, améliore la résolution à basse tension, permettant l'observation de fines structures de surface à très basse tension et très forts grossissements.

On distingue 4 imageries électroniques : imagerie électronique en électrons secondaires, imagerie électronique en électrons rétrodiffusés, imagerie électronique en mode pression variable et imagerie électronique en électrons diffusés.

Les analyses des dépôts effectuées au cours de ces travaux sont réalisées à l'aide d'un Microscopie Electronique à Balayage (MEB JEOL 6460 LV équipé d'une sonde EDS (figure III.15).



Figure III.15 : Microscope électronique à balayage (MEB) JEOL du laboratoire LISM de l'université de Reims.

d) Mesure de la composition par EDX.

d-1) Analyse chimique par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) ou EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

Le MEB du laboratoire LISM est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique des échantillons par microanalyse de l'émission des rayons. Lors de l'interaction entre le faisceau incident et la surface de la matière, un spectre d'émission X est obtenu. L'identification des éléments constituant l'échantillon analysé, à partir de leur spectre d'émission, a été suggéré par Henry Moseley en 1913 qui a remarqué que la fréquence des raies caractéristiques émises est une fonction du nombre atomique de l'élément émetteur (Moseley, 1913). Le spectre obtenu par microanalyse est représentatif de la fréquence de comptage des photons X en fonction de leur énergie et comporte deux contributions : d'une part, la contribution du spectre caractéristique des éléments présents dans l'échantillon représentée par une série de raies d'énergie discrète et d'intensité variable. L'énergie de ces raies caractéristiques augmente avec le numéro atomique de l'élément émetteur. D'autre part, la contribution du spectre continu qui est constitué d'une distribution continue de l'intensité en fonction de l'énergie. Ce spectre continu correspondant au ralentissement des électrons incidents au voisinage des noyaux des atomes cibles. L'EDX peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

Chapitre IV :

Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieux : acide et ionique

IV. Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu acide et ionique.

IV.1. Dépôt de couches minces Ni-Fe dans un milieu acide sous atmosphère libre.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les conditions selon lesquelles les dépôts des alliages Ni-Fe ont été effectués ainsi que leur caractérisation structurale et microstructurale.

Dans un premier temps, nous présenterons les produits chimiques utilisés pour les différents dépôts, ensuite, nous présenterons la composition de chaque bain électrolytique avec les voltampérogrammes correspondants et on terminera par la présentation des conditions d'élaboration de l'alliage Ni₈₀Fe₂₀ et sa caractérisation structurale et microstructurale.

IV.1.1. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans nos expériences ont été sélectionnés aux laboratoires LAIGM et LISM ; ils sont rapportés dans le tableau IV.1 et sont identifiés chacun par le nom, la formule chimique brute, la provenance, les caractéristiques et le rôle.

Nom du produit chimique (Additif)	Formule chimique brute	Provenance	Caractéristiques du produit
Glycérol ou glycérine	C ₃ H ₈ O ₃	LAIGM + LISM	Donne une bonne brillance
Formaldéhyde	CH ₂ O	LAIGM	À température ambiante, c'est un gaz inflammable
Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	LAIGM	Liquide incolore à odeur d'amande amère
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	LAIGM	Employé en tant qu'antigel et réfrigérant. Dégivrant pour les pare-brise et les moteurs à réaction. Permet la production de fibres et de résines de polyesters Conserve les tissus organiques à

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

			basse température.
Agent mouillant DSS "Laurylsulfate de sodium » « Dodécylsulfate de sodium »	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	LAIGM + LISM	Diminue la co-décharge d'hydrogène qui apparaît sous forme de bulles qui augmentent en volume. Diminue la tension superficielle du liquide en particulier à la cathode et facilite l'évacuation de l'hydrogène Détergent et tensioactif ionique fort.
Brillanteur primaire "Saccharine »	$C_7H_5NO_3S$	LISM	Incorpore le soufre au nickel brillant, réduit la résistance à la corrosion et les tensions internes. Provoque une diminution des contraintes résiduelles (dépôt en compression) et une diminution de la sensibilité des électrolytes aux impuretés.

Tableau IV.1 : Produits chimiques sélectionnés aux laboratoires LAIGM et LISM.

Dans le tableau IV.2, ci-dessous, sont présentées les concentrations des additifs des différents bains, utilisés pour le dépôt de l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$.

Bain n°	BP	DSS	C-DSS	Glycé	C-Glycé	Form	C-Form	Benz	C-Benz	Ethy	C-Ethy
Bain 1	x										
Bain 2	x	x	5 ml								
Bain 3	x	x		x	5 ml						
Bain 4	x	x		x		x	1 ml				
Bain 5	x	x		x				x	1ml		
Bain 6	x	x		x						x	1ml

Tableau IV.2: Composition des différents bains conçus pour le dépôt de l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$

Nomenclature :

- **BP:** Bain Principal dont la composition est donnée dans le tableau IV.3.
- **DSS:** Mouillant « Dodécylsulfate de sodium ou Laurylsulfate de sodium »

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

- **Glycé**: Glycérol additif primaire
- **Form** : Formaldéhyde additif secondaire 1
- **Benz** : Benzaldéhyde additif secondaire 2
- **Ethy** : Ethylène glycol additif secondaire 3
- **C-DSS** : Concentration du DSS
- **C-Glycé** : Concentration du Glycérol
- **C-Form** : Concentration du Formaldéhyde
- **C-Benz** : Concentration du Benzaldéhyde
- **C-Ethy** : Concentration de l'Ethylène glycol

Le bain principal est la solution qui contient à la fois, l'acide borique (H_3BO_3) et les sels de nickel ($NiSO_4$) et de fer ($FeSO_4$) (voir tableau IV.3). $BP \rightarrow H_3BO_3 + NiSO_4 + FeSO_4$. Cette solution est utilisée pour produire l'alliage riche en nickel $Ni_{80}Fe_{20}$. Les autres bains contiennent, en plus, les additifs. On ajoute le Mouillant DSS à chaque étape (bain), puis on ajoute l'additif primaire et en fin, on ajoute l'additif secondaire.

Composition du bain	Concentration C	Conditions du bain
H_3BO_3	0.04 M	
$NiSO_4$	0.05 M	
$FeSO_4$	0.0083 M	
pH		4
Température du bain		25°C

Tableau IV.3: Bain principal : $Ni_{80}Fe_{20}$ ($H_3BO_3 + NiSO_4 + FeSO_4$).

IV.2. Caractérisation de l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$ déposé en milieu acide.

Les dépôts électrolytiques du nickel et de ses alliages présentent beaucoup d'intérêt en raison de leur grande variété d'applications commerciales telles que la décoration, la corrosion, la résistance à la chaleur, les dispositifs d'enregistrement magnétique, etc. Par exemple, les développements technologiques de ces dernières années sur les systèmes micro-électromécaniques nécessitent des dépôts de Ni ou de ses alliages à cause des performances optimales pour lesquels la morphologie de surface est l'une des caractéristiques importantes de ces matériaux.

IV.2.1. Dépôts du Nickel et des alliages Ni-Fe. Les dépôts ont été effectués au laboratoire LAIGM de l'université de Guelma et caractérisés au laboratoire LISM de Reims. On a utilisé une cellule à trois électrodes.

IV.2.1.1. Dépôt du Nickel (Ni) : Le voltampérogramme cyclique de la solution 0.1 M de NiSO₄, obtenu avec une vitesse de balayage $V_b = 20$ mV/s, est représenté sur la figure IV.1.

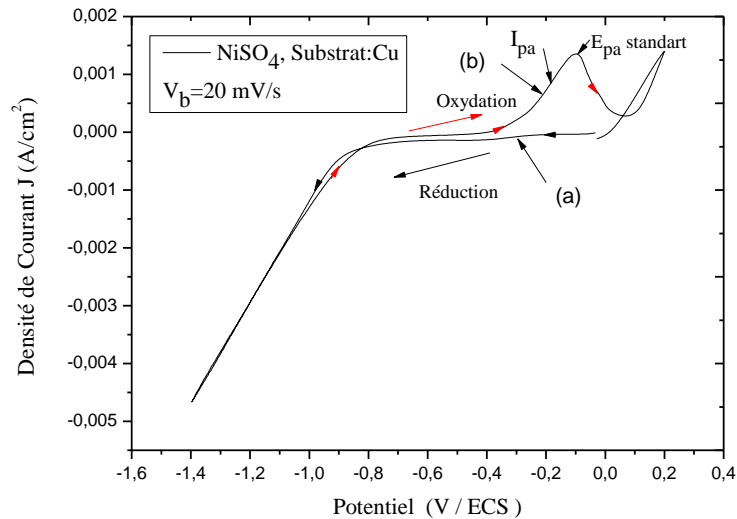


Figure IV.1 : Voltampérogramme cyclique de NiSO₄ enregisté avec la vitesse de balayage $V_b = 20$ mV/s. a) Courbe de réduction b) Courbe d'oxydation

Cette courbe de polarisation anodique est indispensable à savoir car elle traduit la densité de courant anodique en fonction du potentiel du métal et donne une idée claire sur les réactions qui se produisent à l'interface solution-métal (substrat). La courbe d'oxydation (b) de la figure IV.1 montre clairement un pic à une valeur du potentiel égale $-0,1V$; ce pic correspond à un courant anodique maximum dû aux charges négatives (électrons) cumulées au niveau de l'anode. La courbe (a) de réduction ne montre pas clairement de pic mais un palier dont les valeurs du potentiel donnent la formation d'une couche mince. La grandeur la plus caractéristique d'un accumulateur au Nickel est sa tension (Potentiel) sachant que l'électrode où a lieu l'oxydation est appelée anode et celle où a lieu la réduction est appelée cathode. Cette courbe est tracée sur l'intervalle de potentiel de 0 à -1.4 V en balayage « aller » et de -1.4 V à 0.2 V en balayage « retour ». Durant le balayage retour, on observe un seul pic qui caractérise la dissolution de la couche de Nickel formée durant le balayage « aller ». La réaction d'oxydation qui lui est associée est :

$$Ni \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2e.$$

IV.2.1.2. Dépôt de l'alliage Ni₈₀Fe₂₀

Nous avons préparé 6 bains pour l'obtention de l'alliage Ni₈₀Fe₂₀ en suivant les étapes indiquées par le schéma de la figure IV.2. Les bains se différencient par les additifs qu'ils contiennent. Le bain principal (sans additifs) est composé des produits figurant dans le tableau IV.3 [70]; c'est dans les conditions de ce tableau que l'alliage Ni₈₀Fe₂₀ peut être obtenu. Nous rappelons que les dépôts sont réalisés sur un substrat en Cuivre (Cu).

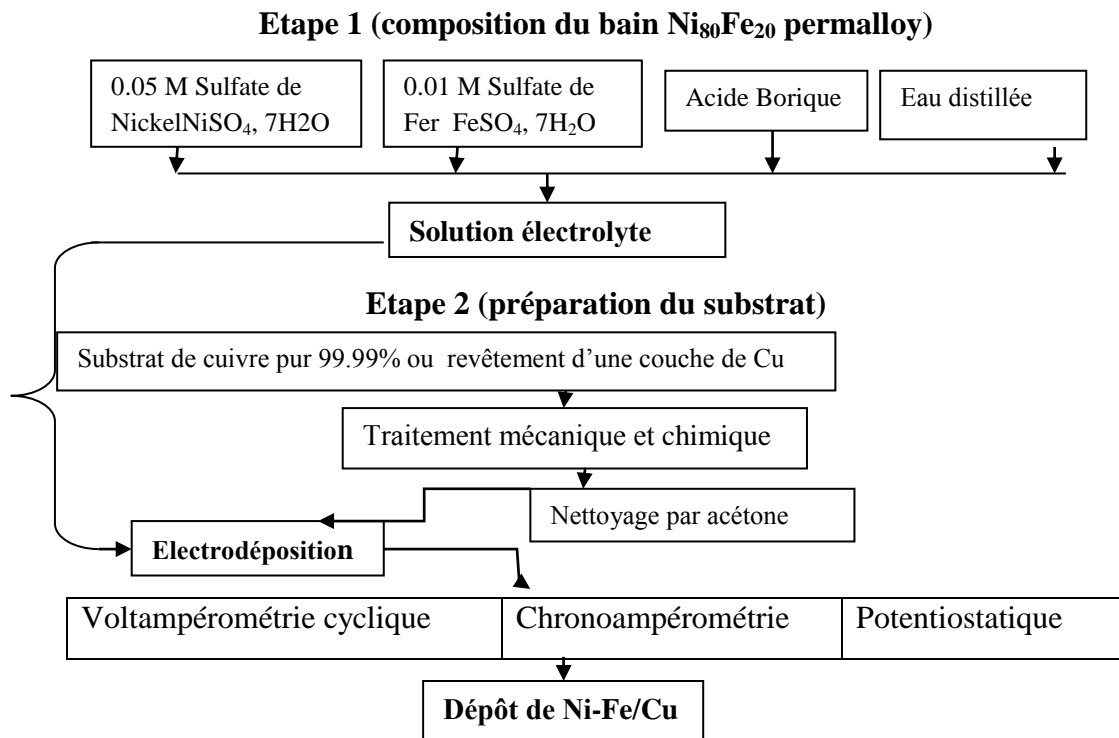


Figure IV.2 : Schéma illustrant les étapes d'obtention de l'alliage Ni₈₀Fe₂₀/Cu.

Les voltampérométries cycliques du bain principal selon les conditions du tableau VI.3, enregistrés pour deux vitesses de balayage $V_b = 20$ mV/s et $V_b = 50$ mV/s, sont représentés sur la figure IV.3.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

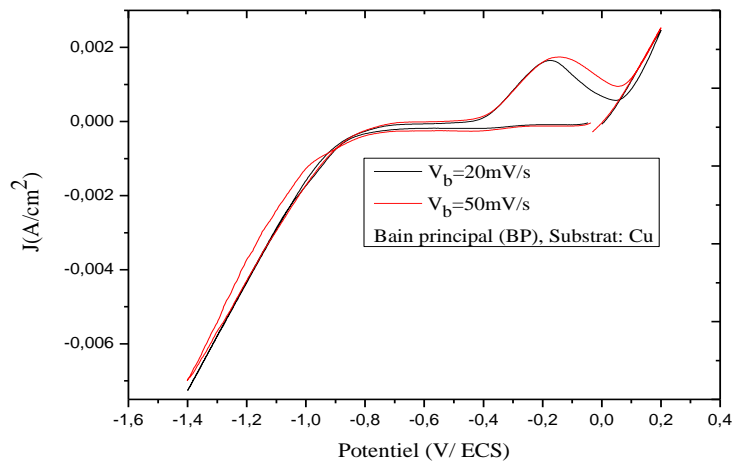


Figure IV.3 : Voltampérogrammes cycliques du Bain principal enregistré pour deux vitesses de balayage $V_b = 20 \text{ mV/s}$ et $V_b = 50 \text{ mV/s}$.

Les courbes sont tracées sur l'intervalle de potentiel entre 0 et -1.4 V en balayage « aller » et entre -1.4 V et 0.2 V en balayage « retour ». On observe un petit décalage entre les deux courbes ; les valeurs du potentiel permettant le dépôt de l'alliage Ni-Fe sont comprises entre -1.3 et -0.2 V. Les réactions d'oxydations associées sont : $\text{Ni} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e$ et $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

La figure IV.4 présente les voltampérogrammes des solutions avec et sans additifs enregistrés avec un pH égale à 4, et en utilisant une vitesse de balayage $V_b = 20 \text{ mV/s}$. L'électrode de travail est en cuivre.

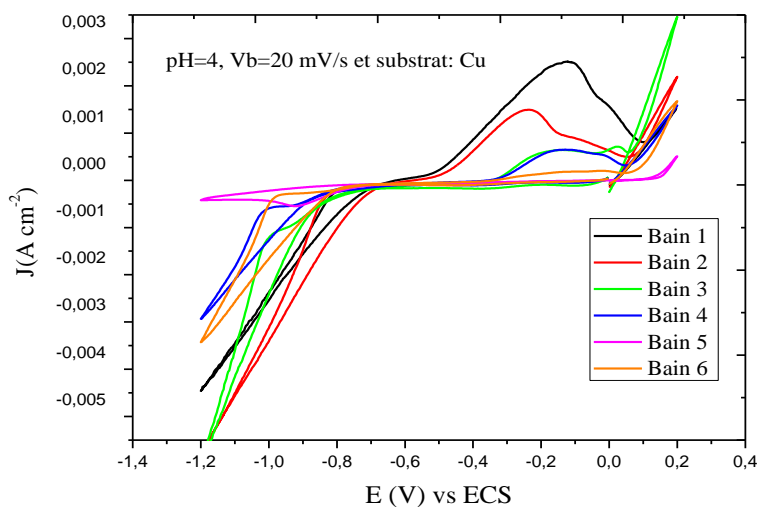


Figure IV.4 : Voltampérogrammes réalisés sur les différentes solutions du tableau IV.2.

Nous avons, à partir des différents bains de la figure IV.4, réalisé des dépôts. La température à laquelle étaient portés les bains est $T=25^{\circ}\text{C}$. Nous rappelons que l'alliage ciblé est toujours $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$.

IV.2.1.3. Dépôt par Chronoampérométrie

Les chronoampérogrammes des bains : 1, 2, 3, 4, 5 et 6 ont été enregistrés et sont représentés sur la figure IV.5. Ces courbes possèdent la même forme. Au début, il y a une diminution brusque de la densité du courant (J) due à la charge de la double couche, puis une augmentation de cette grandeur jusqu'à atteindre une valeur maximale désignée par J_{max} , correspondant à un temps maximal t_{max} . Ce comportement montre la formation d'une nouvelle phase qui correspond à la nucléation, donc à la croissance de l'alliage Ni-Fe. Nous avons enregistré un courant pour tous les bains à l'exception du bain contenant le Benzaldéhyde qui n'a pas donné de dépôt. Nous rappelons que le passage de courant est nécessaire au transfert de charges.

La remarque qu'il faut ressortir en analysant les courbes de la figure IV.5 est la chute brutale de la densité de courant dans l'intervalle de temps entre 0 et 50 secondes bien que la valeur moyenne de cette grandeur reste élevée par comparaison avec celles des bains 2 et 3.

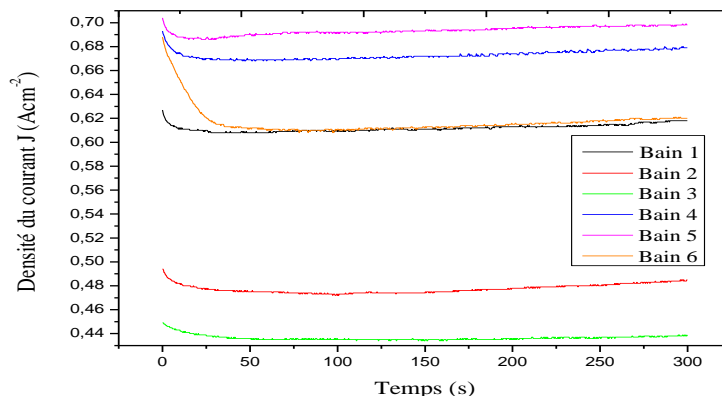
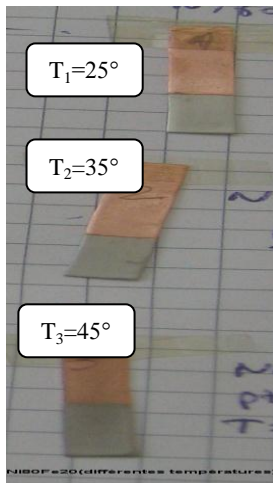


Figure IV.5 : Chronoampérogrammes des différentes solutions.

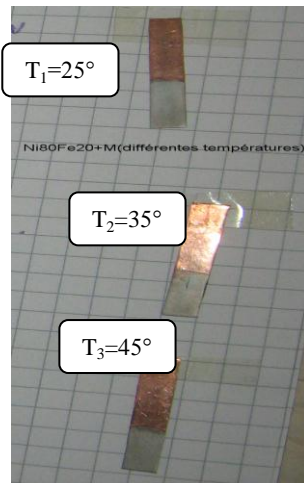
Après la préparation des solutions et l'enregistrement des voltampérogrammes cycliques, on passe à l'électrodéposition par l'électrolyse. Les additifs ajoutés lors de chaque étape de dépôt de l'alliage $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ /Cu ont pour but d'améliorer l'adhérence de la couche, sa brillance et sa couleur (figure IV.6).

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

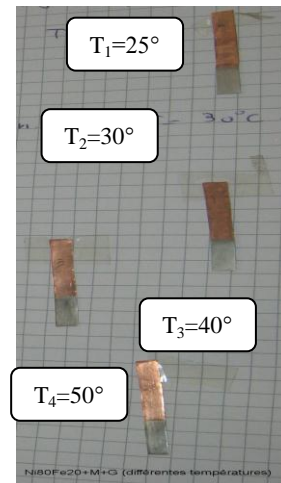
Les échantillons électrodéposés dans différentes conditions de température et de solutions de bains sont représentés sur la figure IV.6. A titre d'exemple, la figure IV.6.a montre trois échantillons $Ni_{80}Fe_{20}$ déposés sur le même substrat (Cuivre) et à partir d'un même bain (bain principal) sauf que la température de chaque dépôt n'est pas la même. Il est de même pour les autres figures (b, c, d, e et f), où les différents échantillons élaborés sont déposés sur le même substrat mais à différentes températures de dépôt et avec des bains contenant des solutions distinctes. Nous rappelons que nous avons obtenu des dépôts dans toutes les conditions de travail que nous avons choisies à l'exception des solutions relatives à la figure IV.4.e qui n'ont pratiquement pas donné de dépôt de l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$ à l'exception de quelques traces témoignant d'un faible dépôt de Fer.



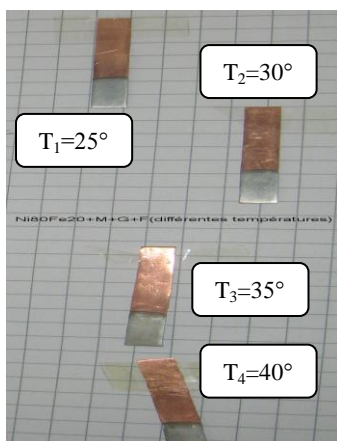
a) Bain 1



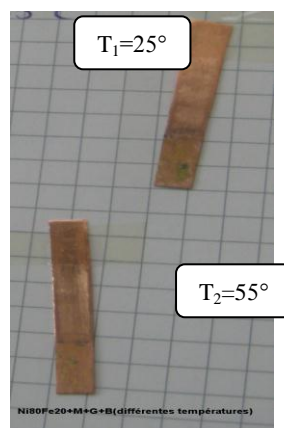
b) Bain 2



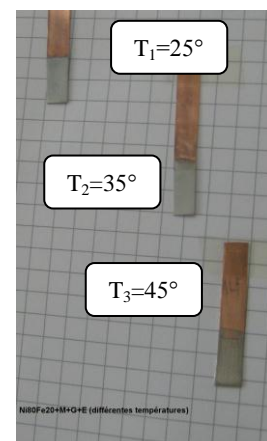
c) Bain 3



d) Bain 4



e) Bain 5



f) Bain 6

Figure IV.6 : Dépôt de l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$ à différentes températures avec et sans additifs.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

L'analyse des différentes images obtenues des échantillons électrodéposés montre que l'ajout de certains additifs a pour rôle d'améliorer leur qualité surtout concernant leur adhérence. Ces résultats nous ont stimulé à reprendre le travail d'élaboration de cet alliage mais cette fois-ci en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes. La première préparation de ce type d'alliages, selon ces nouvelles conditions, a été faite au laboratoire LAIGM de l'université de Guelma ; ensuite, d'autres travaux ont été réalisés au laboratoire LISM de l'université de Reims en utilisant des bains contenant des solvants ioniques plus performants.

IV.3. Composition chimique des échantillons.

Nous avons analysé par EDX les différents échantillons que nous avons élaborés ; leurs compositions sont portées dans le tableau IV.4 ci-dessous. Cette analyse a été effectuée au laboratoire LISM de l'université de Reims, France.

Bain n°	Potentiel appliqué (V/ECS)	E	T°(C)	t _d (min)	pH	Ni(%)	Fe(%)
Bain 1	-1,2		25	5	4	82,79	17,21
Bain 2						79,96	20,04
Bain 3						79,67	20,33
Bain 4						75,81	24,18
Bain 6						81,46	18,53

Tableau IV.4 : Pourcentage de Ni et Fe dans les différents bains.

Les échantillons sont déposés à l'ambiante à un potentiel fixe égale à -1,2V. Le pH de toutes les solutions est égal à 4 et le temps de dépôt est cinq (05) minutes pour tous les échantillons. Nous rappelons que la cellule utilisée est à trois électrodes.

Les mêmes compositions sont représentées sur la figure IV.7 par un histogramme donnant les pourcentages de Ni et de Fe dans les échantillons en fonction des additifs. Il est tout à fait clair qu'il n'y a pas de changement notable de la composition quand on passe d'un échantillon à un autre. Les faibles taux de Ni et de Fe correspondent au cas où il n'y a pas eu de dépôt.

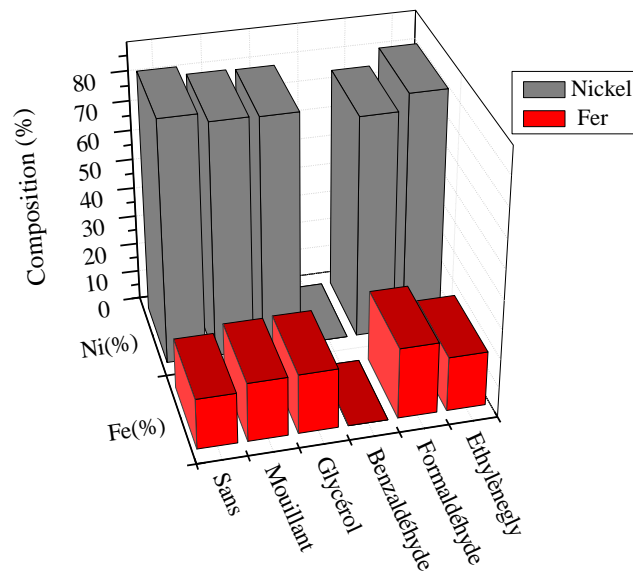


Figure IV.7 : Composition chimique des échantillons en fonction des additifs.

On peut conclure, compte tenu des résultats de l'EDX, que l'alliage $Ni_{80}Fe_{20}$ peut être élaboré dans les conditions du tableau IV.4.

IV.4. Analyse structurale par DRX

IV.4.1. Effet des additifs sur les spectres DRX des dépôts.

Nous avons enregistré les spectres DRX des dépôts des bains 1, 2, 3, 4 et 6 sur la figure IV.8. Les dépôts sont réalisés dans les mêmes conditions de température ($T = 25^{\circ}C$) et de courant ($I = 7,2 \text{ mA}$). Le temps d'acquisition de chaque spectre DRX est d'une (01) heure. Nous avons comparé les spectres des différents dépôts afin de voir un éventuel effet des additifs sur le profil des raies et sur la formation des phases dans les échantillons. La remarque essentielle qu'on peut faire est que le profil de certaines raies a changé; certaines autres raies dont les intensités étaient faibles sont devenues plus importantes; c'est le cas par exemple, de la raie située à environ $2\theta = 92,5^{\circ}$ qui devient plus apparente pour le cas du bain 3 (BP+DSS+Glycé); il en est de même pour les raies situées aux positions $2\theta = 44,3^{\circ}$, $51,7^{\circ}$, 76° et $95,08^{\circ}$.

Tout d'abord, il est important d'identifier les phases dans les différents échantillons. L'analyse des spectres montre que chacun d'entre eux contient le

même nombre de raies situées aux mêmes positions; néanmoins, on note des profils un peu différents quand on passe d'un spectre à un autre.

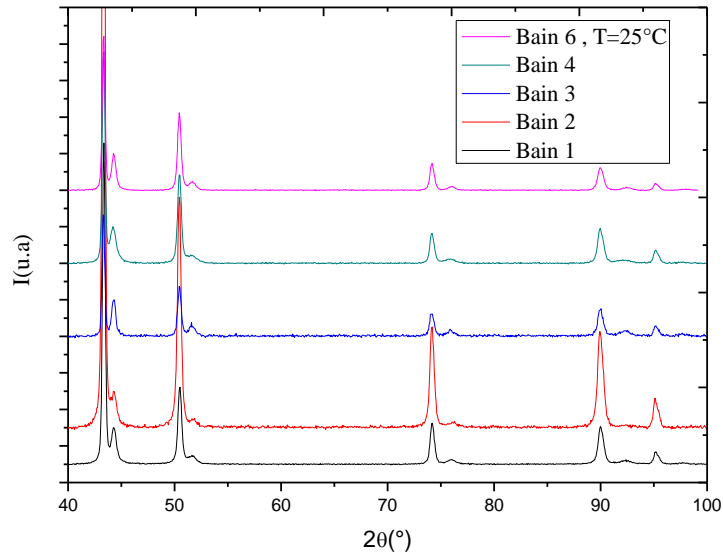


Figure IV.8 : Diffractogrammes de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ des bains du tableau IV.2 avec et sans additifs.

Pour identifier les phases dans nos échantillons, nous avons enregistré sur la figure IV.9 un spectre DRX de l'échantillon élaboré à partir du bain1. Les trois pics, situés à $2\theta = 44,26^\circ$ représentant la diffraction du plan (111), à $2\theta = 51,64^\circ$ représentant la diffraction du plan (200) et à $2\theta = 76,06^\circ$ représentant la diffraction du plan (220), sont propres à la phase Ni_3Fe qui a une structure cristalline cubique composée de trois atomes de Ni situés chacun aux centres des faces du cube et d'un atome de Fe placé au coin du cube.

En plus des raies de la phase Ni_3Fe , on note une raie très intense (111) propre au Cuivre située à $2\theta=43^\circ$ et une raie d'intensité relativement faible d'indice (111) provenant du Nickel, située à $2\theta=95^\circ$. Dans ces conditions de dépôt, nous pouvons conclure que les échantillons obtenus sont de même nature ; ils contiennent la phase Ni_3Fe et des traces de nickel. Quant à la raie (111) à $2\theta=43^\circ$, elle provient certainement du substrat. Il demeure intéressant de traiter les spectres DRX par la

méthode de Reitveld pour estimer le pourcentage de chaque phase dans les échantillons.

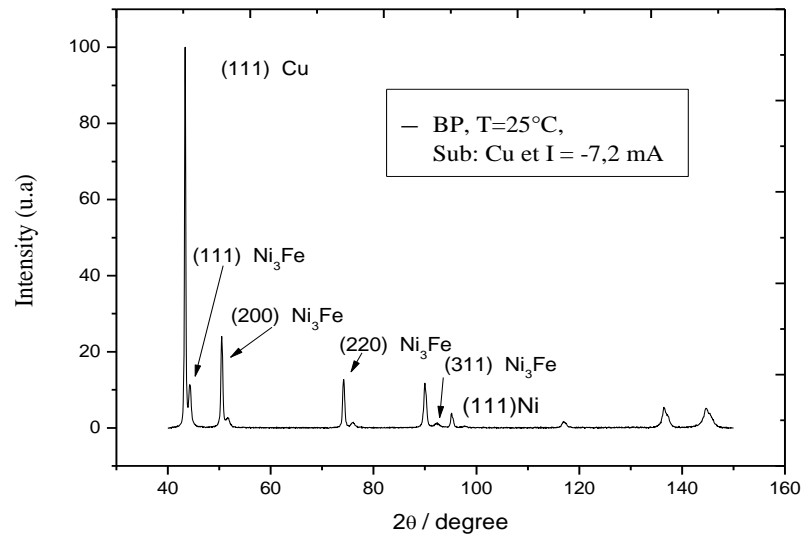


Figure IV.9 : Diffractogramme indexé de l'échantillon Ni-Fe (bain1 : bain principal).

La valeur du paramètre du réseau de la phase Ni₃Fe, calculé à partir de la relation suivante: $a = d_{(hkl)} \sqrt{h^2 + l^2 + k^2}$, où $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$ loi de Bragg et $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, donc $a_m = 3.540 \text{ \AA}$.

Dans la suite, nous allons présenter le travail sur l'élaboration, sur la caractérisation structurale et sur la morphologie des échantillons de Nickel et de leurs alliages, réalisés au sein du laboratoire LISM de l'Université de Reims. Pour rappel, le travail a porté sur des dispositifs différents. Les couches minces de nickel et des alliages Ni-Fe ont été élaborées par chronoampérométrie en courant continu. Gomez et al [65,71-72] montrent que les paramètres d'élaboration tel que le pH, la densité du courant, le temps de dépôt, la concentration des constituants du bain et la nature du substrat ont un impact sur la morphologie des couches minces électrodepositées.

Nous allons étudier l'effet de la densité de courant J sur :

- la structure cristalline ainsi que la texture des couches déposées.

- la topographie et la morphologie des alliages à partir des images obtenues par microscopie électronique à balayage MEB.

IV.5. Elaboration des alliages Ni-Fe en milieu acide et ionique (LISM).

IV.5.1.Elaboration des alliages Ni-Fe en milieu acide.

Dans cette partie, nous allons présenter le travail effectué au laboratoire LISM depuis l'élaboration jusqu'à la caractérisation des couches minces. Nous rappelons que les conditions d'élaboration sont nettement meilleures que celles adoptées au laboratoire LAIGM de Guelma surtout en matière de préparation des substrats.

Avant électrodéposition, les surfaces des substrats sont dégraissées et nettoyées de leurs impuretés en utilisant deux bains successifs : dans l'acétone puis dans l'isopropanol sous ultrasons. Ensuite, les échantillons sont rincés avec de l'eau déionisée.

Les échantillons de cuivre (pur à 99.99%) servant de substrats pour les dépôts sont des plaques de surface 1 cm², polis mécaniquement. Le polissage mécanique consiste à frotter l'échantillon successivement sur des abrasifs P600, P1200, P2400 et P4000 possédant des grains de plus en plus fins (30, 15, 10 et 5 μm respectivement). Ce traitement vise à atténuer la profondeur des rayures engendrées par les plus gros grains. Pour éviter un échauffement de l'échantillon lors de sa rotation sur l'abrasif, on le lubrifie avec de l'eau. La surface ainsi obtenue est dite « poli miroir ». Du point de vue structural, le cuivre est de structure cubique à faces centrées (cfc), comme le nickel.

IV.5.1.1. Préparation des solutions pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe : Nous avons préparé plusieurs bains de différents volumes : 50 ml, 100 ml et 250 ml pour étudier l'influence de la vitesse de balayage, de la température et des additifs, et on a utilisé des électrodes auxiliaires « CNTR ou counter » l'une en platine et l'autre en graphite. Nous avons retenu le dernier bain (250 ml) qui permet d'ajuster aisément le pH et de remplir le bécher utilisé pour assurer le contact du substrat avec la solution et la surface immergée. Nous avons utilisé le principe de goutte à goutte de H₂SO₄ pour ajuster le pH, et nous avons agité avec un noyau magnétique puis on a mesuré le pH dont les valeurs sont comprises entre 5.8 et 2.2. Parmi les bains que

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

nous avons préparé, ceux qui ont abouti sur des dépôts acceptables sont généralement ceux dont la valeur du pH est comprise entre 3 et 4. Le bain de composition "0,6181g(H_3BO_3) + 3,2857g ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) + 0,5768g ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) est celui que nous avons choisi dans un premier temps pour les dépôts de l'alliage Ni-Fe. Son volume est de 250 ml.

IV.5.1.2. Préparation de la cellule électrolyse: Une cellule a été montée au laboratoire; elle est conçue de façon à contenir trois électrodes : une électrode auxiliaire en platine ou en graphite, une électrode de référence ECS et une électrode de travail contenant le substrat en cuivre sur lequel on effectue le dépôt (figure IV.10).

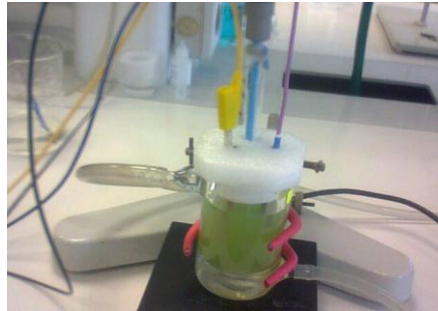


Figure IV.10 : Dispositif de la cellule électrolyse.

Après préparation des substrats et de la cellule électrochimique, nous avons réalisé les manipulations ci-dessous sous l'influence de la température (25° et 55°) et des additifs :

- Enregistrement des voltampérogrammes des solutions suivantes : BP, BP + DSS, BP + Saccharine, et BP + DSS + Saccharine (S).
- Dépôts par Chronopotentiométrie en imposant un courant $I = -7.28\text{mA}$, pour toutes les solutions utilisées.
- Dépôts par Chronoampérométrie en imposant un potentiel $E = -1200\text{mV/ECS}$, pour toutes les solutions utilisées.
- Mesure de la composition chimique de chaque dépôt par EDX.

IV.5.1.3. Voltampérogrammes des solutions

a) Voltampérogramme du bain principal

Avant le dépôt des couches minces, on doit préalablement passer par la voltampérométrie cyclique. On trace la densité de courant en fonction du potentiel $J=f(E)$ dans une gamme de potentiel allant de -1,3 V à 0,1 V. Nous avons effectué deux dépôts de l'alliage Ni-Fe à l'ambiante et à 55°C. Les courbes $J=f(E)$ en fonction de la température sont représentées sur la figure IV.11. Dans les deux cas, l'enregistrement est réalisé avec une vitesse de balayage $V_b=2$ mV/s et avec un pH de la solution égale à 4. L'analyse des courbes montre un décalage entre elles ; c'est l'effet de la température qui fait cette différence.

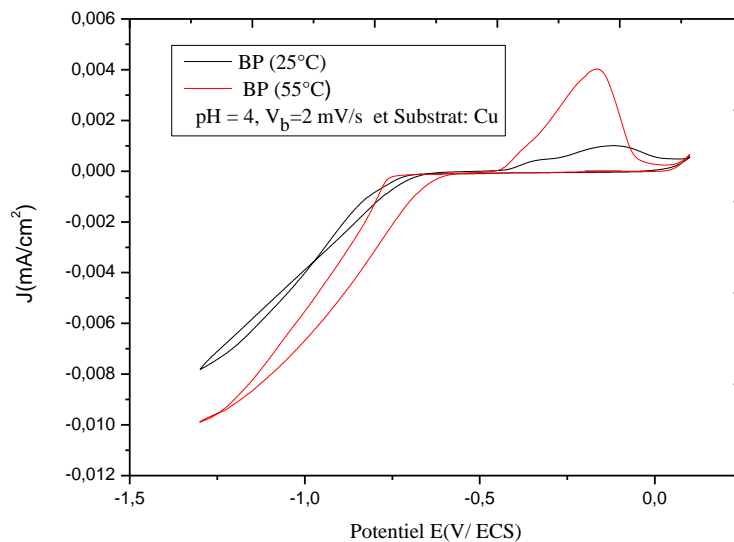


Figure IV.11 : Voltampérogrammes du bain principal : NiSO₄ + FeSO₄+H₃BO₃.

b) Voltampérogrammes des autres solutions contenant les aditifs

Pour avoir des dépôts de qualité et afin d'améliorer leur propriétés, l'ajout d'additifs est nécessaire. Le bain électrochimique de 100 ml, utilisé pour réaliser les dépôts, est comme suit :

- Bain principal + 0.1 gde **Saccharine**
- Bain principal + 0.144 g de **DSS**.
- Bain de principal + 0.144 g de **DSS** + 0.1 g de **Saccharine**.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

Les voltampérogrammes des solutions suscitées réalisés avec un $\text{pH} = 3,5$, et enregistrés avec une vitesse de balayage $V_b = 2 \text{ mV/s}$, sont représentés sur les figures IV.12, 13 et 14.

Les mêmes remarques faites sur les courbes de la figure IV.11 sont valables pour celles des figures IV.12, IV.13 et IV.14.

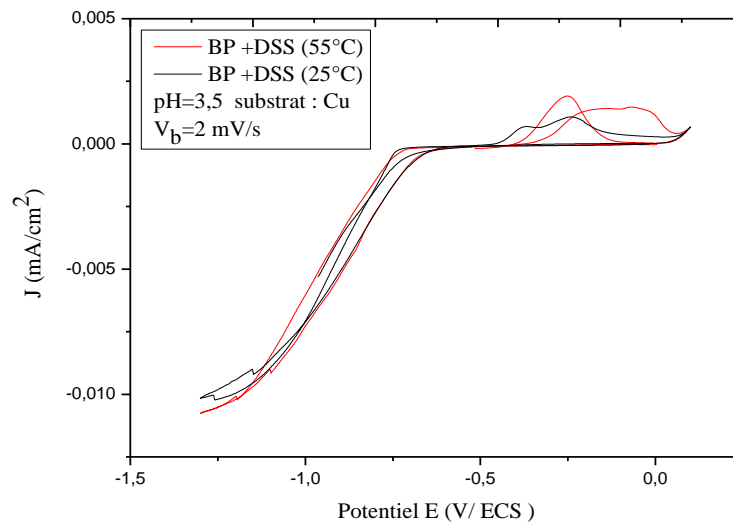


Figure IV.12 : Voltampérogrammes du bain principal + 0.144 g de DSS en fonction de la température.

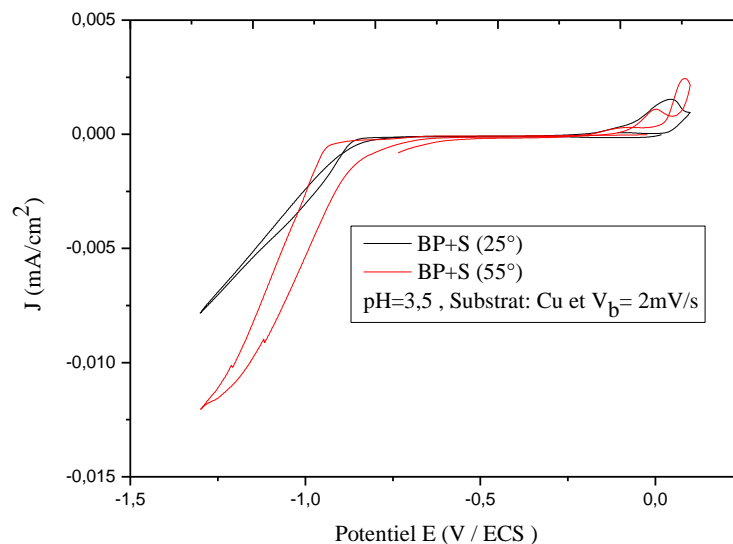


Figure IV.13 : Voltampérogrammes du bain principal +0.1 g de saccharine en fonction de la température.

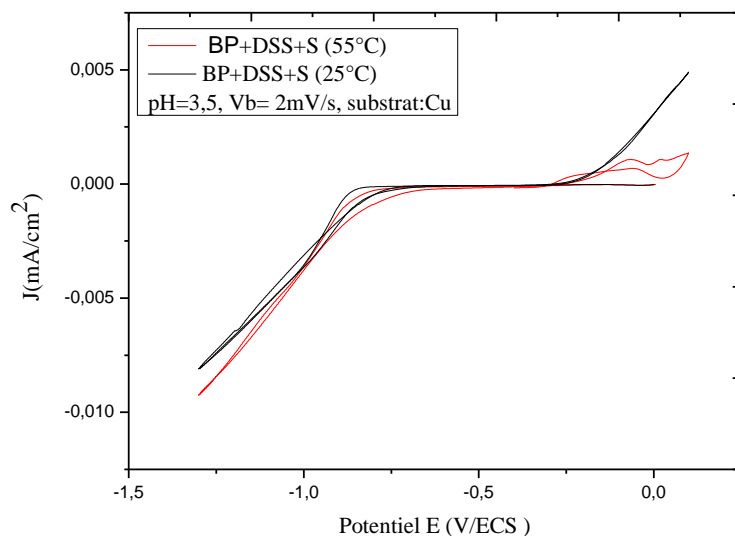


Figure IV.14 : Voltampérogrammes du bain principal + 0.04 g de DSS + 0.1 g de saccharine en fonction de la température.

Il est tout à fait remarquable que la composition du bain a une influence sur la courbe de densité de courant. En effet, les courbes des figures IV.12, IV.13 et IV.14 ont des allures différentes ; les écarts observés sont liés à l'effet des aditifs ajoutés dans les bains.

Dans la suite, les voltampérogrammes seront représentés par les courbes de réduction.

IV.5.1.4. Voltampérogrammes en réduction

Nous avons étudié pour différentes valeurs du pH du bain électrochimique et en fonction de la température les différents dépôts. Les voltampérogrammes ont été enregistrés avec une vitesse de balayage $V_b = 2 \text{ mV/s}$, un potentiel de réduction variant entre -1300 mV et -400 mV et un courant variant entre -1 A et 1 A.

Nous avons ensuite tracé les courbes Intensité - Potentiel « Voltampérogrammes » des alliages Ni-Fe à l'aide d'un Potentiostat / Galvanostat PGP 201 couplé à un logiciel volta master 4 et à une cellule électrochimique dotée de 3 électrodes.

Les courbes sont tracées, dans les conditions prenant en compte l'ajout ou non d'additifs, la température, la vitesse de balayage en potentiel et le pH de la solution. Pour chacune des courbes des figures IV.15, 16 et 17, les conditions de dépôt sont le résultat d'une combinaison des conditions susmentionnées. Nous rappelons que tous

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

les dépôts correspondant aux courbes de la figure IV.15 sont effectués sur un substrat en cuivre, que la vitesse de balayage est la même pour tous les dépôts ($V_b=2$ mV/s) et que le pH des solutions est toujours pris égale à 3,5; seules la température et la composition de la solution changent.

La figure IV.15 montre les voltampérogrammes du bain principal, obtenus à deux températures : 25°C et 55°C. On ne voit pas une grande différence entre les deux courbes ; leurs allures sont presque identiques sur toute la plage de potentiel.

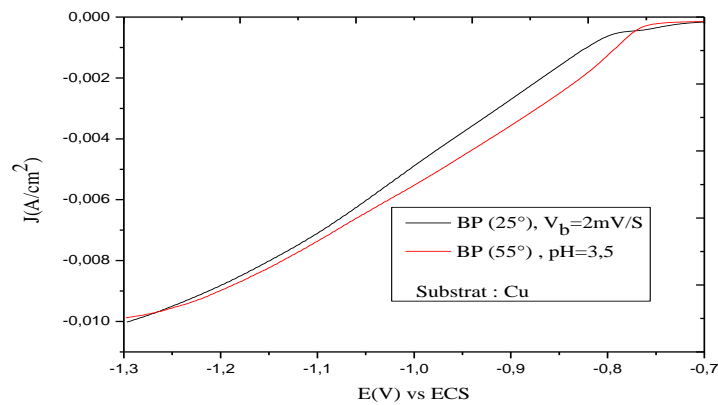


Figure IV.15 : Voltampérogrammes de la solution : BP en fonction de la température.

En examinant les courbes de la figure IV.16, on ressort l'effet de la température. En effet, pour la même solution (BP+S), on remarque que les courbes obtenues à $T=25^\circ\text{C}$ et à $T=55^\circ\text{C}$ sont différentes. Le plus important est le palier qui est plus large pour $T=55^\circ\text{C}$; il démarre à -0,9V, relativement en avance par rapport au palier correspondant à $T=25^\circ\text{C}$, qui démarre à -0,8V.

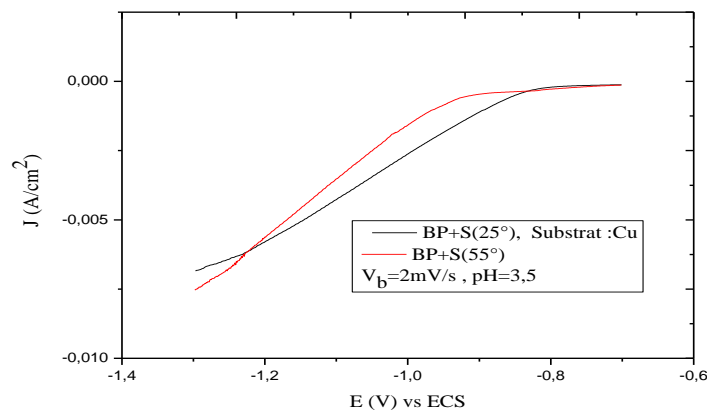


Figure IV.16: Voltampérogrammes de la solution : BP+ 0.1 g de saccharine en fonction de la température.

Dans la suite, nous allons présenter les voltampérogrammes des différents bains en fonction de la température. La figure IV.17 montre les voltampérogrammes du bain principal en présence du DSS et S comme additifs, enregistrés aussi aux températures $T=25^{\circ}\text{C}$ et $T=55^{\circ}\text{C}$. Le palier apparaît un peu plus tôt à partir de $E= -0,9\text{V}$, si on compare avec le cas de la figure IV.16 où il débute à $E= -0,8\text{V}$ à peu près. Pour ce cas aussi, l'effet de la température n'est pas important ; les deux courbes ne se distinguent pas beaucoup.

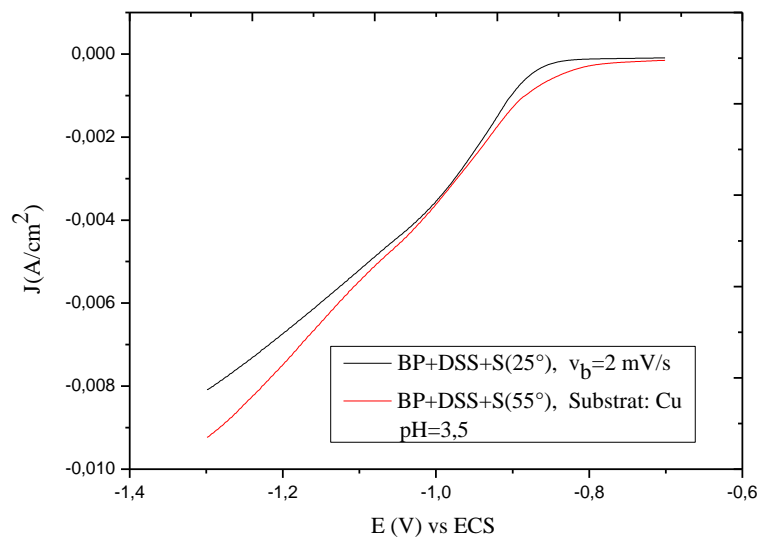


Figure IV.17 : Voltampérogrammes de la solution : BP + 0.1 g de saccharine + DSS.

IV.5.1.5. Effet des additifs sur l'évolution des voltampérogrammes.

Afin de mieux voir l'effet des additifs sur l'évolution des courbes de densité de courant des différentes solutions de bains, nous les avons représentées sur la même figure pour chaque température. Les courbes correspondent aux bains : BP, BP+S et BP+S+DSS sont comparées sur la figure IV.18 pour $T=25^{\circ}\text{C}$ et sur la figure IV.19 pour $T=55^{\circ}\text{C}$. Pour les deux cas de figure la vitesse de balayage est $V_b = 2\text{mV/s}$ et la valeur du pH est égale à 3,5.

Pour les deux températures, la densité de courant est plus importante pour le bain BP+S, vient ensuite le bain BP+S+DSS et enfin le bain BP.

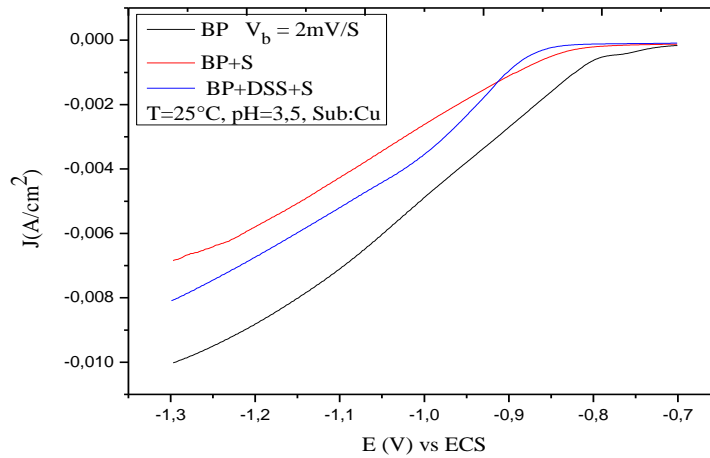


Figure IV.18 : Voltampérogrammes des solutions : BP, BP+S et BP+DSS+S pour $T=25^{\circ}\text{C}$.

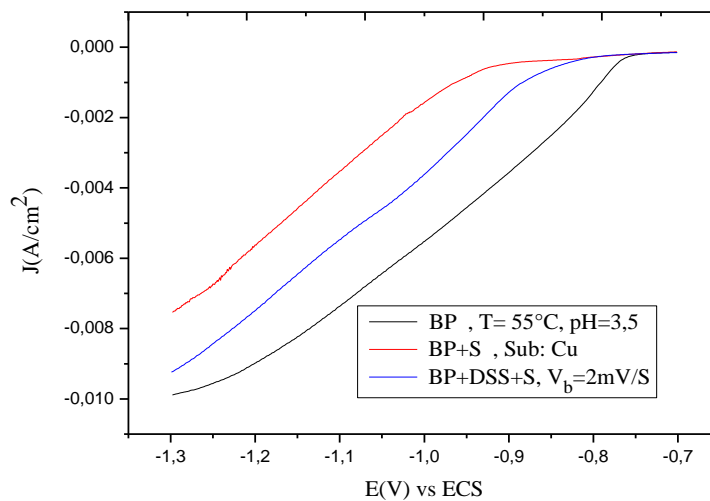


Figure IV.19 : Voltampérogrammes des solutions : BP, BP+S et BP+DSS+S pour $T=55^{\circ}\text{C}$.

IV.5.1.6. Dépôt de l'alliage Ni-Fe

a) **Par chronoampérométrie** : On a utilisé la chronoampérométrie, $I=f(t)$ à potentiel E fixe en imposant deux potentiels [$E_1 = -1300$ mV et $E_2 = -1200$ mV] successifs pour effectuer deux dépôts. Le temps de chaque dépôt est $t_d = 5$ min ou 10 min et ceci pour différentes valeurs du pH.

b) **Par chronopotentiométrie** : On a utilisé la chronopotentiométrie, $E=f(t)$ à courant I fixe en imposant le courant $I = -7,28$ mA pour effectuer les dépôts. Le

temps de chaque dépôt est $t_d = 5$ min (ou $t_d = 10$ min) et ceci pour différentes valeurs du pH.

IV.5.1.7. Analyse structurale par DRX

a) Effet des additifs sur l'évolution des spectres DRX.

La structure des échantillons électrodéposés a été examinée en utilisant un diffractomètre des rayons X dans la gamme de 2θ ($40-100^\circ$). Le temps d'acquisitions d'un spectre DRX est d'une (01) heure. Nous avons enregistré le spectre DRX de l'échantillon obtenu à partir du bain principal (BP) à 25°C en utilisant un potentiel constant égale à -1.8 V/Ni, afin de voir si l'additif peut avoir un effet sur la formation des phases dans l'échantillon (figure IV.20). On remarque que la raie située à environ $2\theta = 44,35^\circ$ devient plus apparente par rapport à celles observées dans les bains précédents (voir figure IV.8); il en est de même pour les raies situées aux positions $2\theta = 51,81^\circ$, $76,34^\circ$ et $92,5^\circ$. Les positions des raies en 2θ et les intensités des raies de diffraction sont comparées avec celles données par les fiches, ASTM (American Society of Testing Materials). Les raies observées appartiennent à la phase Ni_3Fe et au cuivre qui est le substrat; éventuellement des traces de Nickel sont détectées à travers la raie (111) située à $95,2^\circ$; ce constat montre que l'échantillon est biphasé; il contient la phase Ni_3Fe et la phase de Nickel.

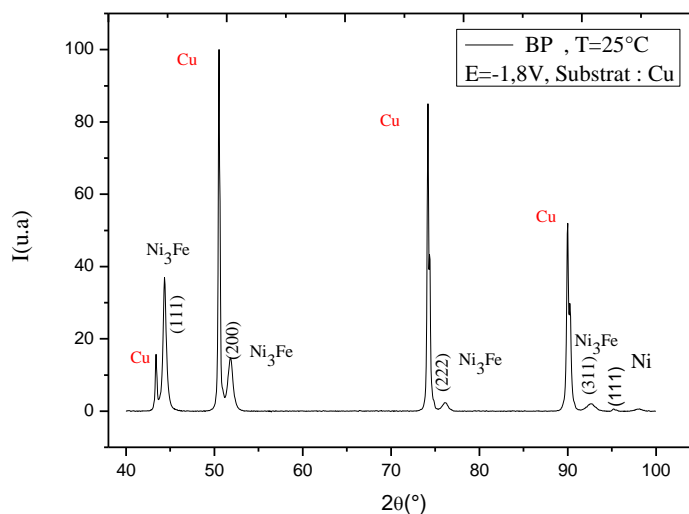


Figure IV.20 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'échantillon (BP).

Nous avons enregistré le spectre DRX du bain principal avec DSS (BP+DSS) à 25°C en utilisant un potentiel constant égale à -1.2 V/Ni, afin de voir l'effet de l'additif sur la formation des phases dans l'échantillon (figure IV.21). Les pics observés appartiennent aussi à la phase Ni₃Fe et au cuivre qui est le substrat dans notre cas. Dans ce cas aussi, l'échantillon est biphasé ; il contient la phase Ni₃Fe et une phase de Nickel.

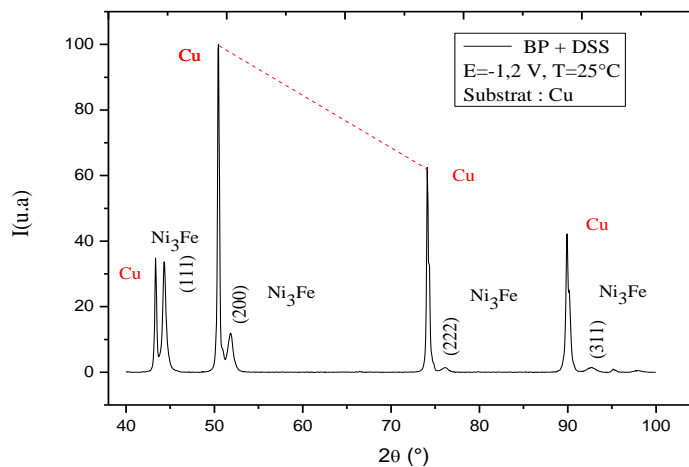


Figure IV.21 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'échantillon (BP +DSS).

Le spectre DRX de l'échantillon obtenu à partir du bain de composition (BP+S) est représenté sur la figure IV.22. Ce spectre est semblable aux spectres des figures IV.20 et IV.23. Par contre, le spectre de la figure IV.21 est différent des autres du point de vue intensité de raies; en effet, les raies d'indices (111) de Cu et (111) de Ni₃Fe sont au même niveau, ce qui n'est pas le cas pour les autres spectres.

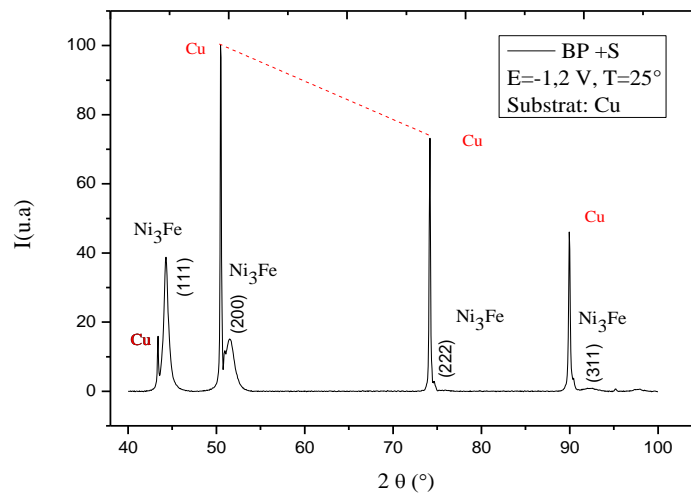


Figure IV.22 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'échantillon (BP +S).

La figure VI.23 montre le spectre DRX de la solution : BP+DSS+S ; ce dernier est enregistré dans les mêmes conditions que celles de la figure IV.18. La seule différence est que les additifs ont changé. La comparaison des spectres des deux figures IV.20 et IV.23 ne ressort pas de différences.

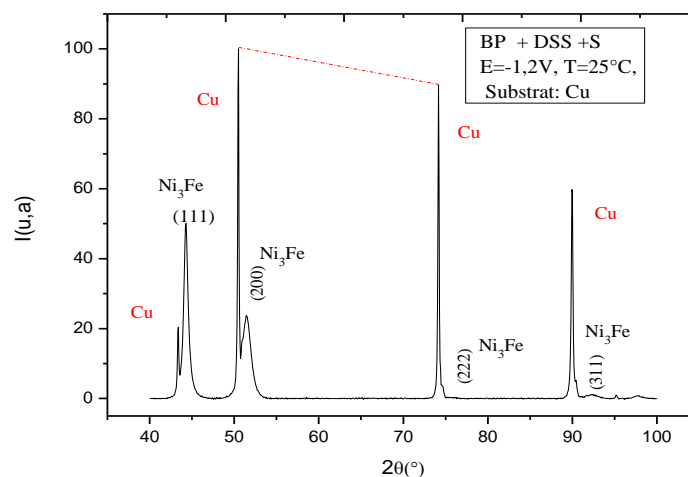


Figure IV.23 :Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'échantillon (BP +DSS+S).

Sur la figure IV.24 sont comparés les spectres DRX des échantillons préparés à partir des bains de solutions: BP, BP+S, BP+DSS et BP+S+DSS. En général, tous

les spectres témoignent de la présence de la phase Ni₃Fe et de la phase de nickel en plus du Cuivre qui ne peut provenir que du substrat.

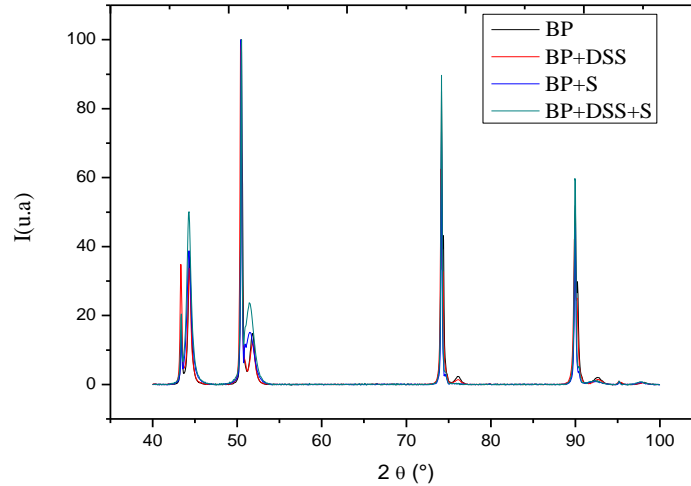


Figure IV.24 :Diffractogramme de Bragg-Brentano I=f(2θ) des différents échantillons.

IV.5.1.8. Analyse microstructurale par MEB

Le microscope électronique à balayage JEOL équipé par EDX de l'université de Reims a été utilisé pour l'analyse de la morphologie de surface. Les échantillons ont été élaborés et caractérisés au laboratoire LISM (Reims, France).

Les micrographies des échantillons réalisés à partir du bain principal (Bain 1), obtenues par MEB, électrodéposés sur des substrats en Cu, pour la valeur du potentiel -1,8 V/Ni, sont présentées sur la figure IV.25. Pour rappel, on ne peut pas élaborer un dépôt uniforme lorsque les amplitudes de potentiels sont plus faibles (< 1.8V/ Ni). Les micrographies réalisées montrent que les grains de la phase Ni₃Fe ont la forme de billes sphériques avec des agglomérations présentant une taille de grain moyenne de quelques dizaines de nanomètres (50 nm). Cependant, on remarque des grains en nombre relativement petits, de taille plus importante et présentant un contraste de couleur, éventuellement propres au Nickel.

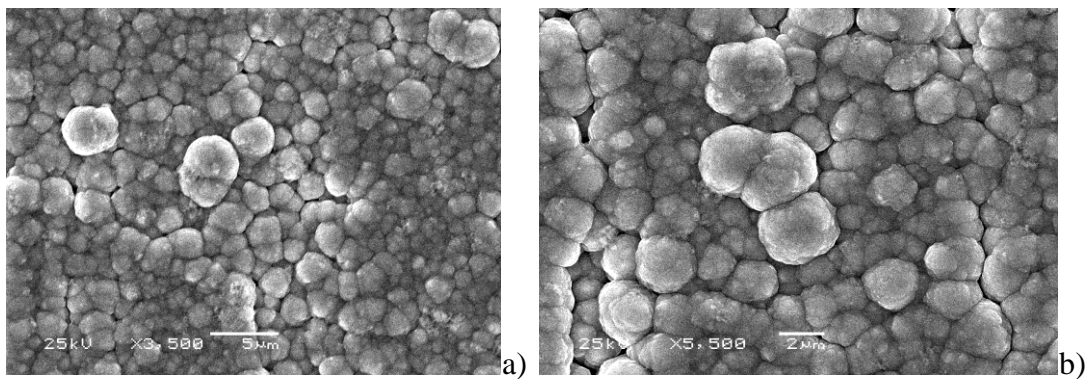


Figure IV.25 : Morphologies de surfaces des couches de dépôt BP réalisées par MEB avec un potentiel appliqué $E = -1.8V / Ni$ et à $T = 25^{\circ}C$.

Les micrographies de la figure IV.26 montrent que l'échantillon réalisé avec l'aditif DSS présente une morphologie rugueuse. Une analyse par microscopie à force atomique (AFM) est nécessaire pour des observations plus claires.

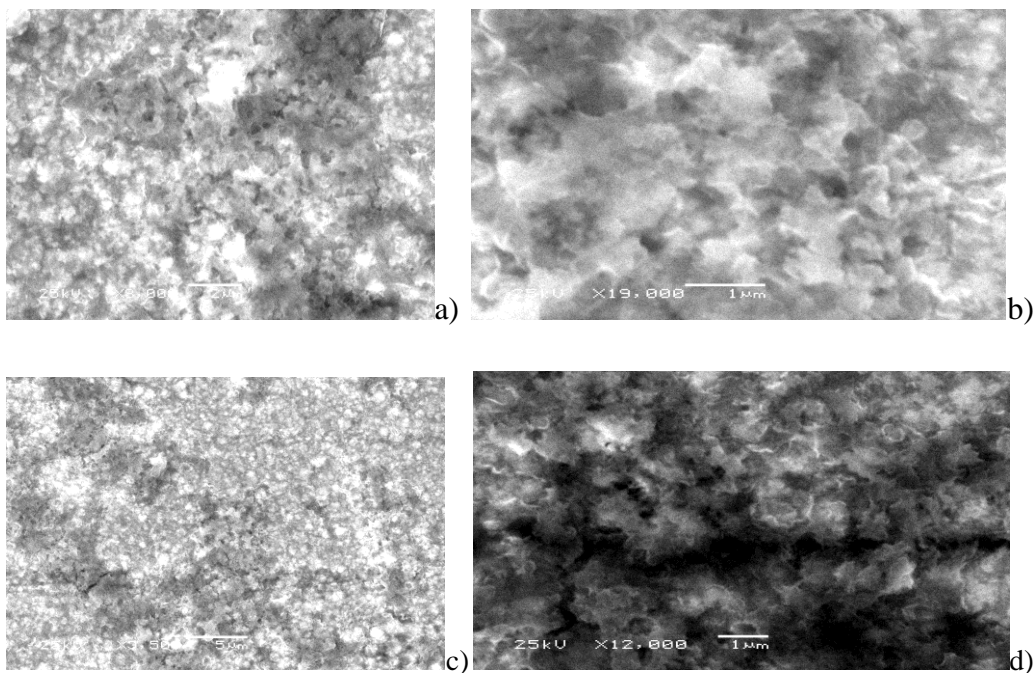


Figure IV.26 : Morphologies de surfaces des couches de dépôts BP + DSS réalisées par MEB avec un potentiel appliqué $E = -1.2V / ECS$ et à $T = 25^{\circ}C$.

La figure IV.27 montre les micrographies des dépôts BP + S, réalisés à $T = 25^{\circ}C$, obtenues avec différentes vitesses de balayage de la surface de l'échantillon. Pour rappel, ces échantillons ont présenté une mauvaise adhérence. Les images obtenues ne sont pas exploitables, probablement à cause des échantillons mal préparés pour l'analyse au MEB, surtout leur rinçage.

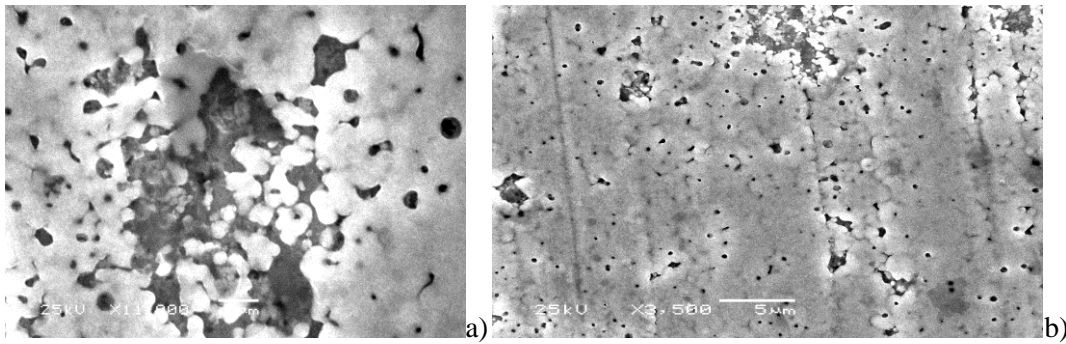


Figure IV.27 : Morphologies de surfaces des couches de dépôts BP +Sr réalisées par MEB avec un potentiel appliqué $E = -1.2V/ECS$ et à $T = 25^{\circ}C$.

La figure IV.28 montre une micrographie d'un échantillon obtenu à partir de la solution BP +DSS+S. Le dépôt est effectué à $T = 25^{\circ}C$ en appliquant un potentiel de dépôt $E = -1.2V/ECS$. La couche déposée a présenté une bonne adhérence. L'aspect de l'image obtenu au MEB est homogène ; on voit une longue fissure et des inclusions probablement propres au nickel dispersés dans la matrice de la phase Ni_3Fe conformément à ce qui a été relevé sur le spectre de diffraction des rayons x (figure IV.23, page 80). La présence de fissures (figure IV.28) est probablement due aux contraintes internes lors du processus d'électrodéposition. Il a été observé que lorsque le potentiel augmente, les grains deviennent plus petits, ce qui signifie qu'on a une réduction de la taille de grains.

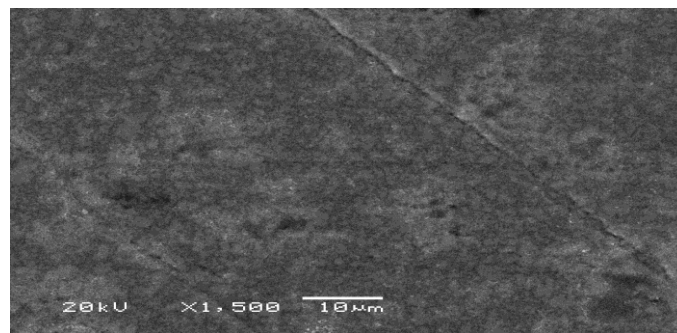


Figure IV.28 : Morphologie de surfaces de la couche de dépôt BP +DSS+S réalisée par MEB avec un potentiel appliqué $E = -1.2 V/ECS$, à $T = 25^{\circ}C$.

IV.5.2. Elaboration des alliages Ni-Fe en milieu ionique.

Les solvants ioniques peuvent présenter une stabilité électrochimique de l'ordre de 5 à 7 V (contre 1,2 à 2 V pour les solutions aqueuses) et ouvrent donc de nombreuses perspectives d'innovation dans le domaine de l'électrodéposition. Par

ailleurs, l'absence de co-réduction d'hydrogène (électrolytes anhydres) pourrait permettre d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et anticorrosives de certains métaux sans avoir recours à l'utilisation de complexant tels que les cyanures qui sont actuellement utilisés dans la majorité des industries de galvanoplastie.

IV.5.2.1. Choix des solvants ioniques

Pour le dépôt des couches minces par voie électrochimique, on a besoin d'une bonne dissolution des sels des métaux qu'on veut déplacer. Nous avons donc fait recours à des solvants pour avoir des solutions de bains parfaitement homogènes. Parmi les solvants que nous avons utilisés certains ont été synthétisés au niveau du laboratoire LISM, d'autres ont été achetés. Nous rappelons que tous les solvants utilisés ont donné des solutions homogènes et ont permis de réaliser des dépôts : Parmi ces solvants certains favorisent le dépôt du Nickel et d'autres favorisent le dépôt de fer. Pour le dépôt de l'alliage Ni-Fe, nous avons sélectionné deux solvants : ([BuGBOEt] [Tf₂N]) qui donne une bonne dissolution du Fer et ([BuMePyr][Tf₂N]) qui donne une bonne dissolution du Nickel. Dans cette partie, nous allons présenter la synthèse du solvant ([BuGBOEt] [Tf₂N]) effectuée au LISM avec l'étude voltampérométrique, comme nous présenterons l'essentiel des résultats réalisés sur les échantillons obtenus en utilisant les deux solvants susmentionnés.

Pour rappel, le solvant commercialisé ([BuMePyr][Tf₂N]) est recommandé dans le dépôt des alliages riches en nickel et que le solvant ([BuGBOEt] [Tf₂N]) est recommandé dans les dépôts riches en Fer.

IV.5.2.1.1. Synthèse du liquide ionique ([BuGBOEt] [Tf₂N])

a) **Synthèse de tri (n-butyl) [2-éthoxy-2-oxoethy] ammonium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide** : La synthèse du liquide ionique hydrophobe a été effectuée en deux étapes [73]. Les esters cationiques, les dérivés de betain tri (n-butyl) [(2-éthoxy-2-oxoéthyl) ammonium bromide] ([BuGBOEt] [Br]) ont été synthétisés avec succès par la réaction de tri (n-butyl) amine et éthyle 2-bromoacetate. La métathèse anionique de [BuGBOEt] [br] et LiTf₂N génère un liquide ionique hydrophobique ([BuGBOEt] [Tf₂N]) avec un rendement quantitatif (Figure IV.29).

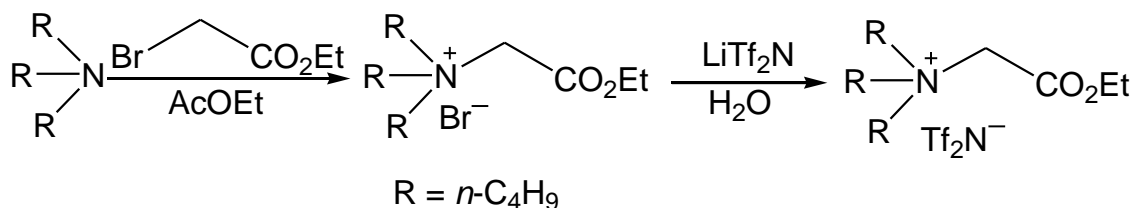


Figure IV.29 : Voie de synthèse du solvant ionique ([BuGBOEt] [Tf₂N]).

a-1) Première étape : Tri (n-butyl) [2-éthoxy-2-oxoéthyl] ammonium bromure ([Bugbot] [Br]) : La solution de tri (n-butyl) amine (102 g, 0,55mol) mise dans l'acétate d'éthyle (150 ml) est refroidie à 4°C, on ajoute goutte à goutte l'éthyle-2 bromoacetate (37,5 g, 0,22mol). Ensuite, le mélange est agité à température ambiante pendant 1 jour. Le précipité formé pendant la réaction est filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle. Une recrystallisation résiduelle par l'éthanol / acétate d'éthyle a donné une poudre blanche filtrée, lavée avec de l'acétate d'éthyle et séchée sous vide.

a-2) Deuxième étape : Tri (n-butyl) [2-éthoxy-2-oxoéthyl] ammonium bis (trifluorométhylsulfonyl) imide : La solution de 0,148 mol de [BuGBOEt] [Br] est dissoute dans de l'eau (100 ml) et une solution de Li [Tf₂N] (54,6 g, 0,22 mol) est ajoutée. Le mélange est agité pendant 3 heures, puis laissé décanter en deux phases. La phase inférieure du liquide ionique a été extraite par l'acétate d'éthyle (50 ml) et lavée avec de l'eau. L'absence d'ions bromure est contrôlée par un test AgNO₃ de la phase aqueuse. La phase organique est séchée à l'aide de MgSO₄ anhydre, filtrée, et le solvant organique est ensuite évaporé sous pression réduite à 50 ° C pour donner le produit sous la forme d'un liquide jaunâtre (jusqu'à 85% de conversion de la base du cation).

Dans cette partie l'objectif est de réaliser des dépôts à l'air libre par électrolyse en utilisant des solvants ioniques.

IV.5.2.1.2. Voltampérogrammes des solvants ioniques

La figure IV.30 présente les voltampérogrammes des différents solvants ioniques que nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces de fer (Fe), de Nickel (Ni) et de l'alliage Ni-Fe. Les voltampérogrammes sont ceux des solvants S₁ et S₂ et de leurs mélanges S₁+S₂.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

Sur toute la plage de potentiel, les différentes solutions donnent un courant et par conséquent offrent la possibilité d'un éventuel dépôt.

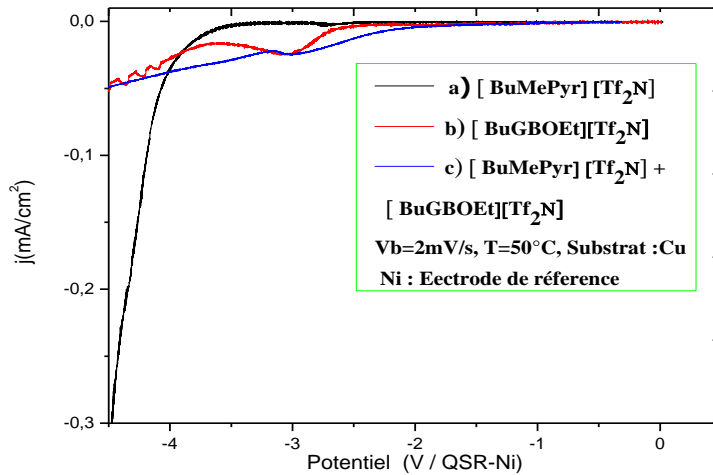


Figure IV.30 : Voltampérogrammes cycliques des solvants :([BuGBOEt] [Tf₂N], ([BuMePyr][Tf₂N] et ([BuGBOEt] [Tf₂N] +([BuMePyr][Tf₂N].

IV.5.2.2. Elaboration et caractérisation de l'alliage Ni-Fe en milieu liquide ionique sous atmosphère libre.

Nous allons présenter les différents solvants ioniques que nous avons utilisé pour le dépôt des couches minces de fer (Fe), de Nickel (Ni) et de l'alliage Ni-Fe. Nous rappelons que les bains sont portés aux températures 50° et 80° et que l'électrodéposition est effectuée à l'aide d'un montage classique à 3 électrodes Pt-Pt-Cu, en utilisant un Potentiostat /Galvanostat PGP 301 couplé à un logiciel volta master 4.

1) Dépôt en présence du solvant ionique ([BuGBOEt] [Tf₂N])

Les courbes voltampérométriques cycliques sont obtenues pour deux vitesses de balayage : " $V_b = 2$ et 10 mV/s ". Les études effectuées avec le solvant [BuGBOEt] [Tf₂N] sont les suivantes :

a) La voltampérométrie : l'étude a été faite à 80° C pour les solutions suivantes :([BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M NiCl₂), ([BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M FeCl₂) et ([BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M Ni Cl₂ + 0.1 M FeCl₂). Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure IV.31.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

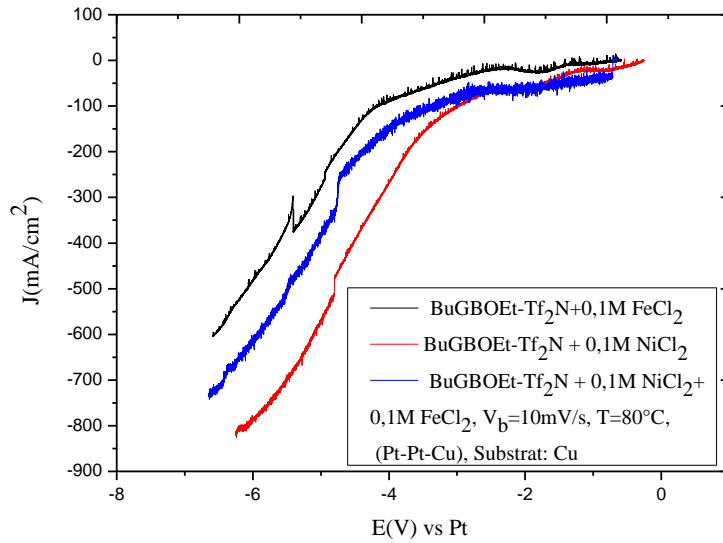


Figure IV.31 : Voltampérogrammes cycliques des solutions : ([BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M NiCl₂), ([BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M FeCl₂) et ([BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M NiCl₂ + 0.1 M FeCl₂).

La remarque qu'on peut faire sur les courbes de la figure IV.31 est la possibilité de dépôt du Fer, du Nickel et de l'alliage Ni-Fe avec le solvant ionique [BuGBOEt] [Tf₂N]. Les valeurs de la densité du courant (J) sont plus grandes pour le cas de la solution [BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M FeCl₂ que pour la solution [BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M NiCl₂; ceci fait croire que le solvant ionique favorise plus le dépôt de Fer que de Nickel.

Un dépôt plus important du Fer, est obtenu par augmentation du courant dans le bain électrochimique contenant le sel de Fer Fe(ClO₄)₂. Ceci peut être réalisé en changeant l'électrode de nickel (QSR-Ni). Le voltampérogramme de la figure IV.32 est obtenu à partir de la solution [BuGBOEt] [Tf₂N] + 0.1 M Fe(ClO₄)₂, il montre à plusieurs valeurs du potentiel, la possibilité du dépôt du Fer.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

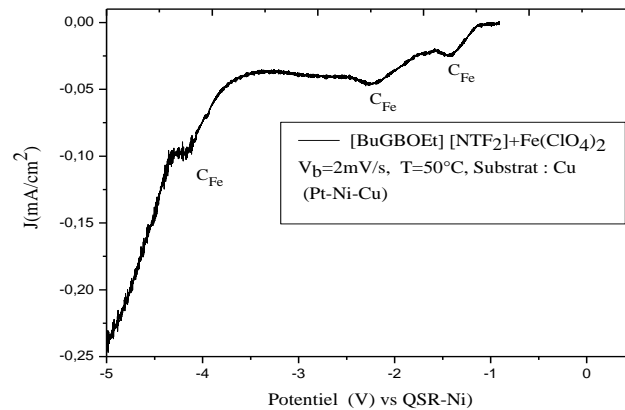


Figure IV.32: Voltampérométrie cyclique de la solution : ([BuGBOEt] [Tf₂N]+ 0.1M Fe(ClO₄)₂). L'électrode de référence est en Nickel.

b) La chronoampérométrie ($E_p=Cte$): L'étude a été faite à différentes valeurs du potentiel : $E_p = -1600 \text{ mV} -1700 \text{ mV}, -1800 \text{ mV}, -2000 \text{ mV}, -2250 \text{ mV}, -2500 \text{ mV}, -2750 \text{ mV}$ et -3000 mV . Le bain est formé d'une solution contenant le solvant ([BuGBOEt] [Tf₂N]) et le sel de Fer « FeCl₂ ou Fe(ClO₄)₂ ».

c) La chronopotentiométrie ($I=C^{te}$): L'étude a été réalisée avec les valeurs du courant suivantes : $I = -15 \mu\text{A} -25 \mu\text{A}, -50 \mu\text{A}, -100 \mu\text{A}, -150 \mu\text{A}, -200 \mu\text{A}, -250 \mu\text{A}$ et $-300 \mu\text{A}$.

Dans le tableau IV.5 nous avons mis les solutions utilisées pour déposer le fer (Fe), le Nickel (Ni) et l'alliage Ni-Fe à partir des solvants ([BuGBOEt] [Tf₂N]) et [BuMePyr][Tf₂N].

Solvant ionique	Solution utilisée pour le dépôt du Nickel	Solution utilisée pour le dépôt du fer	Solution utilisée pour le dépôt de l'alliage NiFe
[BuGBOEt][Tf ₂ N]	([BuGBOEt] [Tf ₂ N])+0.1M NiCl ₂	([BuGBOEt] [Tf ₂ N])+0.1M FeCl ₂ ou0.1M Fe(ClO ₄) ₂)	([BuGBOEt] [Tf ₂ N]) + 0.1M NiCl ₂ +0.1M FeCl ₂
[BuMePyr][Tf ₂ N]	[BuMePyr][Tf ₂ N]+Ni[N Tf ₂]	[BuMePyr][Tf ₂ N] + 0.1M Fe(ClO ₄) ₂)	[BuMePyr][Tf ₂ N] + +0.1M NiCl ₂ + 0.1 M FeCl ₂ .

Tableau IV.5 : Solvant ionique et solutions utilisés pour le dépôt de Ni, de Fe et de l'alliage Ni-Fe.

2) Dépôt en présence du solvant ionique [BuMePyr][Tf₂N]

a) Voltampérogramme de Nickel

Le voltampérogramme de la solution [BuMePyr][Tf₂N] + Ni[NTf₂] est enregistré avec une vitesse de balayage égale à 2 mV/s ; il est représenté sur la figure IV.33. C'est avec ce solvant que le dépôt du nickel est favorisé. Néanmoins, il est utile de rappeler que le sel Ni[NTf₂] est meilleur que le sel NiCl₂ pour le dépôt de cet élément.

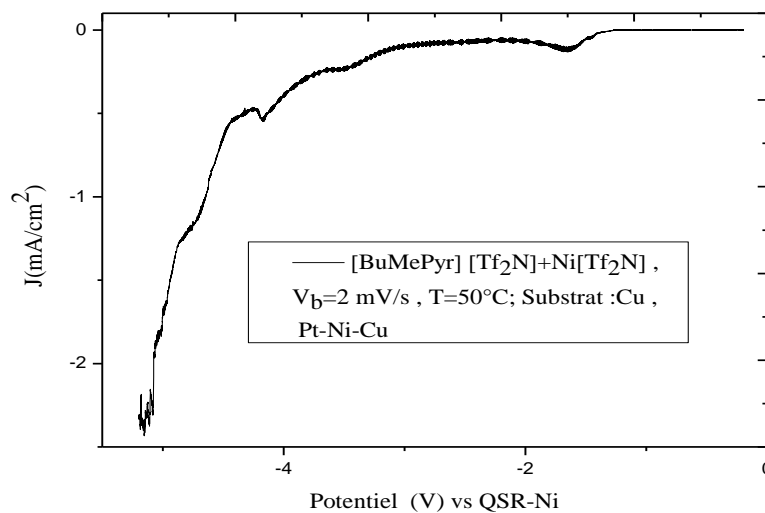


Figure IV.33 : Voltampérogramme cyclique de la solution [BuMePyr][Tf₂N]+0,1 M Ni[Tf₂N] enregistré pour V_b= 2mV/s.

Par comparaison avec le voltampérogramme de la figure IV.32, on peut conclure qu'on obtient la même courbe dans les mêmes conditions expérimentales à l'exception de l'environnement du bain atmosphère libre ou inerte qui n'est pas le même ainsi que le sel de Fer.

b) Dépôt de l'alliage Ni-Fe à partir de la solution contenant le solvant ionique ([BuMePyr] [Tf₂N]).

La courbe voltamétrique cyclique du solvant BuMePyr][Tf₂N] est réalisée avec la vitesse de balayage V_b =2 mV/s. Les études effectuées avec ce solvant sont les suivantes :

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

La voltampérométrie : l'étude a été faite à 50° C pour la solution suivante ([BuMePyr] [Tf₂N]) + 0.1 M NiCl₂+ 0.1 M FeCl₂). La courbe obtenue est représentée sur la figure IV.34.

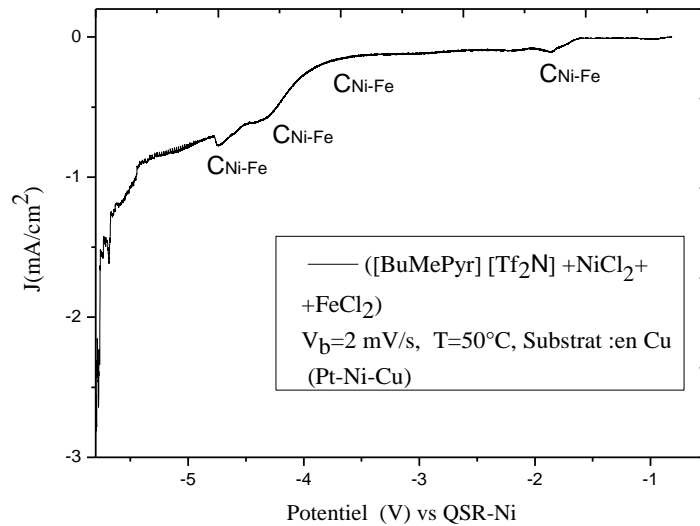


Figure IV.34 : Voltampérométrie cyclique de la solution ([BuMePyr] [Tf₂N]) +0.1M NiCl₂ + 0.1 M FeCl₂.

IV.5.2.3. Dépôts de l'alliage Ni-Fe par chronopotentiométrie ou par chronoampérométrie en utilisant les solvants ([BuGBOEt] [Tf₂N]) et [BuMePyr][Tf₂N]

Après avoir fait le choix du solvant ionique et des solutions à base du solvant (tableau IV.6), nous avons procédé au dépôt des couches minces de Nickel, de Fer et de l'alliage Ni-Fe par chronopotentiométrie ou par chronoampérométrie. Dans le tableau IV.6 nous avons rapporté les conditions selon lesquelles les différents dépôts ont été effectués. Pour chaque bain (solution) utilisé, la valeur de l'intensité du courant, la valeur du potentiel et le temps de dépôt sont indiqués.

Les dépôts sont effectués selon deux modes : le premier consiste à fixer le courant en variant le potentiel et inversement, le second consiste à fixer le potentiel en variant le courant. Pour le premier mode, les dépôts ont été réalisés pour les valeurs du courant égales à -50 μA , -100 μA et -300 μA ; pour le deuxième mode, nous

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

avons réalisé des dépôts pour des valeurs du potentiels $E_p = -500 \text{ mV}, -1000 \text{ mV}, -1600 \text{ mV}, 2000 \text{ mV}, -2500 \text{ et } -3000 \text{ mV}$; quant à la qualité des couches elle a été observée au niveau de leur adhérence et de leur couleur ainsi que l'état de leur surfaces.

Nous rappelons que la température du bain pour tous les dépôts est prise égale à 80° C et que le temps de dépôt pour toutes les couches déposées est 2 heures ($t_d = 2$ heures). Les électrodes de travail, de référence et auxiliaire sont respectivement le cuivre (Cu) et la platine (Pt).

Il est important de rappeler que les dépôts réalisés dans les différentes conditions (E_p fixe et I variable ou E_p variable et I fixe) étaient acceptables et aucune sélection d'échantillons n'a été faite sur la base des conditions de dépôt choisies.

Dépôt de l'alliage	Solution	I (μA)	$E_p(\text{mV})$	Observation
1/ Ni-Fe	$([\text{BuGBOEt}] \quad [\text{Tf}_2\text{N}])$ + 0.1M NiCl_2 + 0.1M FeCl_2	I = -50, -100 et -300	X	Dépôt visible, adhérence forte et de couleur noir
2/ Ni-Fe	$([\text{BuGBOEt}] \quad [\text{Tf}_2\text{N}])$ + 0.1M NiCl_2 + 0.1M FeCl_2	X	$E_p = -500, \dots -2000 \text{ et } -2500$	Dépôt régulier et uniforme

Tableau IV.6 : Conditions des dépôts effectués pour différentes solutions.

IV.5.2.4. Etude de la composition chimique par EDX

La figure IV.35 montre l'évolution des pourcentages de Ni et de Fe dans l'alliage Ni-Fe obtenu en utilisant le solvant ionique ($([\text{BuGBOEt}] \quad [\text{Tf}_2\text{N}])$) en fonction du potentiel entre -2V et -3.8V. Dans cette plage de potentiel, on remarque que le taux de Nickel varie d'une manière spectaculaire. Un pic est observé entre -2,6V et -2,5V. Quand les valeurs du potentiel sont situées entre -3,8V et -2,5V, le taux de Nickel croit ; au-delà de -2,5V il décroît. Pour un pourcentage de Nickel avoisinant les 80%, les valeurs du potentiel sont approximativement égales à -2,9V et -2,3V. Le taux maximum d'environ 90% est obtenu pour $E_p = -2,65$ et $E_p = -2,5V$. On peut

dire que les solutions à base du solvant ([BuGBOEt] [Tf₂N]) donnent des alliages NiFe riches en nickel.

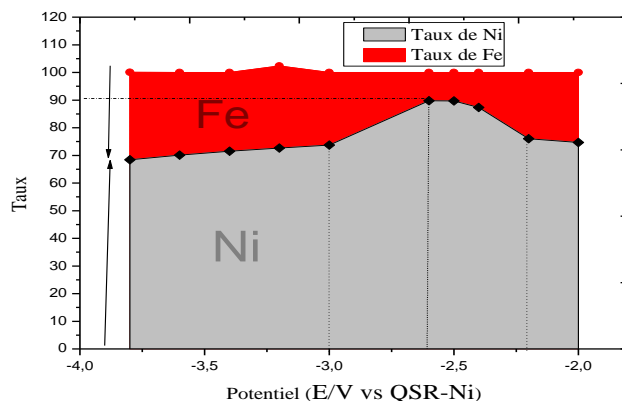


Figure IV.35: Pourcentages de Ni et Fe dans l'alliage Ni-Fe réalisé avec le solvant ionique ([BuGBOEt] [Tf₂N]), en fonction du potentiel de -2V à 3.8V.

IV.5.2.5. Analyse microstructurale par MEB des alliages NiFe

a) Evolution de la microstructure en fonction du potentiel de dépôt.

La figure IV.36 présente les images MEB des dépôts Ni-Fe obtenus à partir du solvant ([BuGBOEt] [Tf₂N]) après une heure de polarisation. Ces images montrent les étapes du processus de cristallisation de Ni-Fe en fonction du potentiel lorsque ce dernier varie de -3V jusqu'à -1,8V.

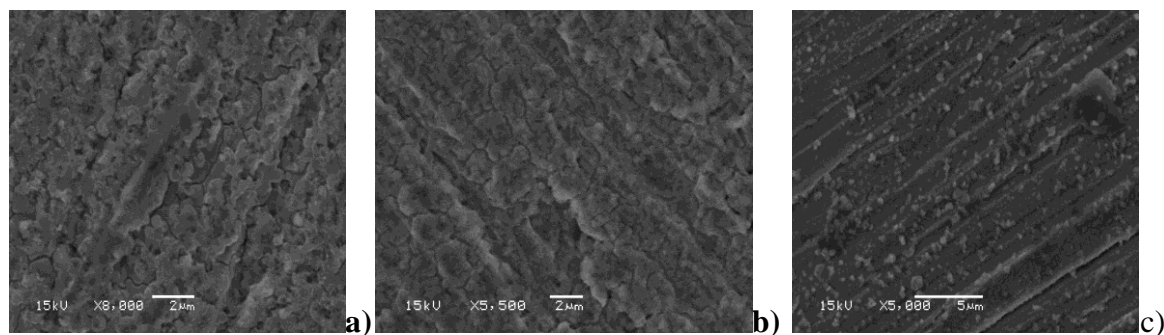


Figure IV.36: Images MEB des alliages Ni-Fe réalisés avec le solvant ionique [BuGBOEt] [Tf₂N] après une heure de polarisation : a) -1,8V, b) -2,5V et c) -3 V.

Pour certaines valeurs du potentiel, les dépôts réalisés contiennent la phase Ni₃Fe. Cette phase cubique se distingue par la distribution spatiale des atomes quand la valeur du potentiel change.

La micrographie IV.36.a, réalisée sur l'échantillon déposé à -1,8V, indique une cristallisation élevée de la matière ; à -3V (figure IV.36.b) l'aspect de la

micrographie témoigne d'un état désordonné où la distribution de la matière est discontinue. Pour obtenir la phase Ni_3Fe ordonnée, cas de la figure IV.31.c, les valeurs du potentiel choisies pour les dépôts doivent être situées entre -2,5V et -3,0V. On obtient alors une phase avec des grains de taille fine à moyenne pour une cristallisation élevée et des grains de taille grossière pour une cristallisation faible.

IV.5.2.6. Analyse structurale par DRX.

La figure IV.37 présente le spectre de diffraction (DRX) de l'alliage Ni-Fe élaboré à $E_p = -3V$ à partir du solvant $[BuGBOEt][Tf_2N]$. Le spectre contient des raies de diffraction situées aux mêmes positions que les raies du spectre DRX de la figure IV.24 témoignant de la présence de la phase Ni_3Fe . Cependant, ces raies peuvent être confondues avec les raies du cuivre qui sont situées aux mêmes positions des raies de la phase Ni_3Fe car les deux phases cristallisent dans un réseau cubique et leurs paramètres de mailles sont proches ($a_{Ni_3Fe} = 3.545 \text{ \AA}$ et $a_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$).

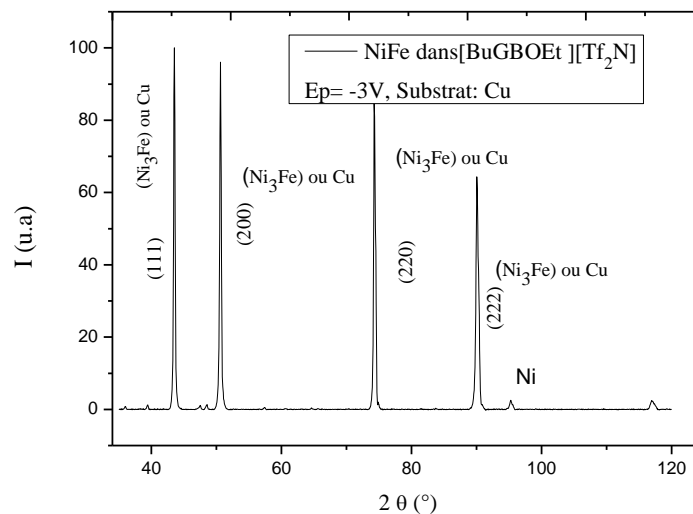


Figure IV.37 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'alliage Ni-Fe obtenu avec le solvant $[BuGBOEt][Tf_2N]$.

IV.5.2.7. Etude de la composition chimique par EDX

La figure IV.38 montre l'évolution des pourcentages de Ni et de Fe dans les échantillons Ni-Fe obtenus à partir du solvant ionique ($[BuMePyr][Tf_2N]$) en fonction du potentiel entre -2V et -3.8V. Entre -3,8V et -2,5V, le taux de Nickel

croit ; au-delà de -2,5V il décroît. Le taux maximum d'environ 90% est obtenu pour $E_p = -2,65$ et -2,5V.

On voit une évolution du taux de nickel similaire à celle de la figure IV.35. Pour ce solvant aussi, le dépôt de nickel est favorisé dans les conditions de dépôts choisies.

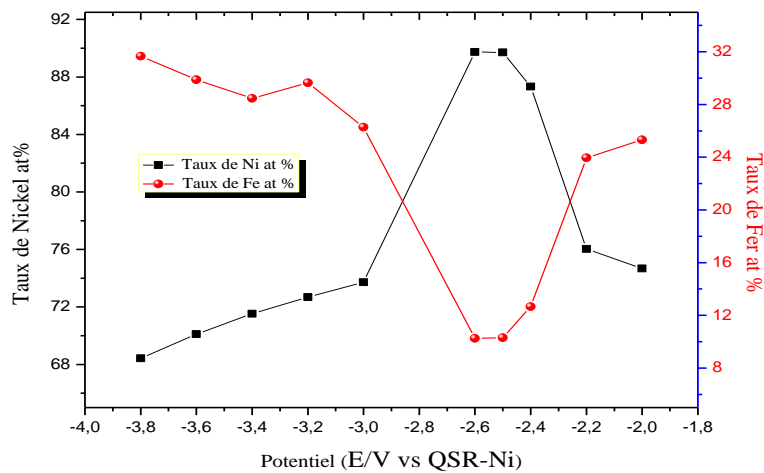


Figure IV.38: Pourcentages de Ni et Fe dans l'alliage Ni-Fe obtenu à partir du solvant ionique ([BuMePyr] [Tf₂N]), en fonction du potentiel : $E \in [-2,6, -1,8]$ V.

IV.5.2.8. Analyse microstructurale par MEB

a) Evolution de la microstructure en fonction du potentiel de dépôt

La figure IV.39 montre les micrographiques des dépôts NiFe en fonction du potentiel de dépôt, réalisés à partir de la solution [BuMePyr] [Tf₂N] + NiCl₂ + FeCl₂. Les micrographiques interprètent l'évolution de la microstructure des échantillons et montrent les étapes du processus de leur cristallisation.

Pour -1,5V, il y a cristallisation de l'échantillon ; à -4V, on a un état totalement désordonné avec une distribution aléatoire de la matière ; entre -1,5v et -3,2V, on obtient la phase Ni₃Fe.

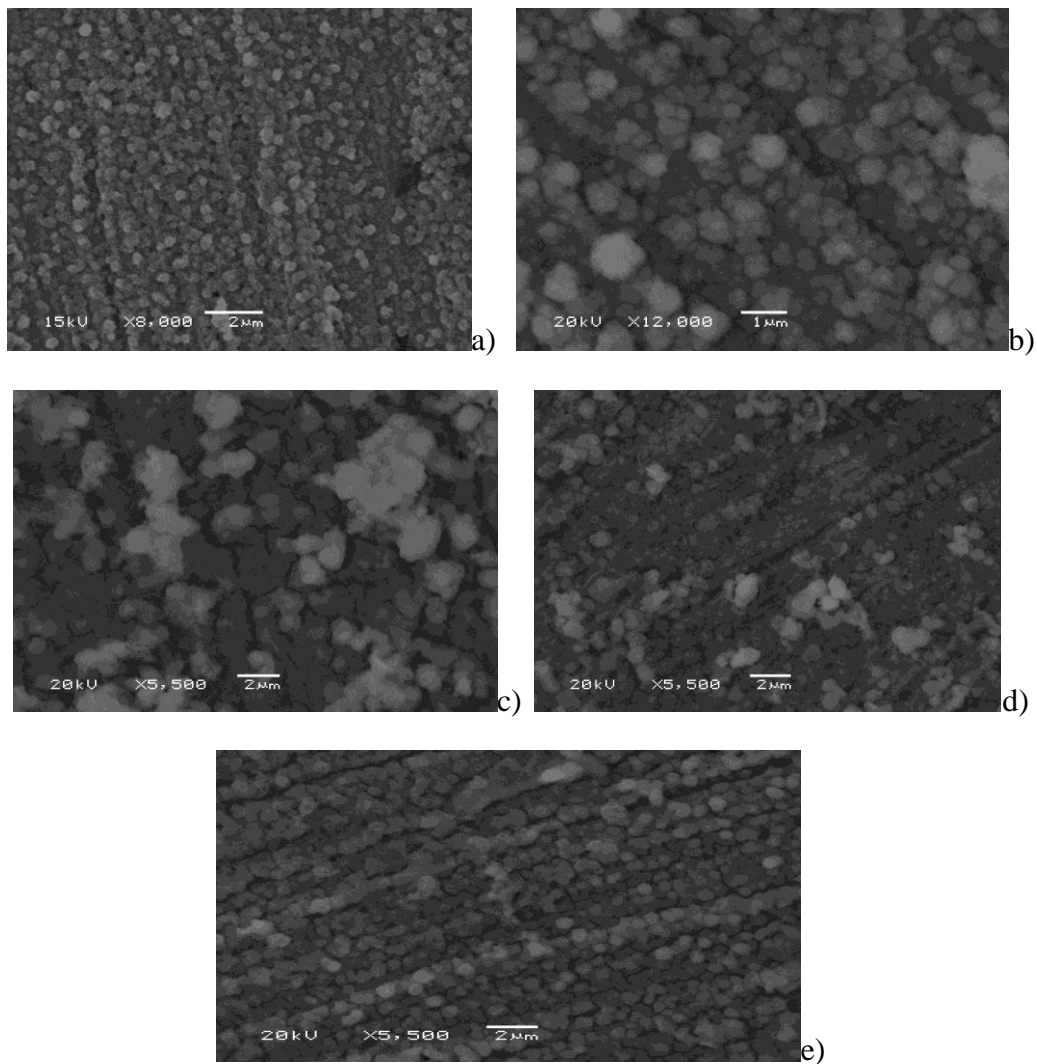


Figure IV.39: Images MEB de dépôts Ni-Fe obtenues dans [BuMePyr][Tf₂N] après une heure de polarisation. a) -1,5V, b) -2,8V, c) -3.2 V, d) -3,6V et e) -4V.

IV.5.2.9. Analyse structurale par DRX

La figure IV.40 présente le spectre de diffraction des rayons x (DRX) de l'échantillon Ni-Fe élaboré avec le potentiel -3.6V à partir du solvant ([BuMePyr][Tf₂N]). Le spectre est identique à celui de la figure IV.37. On compte le même nombre de raies situées aux mêmes positions ; la seule différence qu'on peut tirer des deux spectres (figures IV.37 et IV.40) est le rapport des intensités des raies d'indices (111) et (200) qui s'est inversée. En effet, la raie (200) est plus intense dans l'échantillon élaboré en utilisant le solvant ([BuMePyr][Tf₂N]).

Dans ce cas aussi, les raies observées peuvent être dues à la phase Ni₃Fe comme elles peuvent appartenir au cuivre pour les mêmes raisons évoquées pour le cas des

raies du spectre de la figure IV.37, en relation avec les valeurs des paramètres de mailles cubiques du cuivre et de la phase Ni₃Fe.

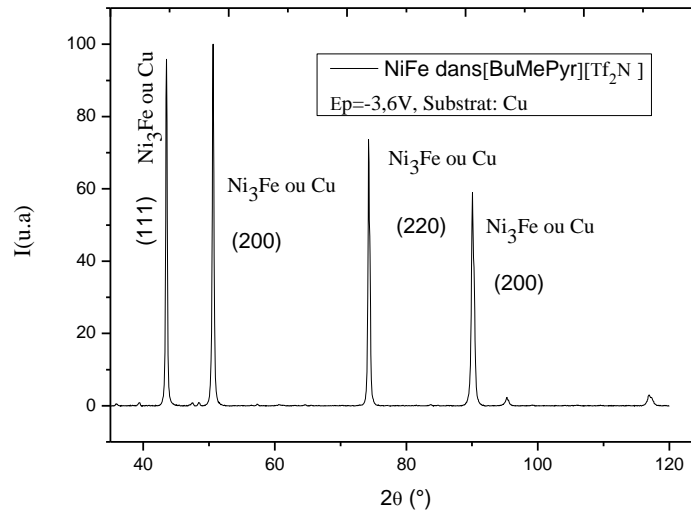


Figure IV.40 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I=f(2\theta)$ de l'alliage Ni-Fe obtenu avec le solvant ($[BuMePyr] [Tf_2N]$).

IV.5.3. Dépôt des alliages Ni-Fe sous atmosphère inerte d'argon.

Le but de cette partie est d'élaborer par voie électrochimique des dépôts de nickel, de fer et d'alliages NiFe à partir de solvants ioniques $[BuMePyr][Nf_2T]$ et $[BuGBOEt][Nf_2T]$ à 50°C mais cette fois-ci sous vide primaire. Les sels métalliques utilisés pour la réalisation des dépôts sont le Ni $[Tf_2N]$ et le $Fe(ClO_4)_2$. Après préparation des solutions, les traces d'eau sont éliminées par pompage sous vide à 80°C pendant plusieurs jours. Les expériences ont été conduites à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon sec.

Les mécanismes impliqués dans le processus de dépôts sont analysés par voltammétrie cyclique. Les revêtements de Ni, de Fe et de Ni-Fe ont été préparés par chronoampérométrie sur des substrats en cuivre de haute pureté. La morphologie des surfaces ainsi que la composition des dépôts ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à une analyse en dispersion d'énergie (EDX).

a) Voltampérogramme de l'alliage Ni-Fe

Le voltampérogramme du bain (solutions) $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ M Ni}[\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{BuGBOEt}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_2$ est représenté sur la figure IV.41 ; il est enregistré avec une vitesse de balayage égale à 2 mV/s.

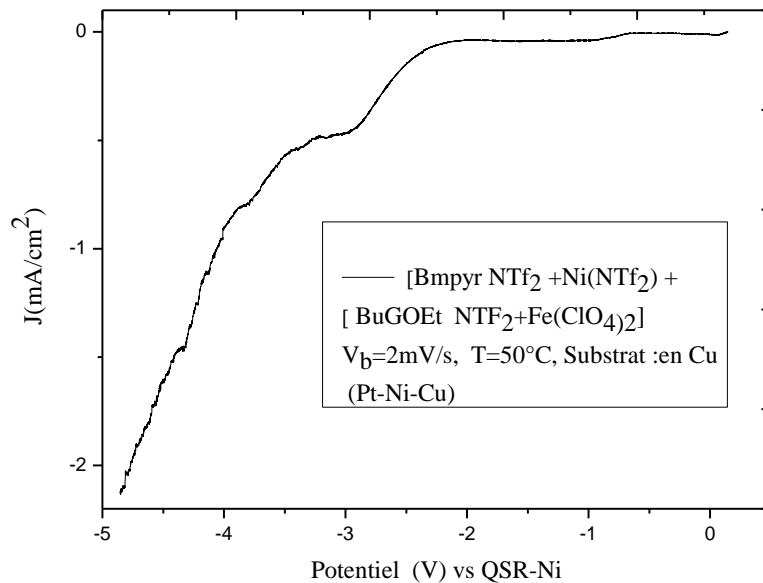


Figure IV.41 : Voltampérogramme cyclique de la solution : ($[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ M Ni}[\text{Tf}_2\text{N}] + [\text{BuGBOEt}][\text{Tf}_2\text{N}] + 0,1 \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_2$).

On voit sur cette figure l'effet des deux solvants présents dans le bain sur l'évolution et le profil de la courbe de densité de courant en fonction du potentiel. C'est à partir de ce bain que le dépôt de l'alliage a été effectué.

Le tableau (IV.7) ci-dessous, résume les conditions selon lesquelles les dépôts de Ni, de Fe et de Ni-Fe ont été faits. Les solutions préparées en milieu liquide pour les différents dépôts sont évoquées dans la première colonne du tableau IV.7; le temps de dépôt est $t_d = 1$ heure et les électrodes sont Cu-Pt-Pt.

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieux : acide et ionique

Solution	Dépôt de Nickel	Potentiel de dépôt de Ni (mV)	Dépôt de Fer	Potentiel de dépôt de Fe (mV)	Dépôt de l'alliage NiFe	Potentiel de dépôt de l'alliage NiFe (mV)
[BuMePyr][Tf ₂ N] et 0.1M Ni[Tf ₂ N] ₂	oui	-2250, ..-4000				
[BuGBOEt][Tf ₂ N] +0.1 M Fe(ClO ₄) ₂	—	—	oui	-1400,.. -3500	—	—
[BuMePyr][Tf ₂ N] +0.1 M Ni[Tf ₂ N] ₂ et 0.1 M Fe(ClO ₄) ₂	—	—	—	—	oui	-1200, -4000
[BuMePyr][Tf ₂ N] +0.1 M Ni[Tf ₂ N] ₂ et[BuGBOEt][Tf ₂ N] +0.1 M Fe(ClO ₄) ₂	—	—	—	-1400, -3000, -3500	oui	-2200, -3000, -3500, -4000

Tableau IV.7 : Dépôts réalisés en fonction des solutions utilisées.

IV.5.4. Electrodeposition de Fe, de Ni et des alliages Ni-Fe

Le dépôt de fer a été testé à partir des liquides ioniques du tableau IV.7. Des voltampérogrammes ont été enregistrés sur une gamme de potentiel allant de -5 à -0.5 V/Ni, avec une vitesse de balayage égale à 2 mV/s. Les dépôts sont effectués sur des substrats de cuivre de haute pureté.

IV.5.4.1. Electrodeposition du fer à partir du liquide ionique [BuMePyr][Tf₂N]

Nous avons utilisé le premier liquide ionique, symbolisé par [BuMePyr][Tf₂N] pour tester le dépôt du fer (Fe). La courbe densité de courant-potentiel de cette solution a été tracée entre -4,5 et -0,5 V/Ni ; elle est représentée

sur la figure (IV.42). Les valeurs de la densité de courant (J) varient entre -1000 et $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En balayant le potentiel et en examinant la courbe, on remarque une montée rapide du courant anodique entre $-4,5$ et $-3,75$ V/Ni ; ensuite et au-delà de $-3,5$ V/Ni une série de pics est observée témoignant d'un dépôt éventuel du fer. Ces pics sont notés $C_{4\text{Fe}}$, $C_{3\text{Fe}}$, $C_{2\text{Fe}}$ et $C_{1\text{Fe}}$ et sont positionnés respectivement et approximativement aux potentiels : $-3,75$, $-2,75$ et $-1,25$ V/Ni.

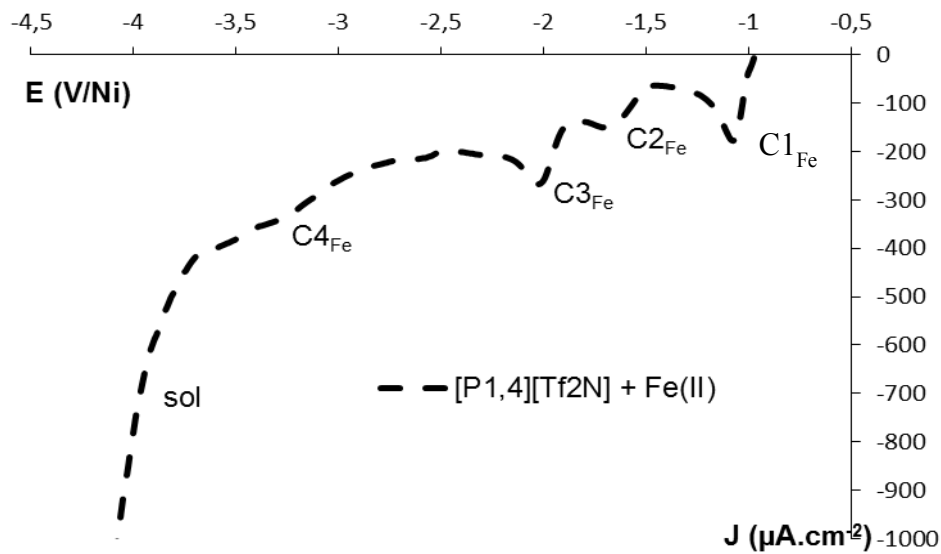


Figure IV.42: Courbe de densité de courant- potentiel de Fe (II) déposé à partir du solvant ionique $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($V_b = 2 \text{ mVs}^{-1}$).

IV.5.4.2. Electrodeposition du fer à partir du liquide ionique $[\text{BuGBOEt}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Nous avons également utilisé le deuxième liquide, symbolisé par $[\text{BuGBOEt}][\text{Tf}_2\text{N}]$, pour voir les possibilités de dépôt du fer. La courbe densité de courant-potential de la figure IV.43 a été enregistrée entre -5 et $-0,5$ V/Ni ; les valeurs de la densité du courant anodique enregistrées varient de -1200 à $0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pour ce cas aussi, nous avons constaté l'apparition de 4 pics ; leurs positions approximatives sont : $-4,25$, $-2,25$, $-2,90$ et $-1,40$ V/Ni.

Il est claire de constater que les deux courbes (figure IV.47 et IV.49) possèdent la même allure sauf que l'augmentation du courant au début (entre -5 et $-4,25$ V/Ni) n'est pas la même et que les possibilités de dépôt sont plus grandes pour la première

solution que pour la deuxième et ceci est observé au niveau de la forme de pics relevés sur chaque courbe.

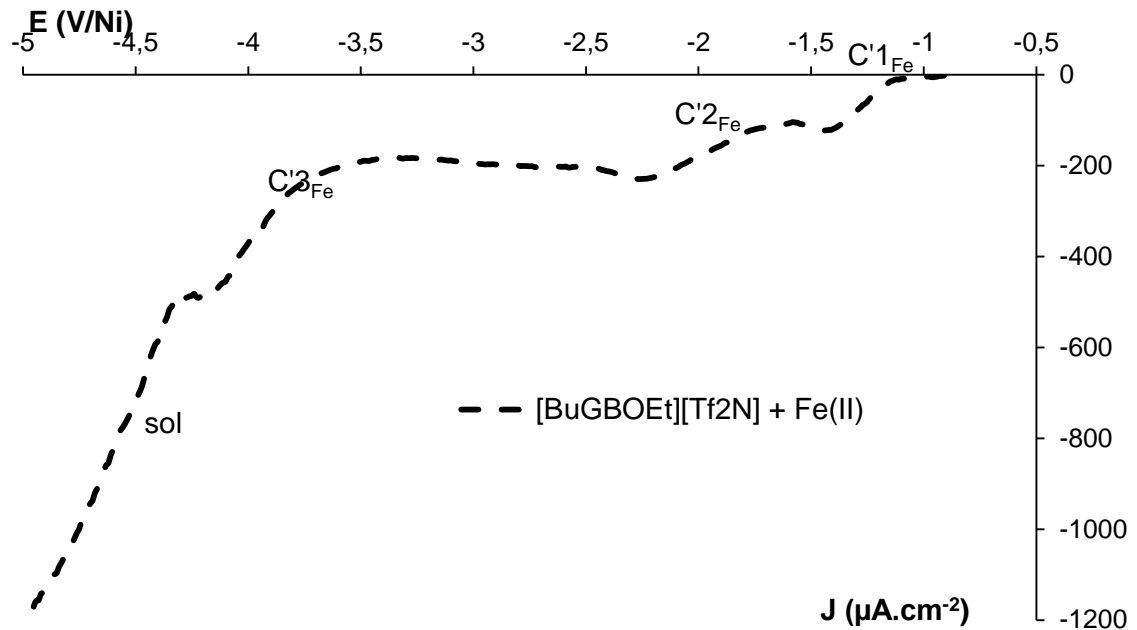


Figure IV.43 : Courbe de densité de courant- potentiel du Fe (II), déposé à partir du solvant [BuGBOEt] [Tf₂N] ($V_b = 2 \text{ mVs}^{-1}$).

IV.5.5. Analyse chimique du fer par EDX

L'analyse de la surface de l'échantillon par EDX, après une heure de polarisation, montre la présence de traces de fer (Figure IV.44). Pour cette figure, l'intensité a été normalisée à une valeur égale à 100, attribuée à la raie $K\alpha$ du cuivre.

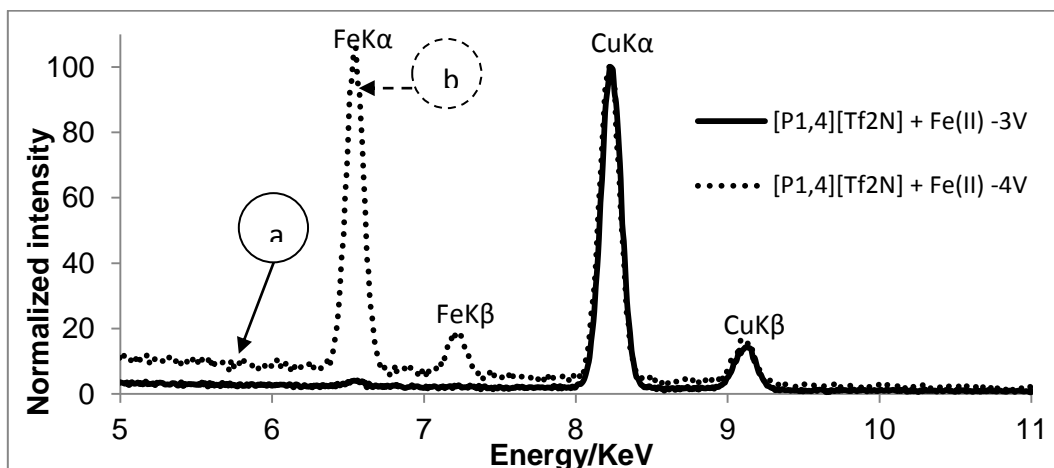


Figure IV.44 : Analyse par EDX des couches minces obtenues à partir de la solution [P_{1,4}] [Tf₂N] après 1h de polarisation : (a) - 3 V / Ni et (b) - 4 V / Ni.

L'importante intensité relative du pic Cu (K α), comparée à celle du pic de Fe (K α), indique une faible quantité de fer. A faible polarisation, on a seulement quelques traces de fer détectées par EDX et aucun dépôt visible. Pour les potentiels plus négatifs (- 4 V / Ni), le fer métallique peut être observé, mais seulement une petite zone de l'échantillon est couverte (figure IV.44).

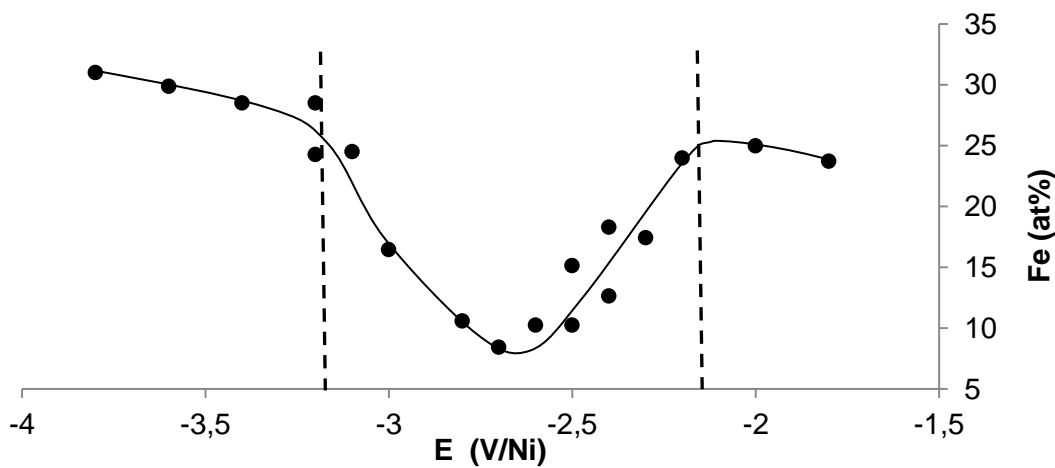


Figure IV.45: Evolution du pourcentage atomique de fer dans les alliages de Ni-Fe en fonction du potentiel appliqué.

La figure IV.45 montre l'évolution du pourcentage atomique de fer dans les alliages Ni-Fe électrodéposés en fonction du potentiel appliqué. Néanmoins, il est intéressant de noter que, même s'il est impossible d'obtenir un dépôt de Fe à partir de ce solvant, l'obtention d'alliages Ni-Fe avec un pourcentage respectable de fer est possible. Notons également, l'évolution étrange de la composition de l'alliage qui ne correspond pas à une progression régulière ; en effet pour les potentiels les plus négatifs on a une nouvelle augmentation du pourcentage de fer. Ce phénomène est lié à une évolution microstructurale des dépôts à travers plusieurs étapes. Les micrographies de fer sont reportées sur la figure IV.46.

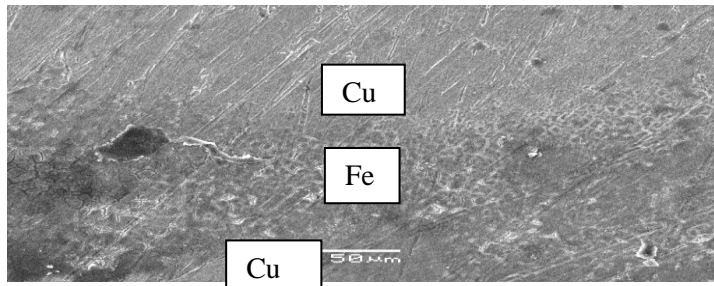


Figure IV.46: Image MEB de dépôt de fer, obtenu en utilisant [P_{1,4}] [Tf₂N] après 1h de polarisation à - 4 V / Ni.

IV.5.6. Dépôts électrolytiques du nickel (Ni)

Pour l'électrodéposition du nickel, nous ne présentons que les résultats électrochimiques obtenus avec le 1-butyl-1-pyrrolidinium bis (trifluorométhylsulfonyle) imide de liquide ionique ([BuMePyr][Tf₂N]) parce que c'est avec ce solvant qu'on peut dissoudre les sels de nickel. En fait, aucun des sels de nickel classique ni le Ni (Tf₂N)₂ ne peuvent être dissous dans le tri (n-butyl) [2-méthoxy-2-oxoéthyl] ammonium bis (trifluorométhylsulfonyle) imide ([BuGBOEt][Tf₂N]). Le voltampérogramme de la solution du bain préparé pour le dépôt du Nickel dans ces conditions est enregistré entre -4,5 et -1,5 V/Ni (figure IV.47). La courbe densité de courant –potentiel montre l'existence de plusieurs pics relatifs au dépôt du Nickel. Quatre pics sont relevés et sont situés approximativement aux positions suivantes : -3,65, -3,25, -2,5 et -1,75 V/Ni.

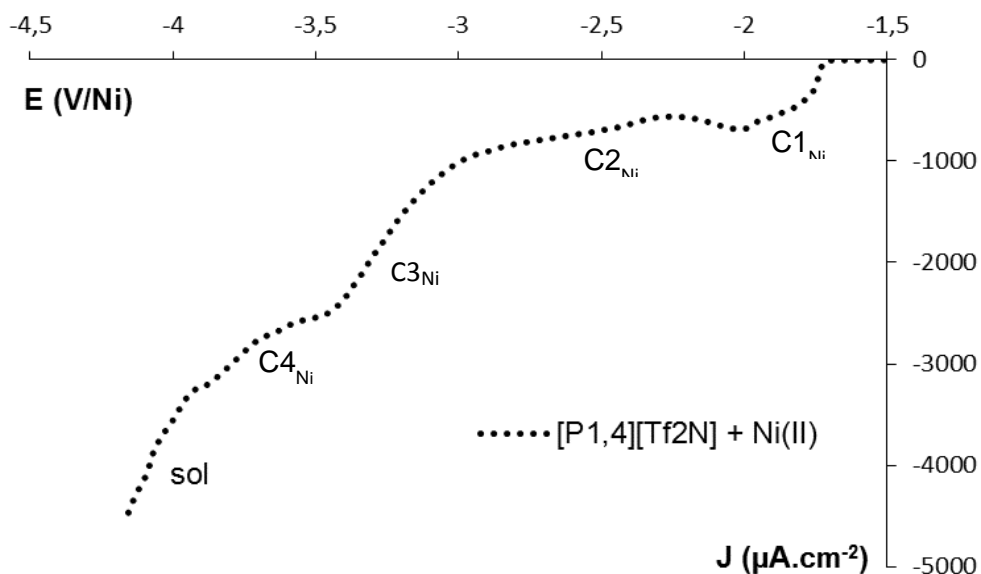


Figure IV.47: Courbe de densité du courant- potentiel du Ni (II) déposé à partir du solvant [P_{1,4}] [Tf₂N] ou [BuMePyr][Tf₂N] (V_b= 2 mVs⁻¹).

IV.5.7. Dépôts électrolytiques du Fer

La micrographie présentée dans la figure IV.48 a (- 1,4 V / Ni) montre des dépôts de fer homogènes avec des petites formes nodulaires. Pour des potentiels inférieurs (figure IV.48 b et c), les dépôts deviennent de plus en plus compacts avec une surface plus fine. A - 3,8 V / Ni, les dépôts présentent des fissures (figure IV.48 c.) qui sont certainement dus à des contraintes internes. On peut noter que, contrairement au cas du solvant [BuMePyr][Tf₂N], les dépôts de fer peuvent être obtenus à l'aide du solvant [BuGBOEt] [Tf₂N]. Ce nouveau solvant synthétisé au laboratoire LISM (Reims, France) permet donc d'obtenir des dépôts de fer sans dégagement d'hydrogène.

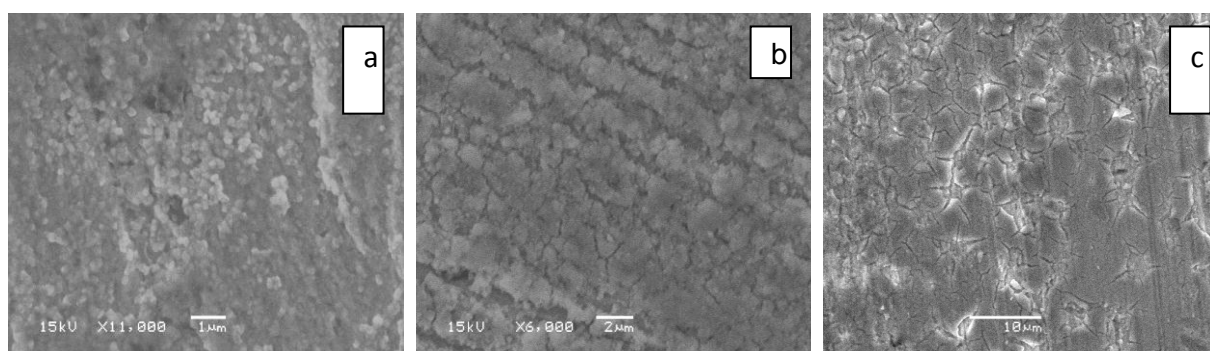


Figure IV.48: Images MEB de dépôts de fer obtenus en utilisant [BuGBOEt] [Tf₂N] après 1h de polarisation. (a) - 1,4 V / Ni, (b) - 2,2 V / Ni et (c) - 3,8 V / Ni.

IV.5.8. Dépôt électrolytique des alliages Ni-Fe.

Les sels de nickel testés ne sont pas solubles dans le solvant [BuGBOEt] [Tf₂N]. Le dépôt électrolytique d'alliages Ni-Fe a été effectué seulement dans le solvant [BuMePyr][Tf₂N]. La courbe de densité – potentiel de l'ensemble est représentée sur la figure IV.49, entre -5 et 0 V/Ni. La comparaison des différentes courbes permet de situer les pics observés sur la courbe de l'alliage avec les pics propres au dépôt des constituants. Pour rappel, les sels des constituants sont dissouts dans le même solvant [BuMePyr][Tf₂N] tel que indiqué sur la figure IV.52. Nous constatons que les pics relatifs au dépôt de l'alliage sont situés aux positions approximatives suivantes : -3,8, -3,5 et -2 V/Ni. La courbe de l'alliage Ni-Fe indique que le dépôt de ce dernier est possible pour les valeurs du potentiel dans la plage entre -2 V/Ni et -3,8V/Ni. Nous avons utilisé plusieurs valeurs du potentiel dans cette gamme et

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

nous avons constaté qu'il était possible de déposer l'alliage. Le tableau IV.8 résume les différentes compositions d'alliages électrodéposés obtenues à différents valeurs du potentiel.

Potentiel (V)	-2	-2.2	-2.4	-2.5	-2.6	-3	-3.2	-3.4	-3.6	-3.8
Ni%	74.67	76.04	87.33	89.70	89.74	73.72	72.68	71.53	70.11	68.43
Fe%	25.32	23.96	12.66	10.29	10.25	26.27	29.65	28.47	28.89	31.66

Tableau IV.8 : Composition d'alliages électrodéposés pour différentes valeurs du potentiel.

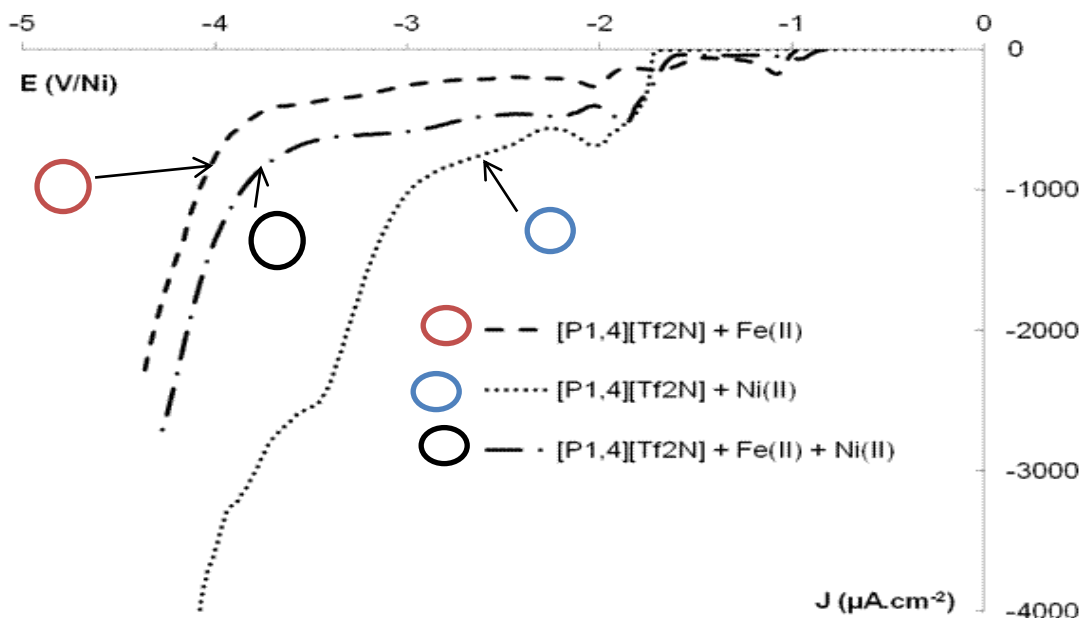


Figure IV.49 : Courbes de densité de courant – potentiel : a)Fe (II)+ [P_{1,4}] [Tf₂N], b)Ni (II)+ [P_{1,4}] [Tf₂N] et c)Fe (II) + Ni (II)+ [P_{1,4}] [Tf₂N] (V_b= 2 mV s⁻¹).

La figure IV.50 montre la couche de l'alliage NiFe élaboré à partir de la solution contenant les sels Ni [NTF₂] et Fe(ClO₄)₂ dans le milieu contenant le solvant ionique [BuMePyr][Tf₂N]. La valeur du potentiel de dépôt est -2800 mV/Ni, le temps de dépôt est 1heure, le substrat est en cuivre et la température de dépôt est 50°C.



Figure IV.50 : Dépôt de l'alliage NiFe à partir de la solution :[BuMePyr][Tf₂N]+Ni [TF₂N] + [Fe(ClO₄)₂] [NTF₂]+Fe(ClO₄)₂].

IV.5.9. Méthode de dépôt des alliages

Nous avons utilisé la chronoampérométrie ($E_p=Cte$) pour déposer les dépôts: L'étude a été faite à différentes valeurs du potentiel : $E_p = -1600$ mV, -1700 mV, -1800 mV, -2000 mV, -2250 mV, -2500 mV, -2750 mV et -3000 mV. Le bain est formé d'une solution contenant le solvant ([BuGBOEt] [Tf₂N]) + le sel de fer Fe(ClO₄)₂ + le sel de nickel Ni(Tf₂N)₂ et le solvant[BuMePyr][Tf₂N] + le sel de nickel Ni(Tf₂N)₂+le sel de fer Fe(ClO₄)₂.

Une corrélation peut bien être établie entre la figure IV.45 et les images de la figure IV.51. En effet, les faibles valeurs du taux de fer sur la zone -3 et $-2,4V/Ni$ peut être lié à la forme nodulaire observée sur la figure IV.51.b ; par contre, la forme circulaire des grains observée sur les figures IV.51.a et III.51.c peut être bien liée à un taux élevé de fer. La concurrence d'adsorption entre Ni et Fe pourrait être responsable de ces phénomènes.

On remarque d'après la figure IV.45, pour $E=-2,5V$, que l'alliage NiFe est riche en nickel environ 10% de fer. En revanche, pour $E < -4V$, les teneurs de nickel diminuent progressivement. Le tableau IV.8 montre que les pourcentages 89,70% de Nickel à $-2.5V$ et 70,11% de Ni à $-3.5V$ dans l'alliage Ni-Fe. Ces résultats confirment la diminution de la teneur en Fe dans Ni-Fe avec la diminution du potentiel. En général, il existe une tendance à la réduction de la rugosité de la surface quand il y a une augmentation du potentiel appliqué.

Des micrographies MEB des revêtements de nickel sont présentées sur la figure IV.50.

Les images des dépôts sont composées de nombreux fragments pour le potentiel le plus positif (figures IV.51 a et b). La surface de chaque fragment semble être relativement lisse avec des grains non définis. Toutefois, les dépôts de nickel présentent une structure beaucoup plus grossière avec des grains beaucoup plus gros lorsque les potentiels appliqués sont plus négatifs (figure IV.51 c). Ces structures

grossières augmentent fortement et des fissures profondes apparaissent (figure IV.51 d). Cette variation significative de la morphologie de surface correspond à l'apparition de l'étape C_{2Ni} (figure IV.47). Lorsque les potentiels augmentent à nouveau les fissures observées semblent être de plus en plus comblées avec les agrégations de gros grains (figure IV.51 e). Aux potentiels les plus négatifs (figure IV.51 f), ce phénomène disparaît. La morphologie de surface montre des fragments de structures moins rugueuses en présence de groupes.

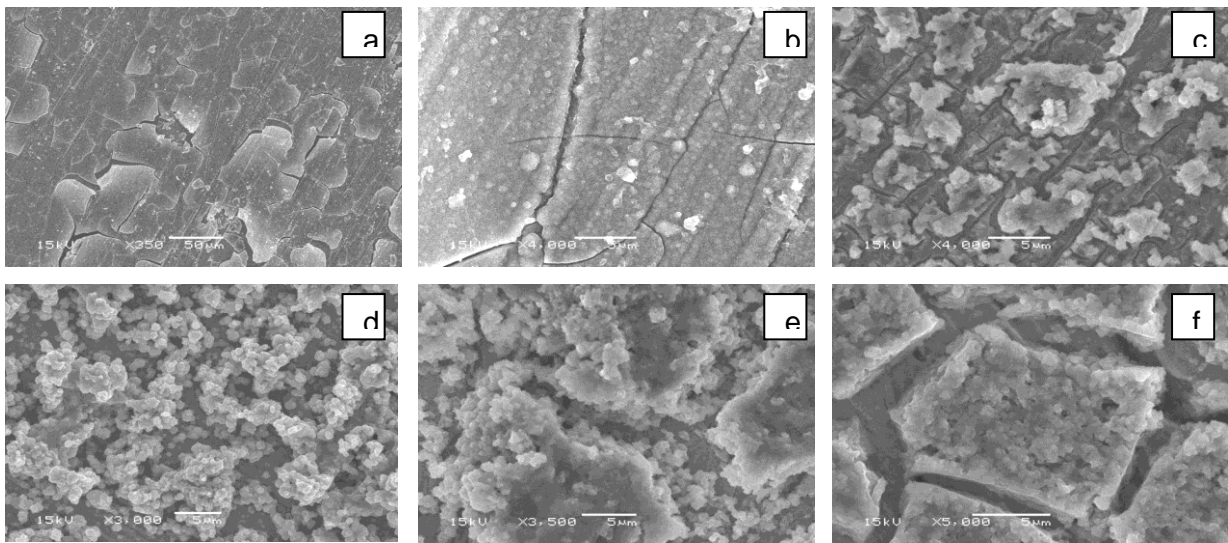


Figure IV.51 : Images MEB de dépôts de nickel obtenus en utilisant [P1,4] [Tf2N] après 1h de polarisation. (a) et (b) - 2,25 V / Ni. (c) - 2.5 V / Ni. (d) - 3 V / Ni. (e) - 3,75 V / Ni. (f) - 4V / Ni.

La figure IV.52 présente des micrographies MEB de dépôts obtenus pour des surtensions plus élevées. Deux formes différentes de cristaux sont observées : des formes circulaires et sphériques (figure IV.52 a et c) et des formes nodulaires (figure IV.52 b).

Lorsque la valeur du potentiel est augmentée et devient $-2,15V$, l'homogénéité des dépôts est améliorée et les tailles de grains deviennent petites. Cependant, les dépôts sont plus homogènes avec des particules bien dispersées et ont une surface plus lisse en dépit de la plus grande taille de grain lorsque les dépôts NiFe ont été électrodéposés à $E=-3.5V$. D'autre part, à partir de la valeur $-4 V$, on observe des fissurations pour les potentiels plus élevés.

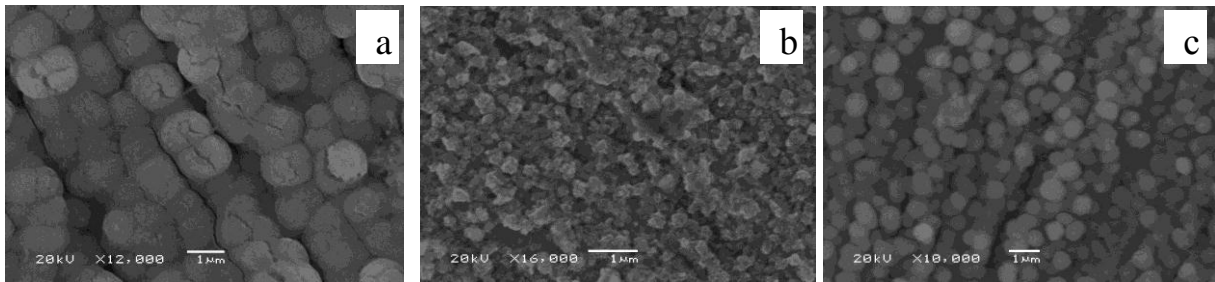


Figure IV.52: Images SEM des alliages Ni-Fe obtenues par [BuMePyr][Tf₂N] après 1h de polarisation.(a) - 2,15 V / Ni, (b) - 2,5 V / Ni et (c) - 3.75V /Ni.

IV.5.10.Analyse structurale des échantillons Ni-Fe en présence du solvant ionique [BuMePyr][Tf₂N]

La figure IV.53 présente le spectre de diffraction DRX de deux échantillons de l'alliage Ni-Fe élaborés avec les potentiels -2,5 V et -3,5 V.

Les spectres DRX, pour les deux valeurs du potentiel, sont identiques et présentent les mêmes raies caractéristiques de la phase Ni₃Fe. Néanmoins, on note un décalage de 2° en 2θ entre les deux enregistrements, probablement dû à une distorsion du réseau de la structure cristalline, où, en effet, le paramètre du réseau peut être affecté sous l'effet du potentiel qui influe sur la composition de l'alliage.

Vraisemblablement, les raies (111), (200), (220), (311) et (222) appartiennent à la phase Ni₃Fe si on se réfère aux fiches ASTM ; mais le cuivre possède aussi les raies d'indices (111) et (222). Parce que les paramètres des réseaux du Cuivre (Cu) et de la phase Ni₃Fe sont différents ($a_{Cu} = 3,615 \text{ \AA}$ et $a_{Ni_3Fe} = 3,545 \text{ \AA}$), alors leurs positions angulaires doivent être obligatoirement différentes ; seulement on ne voit qu'un seul pic autour des positions $2\theta=43^\circ$ et $2\theta=50^\circ$ suivi d'un petit épaulement. Pour lever cette ambiguïté, nous avons enregistré le spectre de diffraction de l'alliage réalisé pour le potentiel -3,5V sur un domaine angulaire restreint tout en augmentant la sensibilité de l'appareil. Le spectre obtenu dans ces conditions est représenté sur la figure IV.54 : il montre effectivement une bonne séparation des raies de la phase Ni-Fe et de la phase Cuivre autour de deux positions angulaires de valeurs approximatives égales à 43° et $44,5^\circ$ pour la raie (111) et 50° et 53° pour la raie (200).

Chapitre IV : Elaboration et Caractérisation de l'alliage Ni-Fe : dépôt en milieu : acide et ionique

Nous pouvons donc conclure que les spectres de la figure IV.53 contiennent en plus des raies caractéristiques de la phase Ni_3Fe , deux raies de la phase Cuivre (Cu) et qui sont plus importantes du point de vue intensité.

Plus loin, au-delà de $2\theta=70^\circ$, les raies qui apparaissent aux positions ($2\theta =70^\circ, 90^\circ, 95^\circ$) peuvent provenir soit de la phase Cu soit de la phase Ni_3Fe . Le même travail que le précédent et qui consiste à explorer judicieusement la région angulaire ($70^\circ \rightarrow 100^\circ$) doit être aussi fait pour voir si on peut séparer les contributions des deux phases à la formation de la même raie de diffraction. Le plus important à retenir de cette analyse est que les intensités des raies du Cuivre sont amplement importantes que celles de la phase Ni_3Fe ce qui laisse croire que l'effet du substrat est prépondérant, comparer à celui de la couche formée.

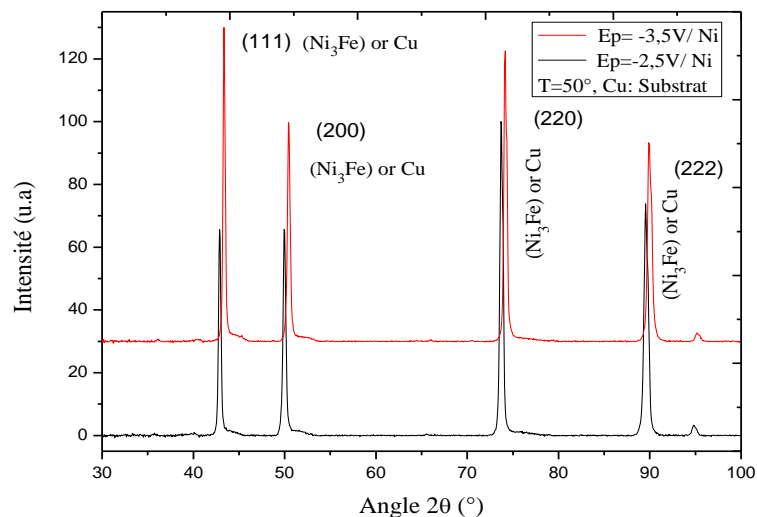


Figure IV.53 : Diffractogrammes de Bragg-Brentano $I = f(2\theta)$ de Ni-Fe déposé en utilisant les solvants $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ contenant $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Ni(II) et de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Fe(II), enregistrés pour deux potentiels de valeurs égales à $-2,5 \text{ V}$ et $-3,5 \text{ V}$.

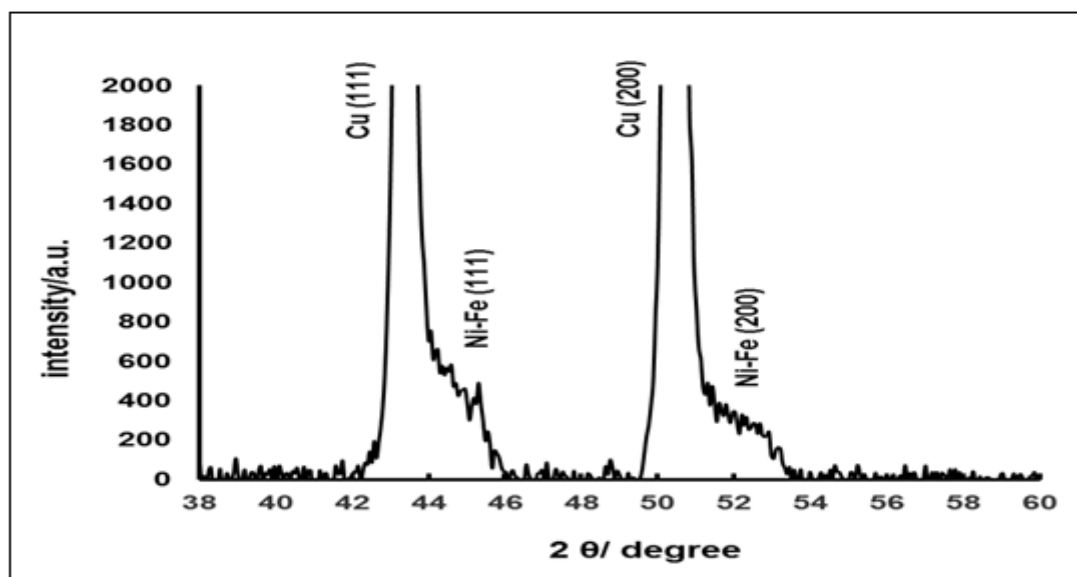


Figure IV.54 : Diffractogramme de Bragg-Brentano $I = f(2\theta)$ de l'alliage de NiFe obtenu à partir de la solution [BuMePyr][Tf₂N] contenant 0,1 mol L⁻¹ de Ni(II) et de 0,1 mol L⁻¹ de Fe(II), enregistré pour un potentiel de valeur égale à $E = -3,5$ V/Ni, à $T = 50^\circ\text{C}$.

Conclusion

Conclusion générale et perspective

Le but de cette présente étude était de chercher les meilleures conditions expérimentales qui permettent l'obtention de dépôts d'alliages NiFe de façon à ce que ces dépôts soient reproductibles. Les conditions de dépôts prennent en compte la composition du bain, la température, le pH ainsi que les concentrations des différents sels de Fe et de Ni.

L'installation mise au point au laboratoire LISM de Reims et qui a servi pour réaliser nos dépôts est constituée principalement d'une cellule électrochimique fonctionnant avec trois électrodes et d'une boîte à gants permettant de faire des manipulations en évitant toute contamination possible du bain électrochimique et par conséquent le dépôt.

L'installation a permis de fournir des dépôts NiFe de qualité. Nous avons élaboré une série d'alliages Ni-Fe de différentes compositions en jouant sur certains paramètres expérimentaux fondamentaux ; entre autre, les bains de sels, le pH, la température et les additifs. La première remarque qui a découlé de cette étude est que la saccharine est le meilleur additif qui assure une bonne homogénéité et une bonne pureté à la solution.

Nous avons également joué sur les différentes concentrations des liquides ioniques, comme nous avons effectué des dépôts en atmosphère libre et sous vide dans une boîte à gants. Le constat fait est quelque soit les conditions de manipulations adoptées, le nickel s'est toujours montré plus favorisé que le fer en matière de dépôt.

Dans toutes les conditions de dépôts que nous avons suivies, la concentration du Nickel déterminée par EDX dans les différents échantillons électrodeposités était autour de 80%. Les échantillons analysés par diffraction des rayons x sont généralement biphasés et contiennent une phase Ni-Fe et une phase de Nickel. Des traces de fer ont parfois été détectées témoignant d'un dépôt de Fe malgré que la présence de cet élément s'est montrée néfaste à la qualité de la couche électrodepositée qui présente des fissures observées sur les micrographies fournies par le MEB.

Nous avons aussi constaté que le potentiel de dépôt joue un rôle prépondérant dans la croissance de la couche et décide de sa composition. En effet, lorsqu'il varie

Conclusion générale et perspective

entre -1,2V et -4V, le pourcentage du Nickel dans les échantillons varie de 30% à 90%.

Nous avons également constaté, à partir des spectres de diffraction des rayons x, que lorsque le potentiel de dépôt est situé dans la plage -2,5V à -3,5V, on obtient la phase cristalline (Fe, Ni) ou Ni₃Fe; cette phase a été identifiée en présence d'une phase de Nickel et croit préférentiellement dans la direction [111].

Nous avons trouvé que le Ni ne peut pas être déposé lorsque le liquide ionique contient des chlorures (Cl⁻) libres en solution. La présence de Cl⁻ libre entraîne la formation des complexes métalliques de types NiCl₄⁻².

La grande majorité des couches électrodéposées contiennent en plus du Nickel et de fer des traces de souffres (S), de fluor (F), de Chlore (Cl) de l'Argent (Ag); ceci a été observé par analyse EDX. Bien que les pics de ces traces ne sont pas décelables sur le spectre EDX mais le logiciel affiche une intensité faible de l'ordre de 1%. Cependant, le pourcentage atomique des traces n'est pas significatif comparé à celui du Nickel et du Fer, surtout celui de Nickel qui s'est montré prépondérant dans la plupart des dépôts. Donc, les compositions des bains électrochimiques ainsi que les autres conditions de dépôts tels que la vitesse de balayage du potentiel, le pH et la température ont toujours été en faveur de la formation des couches d'alliages Ni-Fe riches en Nickel.

La variation du potentiel de dépôt avait un impact sur les intensités des raies (111) et (200) de l'alliage Ni-Fe; en effet, quand la valeur du potentiel augmente, les intensités de ces deux raies augmentent aussi mais sans affecter la structure qui reste stable.

Nous avons élaboré des couches minces avec un potentiel de dépôt égale à -2,5V; pour cette valeur, le taux de Nickel dans les couches avoisine 80% et varie peu avec les autres conditions de dépôt telle que la nature du bain électrolytique.

Les micrographies obtenues par MEB sur nos couches ont montré une évolution de leurs morphologies avec le potentiel de dépôt où il a été observé une variation de la taille des grains.

Pour les potentiels supérieurs à -3 V (entre -3.2V et -4V), le taux de fer dans l'alliage augmente; dans ces conditions, les micrographies obtenues ont montré l'existence de fissures dont l'importance était d'autant plus grande que la valeur du potentiel est grande.

Conclusion générale et perspective

L'analyse des spectres DRX des dépôts réalisés dans les trois milieux (sulfate, chlorure, ionique) a montré que la croissance des couches se fait préférentiellement selon la direction (111).

Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres cinétiques tels que la vitesse de balayage, le pH, la température et la concentration du bain électrolytique sur les dépôts effectués.

La caractérisation de ces alliages a été assurée par MEB, EDX et par diffraction des rayons X.

En fin et en général, notre travail s'inscrit dans un cadre de la dépollution ; l'objectif était de voir l'efficacité des liquides ioniques, moins polluant et moins dangereux, sur la qualité des échantillons électrodeposés.

Perspectives :

En perspectives, nous comptons faire une analyse des dépôts par la technique **AFM** (Microscopie à force atomique), comme nous comptons faire une analyse des spectres **DRX** par la méthode de **Reitveld** pour déterminer le volume et le pourcentage des phases formées dans nos échantillons. En fin, une caractérisation magnétique est nécessaire ainsi que des calculs des propriétés magnétiques par des méthodes ab-initio.

Références Bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Chankvetadze, *Capillary Electrophoresis in Chiral Separation*, Wiley and Sons, Chichester, 1997.
- [2] M.I. Jimidar, W. Van Ael, P. Van Nyen, M. Peeters, D. Redlich, M. De met, *Electrophoresis* 25, 2772, 2004.
- [3] Andrew P. Abbott, Katy J. Mckenzie, *Phys. Chem. Chem.Phys*, 8, 4265, 2006.
- [4] W. Tang, K. Xu, P. Wang, X. Li, *Microelectron. Eng.* 66, 445, 2003.
- [5] S. Uchida, J. Xue, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4218, 2004.
- [6] A.-E. M. M. Urse, M. Grigoras, H. Chiriac, *J. Optoelectron. Adv. M.* 7, 759, 2005.
- [7] L. Chih-Huang, H. Matsuyama, R. L. White, T. C. Anthony, *Magnetics, IEEE Transactions on*, 31, 2609, 1995.
- [8] N. V. Myung, D. Y. Park, B. Y. Yoo, P. T. A. Sumodjo, *J. Magn. Magn. Mater.* 265, 189, 2003.
- [9] Y.-L. Zhu, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta* 55, 9019-9023, 2010.
- [10] <http://www.cefracor.org/doc/cours-05.pdf>
- [11] M.G. Olivier, *Electrochimie et applications* édition 2009 Ouvrage exclusivement réservé aux Etudiants.Faculté Polytechnique de Mons, Belgique, 2009.
- [12] G.W. Vinal, "*Storage batteries*", 4th ed., John Wiley & Sons, London (1955).
- [13] D. Berndt, "*Maintenance-Free Batteries – A handbook of battery technology*", 2nd. ed., Research Studies Press Ltd. (1997)
- [14] Guillaume Dillenseger, *Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours. Doctorat de thèse de l'Université Montpellier II, France, 2004.*
- [15] M.Chemla et F. Lantelme, *Chronopotentiométrie. Traité Analyse et caractérisation*, P 2175 (1980).
- [16] R. E.White, J.O.M. BOKRIS, B.E. Conway et E. Yeager. *Comprehensive treatise of electrochemistry. Volume 8*, Plenum Press (1984).
- [17] G. Prentice, G. Dryhurst, *Encycl. of Phys. Sciences and Tech.*, Vol. 4 Acad. Press (1987)
- [18] D.T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. Roberts, *Electrochemistry for chemists*, Wiley (1995).

- [19] G. Bacquias, *Pratice et conduite des bains d'électrolyse*, Librairie de Traitements des Surfaces, Paris, (1984).
- [20] S.N. Srimathi, S.M. Mayana, S. Sheshradi, *Electrodeposition of Binary Magnetic Alloys*, *Surf. Tech.* 16, 277 (1982).
- [21] J.M. Brownlow, *Electrodeposition of Thin Magnetic Films in the Ni-Fe-Cu System*, *J. Appl. Phys.* 38, 1440 (1967).
- [22] J. Meier, PhD thesis, EPFL 1997, Switzerland.
- [23] M. Moskovitz, B. Schmid-Halter, international Patent publication W088/02538/1988.
- [24] Quang Anh Nguyen, Docteur de L'École Polytechnique, *Contribution à l'étude de la diffusion et du transfert de spin à une interface ferromagnétique-normal mesurés sur des nanofils électrodéposés*, Palaiseau, France, 2009.
- [25] T. Waeckerlé, «Matériaux magnétiques doux cristallins: Magnétisme et métallurgie appliqués», *Techniques de l'ingénieur*, 2010.
- [26] G. Couderchon, «Alliages fer-nickel et fer-cobalt: propriétés magnétiques», *Techniques de l'Ingénieur (traité Génie électrique)*, 1996.
- [27] T. Waeckerlé, « Matériaux magnétiques doux cristallins: Choix des matériaux», *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [28] *Modélisation du comportement magnétique des Permalloys*, Doc interne Aperam, 2000.
- [29] *A hundred years after the discovery of invar... The iron – nickel alloys*, Edited by G. Beranger, F. Duffaut, J. Morlet, J. F. Tiers, Intercept Limited Andover, UK, 1996.
- [30] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci.* 1914, 1800.
- [31] F. H. Hurley in *Vol. US Patent* 1,446,331 1948.
- [32] J. T. P. Wier and F. H. Hurley in *Vol. US Patent* 4,446,349, 1948.
- [33] P. Hapiot and C. Lagrost, *Chemical Reviews*, 108, 2238-2264, 2008.
- [34] J. H. Davis, C. M. Gordon, C. Hilgers and P. Wasserscheid in *Synthesis and Purification of Ionic Liquids*, Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 7, 40, 2003.
- [35] T. Welton, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 4468-4468, 2008.
- [36] K. R. Seddon, A. Stark and M. J. Torres, *Pure and Applied Chemistry*, 72, 2275-2287, 2000.
- [37] Y. Chauvin, L. Mussmann and H. Olivier, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 34, 2698-2700, 1996.
- [38] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White and D. J. Williams, *Organometallics*, 20, 3848-3850, 2001.

- [39] P. Dash and R. W. J. Scott, *Chemical Communications*, 812-814, 2009.
- [40] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser and R. D. Rogers, *Chemical Communications*, 1765-1766, 1998.
- [41] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *Green Chemistry*, 5, 361-363, 2003.
- [42] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, 357, 97-102, 2000.
- [43] J. D. Holbrey, R. D. Rogers, R. A. Mantz, P. C. Trulove, V. A. Cocalia, A. E. Visser, J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, T. Welton and R. A. Mantz in *Physicochemical Properties*, Vol. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 57-174, 2008
- [44] T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, *J. Fluorine Chem.*, 120, 135-141, 2003.
- [45] P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.*, 29, 3-12, 2004.
- [46] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4742-4749, 2007.
- [47] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4164-4170, 1999.
- [48] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorganic Chemistry*, 35, 1168-1178, 1996.
- [49] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Chemical Physics and Physical Chemistry*, 3, 161-166, 2002.
- [50] H. Ohno, *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 47-82, 2008.
- [51] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte and J. L. Goldman, *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 1687-1695, 1999.
- [52] M. Yoshizawa, W. Xu and C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 15411-15419, 2003.
- [53] J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser and T. Welton, *Physicochemical Properties of Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, 41-126, 2003.
- [54] J. Sun, M. Forsyth and D. R. MacFarlane, *Journal of Physical Chemistry B.*, 102, 8858-8864, 1998.
- [55] A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B.*, 105, 4603-4610, 2001.
- [56] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oradd and M. Forsyth, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 1758-1765, 2004.

- [57] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan and M. Watanabe, *Journal of Physical Chemistry B.*, 108, 16593-16600, 2004.
- [58] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre and R. G. Compton, *Journal of Chemical and Engineering Data.*, 53, 2884-2891, 2008.
- [59] E. J. Maginn ; *J. Phys. : Condens. Matter* 21, 2009
- [60] H. Weingartner ; *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 654 – 670, 2008.
- [61] N.V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews*, 37, 123-150, 2008.
- [62] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*, 4(2), 73-80, 2002.
- [63] D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 47, 2901-2912, 2002.
- [64] Emery S. B, Hubbery J. L, Roy D, 2004 *J. Electroanal. Chem.* 568 121, 2004.
- [65]. D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 49, 4719-4732, 2004.
- [66] D. Grujic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 51, 2678-2690, 2006.
- [67] F. Family, T. Vicsek, *Dynamics of Fractal Surfaces*, World Scientific, Singapore, 1991.
- [68] Gomez E, Pollina R, Valles E, *J. Electroanal. Chem.* **397** 111, 1995.
- [69]<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00244911>.
- [70] T.E. Buchheit, S.H. Goods, P.G. Kotula, P.F. Hlava, Electrodeposited 80Ni–20Fe (Permalloy) as a structural material for high aspect ratio microfabrication, *Materials Science and Engineering: A*, 432, 149–157, 2006.
- [71] I. Giouroudi, A. Ktena, E. Hristoforou - Microstructural characterization of cylindrical of Fe_{1-x}Ni_x thin film - *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 6, 661-666, 2004.
- [72] E. Gomez, R. Pollina, E. Valles, 1995 *J. Electroanal. Chem.* 397, 111-118, 1995.
- [73] Y.L. Zhu, Y. Katayama, T. Miura, *J of Electrochem. Soc.*, 162, D371, 2015.